



HAL
open science

Nanostructures métalliques organisées par auto-assemblage de polymère pour la détection d'espèces chimiques

Maher Khanafer

► **To cite this version:**

Maher Khanafer. Nanostructures métalliques organisées par auto-assemblage de polymère pour la détection d'espèces chimiques. Matériaux. Université de Troyes; Université Libanaise, 2015. Français. NNT : 2015TROY0003 . tel-03358880

HAL Id: tel-03358880

<https://theses.hal.science/tel-03358880>

Submitted on 29 Sep 2021

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

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

Thèse
de doctorat
de l'UTT

Maher KHANAFER

**Nanostructures métalliques
organisées par auto-assemblage
de polymère pour la détection
d'espèces chimiques**

Spécialité :
Optique et Nanotechnologies

2015TROY0003

Année 2015

Thèse en cotutelle avec l'Université Libanaise – Beyrouth - Liban



THESE

pour l'obtention du grade de

DOCTEUR de l'UNIVERSITE DE TECHNOLOGIE DE TROYES Spécialité : OPTIQUE ET NANOTECHNOLOGIES

présentée et soutenue par

Maher KHANAFER

le 19 février 2015

Nanostructures métalliques organisées par auto-assemblage de polymère pour la détection d'espèces chimiques

JURY

Mme J. TOUFAILY	PROFESSEUR	Président
M. P.-M. ADAM	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Examineur
Mme S. AKIL	MAITRE DE CONFERENCES	Examineur
M. F. EL OMAR	PROFESSEUR	Rapporteur
M. J.-J. GAUMET	PROFESSEUR DES UNIVERSITES	Rapporteur
M. T. HAMIEH	PROFESSEUR	Directeur de thèse
M. S. JRADI	ENSEIGNANT CHERCHEUR UTT	Directeur de thèse
M. H. MORTADA	ENSEIGNANT CHERCHEUR	Examineur

Quelques remerciements...

*Ce travail de thèse a été réalisé au **Laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique (LNIO)** à l'Université de Technologies de Troyes (UTT), en collaboration avec le **Laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthodes Analytiques (MCEMA)** à l'Université Libanaise (UL). Je souhaite remercier toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse.*

En premier lieu, je tiens à remercier mes directeurs de thèse **Monsieur Safi Jradi (UTT)** et **Monsieur Tayssir Hamieh (UL)** sans qui cette thèse n'aurait pas pu exister, progresser et aboutir.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à **M. Jradi**, Enseignant-Chercheur à l'UTT, qui était toujours à côté de moi pour me soutenir et m'orienter durant toute la période de ma thèse, pour avoir dirigé mes travaux expérimentaux et pour ses nombreux conseils scientifiques. Ma thèse n'aurait pas vu le jour sans la confiance, la patience et la générosité qu'il a su m'accorder. Je souhaiterais également exprimer ma gratitude à **Monsieur Pierre-Michel Adam**, professeur à l'UTT pour ses conseils scientifiques précieuses et son aide dans l'interprétation de certains résultats qui m'ont été d'une aide précieuse.

Je voudrais exprimer mes profonds remerciements envers **M. Hamieh** le directeur du Laboratoire MCEMA pour la confiance qu'il m'a accordé en acceptant d'encadrer ce travail doctoral. Sa forte expérience, ses conseils scientifiques, ainsi que ses compétences dans le domaine de la thermodynamique et la chimie-physique des polymères m'ont permis de mener à bien cette thèse.

Je tiens à adresser mes remerciements à **Monsieur Jean-Jacques Gaumet**, professeur à l'Université de Lorraine et à **Monsieur Fawaz El Omar**, professeur à l'Université Libanaise, pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, pour avoir pris le temps de juger cette thèse et pour toutes les remarques et propositions qui ont permis d'améliorer la qualité scientifique de ce mémoire.

Je souhaite tout particulièrement remercier **Madame Suzanna Akil**, Maître de conférences à l'Université de Lorraine, pour toutes ses remarques et conseils scientifiques et pour avoir accepté d'examiner ce travail.

Je voudrais également remercier **Madame Joumana Toufaily**, professeur à l'Université Libanaise, pour avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie également **Monsieur Hussein Mortada**, docteur à l'Université Libanaise qui a accepté d'examiner mon travail.

Mes remerciements vont également à **Monsieur Régis Déturche**, à **Monsieur Serguei Kochtcheev** et à **Monsieur Jérémie Beal** de m'avoir consacré beaucoup de leur temps, de leur énergie et pour m'avoir formé sur les différentes techniques expérimentales.

J'adresse mes sincères remerciements à **Mme Pascale Denis**, **Mme Isabelle Leclercq** et **Mme Thérèse Kazarian**, Secrétaires à l' Ecole Doctorale "Sciences et Technologies" de l'UTT et à **Mme Zeinab Ibrahim**, secrétaire à l'Ecole Doctorale des sciences et de technologie de l'UL, pour l'aide très précieuse et leurs conseils administratifs.

Je remercie mes collègues **Roy Aad**, **Mohammad Khaywah**, **Nabil Tabaja**, **Lama Zaarour**, **Aniello Appuzo**... pour nos nombreuses discussions et conseils précieux.

A titre plus personnelle, je remercie évidemment toute ma famille pour son soutien permanent durant toutes ses années. En particulier, je remercie mes parents de m'avoir encouragé, d'avoir toujours été présents à mes cotés.

Enfin , je remercie chaleureusement ma fiancée, **Baraa**, de m'avoir supporté, de m'avoir fait oublier mes tracas, de m'avoir écouté, soutenu, de m'avoir tant apporté et aussi pour tout ce qu'elle m'apporte encore et encore...

Sommaire :

Table des illustrations.....	7
Liste des abréviations :	13
Introduction générale.....	15
Chapitre I : Etude des interactions entre les différents constituants du mélange	21
I.I. Introduction.....	21
I.II. Etude bibliographique.....	22
I.II.1. Le phénomène de dissolution de polymère.....	22
I.II.2. Classification des solvants du polymère	24
I.II.3. Le paramètre de solubilité.....	24
I.II.4. La thermodynamique de dissolution d'un polymère	24
I.II.5. Théorie de Flory-Hyggins	32
I.II.6. Interaction PMMA-solvants :	35
I.II.7. Interaction acide-base : cas du PMMA	36
I.II.8. Equilibre thermodynamique : cas d'un système ternaire	37
I.II.9. Conclusion	39
I.III. Etude expérimentale de la thermodynamique d'interaction entre le PMMA et les différents solvants du mélange utilisé pour la fabrication de nanostructures métalliques	40
I.III.1. Partie expérimentale :	40
I.III.2. Etude de la stabilité du mélange	45
I.III.3. Conclusions	56
II.1. Introduction.....	59
II.II. Etude bibliographique.....	62
II.II.1. Les nanoparticules métalliques :.....	62
II.II.2. Voies de synthèse des nanoparticules métalliques :	63
II.II.3. Fabrication des nano-objets : avantages et inconvénients :	75
II.II.4. Conclusions	76
II.III. Etude de la formation de nano-anneaux métalliques par assemblage de PMMA.....	77
II.III.1. Méthode de synthèse des nanoparticules métalliques développée dans le cadre de cette thèse :.....	77
II.III.2. Matériels et méthodes.....	77
II.III.3. Expériences préliminaires	79

II.III.4. Analyse préliminaire et définition d'une stratégie pour aborder le mécanisme de nanostructuration.....	81
II.III.5. Etude physico-chimique :.....	82
II.III.6. Description du mécanisme de nanostructuration :	100
II.III.7. Les paramètres clés du mécanisme de nanostructuration :.....	104
II.III.8. Ouverture aux divers sels métalliques et applications potentielles :	104
II.III.9. Ouverture à de nouveaux polymères :.....	106
II.IV. Conclusions :	107
Chapitre III : Evaluation des propriétés d'exaltation SERS des nano-anneaux métalliques en présence de molécules organiques	109
III.I. Introduction :	109
III.II. Etude bibliographique :.....	111
III.II.1. Les Nanoparticules métalliques (NPMs) :.....	111
III.II.2. Les plasmons de surface :.....	111
III.II.3. La spectroscopie Raman.....	115
III.II.4. Diffusion Raman Exalté de Surface : SERS	116
III.III. Caractérisation des substrats de nano-anneaux métalliques en tant que capteurs SERS pour la détection de molécules organiques	120
III.III.1. Partie expérimentale :.....	120
III.III.2. Etude préliminaire :.....	122
III.III.3. Interaction BPE/NPs d'Ag :.....	127
III.III.4. Etude de l'interaction entre les NPs d'Ag et quelques molécules cibles :	136
III.IV. Applications potentielles et ouvertures à des nouveaux nanomatériaux :.....	143
III.IV.1. Détection de pesticides	143
III.IV.2. Réalisation de nanomatériaux multifonctionnels.....	144
III.V. Conclusions :	147
Références :	153

Table des illustrations

Figure 1 : Différents types des nanomatériaux. (a) 0D, sphères et clusters ; (b) 1D, nanofibres, fils et tiges ; (C) 2D, couche mince, plaques et réseaux ; (D) 3D, nanomatériaux.	15
Figure 2 : Les phénomènes que subissent les NPs d'or/Ag lorsqu'elles sont soumises à un champ électromagnétique extérieur.	16
Figure 3 : Variation de la fréquence LSPR de Nano-bâtonnets d'or en fonction de leur facteur de forme.....	17
Figure 4 : La boîte 3D utilisée pour tracer les points correspondants à chaque solvant en se basant sur la méthode de Crowely.....	29
Figure 5 : La sphère de solubilité de Hansen en 3D en fonction des trois paramètres de solubilité de Hansen : δ_p , δ_d et δ_h	30
Figure 6: Diagramme de Teas pour une série de solvants organiques.	31
Figure 7 : Modèle de Flory-Huggins. Les deux constituants du mélange sont placés au hasard sur les sites d'un réseau. Une macromolécule est constituée de N_i unités d'une même espèce i reliées par un lien ($i=A$ ou B). Ce modèle décrit un mélange de solutions régulières ($N_A=N_B=1$), un mélange polymère-solvant ($N_A=N$ et $N_s=1$).	32
Figure 8 : Diagramme de phase ternaire d'un système : polymère/solvant/non-solvant en fonction des fractions volumiques. à gauche : solvant (S), à droite : Non-solvant (NS) et en haut : polymère (P).....	39
Figure 9 : Schéma représentant les étapes de la préparation du mélange PMMA/sel métallique.	41
Figure 10 : Représentation des fractions de solubilité d'une série de solvants dans le diagramme de Teas.....	45
Figure 11 : Diagramme ternaire PMMA-MIBK/ Isopropanol-sel d'Ag/ Acétone ; Zone 1 : zone de stabilité du PMMA ($\Delta G < 0$) ; Zone 2 : zone métastable ($\Delta G = 0$) ; Zone 3 : zone d'instabilité du PMMA ($\Delta G > 0$).	46
Figure 12 : Diagramme Ternaire en présence de deux solvants de PMMA qui sont le MIBK et le Toluène ; A : zone stable, B : zone métastable, C : zone instable.....	47
Figure 13: Diagramme montrant la limite de stabilité du PMMA en présence et en absence du sel métallique.....	48
Figure 14 : Diagramme ternaire montrant la limite de stabilité du PMMA en fonction du type d'alcool utilisé ici en tant que non-solvant.....	49
Figure 15 : Evolution de la quantité seuil d'acétone et le paramètre d'interaction (PMMA/non-solvant) pour les différents non-solvants testés.....	51
Figure 16 : Le paramètre d'interaction χ et la masse seuil de l'isopropanol pour les solvants de PMMA étudiés ici.....	53
Figure 17 : La quantité d'Isopropanol ajoutée aux solutions de polymère (PMMA/MIBK et PMMA/Toluène) en fonction de sa masse molaire. Le PMMA de 15 Kg/mol n'est pas soluble dans le MIBK quand il s'agit de préparer 15g/L de solution.	55
Figure 18 : Courbe représentant la quantité d'isopropanol ajoutée pour provoquer l'agrégation des chaînes de PMMA /MIBK en fonction de la concentration de PMMA dans le mélange. La masse molaire du PMMA utilisé est 950kg/mole.	56

Figure 19 : Exemples de différentes approches de synthèse des nano-composites ainsi que leurs domaines d'applications possibles.	59
Figure 20 : Schéma illustrant la morphologie des NPs rencontrées dans la littérature. (a) Sphères monodisperses, (b) entités unidimensionnelles ou bidimensionnelles, (c) structures tridimensionnelles, (d) assemblages complexes.....	62
Figure 21: Schéma illustrant les différentes approches d'élaboration de nanoparticules.	63
Figure 22 : A) Principe général du procédé de la lithographie électronique. B) Image MEB montrant des îlots de nano-disques d' Au fabriqués par lithographie électronique.	64
Figure 23 : A) Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé. Ces éléments se trouvent dans une enceinte sous vide, B) Image TEM de nano-coquilles bimétalliques SiO _x /Au fabriqué par l'ablation Laser.....	65
Figure 24 : Images de microscopie optique, à force atomique et électronique de nanoparticules obtenues à partir de différentes méthodes de synthèse par auto-assemblage ; A : Nanoparticules de CdS arrangées en anneaux bien définis ; B : Assemblage 1D de nanoparticules d'or obtenu grâce à un moule d'AND ; C : assemblage de nanoparticules de magnetite sous forme d'octaèdres tronqués ; D : assemblage de nanoparticules sur l'interface d'une gouttelette dans une émulsion colloïdale ; E : Image de microscopie confocale de feuillets de nanoparticules de CdSe obtenus par réticulation de leur ligands sur la surface d'une membrane.	68
Figure 25 : A) Schéma représentant la méthode de synthèse de Nano-clustres d'Ag sur un substrat de Silicium ; B) Image TEM des Nano-clustres d'Ag dans la matrice de PS-b-P4VP (diamètre moyen ≈ 25 nm).	69
Figure 26 : Schéma représentant les différentes étapes utilisées pour l'auto-assemblage des NPs d'Ag, (1) patterns des sphères de PS, (2) déposition du poly électrolyte (PDDA), (3) assemblage des colloïdes d'or, (4) enlèvement des sphères du PS, (5) assemblage des colloïdes d'Ag de charges négatives dans les sites spécifiques, (6) enlèvement des colloïdes d'or de charges positives.	70
Figure 27 : Schéma représentant l'auto-assemblage de NPs d'or greffées sur des chaînes du PS. (a) dispersion des colloïdes d'or greffés sur le PS dans le THF, (b) l'agrégation commence avec l'ajout de l'eau, (c) avec l'addition du tensioactif. Le copolymère à blocs PS-b-PAA bloque l'agrégation et stabilise les agrégats.	71
Figure 28 : Schéma montrant les facteurs qui influencent l'auto-assemblage.	71
Figure 29 : image TEM des matériaux hybrides ADN/ agrégats des NPs d'Or (diamètre moyen ≈ 13nm).	72
Figure 30 : Illustration schématique du mécanisme d'assemblage réversible des NPs stabilisées par le PVP en fonction du PH.	73
Figure 31: Représentation schématique de l'assemblage photo-induit de nanoparticules d'or stabilisées par des composés azobenzéniques.	74
Figure 32 : Schéma montrant l'influence de la quantité d'eau sur l'organisation des NPMs dans les micelles de PS-b-P4VP.....	75
Figure 33 : Schéma illustrant le principe du microscope avec éclairage en champ sombre par réflexion. Un cylindre d'éclairage (1, jaune vif) est projeté par le miroir (2) sur la partie extérieure d'un objectif spécial, où il est réfléchi par un miroir concave (3), pour que	

l'échantillon (4) soit éclairé par un cône d'éclairage. Les lentilles de l'objectif (turquoise) ne recueillent que de la lumière déviée par la surface de l'échantillon (5, jaunâtre).	78
Figure 34 : Images AFM (A) et MEB (B) du film obtenu après spin coating de la solution contenant le couple PMMA/Ag ⁺ sur un substrat de Silicium selon la méthode décrite ci-avant. (C) le profil de l'image AFM.	79
Figure 35: Image de microscopie en champs sombre du substrat obtenu montrant la diffusion de lumière par les NPs d'Ag.	80
Figure 36 : Images AFM (A) et optique en champs sombre (B) pour un substrat obtenu suivant la même méthode décrite précédemment et en utilisant le mélange de référence mais sans sel métallique.....	80
Figure 37 : Evolution de la quantité seuil d'acétone en fonction de la quantité d'isopropanol initialement présente dans le mélange et ceci à masse de polymère constante. Le solvant de PMMA est le toluène. La quantité seuil est définie comme étant la masse minimale d'acétone qui permet de supprimer la séparation de phase et de retrouver un mélange thermodynamiquement stable.	83
Figure 38 : Images AFM montrant la structuration d'un film de PMMA en présence du sel d'Ag pour les solutions préparées ci-avant et dont la composition varie de 1 à 9. Chaque image correspond à un mélange dont la masse d'isopropanol est citée dans la Figure 37.	83
Figure 39 : Images de microscopie optique en mode champ sombre (premier rang) et AFM (deuxième rang) des différents mélanges. A et A' : 2,5g Acétone ; B et B' : 5g Acétone ; C et C' : 7,5g Acétone.	85
Figure 40 : Images AFM sur des substrats obtenus à partir des mélanges de AgNO ₃ (non-solvant)/ PMMA MIBK/acétone. La nature du non-solvant a été changée à chaque fois afin d'étudier son effet sur la nano-structuration (l'épaisseur de la couche de PMMA est environ 25 nm).	86
Figure 41 : Images AFM et les profils correspondants montrant l'influence du non-solvant sur la structuration en surface du PMMA chargé de précurseurs métalliques : A : non-solvant (alcool) ; B : non-solvant (eau).....	87
Figure 42 : Images de microscopie optique en mode champ sombre des substrats obtenus à partir des mélanges dont les proportions d'eau sont les suivantes : (A) 3,1%, (B) 4.0%, (C) 5,3%.....	88
Figure 43 : Images AFM montrant la structuration en surface du mélange pour différents solvants de PMMA.....	89
Figure 44 : Images AFM des films obtenus en présence de 3 masses molaires différentes de PMMA.....	91
Figure 45 : Images AFM des films obtenus pour 3 concentrations différentes de PMMA : A : 7,5g/l ; B : 10g/l ; C : 15g/l.	92
Figure 46 : Image AFM montrant l'influence de la chimie de surface. A : hydrophobe. B : hydrophile.....	93
Figure 47 : Images AFM montrant l'influence de la nature physique de surface.	94
Figure 48 : A) et B) Images MEB montrant la forte densité des NPs d'Ag sur la couche d'Ag déposée par évaporation physique ; C : Zoom sur B.....	94

Figure 49 : Images AFM avec les profils correspondants montrant la structuration des anneaux de NPs d'Ag en fonction du nombre de spin-coating du même mélange (PMMA/sel d'Ag) déposé sur le même substrat. (A) un dépôt ; (B) 3 dépôts ; (C) 7 dépôts.	95
Figure 50 : Images AFM avec les profils correspondants montrant l'influence de la vitesse d'étalement de la solution sur la structuration en surface. L'histogramme en dessous de chaque image montre la distribution de taille des anneaux.	97
Figure 51 : Images de microscopie optique en mode champ sombre. Le contre ion est un : A) : Nitrate (NO₃⁻), B) : Acétate (CH₃COO⁻).	99
Figure 52 : La structuration de PMMA en présence du sel d'Or (HAuCl ₄). (A) ; image AFM, (B) ; image de microscopie optique en mode champ sombre, (C) image MEB d'une seule nanostructure d'or montrant une forme hexagonale.	100
Figure 53 : Images de microscopie optique montrant le début de la formation et la croissance de vésicules. Images prises successivement au cours de l'évaporation des solvants lors de l'étalement du mélange à la surface du substrat (A → I).	101
Figure 54 : Images MEB montrant des vésicules avant et après leur éclatement.	102
Figure 55 : Images de microscopie optique en mode champ sombre sur un substrat verre traité par de l'ITO (A) et sur un substrat de verre non traité (B) montrant l'effet de la nature de surface sur la réduction des NPs.	103
Figure 56 : Images MEB montrant des anneaux des Nps d'Ag avant (a) et après (b) rinçage à l'acétone.	103
Figure 57 : Schéma résumant l'influence de différents paramètres sur les caractéristiques dimensionnelles du film de PMMA micro et nanostructuré.	104
Figure 58 : Exemples de nanostructures obtenues en présence de différents sels métalliques du type $M^{n+}(NO_3)_n$ en utilisant la méthode développée dans ce chapitre.	105
Figure 59 : Le tableau périodique des éléments montrant en vert ceux qui sont susceptibles d'être incorporés, sous forme ionique (M^{n+}) associé à un nitrate (NO₃⁻) _n , dans la matrice de PMMA et de donner lieu à une nano-organisation sous forme d'anneau.	105
Figure 60 : Images AFM montrant la structuration d'un film à base de polystyrène (A) ou d'un copolymère (PMMA-b-PS) (B).	107
Figure 61 : a) Image MEB d'un substrat de NPs d'Ag auto-assemblées dans un film de PMMA. b) détection de la molécule de BiPyridine Ethylène (10^{-5} M) ; bleu : spectre Raman de la BPE sur de substrat de silicium (en absence de NPs) ; rouge : spectre Raman de la BPE exaltée par la présence des NPs d'Ag.	110
Figure 62 : Vue schématique de la polarisation de deux nanoparticules métalliques lors de l'excitation par un champ électrique oscillant avec création d'un plasmon.	112
Figure 63 : Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, allant des niveaux discrets d'énergie à l'état massif. Les deux types de transitions schématisées (interbande et intrabande) correspondent à des énergies de photons dans les domaines de l'IR, visible ou du proche UV.	113
Figure 64 : Représentation schématique des transitions mises en jeu lors de la diffusion Rayleigh et des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes (A). Exemple d'un spectre de diffusion Raman du silicium (B).	116
Figure 65 : Les différentes étapes impliquées dans le processus de diffusion Raman exalté de surface (SERS) : (1) interaction lumière incidente (laser) et substrat métallique, (2) Excitation	

des plasmons localisés du substrat, (3) Interaction du champ électromagnétique local généré avec les molécules cibles, (4) La lumière diffusée (en champ lointain), (5) Les plasmons du métal agissant comme capteur.....	117
Figure 66 : Image MEB montrant l'arrangement des nanoparticules d'Ag sous forme d'anneau sur le substrat utilisé dans cette étude.....	121
Figure 67 : Les molécules organiques (sondes) utilisées dans cette étude pour les mesures SERS.	121
Figure 68 : Spectre d'absorption de la BPE en solution à 10^{-3} M. Il y a un maximum d'absorption de la BPE dans l'UV vers 300nm. Au-dessus de 350 nm, l'absorption est nulle.	123
Figure 69 : Spectre Raman de la molécule de B.P.E (10^{-3} M) déposée sur une lame de silicium en absence des NPMs.	123
Figure 70 : Spectre Raman de la B.P.E (10^{-5} M) sur un échantillon contenant des NPs d'Ag (spectre du haut). Spectre Raman de la BPE (10^{-3} M) obtenue dans une goutte de liquide déposée sur une lame de silicium nu (spectre du bas).....	124
Figure 71 : Spectre Raman de la molécule de BPE (10^{-5} M) sur des NPs d'Ag (spectre du haut). Spectre Raman de la BPE (10^{-3} M) sur un échantillon de silicium (spectre du bas). Dans ce deuxième cas le spectre est réalisé après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-3} M.....	126
Figure 72 : Images MEB montrant l'effet de la quantité d'Acétone sur la distribution de taille des anneaux des NPs d'Ag. (A1) : eau/acétone (0,2/2,5 g), (B1) : eau/acétone (0,2/5 g), (C1) : eau/acétone (0,2/7,5g). (A2, B2, C2) : zoom sur un anneau dans A1, B1 et C1 respectivement. (A3, B3, C3) : zoom sur une zone de l'anneau dans A2, B2 et C2 respectivement.....	128
Figure 73 : (A) : Spectres SERS de la BPE (10^{-5} M) pour trois substrats différents en fonction de la quantité d'Acétone, (B) : variation de l'intensité du pic à 1605 cm^{-1} en fonction du diamètre moyen (D_m) des anneaux d'Ag.....	129
Figure 74 : Images de microscopie optique en mode champ sombre montrant l'évolution de la densité des NPs d'Ag en fonction de la concentration de sel en solution : (a) : 0,0066%, (b) : 0,0165%, (c) : 0,066%.....	130
Figure 75 : (A) : Graphe montrant la variation du signal SERS de la BPE (10^{-5} M) en fonction de la quantité du sel d'Ag. Chaque point dans le graphe correspond à l'intensité du pic à 1600 cm^{-1} mesurée dans un endroit différent du substrat. (B) : évolution du spectre SERS de la BPE en fonction de la quantité du sel d'Ag.....	130
Figure 76 : A) Spectres Raman de la BPE (10^{-5} M) sur un substrat de NPs d'Ag obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation. B) Spectres Raman de la BPE (10^{-3} M) sur un substrat de Silicium nu obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation.....	132
Figure 77 : Evolution de l'EF des pics intenses de la BPE en fonction de la longueur d'onde d'excitation.....	132
Figure 78 : A) Spectres Raman de la BPE en présence de NPs d'Ag sur une goutte liquide [10^{-5} M] et B) en absence de NPs d'Ag. Dans ce deuxième cas le spectre est réalisé après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-3} M.....	133
Figure 79 : Comparaison entre le spectre SERS de la 4,4-BP à une concentration de 10^{-5} M (spectre du haut) et le Spectre Raman de la même molécule à une concentration de 10^{-2} M (spectre du bas).....	136

Figure 80 : Spectre Raman de la 2,2-Bipyridine (BPY) obtenu après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide BPY de concentration initiale de 10^{-2} M.....	138
Figure 81 : Spectre Raman de la BPY (a) à l'état cristallin et (b) dans le complexe $Zn(BPY)Cl_2^{222}$	139
Figure 82 : Comparaison entre le spectre SERS de la BPY (10^{-5} M, spectre du haut) et son spectre Raman obtenu après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-2} M (spectre du bas).....	140
Figure 83 : Comparaison entre le spectre SERS et Raman (goutte liquide) des trois molécules cibles : (A) : BPE, (B) BPY et (C) : 4,4-BP.....	141
Figure 84 : Evolution du facteur d'exaltation « EF » du pic à 995 cm^{-1} pour les trois molécules étudiées.....	141
Figure 85 : Courbe montrant l'évolution de l'intensité du signal SERS en fonction de la concentration de 2,2-B.P et de 4,4-B.P. La limite de détection des deux molécules est de l'ordre de 10^{-11} M.....	142
Figure 86 : (a) Spectre SERS du Cristal Violet (CV) à différentes concentrations sur le substrat des NPs d'Ag. (b) Courbe montrant l'évolution de l'intensité du signal SERS en fonction de la concentration du CV. La limite de détection du Cristal Violet est de l'ordre de 10^{-15} M.....	143
Figure 87 : A) Spectre Raman de l'atrazine mesuré sur la molécule à l'état de poudre ; B) spectre SERS de l'Atrazine mesuré sur une goutte liquide de concentration 5.10^{-5} M.	144
Figure 88 : Schéma illustrant certaines fonctionnalités qui seront visées comme perspectives ouvertes par les travaux de cette thèse.	144
Figure 89 : Images MEB montrant des NPs d'or facettées obtenues suivant la méthode développée dans cette thèse en présence de $H AuCl_4$ comme sel métallique dont la concentration a été variée pour moduler la forme et l'arrangement des nanostructures d'or. A) Nano-hexagones d'or sur un substrat de verre dopé par de l'ITO ; B) Zoom sur A ; C) Nano-triangles d'or sur un substrat de Silicium ; D) NPs d'or de taille inférieure à 10 nm extrêmement proches les unes des autres et arrangées suivant une forme aléatoire ; E) zoom sur D.	145
Figure 90 : A) Image MEB d'un Nano-hexagone ; B) spectre d'extinction du Nano-hexagone unique en lumière polarisée ; C) spectre Raman de la BPE sur de l'ITO nu (spectre du bas : $[BPE]=10^{-3}M$) et en présence d'un substrat dense en nano-hexagones d'or (spectre du haut : $[BPE]=10^{-7}M$).....	146
Figure 91 : A) Image MEB montrant la structuration en anneau de nanoparticules de Zinc oxydé suite à traitement thermique. La structuration est réalisée suivant la même méthode décrite dans cette thèse ; B et C) Zoom sur A.	146
Figure 92 : a) Image de microscopie optique montrant des micro-anneaux obtenus suivant la méthode développée dans cette thèse en présence du nitrate d'Europium ; b) Image de micro-photoluminescence obtenue par excitation à 405 nm d'un micro-anneau montrant l'émission localisée de lumière rouge caractéristique de l'Europium ; c) spectres de photoluminescence à différents endroits du micro-anneau.....	147

Liste des abréviations :

STM	<i>microscope à effet tunnel</i>
AFM	<i>microscope à force atomique</i>
LSPR	<i>résonance plasmon de surface localisé</i>
SPR	<i>résonance plasmon de surface</i>
SERS	<i>spectroscopie d'exaltation raman de surface</i>
NPs	<i>nanoparticules</i>
NPMs	<i>nanoparticules métalliques</i>
CTAB	<i>Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide</i>
PMMA	<i>poly (methyl methacrylate)</i>
Ag	<i>argent</i>
Au	<i>or</i>
TIPS	<i>temperature induced phase separation</i>
DIPS	<i>diffusional induced phase separation</i>
ΔG_m	<i>énergie libre de Gibbs du mélange</i>
ΔH_m	<i>enthalpie du mélange</i>
ΔS_m	<i>entropie du mélange</i>
ΔE_i^v	<i>énergie de vaporisation de l'espèce i</i>
δ	<i>paramètre de solubilité</i>
Mpa	<i>méga pascal</i>
HVK	<i>Hoftzyer et Van Krevlen</i>
F_i	<i>constante attractive molaire pour la composante i</i>
RED	<i>différence relative de l'énergie</i>
k	<i>constante de Boltzman</i>
χ_{AB}	<i>paramètre d'interaction de Flory entre A et B</i>
CCl₄	<i>tétrachlorure de carbone</i>
MIBK	<i>methylisobuthylcétone</i>
THF	<i>tétrahydrofurane</i>
VIPS	<i>Phénomène de séparation de phase induite par l'évaporation des solvants</i>
ϕ_i	<i>fraction volumique de l'espèce i</i>
UV	<i>ultraviolet</i>
VIS	<i>visible</i>
NIR	<i>proche infrarouge</i>
SiO₂	<i>dioxyde de silicium</i>
Al₂O₃	<i>dioxyde d'aluminium</i>
PS	<i>polystyrène</i>
PDDA	<i>poly(dichlorure (diallyldiméthylammonium))</i>
PAA	<i>poly(acide acrylique)</i>
MEB	<i>microscopie électronique à balayage</i>
E	<i>Champ électrique</i>
E_{nf}	<i>Champ proche</i>
Pd	<i>Palladium</i>
Pt	<i>Platine</i>
BPY	<i>2,2-Bipyridine</i>
4,4-BP	<i>4,4-bipyridine</i>
NREF	<i>Facteur d'Exaltation Raman Normalisé</i>

BPE
EF
C.V

Trans-1,2-4(bipyridyl)éthylène
Facteur d'Exaltation
Cristal violet

Introduction générale

« *There's plenty of room at the bottom* » déclara *Richard Feynman* en 1959 lors de sa fameuse conférence devant la société américaine de physique. Par ces mots, il invite les chercheurs à explorer le nanomonde. Le terme « nanotechnologie » fut utilisé pour la première fois en 1974 par *Norio Tanigushi*. Dans les années 1980, avec la découverte du microscope à effet tunnel (STM), puis celle du microscope à force atomique (AFM), le nanomonde s'ouvre réellement aux chercheurs. A partir de là, grâce à l'extrême précision de leurs outils, les scientifiques sont parvenues à manipuler les atomes individuellement.

Un des aspects fascinants de la science à l'échelle nanométrique est de maîtriser la taille et la forme pour réaliser des nano-objets pour différentes applications. Pour cela, des efforts systématiques ont été consentis pour identifier les différents paramètres qui influent directement sur les propriétés intrinsèques des matériaux à l'échelle nanométrique¹. Parmi ceux-ci, la forme a joué un rôle important pour définir les propriétés des nanomatériaux². Par définition, une nanostructure, suivant si elle est mono-, bi- ou tridimensionnelle, possède au moins une de ses dimensions inférieures à 100 nm. Différents types de nanomatériaux sont présentés dans la Figure 1 en fonction de leurs dimensions.

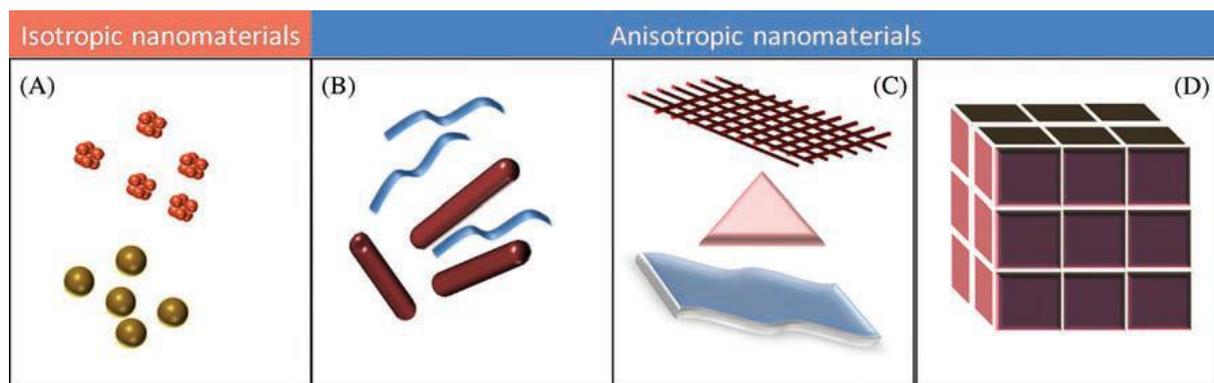


Figure 1 : Différents types des nanomatériaux. (a) 0D, sphères et clusters ; (b) 1D, nanofibres, fils et tiges ; (c) 2D, couche mince, plaques et réseaux ; (d) 3D, nanomatériaux.

La croissance remarquable de la nanotechnologie a été tirée par la possibilité de modifier les propriétés des matériaux. En effet, les nanomatériaux présentent des propriétés physiques et chimiques très différentes de celles de leurs homologues massifs, ce qui entraîne souvent une amélioration des interactions ayant lieu à la surface grâce à un rapport surface sur volume très élevé et l'apparition de nouveaux phénomènes physiques.

En particulier, les nanoparticules des métaux nobles ont attiré l'attention de nombreux chercheurs aussi bien dans la communauté des physiciens que celle des chimistes et des biologistes, en raison de leurs propriétés optiques et chimiques variées. Les propriétés optiques de ces nanostructures sont régies par les oscillations collectives des électrons libres en résonance avec le champ électromagnétique incident, aussi connu comme résonance plasmon de surface localisé (LSPR)³ (cf. Figure 2). La fréquence du LSPR dépend de la taille

et de la géométrie de la nanostructure⁴. Ainsi, la possibilité d'accorder la fréquence de résonance et donc les propriétés optiques des NPs, a reçu un intérêt croissant car permettra d'envisager de nombreuses applications nanotechnologiques⁵ en photonique⁶ et en biomédecine⁷. D'autres applications dont l'intérêt touche directement la société ont été proposées en profitant de telles propriétés optiques. On peut citer, à titre d'exemple, la photothérapie contre le cancer dont le principe est basé sur l'introduction de nanoparticules plasmoniques fonctionnalisées par des molécules leur permettant de se mettre au contact de cellules cancéreuses. La taille de ces nanoparticules doit également être choisie de façon à permettre une absorption autour de 800 nm et un échauffement local afin d'atteindre des températures permettant de tuer sélectivement la tumeur.

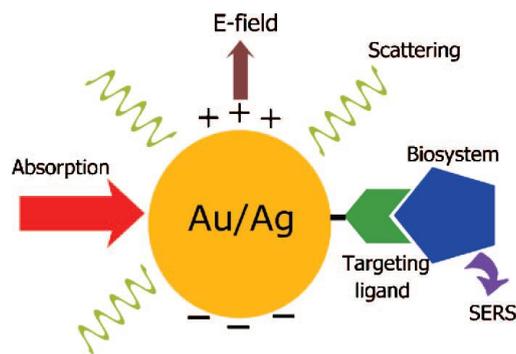


Figure 2 : Les phénomènes que subissent les NPs d'or/Ag lorsqu'elles sont soumises à un champ électromagnétique extérieur.

De plus, le LSPR est connu pour être sensible au milieu environnant autour des NPs⁸. Ainsi, avec l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu, la fréquence LSPR se décale vers le rouge. Le décalage de la bande plasmon résultant du milieu environnant, causée par l'interaction spécifique entre les molécules d'analyte et les NPs à la surface, présente un intérêt majeur pour la réalisation de capteurs de molécules chimiques⁹. Ces capteurs sont basés sur le phénomène de Résonance Plasmon de Surface (SPR) ou sur la Spectroscopie d'Exaltation Raman de Surface (SERS).

Récemment, il a été montré que la sensibilité de la fréquence LSPR peut être améliorée en optimisant la géométrie de la nanostructure¹⁰. Par ailleurs, certaines géométries de nanostructures, par exemple, les nanoprismes⁷, les nano-bâtonnets¹¹ et les nano-coquilles⁹, possédant un grand facteur de forme, ainsi qu'une forte polarisabilité, montrent des fréquences de résonance qui peuvent atteindre l'infrarouge (cf. Figure 3).

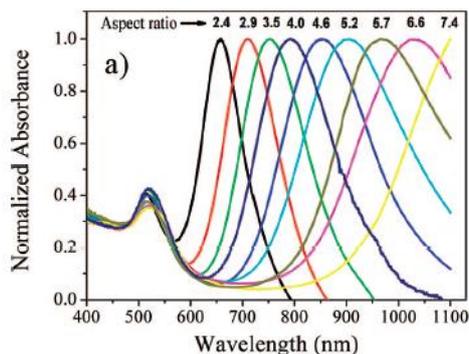


Figure 3 : Variation de la fréquence LSPR de Nano-bâtonnets d'or en fonction de leur facteur de forme.

La synthèse des NPs avec une bonne maîtrise de leur taille et forme est une condition nécessaire pour réussir les différentes applications nanotechnologiques, les dimensions structurales étant le principal paramètre qui détermine les propriétés des nanomatériaux à l'échelle nanométrique (optique, catalytique, électronique, photonique...).

Deux approches pour la réalisation de nanostructures existent. La première, appelée « top-down », consiste à structurer la matière à partir de l'état massif en poussant à l'extrême diverses techniques conventionnelles de lithographie (électronique, par UV...) issues de la microélectronique. Parallèlement à cette approche top-down qui est historiquement la promotrice des nanotechnologies et qui reste encore largement majoritaire, des nouvelles approches de conception, inverses des précédentes et qualifiées ainsi de « bottom-up », ont vu le jour. Ces dernières consistent à fabriquer des objets nanométriques en assemblant les briques élémentaires (atomes et/ou molécules) de la matière. Malgré que ces deux approches soient les voies promotrices de la synthèse des NPMs, celles produites par l'approche top-down ont une distribution de taille relativement faible, permettent un contrôle fin de la forme et de la géométrie des particules, néanmoins, sont coûteuses, lentes, limitées à une petite surface et sont industriellement non évolutives. Par contre, l'autre approche (bottom-up) est plus répandue, donne des NPs anisotropes avec un rendement plus élevé, de hautes puretés, des meilleures propriétés cristallines, mais la dispersion de taille et forme est loin d'être homogène.

Par ailleurs, l'approche bottom-up faisant appel assez souvent à des techniques de croissance chimique, implique l'utilisation de ligands organiques ou de surfactants pour stabiliser les NPs et/ou favoriser leur croissance unidimensionnelle. Ces surfactants permettent ainsi de contrôler la taille, forme, facteur de forme et dispersion des nanostructures. Cependant, la présence de ces ligands pourrait freiner l'utilisation de la NP dans certaines applications car ces derniers peuvent être toxiques tels que c'est le cas du CTAB (Cetyl Trimethyl Ammonium Bromide), la fameuse molécule utilisée pour la synthèse de nano-bâtonnets ou de nanoprismes d'or¹². Par ailleurs, le dépôt contrôlé et l'organisation des NPs sous forme de réseau est assez souvent une troisième limitation de cette deuxième voie de synthèse.

Pour pallier aux inconvénients de ces deux approches, les techniques de fabrication par auto-assemblage apparaissent comme une stratégie alternative. Ainsi, grâce au contrôle des interactions physico-chimiques, les nanostructures obtenues peuvent être organisées et sur une grande échelle.

Différentes techniques sont actuellement employées pour réaliser des NPs auto-assemblées et ordonnées sur une grande surface. On peut citer l'assemblage des nano-objets grâce aux systèmes supramoléculaires¹³, polymères¹⁴, aux dendrimères¹⁵ et aux macromolécules biologiques¹⁶.

Parmi les méthodes de synthèse de NPs-auto-assemblées, l'utilisation de copolymères à blocs chargés des particules colloïdales a été proposée. Ces dernières étant fonctionnalisées par des groupements chimiques ce qui leur permet de se fixer sur un segment du copolymère. Après nanostructuration du copolymère, les NPs vont se trouver sur les nano-domaines qui montrent une organisation particulière (hexagonale, laminaire,...) en fonction de divers paramètres physico-chimiques. C'est ainsi que les techniques d'auto-assemblage de copolymères permettent d'obtenir des substrats de NPMs organisées sur une large surface et dont la taille et la densité sont modulables via l'ajustement de certains paramètres physico-chimiques¹⁷ (les solvants du copolymère, la nature de surfactant, la fonctionnalisation des surfaces des particules colloïdales...).

Dans ce contexte, *une nouvelle méthode de fabrication in-situ de nanoparticules métalliques par assemblage de polymère a été proposée au laboratoire de Nanotechnologie et d'Instrumentation Optique à l'Université de Technologie de Troyes*¹⁸. Le principe consiste à structurer un matériau à base de PMMA sous forme d'un film Micro/nano-poreux et d'utiliser les pores comme réacteurs de synthèse de NPMs. Le processus est basé sur la nano-séparation de phase qui a lieu au sein d'une solution composée de deux phases incompatibles (PMMA et sel métallique). Le mélange étant thermodynamiquement instable, lorsqu'il est déposé sur un substrat de verre ou de silicium, il s'auto-organise sous forme d'une matrice de PMMA perforée par de micro/nano-pores contenant un sel métallique. L'originalité de cette méthode est liée à la présence naturelle de nanoparticules métalliques sur le contour des trous après séparation de phase et la réduction spontanée du précurseur du métal lors du dépôt de la solution. Ceci se traduit par la présence de nano-anneaux métalliques discontinus.

Bien que cette méthode de synthèse soit simple, offre la possibilité d'obtenir des NPs en une seule étape et est adaptable à un grand nombre de sels métalliques, le mécanisme de nanostructuration reste mal compris. En particulier, il a été montré que l'absence du sel ne permet aucune nanostructuration du PMMA. Le rôle du sel métallique ainsi que de son contre ion reste également mal identifié. La dynamique de séparation de phase, la nature de surface, la composition de la solution (solvant, non-solvant, co-solvant) sont des paramètres d'importance primordiale. Ainsi, leur contribution au processus de nanostructuration doit être traitée et discutée. Par ailleurs, les nanostructures ainsi obtenues, notamment, celles à base d'argent et d'or, ont montré une exaltation importante du signal Raman en présence d'une série de molécules organiques. L'origine de cette exaltation reste également mal comprise.

Une étude portant sur la relation entre les dimensions structurales et les propriétés d'exaltation est incontournable pour pouvoir développer des nano-capteurs de molécules chimiques permettant la détection de faibles traces.

S'inscrivant dans cette problématique *l'objectif de cette thèse est d'*:

- *apporter une meilleure compréhension au mécanisme de structuration du PMMA ;*
- *identifier les paramètres clés et hiérarchiser l'importance de ces derniers sur les dimensions structurales ;*
- *étudier la relation structure/propriétés optiques de nanostructures métalliques afin d'élaborer de nouveaux nano-capteurs chimiques basés sur l'effet d'Exaltation Raman de Surface (SERS).*

Ce travail de thèse, détaillé dans le présent manuscrit, s'articule donc en trois chapitres.

- Dans le chapitre I, après avoir introduit les différentes théories d'interaction ainsi que les paramètres de solubilité d'un polymère dans un solvant, nous allons étudier les interactions entre les différents constituants de notre solution. En particulier, nous allons définir les zones de stabilité et d'instabilité du mélange et par la suite étudier les interactions qui ont lieu entre les solvants et le PMMA ainsi que l'influence de certains paramètres physico-chimiques sur le diagramme de phase.
- Le chapitre II s'intéressera à la nanostructuration du PMMA à la surface du substrat. Les conclusions ressorties dans le cadre des études menées dans le chapitre 1 ont permis de repérer un certain nombre de paramètres qui feront l'objet de nombreuses investigations pour comprendre leur influence sur la structuration en surface. Pour cela, les phénomènes à l'origine de l'auto-assemblage du PMMA et de l'auto-organisation des nanoparticules métalliques seront étudiés et discutés. Les paramètres physico-chimiques et cinétiques qui apportent un contrôle fin des dimensions structurales du film nanostructuré seront également identifiés et discutés.
- Dans le chapitre III, notre objectif sera d'évaluer la sensibilité des substrats des NPMs (Ag, Au) en tant que capteur SERS de molécules organiques. Nous allons en particulier examiner l'influence des dimensions structurales (densité et taille des NPs d'Ag) sur la détection de faibles traces de molécules organiques (ligands, colorants, pesticides...). Et enfin, nous allons étudier l'exaltation du signal Raman en présence des NPMs à différentes longueurs d'onde d'excitation et en présence d'une série de molécules organiques couramment utilisées en Raman.

L'ensemble de ce travail de thèse représente alors une étude physico-chimique traitant de la thermodynamique de séparation de phase en solution et sur la surface d'un substrat permettant ainsi d'avancer certaines hypothèses avant de proposer un scénario crédible voire une explication détaillée du mécanisme de nanostructuration.

Chapitre I : Etude des interactions entre les différents constituants du mélange

I.1. Introduction

L'étude du comportement d'une macromolécule dans un solvant est primordiale dans différents domaines d'applications des polymères, tels que la microélectronique, la formation de membrane, le recyclage de plastique et la formulation ainsi que la libération contrôlée des médicaments. Comprendre le comportement de la macromolécule en solution via l'étude de la miscibilité et de la thermodynamique d'interaction moléculaire est une démarche fondamentale incontournable afin de permettre l'optimisation des conditions de conception et de transformation, ainsi que la sélection d'un solvant approprié. Ceci fournit également des informations importantes sur les processus impliquant la production de polymères et leurs utilisations¹⁹⁻²⁰.

Par ailleurs, dans les copolymères, deux ou plusieurs monomères dont la structure chimique est différente sont volontairement introduits afin de favoriser des interactions entre les différents segments de la chaîne macromoléculaire et d'obtenir ainsi une nano-séparation de phase lors de la mise en forme du matériau. La présence simultanée de deux ou de plusieurs phases au sein du matériau, permet d'allier certaines propriétés mécaniques et physiques particulièrement intéressantes et rarement présentes dans le même homopolymère²¹.

C'est ainsi que l'étude de la séparation de phase en sein des copolymères a attiré l'attention de nombreux chercheurs s'intéressant aux applications des polymères aux échelles macro, micro mais également nanoscopiques. En particulier, la séparation de phase au sein des copolymères a fait l'objet de nombreuses études visant à contrôler la nanostructuration de surface et ceci à grande échelle²². L'objectif initial était de réaliser des masques de gravure pouvant être utilisés dans l'industrie de la micro voire nanoélectronique. Ainsi, la technique de nanolithographie par auto-assemblage de polymère a été développée en faisant appel aux théories d'interaction entre les macromolécules²³. D'autres techniques de nanofabrication ont été proposées en couplant la nanolithographie par auto-assemblage avec la synthèse colloïdale où l'objectif est d'obtenir des nanostructures organisées sur une grande échelle grâce à la présence de deux nano-domaines de polymères de natures chimiques différentes²⁴.

Dans ce contexte, nous avons développé une nouvelle approche de nanostructuration permettant d'obtenir simultanément un film d'homopolymère (le PMMA) perforé par des nano-domaines métalliques discontinus et qui sont formés par un assemblage de petites nanoparticules métalliques organisées sous forme d'anneau. Ce procédé, qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet français²⁵, est basé sur le phénomène de séparation de phase prenant place suite à l'évaporation des solvants. L'idée principale est de créer un mélange thermodynamiquement instable en perturbant les propriétés physico-chimiques d'une solution de polymère (PMMA). Ceci est réalisé en ajoutant un non-solvant du PMMA à la solution, ce

qui provoque une attraction entre les chaînes du polymère et conduit à leur agrégation. Ces interactions seront ensuite « cachées » par l'intermédiaire d'un autre solvant qui est un bon solvant du PMMA appelé ici « co-solvant », dont le rôle est de minimiser l'interaction attractive entre les chaînes du PMMA et de faire disparaître l'agrégation afin d'obtenir un mélange thermodynamiquement stable. L'évaporation du co-solvant pendant le dépôt de la solution fait apparaître à nouveau les interactions et conduit à une micro-séparation de phase.

Dans le but de comprendre ces différentes interactions qui ont lieu au sein du mélange, en particulier, l'interaction polymère/solvant, polymère/non-solvant et solvant/non-solvant, nous avons réalisé une étude bibliographique qui traite les différents types d'interactions et leurs influences sur la stabilité des solutions de polymère. Nous aborderons le cas particulier du PMMA avant d'étudier expérimentalement l'effet de ces interactions sur la stabilité des chaînes de PMMA dans le mélange PMMA/sel métallique. Ainsi, les objectifs qui ont été fixés à travers ce chapitre sont les suivants :

- 1- Introduire et discuter les bases théoriques qui permettent de décrire le comportement d'une macromolécule en présence d'un ou de plusieurs solvants ;
- 2- Décrire et étudier grâce à des expériences réalisées dans le cadre de cette thèse, le comportement thermodynamique de la solution utilisée pour la synthèse de nanostructures métalliques.

I.II. Etude bibliographique

Dans cette étude, nous illustrerons dans un premier temps via quelques exemples, l'importance d'étudier la thermodynamique de dissolution des macromolécules pour la réussite de différentes applications. Nous aborderons ensuite les différentes approches permettant de quantifier la miscibilité d'un polymère dans un ou plusieurs solvants avant de décrire la théorie de Flory-Hyggins. Sera ensuite traité le cas d'un système ternaire avant de nous intéresser aux paramètres de solubilité des solvants utilisés dans notre solution de synthèse et leurs interactions avec le PMMA. Enfin, nous aborderons les différents types d'interactions PMMA/solvants (acido-basique, Van Der Waals, liaison hydrogène) et donnerons les équations permettant de calculer les paramètres d'interaction entre le PMMA et un solvant, paramètres qui seront par la suite confrontés aux données expérimentales.

I.II.1. Le phénomène de dissolution de polymère

La dissolution de polymère dans un solvant approprié est l'un des points clefs pour une utilisation réussie de ce matériau. Ceci concerne une grande variété d'applications industrielles, citons par exemple, la micro-lithographie²⁶, étape incontournable pour la réalisation de composants microélectroniques. Dans cette application, la dissolution sélective de la résine ayant subi une modification structurale électro ou photoinduite, est l'un des paramètres qui définissent la résolution de l'étape de lithographie et le contraste du masque de gravure.

Un autre domaine où la dissolution de polymère joue un rôle primordial est celui de la formation de membranes utilisées, en fonction de leurs dimensions, pour la désalinisation, la

filtration, la dialyse et la séparation de gaz^{27,28}. Parmi les différentes classes de techniques de préparation de membrane perméable et sélective, celles dite d'« inversion de phase » sont les plus importantes²⁹. Elles sont basées sur la séparation de phase au sein d'une solution de polymère afin de produire un film poreux de polymère qui joue ainsi le rôle de membrane.

Les mécanismes de séparation de phase peuvent être divisés en trois catégories en fonction des paramètres qui provoquent la démixtion au sein de la solution de polymère. En ajustant un de ces paramètres sur un côté du film, une membrane à structure asymétrique peut être obtenue. En particulier, en appliquant un gradient de chaleur à l'interface de la solution polymère, une séparation de phase induite par la température (ou TIPS pour Temperature Induced Phase Separation) conduit à la formation d'une structure à gradient de porosité hautement perméable³⁰. La solution de polymère peut également subir une réaction qui provoque une séparation de phase suite à l'apparition de nouvelles interactions physico-chimiques modifiant l'énergie de surface au sein de la solution. Ce procédé est connu sous le nom de RIPS (Reaction Induced Phase Separation)³¹. Un troisième paramètre susceptible d'induire une démixtion au sein de la solution est l'introduction d'un non-solvant du polymère. Il s'agit de la technique la plus utilisée pour provoquer une séparation de phase locale induite par la diffusion du non-solvant (DIPS ou Diffusional Induced Phase Separation) à l'état liquide ou de vapeur qui est mis en contact avec la solution de polymère³². La diffusion du non-solvant et l'échange de masse qui en résulte conduit à un changement de la structure locale du polymère et aboutit à la formation d'une membrane asymétrique³³.

Le rôle du phénomène de dissolution est également incontournable dans le domaine du recyclage de plastique³⁴. Il s'agit de traiter un échantillon de plusieurs polymères obtenus à partir des matériaux d'emballage par exemple. La procédure commence par une dissolution d'un polymère (P1) dans un solvant à faible température (T1). Ceci conduit à la formation d'une phase solide contenant les polymères insolubles à T1 et une phase liquide. Cette dernière est ensuite récupérée et séchée afin d'obtenir le polymère pur (P1) par une éventuelle évaporation du solvant. Le même solvant est récupéré et injecté à nouveau dans la phase solide qui subira ensuite un traitement à température T2 ($T2 > T1$) pour dissoudre le polymère P2. Ce processus est répété un certain nombre de fois afin de recycler l'ensemble des polymères.

Grâce à l'étude de la thermodynamique de mélange macromoléculaire, un solvant unique peut ainsi être utilisé pour dissoudre et recycler plusieurs polymères à des températures différentes³⁵.

Par ailleurs, dans les techniques de nanostructuration basées sur l'autoassemblage de copolymères, le choix du solvant approprié ou un traitement thermique permet d'obtenir des nano-domaines de polymères de taille et forme contrôlées. La réussite de l'étape de nanostructuration contrôlée passe avant tout par une meilleure compréhension des différentes interactions physiques ayant lieu entre les différents constituants du mélange³⁶.

La propriété physico-chimique d'une solution de polymère est définie par la miscibilité des chaînes avec le solvant. Cette miscibilité dépend du type de solvant. Deux cas se distinguent :

un bon solvant où un non-solvant du polymère. Une classification des solvants est donnée ci-après.

I.II.2. Classification des solvants du polymère

En solution, la conformation du polymère résulte du bilan des interactions « monomère-monomère », « monomère-solvant » et « solvant-solvant ». En fonction du solvant, trois cas sont envisageables :

- 1- Bon solvant : le couple polymère / solvant est tel qu'un monomère minimise son énergie libre lorsqu'il est entouré de molécules de solvant. Les interactions effectives entre maillons de la chaîne sont donc répulsives, favorisant ainsi la dispersion du polymère et sa solubilisation (d'où le terme bon-solvant) ;
- 2- Solvant Θ : le bilan des interactions entre les maillons de la chaîne est nul. Ce cas se présente à une température précise qui n'est pas toujours accessible expérimentalement ;
- 3- Mauvais solvant : les interactions effectives entre maillons de la chaîne sont attractives. Dans ce cas, la solubilisation (dispersion) du polymère n'est pas directement réalisable. Elle peut, néanmoins se faire à température suffisamment élevée. En refroidissant, le polymère peut se trouver en mauvais solvants mais reste dispersé si la solution est suffisamment diluée.

Une des façons de quantifier le phénomène de dissolution de polymère est d'appliquer la théorie des paramètres de solubilité δ sur chaque composant du mélange. Ce paramètre a été d'abord proposé par Hildebrand et développé par Burrell puis Hansen pour tenir compte des différentes interactions qui ont lieu entre le polymère et les solvants. Ces interactions peuvent être dominées par l'ensemble des forces de Van-Der Waals et celle de la liaison hydrogène.

I.II.3. Le paramètre de solubilité

Le paramètre de solubilité est important pour étudier la théorie des solutions et comprendre également leurs propriétés physiques. En particulier, il a été montré qu'il s'agit d'un paramètre dont dépend pas mal d'autres propriétés physiques telles que la tension de surface³⁷, la mouillabilité^{38,39,40}, le point d'ébullition dans le cas des liquides non-polaires⁴¹ et la température de transition vitreuse des polymères⁴². Ainsi, la possibilité de calculer les paramètres de solubilité est utile, non seulement pour estimer la solubilité d'un polymère dans un solvant, mais également, pour prédire les propriétés physiques et la performance d'une solution de polymère.

L'objectif de la section suivante est d'introduire les bases théoriques ayant permis d'établir la méthode suivant laquelle les paramètres de solubilité sont estimés.

I.II.4. La thermodynamique de dissolution d'un polymère

La solubilité d'un polymère donné dans divers solvants est déterminée par sa structure chimique. Le principe est connu par « les semblables dissolvent les semblables » et d'une manière générale, la similarité structurale favorise la solubilité. Ainsi, les polymères sont solubles dans des solvants dont le paramètre de solubilité n'est pas très différent du leur.

La dissolution d'un polymère amorphe dans un solvant est gouvernée par l'énergie libre du mélange⁴³ :

$$(Eq.1): \quad \Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

Où ΔG_m est le changement d'énergie libre de Gibbs associé suite au mélange, ΔH_m est le changement d'enthalpie associé au mélange, T est la température du mélange et ΔS_m est le changement d'entropie associé au mélange. Une valeur négative de ΔG_m veut dire que le mélange se fait de manière instantanée. Le cas échéant, 2 ou plusieurs phases résultent du processus de mélange. Puisque la dissolution d'un polymère de masse moléculaire élevée est toujours associée à une légère augmentation d'entropie, ΔH du mélange est un facteur crucial pour déterminer le signe de ΔG_m . Les paramètres de solubilité ont été ainsi développés pour prédire la variation d'enthalpie associée au mélange⁴³.

1.II.4.A. Le paramètre de solubilité de Hildebrand

Hildebrand a souligné que l'ordre de solubilité d'un soluté donné dans une série de solvants est déterminé par la pression interne de ces dernières⁴⁴ (la pression interne d'un solvant est un paramètre lié à la fois à sa polarité et à son pouvoir dissolvant). Plus tard, Scatchard a introduit le concept de la densité d'énergie cohésive dans la théorie de Hildebrand⁴⁵. Hildebrand, Scott⁴¹ et Scatchard⁴⁶ ont proposé que l'enthalpie de mélange soit donnée par :

$$(Eq.2): \quad \Delta H_m = V_m [(\Delta E_1^V/V_1)^{1/2} - (\Delta E_2^V/V_2)^{1/2}]^2 \Phi_1 \Phi_2$$

avec V_m est le volume du mélange, ΔE_i^V est l'énergie de vaporisation de l'espèce i , V_i est le volume molaire de l'espèce i et Φ_i est la fraction volumique de i dans le mélange⁴³.

L'énergie cohésive E d'un matériau est l'augmentation d'énergie interne par mole de matériau si toutes les forces intermoléculaires sont éliminées. La densité d'énergie cohésive (DEC) est l'énergie nécessaire pour casser tous les liens physiques intermoléculaires par unité de volume du matériau⁴⁷

$$(Eq.3): \quad DEC = E/V = (\Delta H_{vap} - RT)/V$$

Avec ΔH_{vap} est l'enthalpie de vaporisation.

Autrement dit, la DEC d'un liquide est la valeur numérique qui indique l'énergie de vaporisation en joule par mètre cube (SI) et est une traduction directe du degré de force d'interaction de van der Waals qui maintient ensemble les molécules du liquide.

Il est intéressant de noter que la corrélation entre la vaporisation et les forces de Van der Waals se traduit également par une corrélation entre la vaporisation et la solubilité. Ceci est vrai car les mêmes forces intermoléculaires attractives doivent être surmontées aussi bien pour vaporiser un liquide que pour le dissoudre. Ceci se comprend en considérant ce qui se passe quand deux liquides sont mélangés : les molécules de chaque liquide sont physiquement séparées par les molécules de l'autre liquide, séparation similaire à celle qui arrive durant la

vaporisation. Dans les deux cas, les mêmes forces intermoléculaires de van der Waals doivent être surmontées.

Puisque la solubilité de deux matériaux est seulement possible quand leurs forces intermoléculaires attractives sont similaires, on pourra s'attendre à ce que les matériaux de même valeur de DEC soient miscibles. Ainsi, le paramètre de solubilité de Hildebrand a été défini comme étant la racine carré de la densité d'énergie cohésive :

$$(Eq. 4): \quad \delta = (E/V)^{1/2}$$

L'équation 3 peut être réécrite pour obtenir ΔH_m par unité de volume pour un mélange binaire :

$$(Eq. 5): \quad \Delta H_m / V = (\delta_1 - \delta_2)^2 \Phi_1 \Phi_2$$

La chaleur du mélange doit être inférieure à l'entropie dans l'équation 2 pour obtenir une miscibilité polymère / solvant ($\Delta G_m \leq 0$). Ainsi, la différence entre les deux paramètres de solubilité ($\delta_1 - \delta_2$) doit être la plus faible possible pour permettre une miscibilité ou une dissolution dans toute la gamme de fraction volumique⁴³.

Cependant ces prédictions en se basant sur les paramètres de solubilité de Hildebrand sont faites en absence des interactions spécifiques telles que la liaison hydrogène.

Une des premières études réalisées pour palier aux limites du paramètre de solubilité de Hildebrand a été proposée par Burrell⁴⁸, et est basée sur l'hypothèse qui dit que la solubilité est importante entre deux matériaux de polarité similaire. Cette méthode a permis de classer les solvants en trois catégories en fonction de leur capacité à faire de liaison hydrogène : faible, moyenne et forte. Burrell a ainsi classé les solvants de la manière suivante :

1. liquides à faible liaison hydrogène : les hydrocarbures, les hydrocarbures chlorés et nitrés ;
2. liquides à liaison hydrogène modérée : les cétones, les esters, les éthers et les monoéthers glycols
3. liquides à forte liaison hydrogène : les alcools, les amines, les acides, les amides et les aldéhydes

1.II.4.B. Paramètre de solubilité de Hansen :

Hansen a aussi tenu compte des interactions moléculaires et a développé un paramètre de solubilité basé sur trois interactions spécifiques⁴⁹. Selon la théorie de solubilité de Hansen, l'énergie de vaporisation peut être obtenue à partir des contributions : (1) des forces de dispersion de Van Der Waals (d), (2) des forces polaire (p), (3) et des effets de liaison hydrogène (h).

Le premier type d'interaction qui est le plus important est l'interaction « non-polaire », appelée également interaction ou force de dispersion. Ces forces surviennent parce que chaque atome est formé par un noyau chargé positivement entouré par des nuages

électroniques occupés par les électrons de charge négatif. Lors du déplacement de ces charges, il y a création d'un champ électromagnétique, ce qui attire les atomes les uns vers les autres indépendamment de la direction⁵⁰. Toutes les molécules présentent ce type d'interaction (dispersion).

Le second type d'interaction est la force de cohésion polaire, qui est créé lors de l'interaction dipôle-dipôle permanent. Ces forces polaires sont en corrélation avec le moment dipolaire de la molécule⁵¹. Ces interactions se différencient d'une molécule à une autre selon sa polarité.

Le troisième type d'interaction est la liaison hydrogène. Il s'agit d'une interaction moléculaire qui ressemble aux interactions polaires. Cette liaison est considérablement plus faible que la liaison covalente, mais elle est beaucoup plus forte que l'interaction dipôle-dipôle.

Par conséquent, Hansen a défini l'énergie cohésive (E) comme la somme des énergies de cohésion associées à ces types d'interaction : non-polaire (E_D), polaire (E_P) et liaison hydrogène (E_H).

$$(Eq.6): \quad E = E_D + E_P + E_H$$

Si on divise ces termes par le volume molaire V, on obtient :

$$(Eq.7): \quad E/V = E_D/V + E_P/V + E_H/V$$

Selon l'équation 4, le paramètre de solubilité d'Hilderbrand peut s'écrire en fonction de ces trois paramètres de Hansen :

$$(Eq.8): \quad \delta^2 = \delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2$$

Où δ représente le paramètre de solubilité d'Hilderbrand, δ_d , δ_p et δ_h sont respectivement les paramètres de solubilité de Hansen ; (D) dispersion, (P) polaire et (H) hydrogène.

Les valeurs des paramètres de solubilité de nombreux matériaux ont été répertoriées et sont disponibles dans la littérature⁵²⁻⁵³. A titre d'exemple, les paramètres de solubilité des espèces contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène se situent dans l'intervalle [16-19 Mpa^{1/2}]. Ceci résulte du fait que la cohésion de tous ces matériaux résulte des forces de dispersion. Un paramètre de solubilité plus élevé est la signature d'une contribution importante des forces dipolaires ou d'interactions spécifiques de type liaison H ou liaisons ioniques.

1.II.4.C. Calcul du paramètre de solubilité :

Le paramètre de solubilité des polymères et des solvants peut être calculé en se basant sur la méthode de Hoftzyer et Van Krevlen (HVK)⁵⁴. Leur méthode permet d'estimer les

composantes individuelles des paramètres de solubilité à partir des contributions de groupe en utilisant les équations suivantes :

$$(Eq.9): \quad \delta_D = \sum F_{Di}/V$$

$$(Eq.10): \quad \delta_P = (\sum F_{Pi}^2)^{1/2}/V$$

$$(Eq.11): \quad \delta_H = \left(\sum E_{Hi}/V \right)^{1/2}$$

F_{Di} et F_{Pi} sont respectivement les constantes attractives molaires pour les composantes dispersives et polaires. E_{Hi} est l'énergie de cohésion qui décrit la contribution de la liaison hydrogène, ce paramètre est calculé en se basant sur la méthode de Small⁵⁵. Ces constantes sont mentionnées dans le Tableau 1 ci-dessous :

<i>groupement</i>	F_{di} (Mpa ^{1/2} .mol ⁻¹)	F_{pi}^2 (Mpa ^{1/2} .mol ⁻¹)	E_{Hi} (J.mol ⁻¹)	V_i (cm ³ .mol ⁻¹)
-CH ₂	270	0	0	15,9
-CH ₃	420	0	0	23,9
-CO	290	770 ²	2000	13,4
-COO	390	490 ²	7000	18,3
-O-	100	400 ²	3000	10
-C ₆ H ₅	1430	110 ²	0	72,7
-OH	210	500 ²	20000	18,7

Tableau 1: Les constantes attractives molaires (F) et l'énergie de cohésion (E) pour une série de groupements atomiques (méthode HVK : Hoftzyer et Van Krevlen).

A partir des données citées dans le tableau ci-dessus nous pouvons calculer les trois paramètres de solubilité de Hansen. Ces paramètres sont incorporés dans l'équation 8 pour calculer le paramètre de solubilité totale d'Hilderbrand.

1.II.4.D. Modèles pratiques pour caractériser la solubilité d'un polymère dans une série de solvants

La solubilité d'un polymère n'est pas caractérisée seulement par les paramètres de solubilité d'Hilderbrand. Elle est influencée par des interactions spécifiques, en particulier, la liaison hydrogène, la morphologie du polymère (cristallinité) et la réticulation, la température et les changements de celle-ci, en plus la taille et la forme des molécules des solvants. Par conséquent, plusieurs techniques graphiques et de modélisation ont été développées pour nous aider à caractériser la solubilité d'un polymère⁵⁶.

Crowley et al.⁵⁷ ont développé une méthode graphique dans un repère tridimensionnel dont les coordonnées sont : le paramètre de solubilité d'Hilderbrand, le nombre de liaisons hydrogène et le moment dipolaire. Une échelle qui correspond à chacune de ces trois composantes est attribuée à un bord d'un grand cube vide dont les coordonnées sont le paramètre de solubilité d'Hilderbrand δ , le moment dipolaire μ et la valeur de la liaison hydrogène h . Ensuite, n'importe quel point dans le cube représente l'intersection de ces trois valeurs spécifiques. Une fois que toutes les positions des solvants sont déterminées, on peut tester leur miscibilité avec les polymères.

La position des solvants qui dissolvent un polymère est indiquée par une boule noire, les non-solvants par une boule blanche et les solvants qui dissolvent partiellement le polymère par une boule grise (Figure 4). Par conséquent, en se basant sur le volume tridimensionnel de solubilité, tous les points qui sont à l'intérieur correspondent à des solvants actifs, par contre les liquides qui sont à l'extérieur du volume sont des non-solvants, les boules grises sont à l'interface.

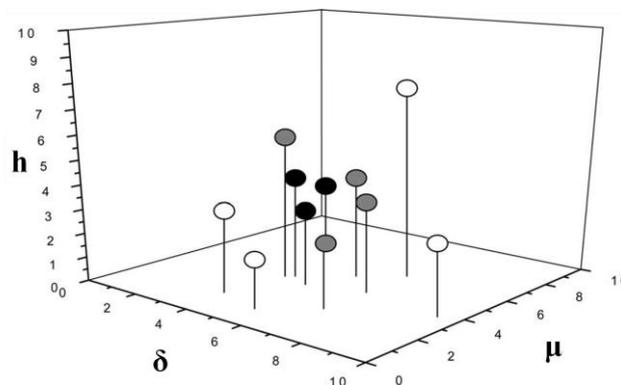


Figure 4 : La boîte 3D utilisée pour tracer les points correspondants à chaque solvant en se basant sur la méthode de Crowley⁵⁸.

Une deuxième méthode de modélisation graphique pour étudier la solubilité des polymères a été développée par Hansen⁵⁹. Le principe est de tracer les paramètres de chaque solvant dans une boîte 3D dont les 3 axes sont respectivement : δ_p , δ_d et δ_h . La zone de solubilité de Hansen est généralement considérée comme une sphère. Le centre de la sphère a les valeurs δ_p , δ_d et δ_h d'un polymère concerné. Le rayon de la sphère R_0 est appelé rayon d'interaction. La limite de la sphère désigne la limite de dissolution du polymère. La solubilité est mesurée en fonction de la distance R_a (également appelée la distance de solubilité), si cette distance est inférieure à R_0 , les chaînes de polymère sont miscibles dans le solvant en question. R_a est donné par la relation :

$$(Eq.12): \quad R_a^2 = 4(\delta_{dp} - \delta_{ds})^2 + (\delta_{pp} - \delta_{ps})^2 + (\delta_{hp} - \delta_{hs})^2$$

Pour une solution régulière, la miscibilité entre le polymère et le solvant est réalisée lorsque la différence entre leurs paramètres de solubilité est inférieure à la gamme de $1-1,8 \text{ (cal/cm}^3)^{0,5}$ ⁶⁰. De même, pour les solutions où les forces polaires et les effets de liaison hydrogène jouent

un rôle, Hansen a constaté que la miscibilité exige que la somme pondérée des carrés pour les trois paramètres de solubilité (d, p, h) soit inférieure à une certaine valeur caractéristique pour chaque polymère. Le rapport de ces différences a été toujours proche de (4 : 1 : 1), c.à.d. le bon solvant pour un polymère doit être situé à l'intérieur d'une sphère de rayon R_0 , dans un système de 3 coordonnées ($2\delta_d, \delta_p, \delta_h$).

L'équation 12 a été développée à partir des lots des données expérimentales où la constante « 4 » est ajoutée pour représenter correctement les données de solubilité comme une sphère englobant le bon solvant. Un seul paramètre pratique qui décrit la qualité du solvant est la différence relative de l'énergie, connue par le « nombre RED » :

$$(Eq.13): \quad RED = R_a/R_0$$

Le nombre RED est un paramètre qui caractérise une solution de polymère. Si RED est inférieur à 1, il y a une forte affinité entre le solvant et le polymère, s'il est proche de 1, c'est la limite de solubilité. Par contre, si RED dépasse le 1, il y a une faible affinité entre les deux constituants. La Figure 5 est un croquis d'une sphère de solubilité dans un système 3D en se basant sur les paramètres de solubilité de Hansen.

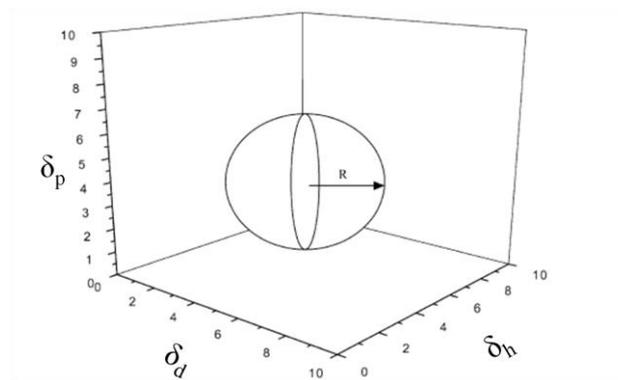


Figure 5 : La sphère de solubilité de Hansen en 3D en fonction des trois paramètres de solubilité de Hansen : δ_p, δ_d et δ_h ⁶¹.

Une autre méthode a été introduite par Teas⁶² pour décrire la solubilité d'un polymère dans un solvant donné. En calculant la fraction f dérivée des trois paramètres de solubilité de Hansen, un graphe 2D est obtenu. Cette méthode est basée sur l'hypothèse que toutes les molécules ont la même valeur d'Hilderbrand. Selon cette hypothèse, le comportement de solubilité est déterminée, non pas par la valeur totale des paramètres d'Hilderbrand mais par les comportements relatifs des trois composants de solubilité qui contribuent à la valeur totale du paramètre d'Hilderbrand. Les fractions des paramètres de solubilité utilisées sont des dérivés mathématiques des paramètres de Hansen et indique la normalisation de contribution de chaque paramètre à celui d'Hilderbrand.

$$(Eq.14): \quad f_D = \delta_D / (\delta_D + \delta_P + \delta_H)$$

$$(Eq.15): \quad f_p = \frac{\delta_p}{(\delta_D + \delta_p + \delta_h)}$$

$$(Eq.16): \quad f_H = \frac{\delta_H}{(\delta_D + \delta_p + \delta_h)}$$

avec : $f_D + f_p + f_H = 1$

Ces valeurs peuvent être ensuite tracées dans un graphe sous forme d'un triangle équilatérale (les angles du triangle sont de 60°). Chaque axe correspond à une de ces trois contributions (polaire, dispersion et liaison hydrogène). Par exemple, l'interaction intermoléculaire dans les alcanes est due à des forces de dispersion. Dans cette représentation graphique de Teas, le déplacement vers le coin inférieur gauche, correspond à 100% des forces de liaison hydrogène. Les solvants qui présentent une forte interaction par de liaison hydrogène sont en général les alcools et l'eau. Par contre le coin droit correspond à une interaction due à la force de dispersion (100%) comme les hydrocarbures. Un exemple de représentation de Teas est cité dans la Figure 6 ci-dessous avec une série de solvants.

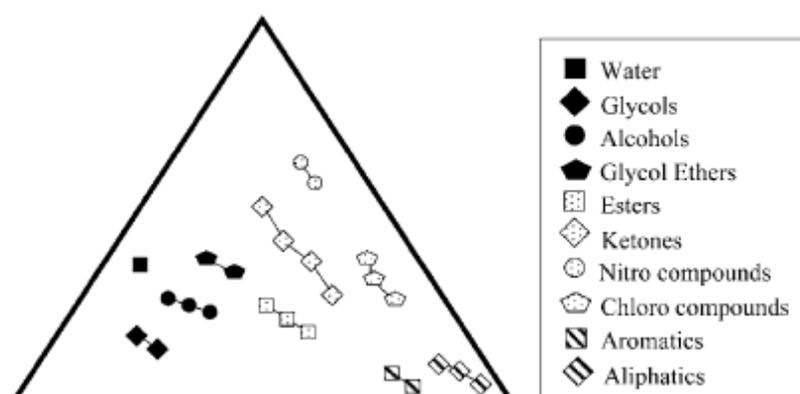


Figure 6: Diagramme de Teas pour une série de solvants organiques⁶³.

Les 3 méthodes graphiques ainsi développées ci-avant permettant de caractériser de façon schématique la solubilité d'un polymère dans une série de solvants. Cependant, quand il s'agit de dissoudre le polymère dans un couple de solvants, le problème prend une autre dimension car de nouvelles interactions rentrent en jeu. Même si, en première approximation, le paramètre de solubilité peut être estimé en fonction des fractions volumiques des deux solvants⁶⁴, ceci ne fonctionnera plus lorsqu'il s'agit de plusieurs solvants. Dans le cas où le polymère est mélangé avec plusieurs solvants, tel que c'est le cas dans notre travail, la caractérisation thermodynamique de la solution devient relativement complexe. L'étude de la dissolution de polymère dans un mélange de solvants dépend du type d'interaction qui a lieu entre le polymère et chaque solvant ainsi que de l'interaction entre les solvants eux-mêmes.

La stabilité thermodynamique de la solution est ainsi fonction d'un bilan d'interactions physico-chimiques qu'on ne peut pas réduire à une simple détermination d'une valeur moyenne de paramètre de solubilité de tous les solvants. Il est ainsi possible de se rendre compte de ce bilan au moyen d'un paramètre effectif d'interaction, appelé paramètre de Flory-Huggins⁶⁵. Ce paramètre sera introduit par la suite après la présentation de la théorie qui y est associée.

I.II.5. Théorie de Flory-Huggins

La thermodynamique statistique permet de calculer les contributions enthalpique et entropique et l'énergie libre d'un mélange polymère, à partir de moyens statistiques. Des tentatives ont été faites, par exemple, d'appliquer le modèle des solutions régulières de Hilderbrand au cas des solutions macromoléculaires. Elles ont montré l'inaptitude de ce modèle à rendre compte du comportement des polymères ; cette inaptitude est essentiellement due au fait que l'entropie du mélange est fortement influencée par la connectivité du polymère, c'est-à-dire par l'existence d'un lien covalent entre les unités répétitives. Cela a motivé Flory et Huggins à proposer un modèle propre aux polymères, rendant mieux compte de la complexité de ces systèmes.

La théorie de Flory-Huggins est ainsi à la base de la thermodynamique des solutions de petites molécules, des solutions de polymère et des mélanges des polymères.

Dans la théorie de Flory-Huggins on identifie la solution à un réseau tridimensionnel cristallin, constitué de n_1 cellules (Figure 7). Chaque molécule de solvant prend place dans une cellule de ce réseau tandis que les macromolécules vont occuper des cellules toutes adjacentes, en nombre égal à celui de leur degré de polymérisation (X). On fait l'hypothèse que chaque unité répétitive occupe une cellule du réseau, ce qui lui confère un volume identique à celui d'une molécule de solvant. Chaque molécule de solvant ou de soluté compte un nombre de voisins z , appelé nombre de coordination, qui est aussi le nombre d'interactions s'offrant à l'occupant d'une cellule. De plus, on considère que le volume demeure inchangé après le mélange des deux constituants.

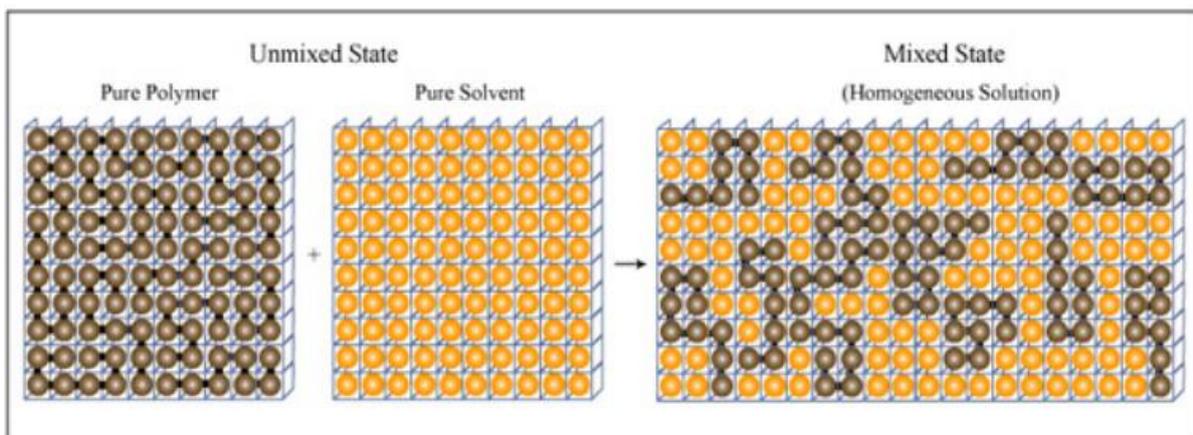


Figure 7 : Modèle de Flory-Huggins. Les deux constituants du mélange sont placés au hasard sur les sites d'un réseau. Une macromolécule est constituée de N_i unités d'une même espèce i reliées par un lien ($i=A$ ou B). Ce modèle décrit un mélange de solutions régulières ($N_A=N_B=1$), un mélange polymère-solvant ($N_A=N$ et $N_S=1$)⁶⁶.

L'énergie libre de mélange comprend un terme d'origine entropique qui traduit la tendance des molécules à adopter le plus de configurations possibles sur le réseau et un terme associé à la variation d'énergie qui se produit lorsque deux molécules d'espèces différentes sont mises en contact (contribution enthalpique). L'entropie de mélange se calcule facilement à partir du nombre de façons Ω de répartir n_A molécules de A et n_B molécules de B sur $n = n_A + n_B$ sites : $\Delta S_m = k \ln \Omega$ où k est la constante de Boltzmann. Un calcul classique conduit à l'expression suivante de l'entropie de mélange par site :

$$(Eq.17): \quad \Delta S_m / k = -n_A \ln \phi_A - n_B \ln \phi_B$$

Nous observons que ce terme est toujours positif ce qui indique que l'entropie favorise le mélange. ϕ_A et ϕ_B sont respectivement les fractions volumiques des molécules A et B.

1.II.5.A. Enthalpie et énergie libre de mélange :

Les solutions macromoléculaires sont en général caractérisées par une enthalpie de mélange non nulle. Le calcul de $\Delta H_{mél}$, dans la théorie de Flory-Hyggins, est inspiré de celui de l'enthalpie de mélange d'une solution régulière simple. Trois types d'interactions sont à prendre en considération : les interactions solvant-solvant, solvant-segment et segment-segment, respectivement caractérisées par les énergies ϵ_{AA} , ϵ_{AB} , ϵ_{BB} . E_{ij} représente, en fait, l'énergie qu'il faut fournir pour dissocier la paire A,B. La proportion des différentes interactions dépend des proportions relatives du solvant et du soluté. L'enthalpie de mélange d'un tel système peut être calculée à partir de la relation :

$$(Eq.18): \quad \Delta H_{mél} = H - (H_A + H_B)$$

Où H , H_A et H_B représentent les énergies des interactions qui se développent respectivement au sein du mélange et dans les constituants (solvant et polymère) purs.

La contribution enthalpique se calcule facilement à partir des énergies d'interaction ϵ_{AA} , ϵ_{BB} et ϵ_{AB} entre les molécules A et B. La variation d'énergie associée à la mise en contact de A et B à partir des espèces pures (soit : $AA + BB \rightarrow AB$) est, par site :

$$(Eq.19): \quad \Delta \epsilon = \epsilon_{AB} - \left(\frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right)$$

Il est commode d'introduire le paramètre d'interaction de Flory noté χ_{AB} :

$$(Eq.20): \quad \chi_{AB} = Z \frac{\Delta \epsilon}{KT} = \frac{Z}{KT} \left[\epsilon_{AB} - \left(\frac{\epsilon_{AA} + \epsilon_{BB}}{2} \right) \right]$$

où Z est la coordinence du réseau. A et B sont respectivement solvant et polymère. Notons que ce raisonnement n'est correct que si les interactions sont additives.

Nous en déduisons l'enthalpie du mélange par site :

$$(Eq.21): \quad \Delta H_{mél} = RT\chi_{AB}n_A\phi_B$$

A partir des équations 17 et 21, l'énergie libre du mélange est obtenue comme indiqué ci-dessous :

$$(Eq.22): \quad \Delta G_{mél} = RT(n_A \ln\phi_A + n_B \ln\phi_B + \chi_{AB}n_A\phi_B)$$

La question qui se pose est celle du signe du paramètre d'interaction χ_{AB} , qui fixe celui du terme $\Delta H_{mél}$. Si les interactions entre A et B favorisent les contacts A-B plutôt que A-A et B-B, χ_{AB} est négatif et $\Delta H_{mél}$ contribue favorablement au mélange. Dans le cas contraire, χ_{AB} est positif et $\Delta H_{mél}$ tend à s'opposer au mélange. En fait, la deuxième situation est de loin la plus courante. Pour s'en convaincre, il suffit de se rappeler que les molécules interagissent souvent par l'intermédiaire des forces de dispersion de van der Waals. L'énergie d'interaction entre deux sites s'écrit donc :

$$(Eq.23): \quad \epsilon_{AB} = -\kappa \alpha_A \alpha_B$$

Où α_i et α_j sont les polarisabilités de i et j, et κ est une constante. Nous trouvons alors que :

$$(Eq.24): \quad \chi_{AB} = \kappa (\alpha_A - \alpha_B)^2$$

χ_{AB} est positif. L'énergie de mélange associée aux interactions de van der Waals constitue donc une contribution défavorable qui s'oppose au mélange. Dans certaines situations particulières, il arrive cependant que le paramètre d'interaction soit négatif⁶⁷.

Un autre paramètre clé qui est maintenant utile pour la détermination des paramètres d'interaction entre le polymère et le solvant est le paramètre de solubilité δ_i , déjà introduit dans l'équation 4.

L'énergie de vaporisation d'une molécule de l'espèce A est directement lié à la cohésion du matériau. A partir de la Figure 7, nous pouvons voir que chaque molécule de solvant (ou de monomère) occupe un seul site. La variation d'énergie associée aux interactions entre deux espèces identiques est donnée par :

$$(Eq.25): \quad \Delta\epsilon = -\frac{z}{2}\epsilon_{AA}$$

A partir de cette équation, nous obtenons facilement pour le réseau de coordination z de la Figure 7 (i= A,B) :

$$(Eq.26): \quad -\frac{z}{2}\epsilon_{AA} = v_0 \frac{E_A}{v_A} = v_0 \delta_A^2$$

Où v_0 est le volume d'un site. Notons que les énergies d'interaction sont négatives quand il y a attraction. L'énergie d'interaction ϵ_{AB} est souvent prise égale à la moyenne géométrique des énergies ϵ_{AA} et ϵ_{BB} de sorte que :

$$(Eq.27): \quad -\frac{z}{2}\epsilon_{AB} = v_0\delta_A\delta_B$$

En utilisant ces deux expressions équations 26 et 27, le paramètre d'interaction de Flory⁶⁸ s'écrit sous la forme :

$$(Eq.28): \quad \chi_{AB} = \frac{V_m}{RT} (\delta_A - \delta_B)^2$$

Où δ_A et δ_B représentent les paramètres de solubilité des deux constituants et V_m leur volume molaire, pris identique pour le solvant et l'unité monomère. δ_A et δ_B sont calculés selon l'équation 8 établie par Hensen.

Pour se rendre compte des interactions qui peuvent exister entre un solvant et un polymère, il suffit d'observer le paramètre d'interaction (χ_{AB}). Ce dernier est d'autant plus petit que le couple polymère/solvant ou solvant/solvant est miscible.

Dans le paragraphe suivant nous allons-nous intéresser au PMMA et ses interactions avec les différents solvants, le premier étant le polymère utilisé dans notre mélange de synthèse.

I.II.6. Interaction PMMA-solvants :

Le PMMA est un polymère amorphe thermoplastique dont la température de transition vitreuse est de 110 jusqu'à 135°C, c.à.d. qu'à température ambiante, il est dur, rigide, cassant avec faible allongement. Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles⁶⁹. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable (92% de transmission lumineuse), dans le visible.

Le PMMA est reconnu comme un polymère à caractère basique, ou un donneur d'électrons selon le concept de Lewis. La présence de groupements esters, avec un atome d'oxygène dans le groupement carbonyle⁷⁰, est la raison pour laquelle le PMMA présente la capacité à donner des électrons. Ce polymère à caractère basique peut faire des interactions acido-basiques fortes avec un solvant acide.

I.II.6.A. Interaction PMMA/Solvants - méthode de Burrell :

La dispersion du PMMA dans un solvant donné, dépend fortement de la nature d'interaction entre les deux. Pour les solvants de faible polarité, l'interaction induite par la force de Van Der Waals (dispersion) est favorisée. Pour les solvants polaires n'ayant pas de groupes hydrogènes donateurs, l'interaction polaire sera plus importante. En revanche, pour les solvants qui ont des groupements hydrogènes donateurs, l'interaction par de liaison hydrogène est favorisée.

Comme nous l'avons précédemment, pour avoir un maximum de miscibilité du PMMA dans un solvant donné, il faut que :

$$\delta_{dp} = \delta_{ds} \quad (\text{dispersion})$$

$$\delta_{pp} = \delta_{ps} \quad (\text{polaire})$$

$$\delta_{hp} = \delta_{hs} \quad (\text{hydrogène})$$

Burrell⁷¹, a défini les trois paramètres de solubilité pour les trois familles de solvants classés selon la force de liaison hydrogène avec le PMMA. Les trois paramètres de solubilité du PMMA s'écrivent comme suit :

Pour les solvants présentant une faible liaison hydrogène :

$$(Eq.29): \quad \delta_F(FH) \sim 19.0 \text{ MPa}^{1/2}$$

Pour les solvants présentant une liaison hydrogène modérée :

$$(Eq.30): \quad \delta_p(MH) \sim 22 \pm 2 \text{ MPa}^{1/2}$$

Pour solvants présentant une forte liaison hydrogène:

$$(Eq.31): \quad \delta_f(fH) \sim 27 \pm 1 \text{ MPa}^{1/2}$$

Ainsi, l'interaction PMMA/solvants est différente d'un solvant à un autre selon la force de liaison hydrogène qui a lieu entre les deux ($F > M > f$). En tenant compte de l'effet du volume molaire, il est possible de définir les trois paramètres d'interactions du PMMA comme suit :

$$(Eq.32): \quad \chi_F = V_s/RT (\delta_s - 19.0)^2$$

$$(Eq.33): \quad \chi_M = V_s/RT (\delta_s - 22.0)^2$$

$$(Eq.34): \quad \chi_f = V_s/RT (\delta_s - 27.0)^2$$

où V_s et δ_s sont, respectivement, le volume molaire du solvant et le paramètre de solubilité. Le paramètre d'interaction χ est une fonction décroissante de $(\delta_s - \delta_p)^2$ ⁷².

I.II.7. Interaction acide-base : cas du PMMA

Drago et al ont proposé une règle permettant d'exprimer l'interaction exothermique acido-basique entre PMMA et un solvant approprié, en termes de chaleur de dissolution du PMMA dans un solvant donné comme suit⁷³ :

$$(Eq.35): \quad -\Delta H^{ab} = C_A C_B + E_A E_B$$

Où $-\Delta H^{ab}$ représente l'enthalpie du mélange et les constantes C et E décrivent respectivement les interactions Covalente et Electrostatique. A et B représentent respectivement les caractères acide et base. Ainsi, le rapport C/E correspond à la polarisabilité d'un site acide ou basique⁷⁴. Drag et al ont classé les solvants étudiés selon leur pouvoir complexant avec le PMMA :

- **Solvants forts :** CCl₄, acetonitrile, diméthylformamide, diméthylsulfoxyde, tétrahydrofurane (THF), toluène, acétone.
- **Solvants moyens :** benzène, o-dichlorobenzène, dioxane, thiophène.
- **Solvants faibles :** chloroforme, dichlorométhane.

Selon la classification de Drag, seul le chloroforme présente un caractère acide. Le fait qu'un solvant acide comme le chloroforme soit capable de faire une forte interaction acido-basique explique son faible pouvoir complexant avec le PMMA ($E_B = 0,68$ $C_B = 0,96$). Les interactions acide-base fortes entre les groupements esters du PMMA et les molécules du chloroforme empêchent l'agrégation des chaînes de PMMA. Cela montre que l'interaction PMMA/solvant est favorisée par comparaison avec l'interaction PMMA/PMMA. Dans le cas des solvants basiques, les interactions acido-basiques entre les chaînes de PMMA et les molécules de solvants sont fortement réduites, par comparaison avec l'interaction PMMA-solvants acides, ce qui favorise énergétiquement l'association entre les chaînes. Par ailleurs, il a été montré que l'interaction du type acide-base au sein du solvant influence la chaleur d'évaporation et que cette interaction est proportionnelle au degré d'auto-association⁷⁵. En conséquence, l'acétone et le tétrahydrofurane, permettent relativement une forte auto-association entre leurs molécules respectives plutôt que des interactions PMMA/solvant, ce qui tend à favoriser l'agrégation des chaînes de PMMA.

Acid	C _A	E _A	Base	C _B	E _B
Phenol	0.442	4.330	Acetone	2.330	0.987
Chloroform	0.159	3.020	Benzene	0.681	0.525
Water	2.450	0.330	Ethyl acetate	1.740	0.975
tert-Butyl alcohol	0.300	2.040	Pyridine	6.400	1.170
Iodine	1.000	1.000	Methylamine	5.880	1.300
Pyrrole	0.295	2.540	Tetrahydrofuran	4.270	0.978
Trifluoroethanol	0.451	3.88	Dimethylformamide	2.480	1.230

Tableau 2 : Quelques constantes C et E en (kcal/mole)^{0,5}, pour une série de solvants¹³⁻⁷⁶.

I.II.8. Equilibre thermodynamique : cas d'un système ternaire

Le diagramme de phase d'un système ternaire peut être construit par un calcul théorique basé sur la théorie de Flory-Huggins pour les systèmes à trois composants. La théorie de Flory-Huggins a été d'abord développée pour décrire le comportement thermodynamique d'une solution de polymère dans un système binaire⁷⁷. Tompa⁷⁸ a été le premier qui a appliqué cette théorie sur un système ternaire. En se basant sur ses travaux, l'énergie libre de Gibbs d'un mélange ternaire peut être décrite par l'équation suivante :

$$(Eq.36): \quad \frac{\Delta G_m}{RT} = n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 + n_3 \ln \phi_3 + g_{12}(u_2)n_1\phi_2 + g_{23}(v_3)n_2\phi_3 + \chi_{13}n_1\phi_3$$

Les indices 1, 2 et 3 sont respectivement les non-solvant, solvant et polymère. n_i et ϕ_i sont le nombre de moles et la fraction volumique du composant (i). R est la constante de gaz parfait et T est la température. χ_{13} est le paramètre d'interaction polymère/non-solvant qui est indépendant de la concentration. g_{12} et g_{23} sont respectivement les paramètres d'interaction non-solvant/solvant et polymère/solvant qui sont dépendants de la concentration. u_2 est la fraction volumique du solvant dans le polymère et est exprimée en fonction des fractions volumiques du solvant (ϕ_2) et du non-solvant (ϕ_1), u_2 est :

$$(Eq.37): \quad u_2 = \frac{\phi_2}{\phi_1 + \phi_2}$$

Et v_3 est la fraction volumique du polymère dans le non-solvant, v_3 s'écrit donc comme suit :

$$(Eq.38): \quad v_3 = \frac{\phi_3}{\phi_1 + \phi_3}$$

Pour obtenir la courbe d'équilibre binodale et les lignes de Tie en appliquant l'équation citée ci-dessus, les données des paramètres d'interactions entre les trois composants sont nécessaires (solvant/non-solvant, polymère/solvant, polymère/non-solvant). Ces paramètres d'interaction sont constants et sont associés à des forces intermoléculaires entre les molécules dans la solution. Il est largement reconnu dans la littérature que les valeurs des paramètres d'interaction polymère/non-solvant sont indépendantes de la concentration⁷⁹. D'autre part, Altena et Smolders⁸⁰ ont souligné qu'il y a un meilleur accord entre les calculs théoriques et les données expérimentales pour le paramètre d'interaction solvant/non-solvant si on prend en compte la dépendance de la concentration. De même, Yilmaz et Mchugh¹⁶ ont souligné le même effet pour l'interaction polymère/solvant.

Considérons un système ternaire : polymère, solvants et non-solvants. Les 3 constituants sont miscibles pour une certaine gamme de leurs proportions respectives, mais au-delà d'un certain seuil, on obtient un mélange thermodynamiquement instable. Ceci peut être observé dans la Figure 8 qui décrit le diagramme de phase isotherme d'un système ternaire. Les composants purs du mélange sont représentés aux coins du triangle tandis que les limites entre les deux coins représentent des mélanges à deux composants. Un point quelconque à l'intérieur du triangle décrit le mélange à trois composants. Les principaux éléments de diagramme de phase ternaire sont : une courbe binodale et une spinodale, les points critiques, les lignes d'interconnexion et une région vitreuse comme le montre la Figure 8.

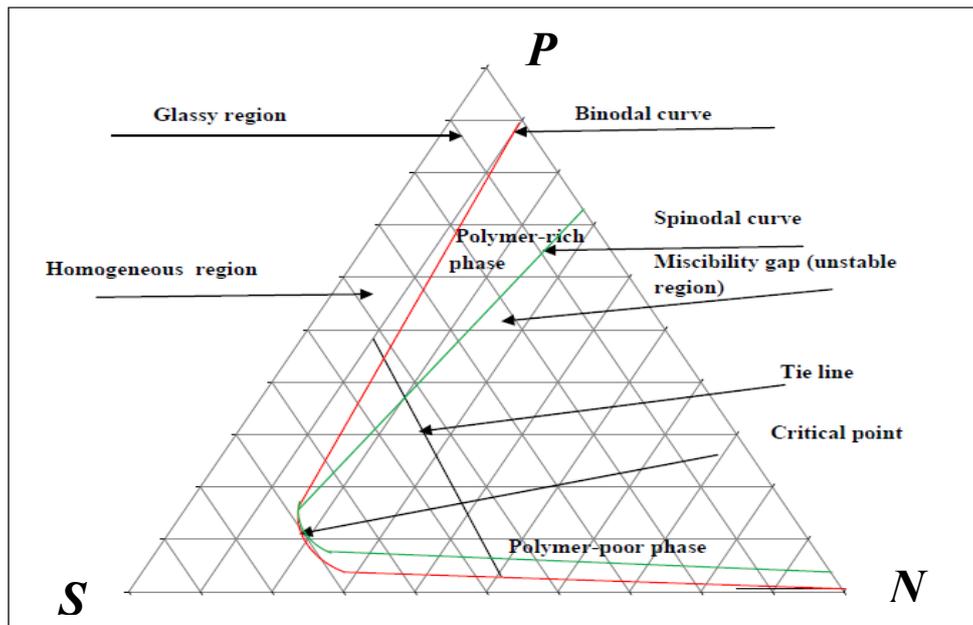


Figure 8 : Diagramme de phase ternaire d'un système : polymère/solvant/non-solvant en fonction des fractions volumiques. à gauche : solvant (S), à droite : Non-solvant (NS) et en haut : polymère (P).

Pour la construction d'un diagramme de phase ternaire, l'évaluation des paramètres d'interaction est primordiale. En effet, les principaux paramètres clés de la relation de Flory-Huggins sont déterminés à partir des paramètres d'interaction binaire : polymère/solvant, solvant/non-solvant et polymère/non-solvant. Certains chercheurs ont abordé l'effet de ces paramètres sur le diagramme de phase de différents systèmes ternaires pour la formation d'une membrane^{81,82}.

En particulier, les diagrammes de phases ternaires peuvent prédire, si la solution polymère dans un certain solvant approprié est capable de former une membrane. Les diagrammes binaires indiquent les limites de phase en fonction de la température et la composition qui fournit l'information sur le procédé d'inversion de phase, tandis que les diagrammes de phase isothermes (ternaires) sont utiles pour décrire le procédé des transitions de phase qui se produit lors de la séparation de phase⁸³.

I.II.9. Conclusion

Cette étude bibliographique a permis d'introduire et de discuter les bases théoriques qui permettent de décrire le comportement d'une macromolécule en présence d'un ou de plusieurs solvants et ceci dans le but de comprendre et de quantifier les différentes interactions qui ont lieu au sein de notre mélange, en particulier, les interactions polymère/solvant, polymère/non-solvant et solvant/non-solvant. Nous avons en particulier introduit le paramètre de solubilité d'Hilderbrand δ qui est un facteur clé pour comprendre le comportement de macromolécules en solution. Sa détermination permet d'évaluer la solubilité d'un polymère dans un solvant donné. Ce paramètre a ensuite évolué avec Hensen et Burell pour tenir compte de toutes les contributions des interactions pouvant avoir lieu au sein de la solution telles que les forces de dispersions, la polarité et la liaison hydrogène. La théorie de Flory-Huggins a été également introduite pour prévoir le comportement d'un polymère dans plusieurs solvants ou dans un

solvant donné mais pour différentes fractions volumiques dans ce dernier. En particulier, le paramètre d'interaction de Flory χ qui s'exprime en fonction du paramètre de solubilité de polymère et son solvant renseigne sur la force d'interaction polymère/solvant. Ce paramètre est inversement proportionnel à la miscibilité de polymère dans un solvant.

Les interactions acido-basiques qui ont été abordées ici, peuvent également être introduites dans certains cas pour expliquer le comportement d'un polymère dans une série de solvants.

Nous avons en particulier, abordé le cas particulier du PMMA avant d'étudier expérimentalement l'effet de ces interactions sur la stabilité des chaînes dans le mélange utilisé pour la synthèse de nanostructures métalliques. Cette étude fera l'objet de la section suivante.

I.III. Etude expérimentale de la thermodynamique d'interaction entre le PMMA et les différents solvants du mélange utilisé pour la fabrication de nanostructures métalliques

Dans cette étude nous décrirons, tout d'abord, le mélange de synthèse de Nanoparticules Métalliques en précisant le rôle de chaque constituant. Nous allons par la suite étudier la stabilité thermodynamique du mélange grâce à la réalisation d'un diagramme Ternaire basé sur des données expérimentales. Enfin nous étudierons l'interaction entre le PMMA et les différents solvants et non-solvants et tenterons de quantifier son paramètre d'interaction dans chaque solvant. En particulier, l'influence d'un certain nombre de paramètres clés (la nature du solvant et du non-solvant de PMMA, la masse molaire et la concentration du PMMA, la présence et la nature du précurseur métallique) sur la stabilité du mélange sera évaluée.

Cette étude nous permettra donc de :

- Comprendre le rôle de chaque molécule dans le mélange de synthèse ;
- Définir la zone de stabilité du mélange PMMA/sel ;
- Etudier l'interaction entre le PMMA et les constituants du mélange de façon à pouvoir évaluer le poids respectif de chaque constituant et sa contribution à la stabilité du mélange;
- Identifier les différents paramètres qui influencent la stabilité du PMMA au sein de la solution.

I.III.1. Partie expérimentale :

La synthèse des NPMs est réalisée en deux étapes successives :

- 1- Préparation d'une solution stable de PMMA mélangé avec un précurseur métallique en présence de plusieurs solvants judicieusement choisis ;
- 2- Dépôt d'une goutte du mélange préparé en 1 sur un substrat conducteur afin d'obtenir un film de polymère perforé par des anneaux des NPMs.

Nous nous focaliserons dans ce chapitre sur la première étape qui concerne la préparation de la solution de synthèse. Dans le paragraphe qui suit, nous allons décrire les différentes étapes de préparation du mélange de synthèse de NPMs.

I.III.1.A. Préparation de la solution

L'idée principale de cette méthode de synthèse des nanoparticules métalliques (NPMs) est de créer, dans un premier temps, un mélange thermodynamiquement instable. Ceci est réalisé en mélangeant ensemble la solution de précurseur métallique et la solution de polymère dans des proportions précises favorisant une séparation de phase induite par l'interaction solvants/non solvant du PMMA ($\Delta G > 0$). L'ajout par la suite d'un solvant (co-solvant), connu pour être un très bon solvant du PMMA et également miscible avec les autres solvants du mélange, va moyenniser les interactions et faire disparaître la séparation de phase. Ceci nous permettra d'obtenir un mélange thermodynamiquement stable (cf. Figure 9). Ces interactions qui sont emmagasinées en solution grâce à la présence du co-solvant, vont se manifester lors de l'évaporation de ce dernier pendant l'étape de dépôt. Cet ainsi que la compréhension des interactions ayant lieu entre les différents constituants du mélange est un point clé pour la compréhension du mécanisme de synthèse et l'identification des paramètres clés agissant sur la taille et formes des nanostructures métalliques.

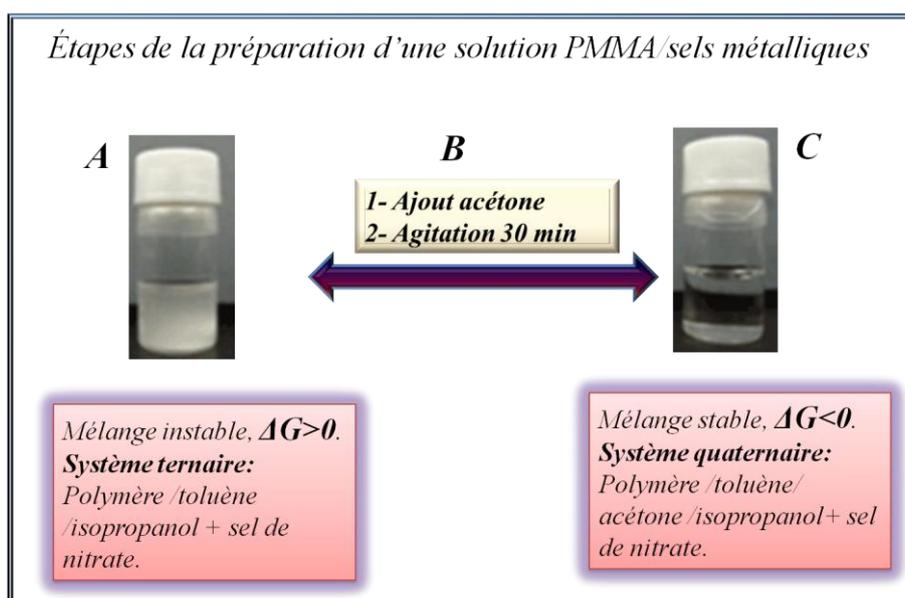


Figure 9 : Schéma représentant les étapes de la préparation du mélange PMMA/sel métallique.

I.III.1.B. Description des différents constituants du mélange :

Pour préparer le mélange de référence, les différents constituants sont introduits dans les proportions massiques indiquées ci-après :

Composition du mélange de synthèse				
Polymère	Solvant	Non-solvant	Co-solvant	Précurseur métallique
PMMA	Toluène/MIBK	Alcools	Acétone	Nitrate de M^{n+}
0,084	49,92	33,27	16,66	0,06

Tableau 3 : Composition (en %) du mélange de référence.

Ces différents constituants sont décrits ci-après :

1-Le sel métallique

Le sel métallique utilisé, est une entité ionique métallique sous forme de M^{n+} dont le contre ion est un nitrate (NO_3^-). La proportion massique de sel dans le mélange réactionnel est de 0,066%. Cette quantité est assez souvent limitée par sa solubilité dans le solvant utilisé (alcool, eau, généralement un non-solvant du polymère). Le choix du sel tient compte de deux critères :

- ❑ La fonctionnalité des substrats obtenus : certains sels tels que les nitrates d'argent, de cuivre, de cobalt et d'euporium, ont été choisis compte tenu de l'intérêt que présente les nanostructures correspondantes (plasmoniques, magnétiques et photoluminescentes) ;
- ❑ L'influence de la nature du sel sur la force d'interaction au sein du mélange : de façon à pouvoir identifier le rôle joué par le précurseur métallique dans le mécanisme de nanostructuration, nous avons sélectionné un très grand nombre de sels dont la dissolution est possible dans l'alcool.

2-Le PMMA

Le PMMA utilisé est atactique, sauf indication contraire, sa masse molaire moyenne est 950 kg/mole. Son titre dans le solvant est de 15g/l. La proportion massique du PMMA dans le mélange réactionnel est 0,084%.

Les paramètres de solubilité de Hansen du PMMA sont calculés selon la méthode VHK et présentés dans le Tableau 4 ci-après :

δ_d (MPa) ^{0,5}	δ_p (MPa) ^{0,5}	δ_h (MPa) ^{0,5}
16,3	5,6	8,9

Tableau 4 : Les paramètres de solubilité du PMMA calculés selon la méthode VHK.

3-Le solvant du PMMA

Pour cette étude, différents solvants du PMMA ont été sélectionnés de façon à (i) permettre une dissolution complète des chaînes de polymère, (ii) avoir des interactions plus au moins fortes avec ce dernier et permettre ainsi d'ajuster les paramètres d'interaction (solvant/polymère et solvant/non-solvant) afin d'étudier leurs conséquences sur la stabilité thermodynamique du mélange. Il sera ainsi cohérent de sonder, dans une deuxième étude, leur influence respective sur les dimensions structurales du film nanostructuré (chapitre 2).

Parmi les différents solvants sélectionnés (chloroforme, MIBK, Toluène, Acétone, THF), le Méthylisobutylcétone (MIBK) et le Toluène ont été utilisés pour la préparation du mélange de référence. Le PMMA est soluble dans ces deux solvants mais, sa miscibilité se diffère d'un solvant à un autre, selon la force d'interaction qui a eu lieu entre ses chaînes et ces deux solvants. Les paramètres d'interaction PMMA/Solvants à 42°C sont donnés ci-après⁸⁴ :

$X_{\text{PMMA-Toluène}} = 0,026$ (PMMA/Toluène : liaison hydrogène faible) ;

$\chi_{\text{PMMA-MIBK}} = 1,113$ (PMMA/MIBK : liaison hydrogène moyenne).

La miscibilité solvant/polymère étant inversement proportionnelle au paramètre d'interaction χ^{85} , le toluène est un bon solvant du PMMA par comparaison avec le MIBK. Ainsi, pour dissoudre le PMMA dans ce dernier solvant, il faut chauffer la solution polymère à une température légèrement supérieure à 40°C.

4-Le solvant du sel ou non-solvant du PMMA

Le choix du solvant du sel dépend fortement de :

- sa capacité à dissoudre les différents sels métalliques étudiés : La solubilité des sels dans les solvants étant variable d'un sel à un autre, dans certains cas, nous avons dû utiliser un mélange (Eau/alcool) pour permettre la préparation d'un mélange thermodynamiquement stable ;
- sa miscibilité avec le solvant du PMMA.

Ces deux conditions sont nécessaires pour la préparation du mélange. Une troisième considération a guidé le choix d'une série de non-solvants, qui est la capacité de ces derniers à moduler la stabilité thermodynamique du mélange grâce à leurs interactions répulsives différentes avec le PMMA.

Dans cette étude, l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol ont été utilisés comme solvant du sel. L'alcool et l'eau sont des non-solvants du PMMA, à cause de la forte interaction par la liaison hydrogène et aussi car $R_{\text{PMMA-Alcool}} > R_{\text{PMMA}} = 8,6^{86}$ (Tableau 6). Les paramètres de solubilité de ces non-solvants sont calculés selon la méthode HVK (Tableau 5).

Solvants	δ_d	δ_p	δ_h	δ_{totale}
Isopropanol	14,7	6,5	16,1	22,7
éthanol	15,3	8,5	18,4	25,5
méthanol	15,4	12,2	22,1	29,6
eau	13,3	16,0	42,3	47,4

Tableau 5 : Les paramètres de solubilité de certains non-solvants du PMMA calculés selon la méthode VHK.

Le calcul de la distance de solubilité s'est fait selon l'équation 12. Les données sont ainsi représentées dans le tableau 6 ci-après :

Solvant	$R_{\text{PMMA-Non-solvant}}$
Méthanol	14,86
Ethanol	10,13
Isopropanol	7,93
Eau	35,49

Tableau 6 : La distance de solubilité entre le PMMA et quelques solvants utilisés.

En effet, l'interaction du PMMA avec son solvant va être influencée par la présence de l'alcool. En particulier, ce dernier diminue l'interaction entre le PMMA et son solvant, ce qui favorise l'association entre les chaînes de PMMA et ainsi l'interaction PMMA/PMMA et

conduit à l'agrégation du PMMA dans le mélange (solution thermodynamiquement instable). La deuxième étape consiste donc en l'ajout de l'acétone (appelé ici co-solvant).

5-L'Acétone ou le co-solvant :

L'acétone est utilisée pour moyenniser les interactions au sein du mélange et retrouver la stabilité thermodynamique. L'ajout de l'acétone au mélange réactionnel diminue l'interaction attractive PMMA/PMMA induite par la présence de l'alcool et favorise l'interaction attractive entre le PMMA et ses solvants (le solvant initial ainsi que lui-même). C'est ainsi que l'acétone fait disparaître l'association entre les chaînes de PMMA et rend le mélange thermodynamiquement stable ($\Delta G < 0$).

Les avantages de ce solvant sont les suivants :

- ❑ Il est miscible avec l'alcool (solvant du sel) et avec les solvants du PMMA ;
- ❑ Il est plus volatil que les autres solvants utilisés. Ceci permet son évaporation en premier et ainsi la réapparition des interactions au sein du mélange au moment du dépôt du dernier en surface. Ces interactions seraient à l'origine de la micro-séparation de phase qui se manifeste par un film de PMMA nanostructuré.

I.III.1.C. Détermination du paramètre de solubilité des solvants du PMMA

Une série de solvants organiques a été utilisée afin de dissoudre le PMMA. Leurs paramètres de solubilité sont variables pour pouvoir disperser plus ou moins les chaînes du PMMA et permettre ainsi de moduler les interactions au sein du mélange. Afin de décrire ces interactions et leur influence sur la stabilité thermodynamique du mélange, nous allons dans un premier temps déterminer le paramètre de solubilité de ces solvants qui sont l'acétone, le Methylisobutylcétone (MIBK), le Chloroforme, le Tetrahydrofurane (THF) et le Toluène.

Tout d'abord, nous avons calculé les paramètres de solubilité de ces différents solvants en se basant sur la méthode de HVK décrite ci-avant. A partir de ce calcul, nous pouvons déduire le paramètre de solubilité d'Hilderbrand. Le résultat obtenu est présenté dans le Tableau 7 :

Solvant	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t
MIBK	15,1	6,1	3,9	16,7
Acétone	15,4	10,5	5,2	19,3
THF	14,5	4,9	6,0	16,5
toluène	17,1	1,0	0,0	17,1
chloroforme	17,7	5,9	3,8	19,1

Tableau 7 : Paramètre de solubilité de Hansen de différents solvants calculé selon la méthode de VHK.

Ensuite, nous décrivons la solubilité du PMMA dans les différents solvants en se basant sur la méthode de Teas. Cette méthode est basée sur le calcul des fractions F_D , F_H et F_P à partir du paramètre de solubilité de Hansen de chaque composant. Ces fractions sont ainsi représentées dans le diagramme de Teas (cf. Figure 10).

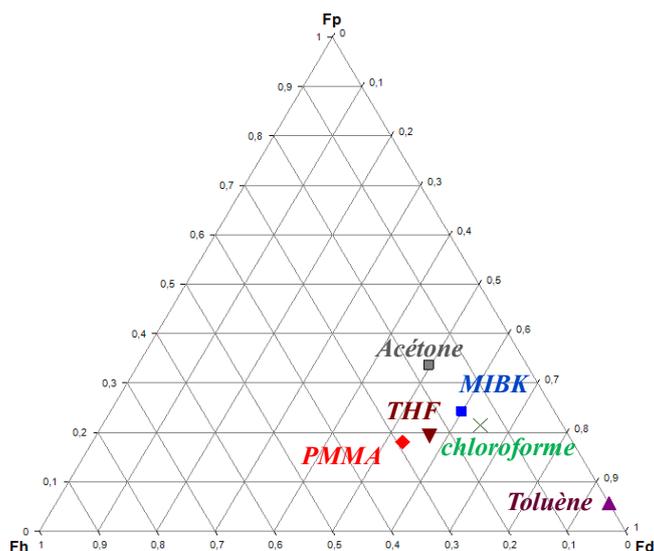


Figure 10 : Représentation des fractions de solubilité d'une série de solvants dans le diagramme de Teas.

I.III.2. Etude de la stabilité du mélange

Du point de vue thermodynamique, l'étude d'un système polymère/solvant/non-solvant peut se faire à l'aide d'un diagramme de phase ternaire. Le diagramme de phase d'un système ternaire peut être réalisé en se basant sur des calculs théoriques basés sur la théorie de Flory-Huggins⁸⁷ pour les systèmes à trois composants⁸⁸. Ces diagrammes de phase ternaires ont été proposés pour pouvoir prédire, si oui ou non une solution de polymère dans un certain solvant est appropriée pour la formation de membrane.

Dans le mélange étudié ici, il y a 5 composants : le PMMA et son solvant, le sel et son solvant et le co-solvant qui sert à moyenniser les interactions. La réalisation d'un diagramme de phase théorique faisant intervenir les 5 composants n'est pas possible. Le système a donc été simplifié afin de déterminer expérimentalement un diagramme ternaire permettant de définir la zone de stabilité du mélange. Ce diagramme ternaire expérimentalement établi nous permettra d'étudier les propriétés thermodynamiques du système, en particulier le phénomène de séparation de phase et les effets de l'interaction entre les solvants du mélange sur la stabilité du PMMA (agrégation des chaînes).

I.III.2.A. Etude du système PMMA+MIBK/Isopropanol+sel d'Ag/Acétone

Pour étudier la stabilité de nos solutions, nous avons préparé une série de solutions composées de deux phases (PMMA dissous dans son solvant et le sel de nitrate dissous dans son solvant) dont la proportion est choisie de façon à provoquer leur séparation au sein du mélange. Nous avons par la suite, titré ces solutions par de l'acétone (miscible avec le polymère et les autres solvants). La quantité de ce dernier est relevée au moment où la solution redevient stable.

Le système étudié ici est le suivant : PMMA-MIBK (a)/ Ag-Isopropanol (b)/ Acétone. Le diagramme ternaire de ce système est présenté dans la Figure 11:

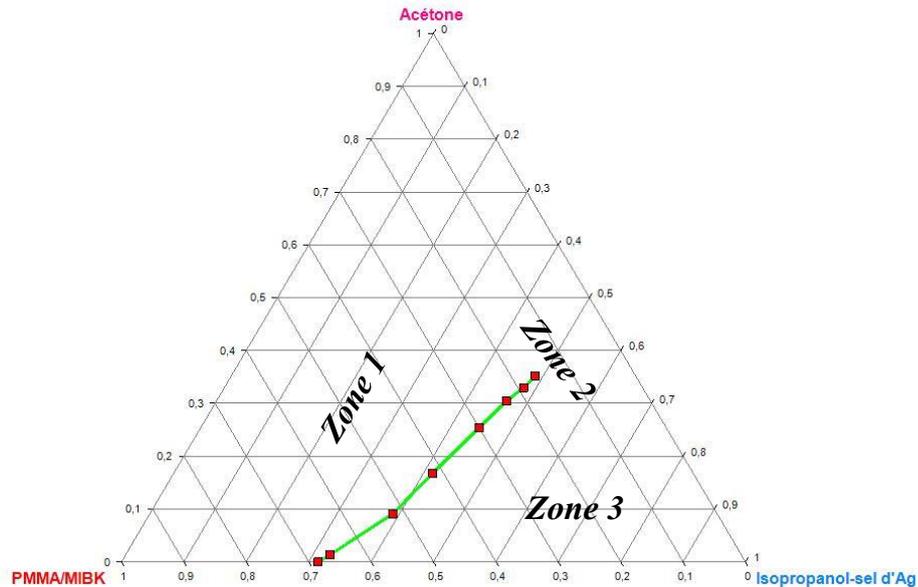


Figure 11 : Diagramme ternaire PMMA-MIBK/ Isopropanol-sel d'Ag/ Acétone ; Zone 1 : zone de stabilité du PMMA ($\Delta G < 0$) ; Zone 2 : zone métastable ($\Delta G = 0$) ; Zone 3 : zone d'instabilité du PMMA ($\Delta G > 0$).

Dans ce diagramme, la quantité de PMMA dans le méthylisobuthylcétone (MIBK) est constante. Seule la quantité d'alcool avec le sel métallique augmente. Ainsi, à partir d'un certain seuil en alcool, le mélange PMMA/sel métallique devient instable. Un simple ajout de l'acétone (un bon solvant du PMMA) est suffisant pour moyennner les interactions entre les constituants du mélange et rendre le mélange stable.

Chaque point du diagramme correspond à la quantité minimum d'acétone ajouté pour faire disparaître la séparation de phase. La ligne qui joint ces points correspond à la limite de solubilité du PMMA, au-delà de cette ligne le mélange devient stable.

Ce diagramme ternaire établit expérimentalement décrit la stabilité du PMMA en fonction de la composition du mélange. En particulier, à travers un tel diagramme, il nous sera possible de comprendre, quantifier voire même ajuster les interactions entre les différents constituants du mélange. Cette interaction qui est supposée jouer un rôle important lors de l'obtention des NPMs à la surface du substrat, sera étudiée ci-après.

1-Influence du solvant de PMMA sur la stabilité

Dans ce paragraphe, nous étudions l'influence de la nature du solvant de PMMA, en particulier, le MIBK et le toluène sur l'étendue de la zone de stabilité du mélange réactionnel utilisé pour la synthèse des NPs d'Ag. Pour cela, nous avons préparé deux séries de solutions dont la proportion PMMA-solvants (MIBK ou Toluène) / sel d'Ag-Isopropanol varie. Comme précédemment, nous avons ajouté par la suite de l'acétone jusqu'au moment où les aggrégats de PMMA redeviennent solubles. Le résultat est montré dans la Figure 12 qui suit :

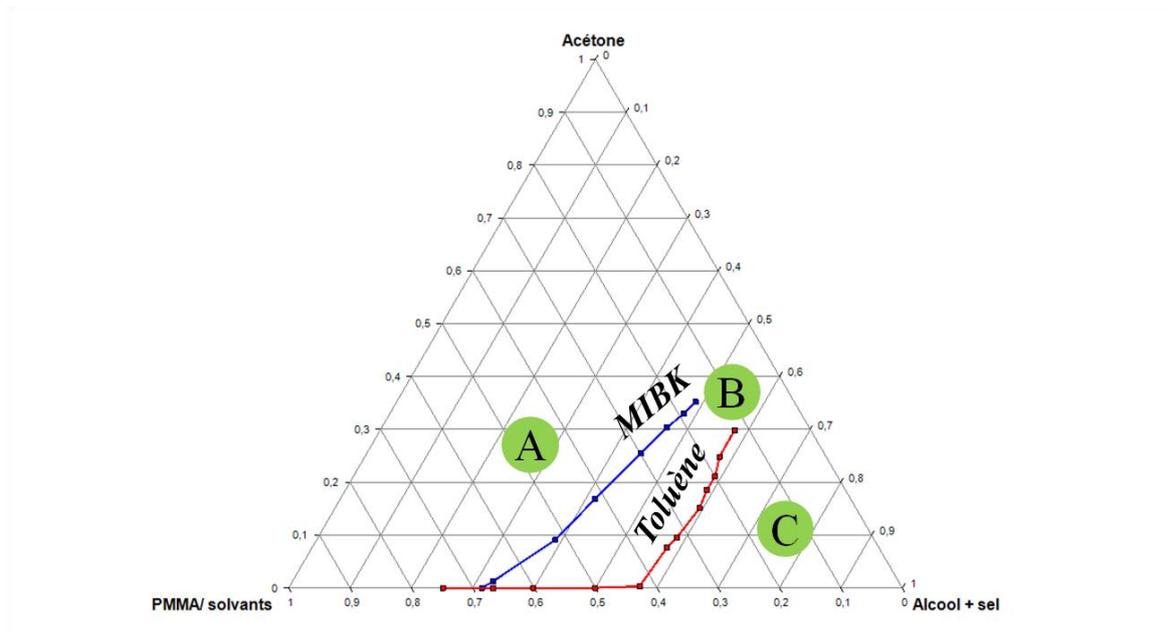


Figure 12 : Diagramme Ternaire en présence de deux solvants de PMMA qui sont le MIBK et le Toluène ; A : zone stable, B : zone métastable, C : zone instable.

Ce graphe montre que la zone de stabilité du PMMA dans le toluène est plus large que celle de PMMA dans le MIBK. La quantité d'isopropanol/ AgNO_3 qu'on peut ajouter au mélange PMMA/toluène avant de provoquer l'agrégation des chaînes est très grande par rapport à celle qu'on peut ajouter au mélange PMMA/MIBK. Cela peut s'expliquer par une meilleure dispersion des chaînes de PMMA dans le toluène. Ainsi c'est la forte interaction existante entre le toluène et le PMMA qui maintient la stabilité du mélange en présence d'une quantité relativement importante du couple non-solvant/sel, ce dernier étant un élément qui défavorise la dispersion des chaînes de PMMA. Le MIBK ayant un paramètre d'interaction plus important avec le PMMA, la zone de stabilité de ce dernier est ainsi réduite. Ceci provoque une séparation de phase même en présence d'une petite quantité d'Isopropanol.

2-Effet du sel métallique sur la stabilité du mélange :

Afin d'étudier l'influence du sel métallique sur la stabilité du mélange, trois solutions ont été réalisées, la première sans sel, la deuxième contient du sel d'argent (AgNO_3) et la troisième contient du sel de Mn ($\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$). Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 13.

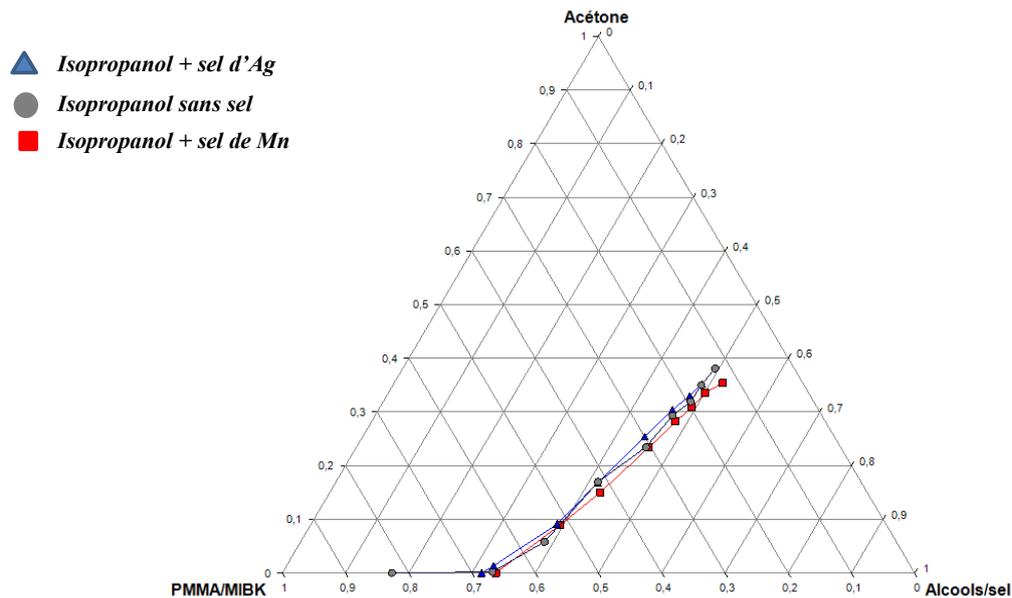


Figure 13: Diagramme montrant la limite de stabilité du PMMA en présence et en absence du sel métallique.

Les résultats obtenus ne mettent pas en évidence une influence remarquable de la présence du précurseur de métal sur la stabilité de la solution. En effet, la limite de solubilité du PMMA est presque la même en absence et en présence du sel. Le même comportement a été observé en présence d'un grand nombre de sel de nitrate (Sm, Gd, Al, Eu, Mg, Cu, Ca, Zn, Co, Ni). Ces résultats montrent que les sels métalliques du type $M^{n+}(NO_3)_n$ n'agissent pas directement sur l'interaction ayant lieu en solution entre le PMMA et les différents solvants et non-solvants. Nous pouvons donc conclure que, pour les quantités utilisées (quantité du PMMA est toujours constante (0,018g), seule la quantité du non-solvant (l'alcool qui dissout les sels métalliques) est variable dont sa proportion est comprise entre 0,3 et 0,5), ces sels métalliques n'ont pas d'effet direct sur la stabilité thermodynamique du mélange. Cette première conclusion n'exclut pas une éventuelle contribution des précurseurs métalliques à la nanostructuration du film polymère à la surface du substrat. En effet, le pourcentage massique de sel en solution est négligeable pour pouvoir perturber la stabilité thermodynamique du mélange. En revanche, lors du dépôt de la solution sur le substrat, les solvants vont s'évaporer laissant ainsi le PMMA et le sel se partager la surface. En particulier, le pourcentage massique du deuxième devient suffisamment important pour pouvoir envisager des interactions avec le PMMA à ce moment clé de la structuration. Ces interactions seraient un point crucial à considérer pour comprendre le mécanisme de nanostructuration. L'influence du sel métallique ne sera pas ainsi négligée en chapitre 2, consacré à l'étude du mécanisme de nanostructuration.

3-Effet du non-solvant sur la stabilité du mélange

Le non-solvant du PMMA est utilisé pour dissoudre le précurseur métallique. Sa présence induit néanmoins une séparation de phase et une coagulation du PMMA. La nature du non-

solvant serait donc un élément clé pour la stabilité du mélange. L'objectif de cette étude est de mettre en évidence l'influence de la nature du non-solvant sur la stabilité thermodynamique du mélange et de quantifier le paramètre d'interaction non-solvant/PMMA de façon à pouvoir corréler ce paramètre au diagramme ternaire réalisé expérimentalement.

Pour cela, nous avons préparé 3 séries de solutions :

- série 1 : Isopropanol/sel d'Ag- PMMA/MIBK ;
- Série 2 : éthanol/sel d'Ag- PMMA/MIBK ;
- Série 3 : méthanol/sel d'Ag-PMMA/MIBK ;

Dans ces 3 séries :

- La quantité du PMMA/solvant est constante. Le PMMA est dissout dans le MIBK avec une concentration de 15 g/L. Le volume du PMMA/MIBK utilisé est de 1,25ml.
- La quantité du non-solvant (Alcool) est variable, elle est comprise entre 0,5 et 4g. La concentration du sel dissout dans l'Alcool est toujours de 25,6g/L.
- Ces solutions sont dosées par de l'acétone jusqu'à ce qu'on retrouve une solution stable.

Au-delà d'une proportion seuil du non-solvant/MIBK, les interactions sont tellement importante que le mélange devient instable, ce qui se manifeste par une coagulation du mélange due à la forte interaction attractive entre les chaînes du PMMA. Pour faire disparaître la coagulation dans la solution, de l'acétone a été ajoutée à ces trois séries de solutions. La quantité d'acétone ajoutée est celle qui permet de retrouver un mélange stable. Le résultat obtenu est présenté dans la Figure 14 ci-dessous :

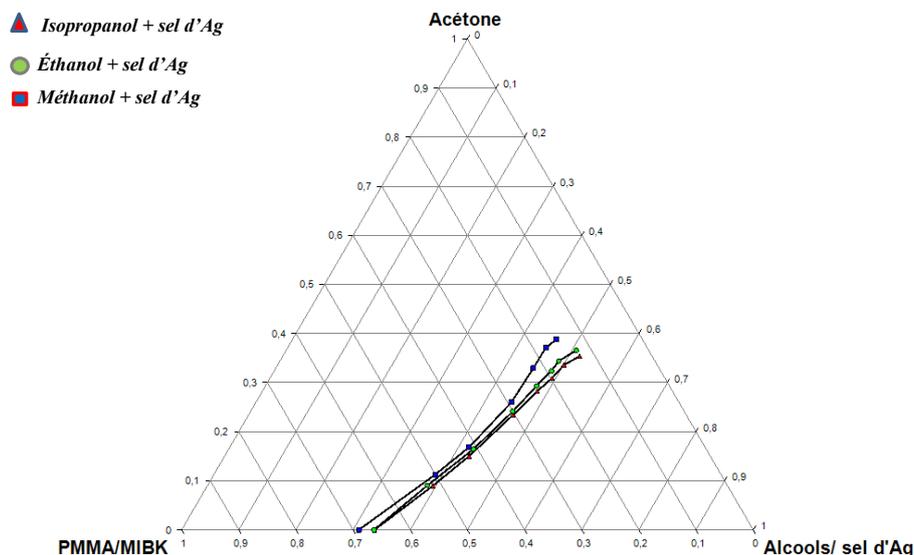


Figure 14 : Diagramme ternaire montrant la limite de stabilité du PMMA en fonction du type d'alcool utilisé ici en tant que non-solvant.

Les résultats obtenus dans la Figure 14 montrent que la zone de stabilité est presque la même pour les 2 solutions dont le non-solvant est l'isopropanol et l'éthanol. Par contre pour la solution contenant le méthanol, on observe que la zone de stabilité du PMMA se décale vers la gauche. Autrement dit, en présence du méthanol, il a fallu ajouter une quantité plus importante d'acétone pour stabiliser le mélange.

Pour tenter de comprendre ce résultat, nous allons considérer dans un premier temps, le volume molaire (rapport entre la masse molaire du solvant et sa masse volumique) du non-solvant. Ce paramètre évolue comme suit :

Alcool	Méthanol	Ethanol	isopropanol
V_m (cm ³ /mol)	40,7	58,8	76,8

Tableau 8 : volume molaire des alcools utilisés comme non-solvants du PMMA (méthanol, éthanol et isopropanol).

En effet, il apparaît que le méthanol possède un volume molaire plus faible que les deux autres solvants. Papanu et al.⁸⁹ ont abordé cette question en étudiant la dissolution du PMMA dans un mélange binaire cétones/Alcools. Ils ont constaté que le taux de dissolution diminue avec l'augmentation de la taille de l'alcool. L'alcool étant un mauvais solvant du PMMA, la forte interaction entre les deux entraîne le gonflement des chaînes du PMMA et leurs agrégations. Parmi ces trois alcools, le méthanol possède la plus petite taille par rapport à celle de l'éthanol et de l'isopropanol (la taille est proportionnelle au volume molaire), donc ce dernier est capable de pénétrer facilement dans le MIBK, ce qui crée une forte interaction de type Van Der Waals avec les chaînes de PMMA et entraîne leur agrégation. En revanche, l'éthanol et l'isopropanol ont un taux de dissolution dans le MIBK qui est moins important que celui du méthanol. Ainsi, ces deux solvants perturbent moins le PMMA que le méthanol. Ceci se traduit par une zone de stabilité moins restreinte car une quantité plus importante de ces deux solvants peut être ajoutée avant d'observer l'agrégation des chaînes du PMMA.

Pour tenter de quantifier l'interaction entre le polymère et le non-solvant et corrélérer ce paramètre à la quantité seuil d'acétone permettant de retrouver la stabilité du mélange PMMA/sel d'Ag, nous avons préparé 4 solutions dont la proportion massique MIBK : non-solvant est de 50 : 50 (1g de PMMA dans le MIBK et 1g du non-solvant). Les 4 non-solvants testés sont : l'eau, le méthanol, l'éthanol et l'isopropanol. Nous avons ensuite dosé ces solutions par de l'acétone pour éliminer l'agrégation des chaînes du PMMA. Par ailleurs, pour quantifier l'interaction qui a eu lieu entre l'alcool et le PMMA, nous avons calculé le paramètre d'interaction $\chi_{\text{PMMA/non-solvant}}$ en appliquant l'équation suivante⁹⁰ :

$$(Eq.39): \quad \chi_{\text{PMMA/non-solvant}} = \frac{-(\ln(1-\Phi_3)+\Phi_3)}{\Phi_3^2}$$

Φ_3 : correspond à la fraction volumique du PMMA dans le système ternaire PMMA/non-solvants/acétone.

Les résultats obtenus sont montrés dans le Tableau 9 ci-après :

MIBK/non-solvants	Eau	Méthanol	éthanol	Isopropanol
$\chi_{\text{PMMA/non-solvant}}$	1,261	0,661	0,646	0,501

Tableau 9 : Le paramètre d'interaction entre le PMMA et quelques non-solvants.

Comme le montre le tableau, le $\chi_{\text{PMMA/non-solvant}}$ varie dans l'ordre suivant : $\chi_{\text{PMMA/eau}} > \chi_{\text{PMMA/méthanol}} > \chi_{\text{PMMA/éthanol}} > \chi_{\text{PMMA/isopropanol}}$. Ceci indique que l'affinité entre le PMMA et le non-solvant s'accroît comme suit : Eau < Méthanol < Ethanol < Isopropanol et confirme la tendance observée dans l'expérience précédente. Ceci a été également confirmé par le comportement de la masse seuil d'acétone ajoutée à chaque solution, qui est sensiblement très similaire à celui du paramètre d'interaction. Ainsi, ces résultats ont été superposés dans la Figure 15 qui montre une forte corrélation entre la quantité d'acétone ajoutée et le paramètre d'interaction polymère/non-solvant calculé précédemment.

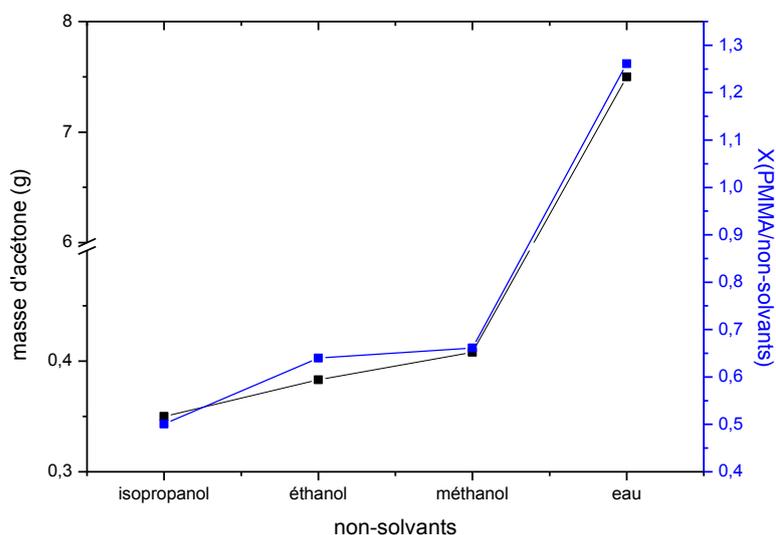


Figure 15 : Evolution de la quantité seuil d'acétone et le paramètre d'interaction (PMMA/non-solvant) pour les différents non-solvants testés.

1.III.2.B. Interaction PMMA/solvant

Dans ce paragraphe, nous allons tenter de comprendre les interactions entre le PMMA et son solvant et leur influence sur la stabilité du mélange. Pour cela, nous avons dispersé les chaînes de PMMA dans différents solvants et perturber l'environnement physico-chimique du premier via l'ajout d'un non-solvant du polymère (ici l'isopropanol). En particulier, pour chaque solvant nous avons déterminé la quantité d'isopropanol nécessaire pour rendre le mélange instable. Ce paramètre sera désigné par la masse seuil d'isopropanol.

Pour atteindre notre objectif, nous avons préparé une série de solutions, dont le seul paramètre qui change est le solvant du PMMA. Les solvants suivants ont été testés : Chloroforme, MIBK, Toluène, Acétone, THF. La masse de chaque solution est de 1,5g, la concentration du

PMMA est 15 g/L et sa masse molaire est 950 kg/mole. Les résultats sont montrés dans le Tableau 10 ci-après :

Solutions	Masse seuil de l'Isopropanol en g
PMMA/MIBK	0,85
PMMA/THF	1,32
PMMA/Acétone	1,68
PMMA/Toluène	2,25
PMMA/chloroforme	4,45

Tableau 10 : La quantité seuil de l'Isopropanol (non-solvant) qui correspond au point de séparation de phase pour chaque couple PMMA/solvant.

Le résultat obtenu (Tableau 10) nous montre que très peu d'isopropanol suffit pour perturber le mélange lorsque le PMMA est dissout dans le MIBK. En revanche, en présence du chloroforme, le mélange est capable de supporter 5 fois plus d'isopropanol avant de devenir instable. L'effet du non-solvant sur la stabilité de la solution de PMMA semble dépendre de l'interaction du PMMA avec son solvant. En particulier, nous nous sommes intéressés au paramètre d'interaction de Flory-Huggins des différents couples solvants/PMMA.

Le calcul du paramètre d'interaction de Flory χ nécessite la détermination du paramètre d'interaction d'Hildebrand dont la méthode a été décrite avant. En se basant sur la force de miscibilité de chaque solvant avec le PMMA et la force de la liaison hydrogène, les solvants étudiés ici sont séparés en deux classes ⁹¹ :

Classe A : Le chloroforme, le Toluène : solvants faiblement polaires (F), les interactions avec le PMMA sont dominées par la force de Van-Der-Waals (Dispersion) ($\delta_{\text{PMMA}}=19,0$).

Classe B : le MIBK, le THF et l'Acétone : solvants polaires (M), les interactions avec le PMMA sont dominées par la force de polarité ($\delta_{\text{PMMA}}=22,0$).

Ainsi, pour les solvants de classe A, le paramètre d'interaction s'écrit comme suit : $\chi_{\text{F}}= V_s/RT (\delta_s- 19,0)^2$. En revanche pour ceux de classe B : $\chi_{\text{M}}= V_s/RT (\delta_s- 22,0)^2$.

Où V_s est le volume molaire, $T \approx 22^\circ\text{C}$ et R est la constante de gaz parfait.

Solvant	V_s (cm^3/mole)	δ_d	δ_p	δ_h	δ_t ($\text{J}^{1/2}.\text{cm}^{-3/2}$)
chloroforme	80,7	17,7	5,9	3,8	19,1
Toluène	106,8	17,1	1,0	0,0	17,1
THF	81,0	14,5	4,9	6,0	16,5
Acétone	73,3	15,4	10,5	5,2	19,3
MIBK	125,8	15,1	6,1	3,9	16,7

Tableau 11 : Le volume molaire et le paramètre de solubilité de Hansen de différents solvants du PMMA.

Le paramètre d'interaction de Flory $\chi_{\text{PMMA-Solvant}}$ est calculé en appliquant les deux règles mentionnées ci-dessus selon la classe du solvant. Les résultats obtenus sont listés dans le Tableau 12 ci-dessous :

Solvant	$\chi_{\text{PMMA-Solvant}}$
MIBK	1,439
THF	0,998
Acétone	0,217
Toluène	0,157
Chloroforme	0,00016

Tableau 12 : Le paramètre d'interaction de Flory $\chi_{\text{PMMA-Solvant}}$.

Les résultats obtenus montrent que le paramètre d'interaction varie comme suit :

$$\chi_{\text{PMMA-MIBK}} > \chi_{\text{PMMA-THF}} > \chi_{\text{PMMA-Acétone}} > \chi_{\text{PMMA-Toluène}} > \chi_{\text{PMMA-chloroforme}}.$$

Le paramètre d'interaction χ est une fonction décroissante par rapport à la force de miscibilité du polymère dans un solvant. La dispersion des chaînes du polymère dans le solvant étant donc faible d'autant plus que χ est grand, nous pouvons conclure que le PMMA est fortement soluble dans le chloroforme contrairement au MIBK.

Nous pouvons ainsi classer les solvants du PMMA selon leur force de miscibilité avec ce dernier, comme suit :

$$\text{Chloroforme} > \text{Toluène} > \text{Acétone} > \text{THF} > \text{MIBK}.$$

Le paramètre d'interaction suit en sens inverse la quantité seuil d'isopropanol. Ceci est clairement montré dans la Figure 16 ci-après :

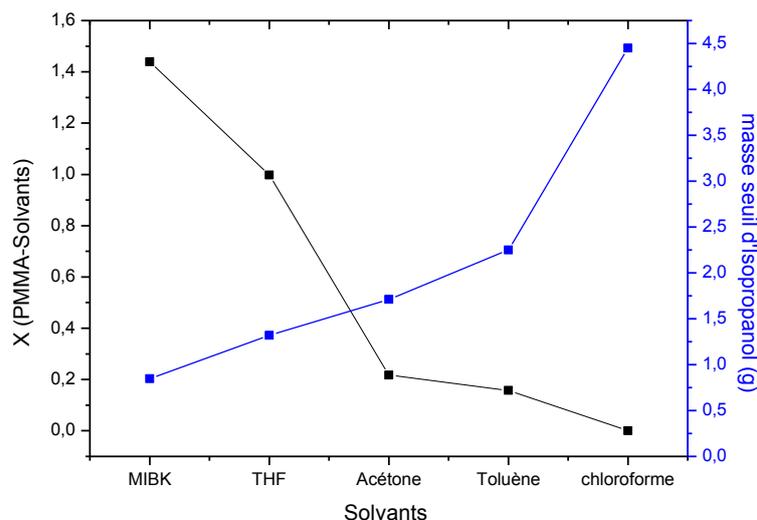


Figure 16 : Le paramètre d'interaction χ et la masse seuil de l'isopropanol pour les solvants de PMMA étudiés ici.

On observe cependant, que malgré un très faible écart entre $X_{\text{toluène}}$ et $X_{\text{chloroforme}}$, la quantité d'isopropanol seuil subit un saut important entre ces deux solvants. En effet, parmi les 5 solvants étudiés, seul le chloroforme présente un caractère acide. Donc il est capable de faire une interaction acido-basique avec le PMMA (base). Les interactions acide-base fortes entre les groupements esters du PMMA et les molécules du chloroforme empêchent l'agrégation des chaînes de PMMA. Ainsi, l'interaction PMMA/solvant est favorisée par comparaison avec l'interaction PMMA/PMMA. Les chaînes de PMMA sont donc très bien dispersées dans le chloroforme. Ceci explique la grande quantité d'isopropanol nécessaire pour perturber la première interaction (PMMA/solvants) et faire apparaître ainsi la séparation de phase.

Par ailleurs, si on calcule le paramètre d'interaction $\chi_{\text{PMMA/Isopropanol}}$ en se basant sur la fraction volumique du PMMA dans les 5 mélanges, on obtient :

Solution	Φ_{PMMA} (%)	$\chi_{\text{PMMA/Isopropanol}}$
PMMA/MIBK	0,79	0,502
PMMA/THF	0,62	0,502
PMMA/Acétone	0,59	0,502
PMMA/Toluène	0,47	0,502
PMMA/Chloroforme	0,19	0,501

Tableau 13 : Paramètre d'interaction PMMA/isopropanol dans une série de solution du polymère.

Le Tableau 13 ci-dessus, montre que $\chi_{\text{PMMA/Isopropanol}}$ est de l'ordre de 0,502 dans les 5 mélanges. Ce résultat montre clairement que l'interaction entre les chaînes de PMMA et le non-solvant (isopropanol) est indépendante de la concentration du polymère.

A partir de l'interaction acido-basique entre le PMMA et ses solvants, et l'interaction d'Hildebrand qui tient compte des interactions électrostatiques (Van-Der Waals, Polaire, liaison hydrogène), nous avons pu comprendre la stabilité de la solution de PMMA lorsque cette dernière est perturbée par l'ajout d'un non-solvant. En particulier, nous avons pu observer une corrélation entre la quantité seuil d'isopropanol et le paramètre d'interaction PMMA/solvant. Le solvant du polymère joue ainsi un rôle primordial car il permet d'ajuster ces différentes interactions dont l'influence sur la structuration du film sera à démontrer et fera l'objet d'une étude détaillée en chapitre 2.

1.III.2.C. Effet de la masse molaire du PMMA

Ueberreiter et al, ont montré que la dissolution du polymère dans la solution est inversement proportionnelle à la masse molaire du polymère⁹². Ce comportement s'explique par une meilleure dispersion des chaînes de PMMA dans le solvant lorsque ces dernières sont plus courtes. Ceci nous amène à considérer que la masse molaire du PMMA est un des paramètres sur lesquels il est possible de jouer afin d'ajuster l'interaction au sein de notre mélange et éventuellement sa nanostructuration en surface.

Afin d'adresser cette question, nous avons étudié l'effet de la masse molaire du PMMA c.à.d. l'effet de la longueur des chaînes sur le seuil de l'isopropanol. Nous rappelons que la quantité seuil de ce dernier reflète la force d'interaction au sein du mélange.

La masse des solutions et la concentration du polymère sont gardées constantes, seule la masse molaire du PMMA change d'une solution à une autre. La masse des solutions est de 1g, la concentration de PMMA est de 15g/L. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 17 ci-dessous :

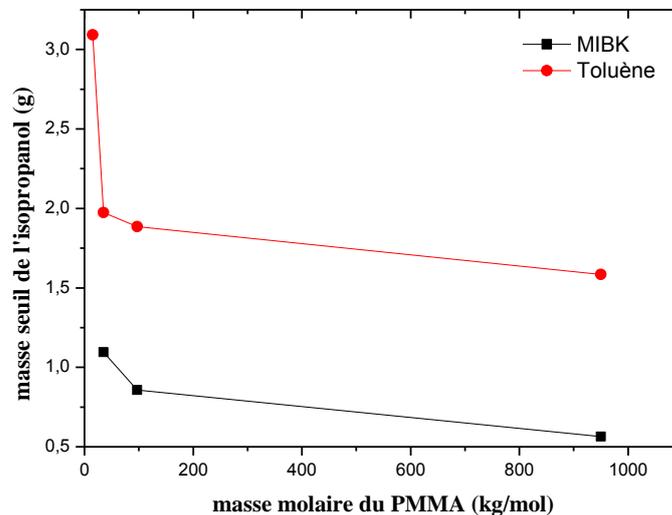


Figure 17 : La quantité d'Isopropanol ajoutée aux solutions de polymère (PMMA/MIBK et PMMA/Toluène) en fonction de sa masse molaire. Le PMMA de 15 Kg/mol n'est pas soluble dans le MIBK quand il s'agit de préparer 15g/L de solution.

Ce graphe montre la quantité seuil d'isopropanol ajoutée au mélange de PMMA/solvants pour provoquer la séparation de phase. Dans ces deux cas, on remarque que pour des courtes chaînes, la quantité d'isopropanol nécessaire pour la séparation de phase est grande, puis diminue au fur et à mesure que la masse molaire de PMMA augmente. Nous pouvons remarquer que le seuil d'isopropanol ne varie presque plus au-delà de 96 kg/mol.

L'évolution entre 15 kg/mol et 97 Kg/mol se comprend compte tenu des interactions répulsives qui existent entre le PMMA et le non-solvant. En particulier, plus courtes sont les chaînes de PMMA, moins forte est l'interaction répulsive, permettant ainsi de supporter une quantité plus importante de non-solvant avant de provoquer une séparation de phase.

1.III.2.C. Effet de la concentration de PMMA

Dans le but de comprendre l'influence de la concentration de PMMA sur la stabilité de notre mélange, nous avons préparé une série d'échantillons dont la concentration massique de PMMA (950 kg/mole) dissout dans le MIBK est variable. Nous avons ensuite dosé ces échantillons par de l'isopropanol afin de détecter la quantité seuil de ce non-solvant qui permet de provoquer une séparation de phase. La quantité d'isopropanol ajoutée pour perturber la stabilité du mélange devrait nous renseigner sur les interactions existantes au sein de notre système multi-composant. La Figure 18 qui suit représente le résultat de cette étude est montrée ci-après :

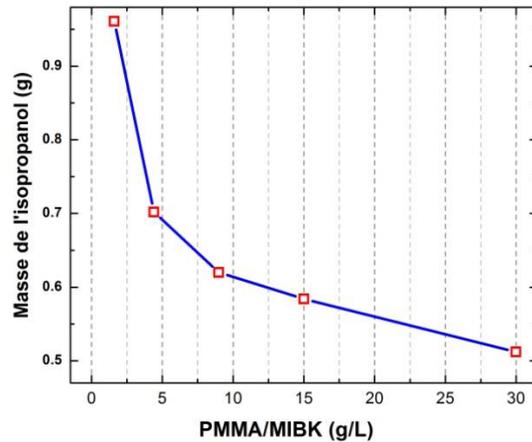


Figure 18 : Courbe représentant la quantité d’isopropanol ajoutée pour provoquer l’agrégation des chaînes de PMMA /MIBK en fonction de la concentration de PMMA dans le mélange. La masse molaire du PMMA utilisé est 950kg/mole.

La courbe ci-dessus montre la relation entre le seuil de l’isopropanol et la concentration du PMMA dans le MIBK. On remarque que lorsque la concentration est faible, c.à.d. le nombre des chaînes de PMMA dans le mélange est petit, la quantité d’isopropanol nécessaire pour faire coaguler le mélange est grande. Cette quantité diminue en augmentant la concentration du PMMA (le nombre de chaînes est plus important).

Concentration PMMA/MIBK (g/l)	1,6	4,4	9,1	15	30
Φ_{PMMA} (%)	0,068	0,217	0,466	0,799	1,64
$\chi_{\text{PMMA/Isop}}$	0,500	0,501	0,503	0,505	0,510
δ_m ($\text{J}^{1/2} \cdot \text{cm}^{-3/2}$)	20,19	19,65	19,42	19,20	18,90

Tableau 14 : Variation du paramètre de solubilité du mélange en fonction de la concentration du PMMA.

Le Tableau 14 ci-dessus montre que l’interaction entre les chaînes de PMMA et l’isopropanol est de l’ordre de 0,5. Ce paramètre d’interaction augmente, néanmoins très légèrement, avec la concentration de PMMA. Par contre le paramètre de solubilité du mélange (δ_m) augmente avec la diminution de la concentration du PMMA dans le MIBK. Ceci s’explique compte tenu de la quantité d’isopropanol qu’on a ajouté au mélange. En effet, cette quantité est d’autant plus importante que la concentration de PMMA est faible ou les chaînes de polymère sont fortement dispersées dans le MIBK.

I.III.3. Conclusions

Dans ce chapitre nous avons abordé le problème de miscibilité de polymère dans un solvant. Nous avons en particulier introduit les différents modèles théoriques permettant de quantifier le paramètre de solubilité et décrire les différentes interactions existantes entre un polymère et un ou plusieurs solvants. En particulier, le modèle de Flory Hyggins nous a permis d’évaluer

les interactions qui ont lieu entre le PMMA et les différents solvants. En utilisant le paramètre de solubilité de Hansen δ , nous avons pu estimer le paramètre d'interaction ($X_{\text{PMMA-Solvant}}$) qui décrit la force de miscibilité du PMMA dans un solvant donné.

Nous avons ensuite réalisé un diagramme ternaire adapté à notre problème qui décrit la stabilité du mélange en fonction de la proportion relative de 3 entités qui sont le PMMA/solvant, le sel métallique/non-solvant et le co-solvant. A partir de ces diagrammes nous avons étudié les différents paramètres qui influencent la stabilité du mélange. Ceci a été réalisé soit en moyennant les interactions par ajout de l'acétone soit en perturbant la dispersion des chaînes par ajout d'un non-solvant qui est l'isopropanol. Ces données expérimentales, obtenues le plus souvent sous forme d'un diagramme ternaire, ont été confrontées au paramètre d'interaction $X_{\text{PMMA-Solvant}}$. Une corrélation a été établie entre ce dernier et la quantité seuil de co-solvant (resp. le non-solvant) pour faire disparaître (resp. apparaître) la séparation de phase au sein de la solution. Ainsi, en faisant modifier un certain nombre de paramètres tels que la quantité et la nature du non-solvant, la nature du sel de métal, la nature du solvant, la concentration et la masse molaire du PMMA, nous avons pu identifier les paramètres clés, comprendre leur influence mutuelle et hiérarchiser leur conséquence sur la stabilité thermodynamique du mélange.

En particulier, il est apparu que la stabilité du mélange dépend fortement du solvant et du non-solvant de PMMA. La nature de l'alcool ne semble pas influencer fortement cette stabilité. En revanche, la présence de l'eau semble perturber de manière nettement plus significative la stabilité du mélange. A partir de ces premiers résultats, il nous sera possible de minimiser ou de renforcer les interactions au sein du mélange par simple ajustement de sa composition, tout en gardant sa stabilité thermodynamique.

La présence et la nature de sel métallique ne semble pas influencer la stabilité thermodynamique du mélange en solution. Ceci est également le cas du PMMA dont la masse molaire ne semble jouer qu'un rôle secondaire, la quantité d'isopropanol introduite pour provoquer une séparation de phase étant variable entre 0.5 et 1 g pour une gamme de masses molaires comprises entre 97 et 950 Kg/mol. Il en va de même pour la concentration de PMMA qui semble modifier très légèrement la stabilité de mélange (0.5 à 1 g d'IPA pour des concentrations entre 1.6 et 30 g/l).

Toutefois, cette conclusion concernant le sel et le PMMA est valable uniquement en solution car les quantités introduites sont extrêmement faibles par rapport à celle des solvants. Ainsi, cette conclusion n'exclut pas leur éventuelle contribution à la nanostructuration du film polymère à la surface du substrat. En effet, leur pourcentage massique par rapport aux solvants est négligeable en solution pour pouvoir perturber la stabilité thermodynamique du mélange. En revanche, lors du dépôt de la solution sur le substrat, les solvants vont s'évaporer laissant ainsi le PMMA et le sel se partager la surface. C'est ainsi que leur pourcentage massique devient suffisamment important pour s'interagir mutuellement à un certain moment clé de la structuration. Ces interactions seraient un point crucial à considérer pour compléter notre compréhension du mécanisme de nanostructuration.

Il convient de garder à l'esprit, que les diagrammes de phase prédisent seulement la transition de phase d'une solution de polymère que peut subir ce dernier lors du changement de la proposition relative de ses constituants. Ceci est typiquement le cas lors de l'évaporation du ou des solvants au moment de la déposition d'une goutte de mélange sur la surface de substrat. Suite à cette évaporation, un léger déplacement de l'équilibre thermodynamique pourrait entraîner l'apparition de nouvelles interactions, cachées jusqu'au là par le co-solvant. Ces interactions sont appelées à jouer un rôle important dans le mécanisme de nanostructuration du PMMA en présence d'un sel métallique et d'un cocktail de solvants lorsque ces derniers commencent à s'évaporer.

Par ailleurs, deux autres paramètres n'ont pas été considérés dans ce premier chapitre qui dans son cadre nous sommes limités aux interactions en solution. Ces deux paramètres sont la nature de surface et la cinétique de déposition du film. En effet, la question s'avère plus complexe qu'il ne l'est en solution où la stabilité est gouvernée par la thermodynamique des interactions. Lors de la nanostructuration, la cinétique de déposition est un paramètre qui rentrera en jeu car conditionnera la vitesse à laquelle les solvants vont s'évaporer et par conséquent les interactions vont se manifester. La surface est une quatrième composante de cette structuration car son énergie conditionnerait les nouvelles interactions. La nature et concentration du sel devront également être prises en compte. Il en va de même pour la longueur et la concentration des chaînes de PMMA. Toutes ces questions seront abordées en détail dans le chapitre 2.

Chapitre II : Fabrication de Nanoparticules métalliques auto-organisées sous forme d'anneaux par assemblage de polymère

II.1. Introduction

Les nanosciences ont connu un intérêt croissant au cours des vingt dernières années grâce aux propriétés spécifiques que les nanomatériaux possèdent par rapport aux matériaux massifs, comme les propriétés mécaniques⁹³, optiques⁹⁴ ou magnétiques⁹⁵. La diminution de la taille engendre des variations importantes des propriétés qui sont principalement dues à l'augmentation du rapport Surface/volume et donc à l'émergence d'effets de surface, mais également à une organisation électronique différente (confinement quantique). Pour tirer profit de ces phénomènes, les efforts de recherche sont orientés vers le contrôle de la taille et la morphologie des NPs. Dans ce contexte, les matériaux Nanoporeux ont attiré une attention considérable pour une large gamme d'applications en catalyse, capteur, et bio-détecteur en raison de leur grand rapport surface/volume et une excellente conductivité thermique et électrique. Le domaine d'utilisation des nanoparticules, dépend de leur organisation dans les nanomatériaux, la Figure 19 qui suit en représente quelques exemples.

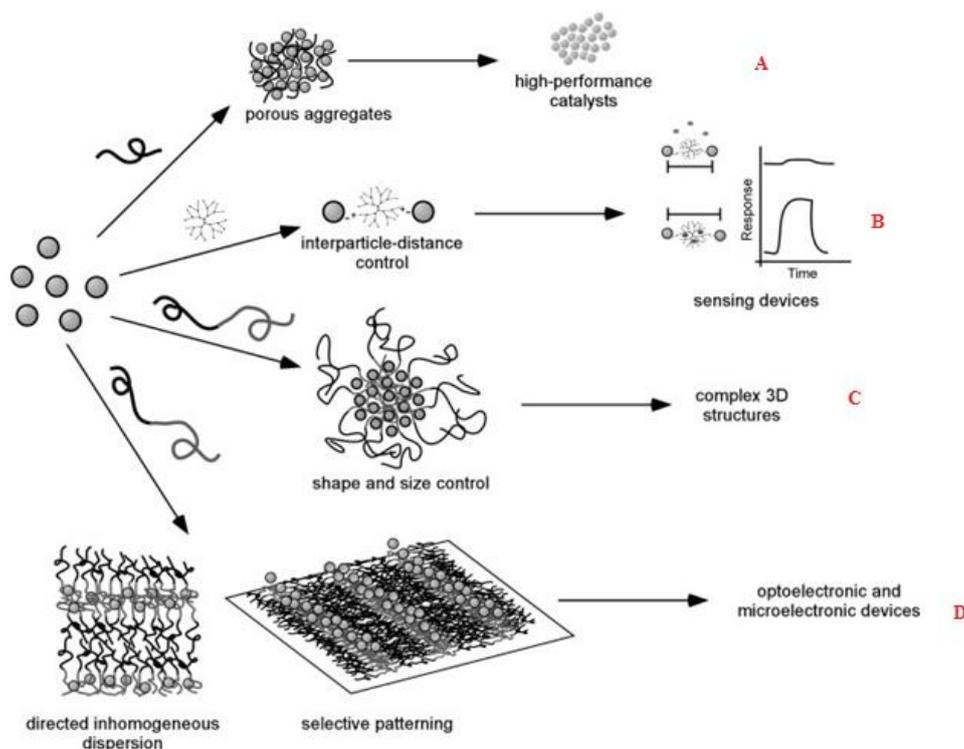


Figure 19 : Exemples de différentes approches de synthèse des nano-composites ainsi que leurs domaines d'applications possibles⁹⁶.

Les nanoparticules formées à partir des métaux nobles, tels que le palladium et le platine, sont employées comme catalyseurs (A), dans des nombreuses transformations chimiques citons par exemples l'hydrogénation⁹⁷ et l'oxydation. L'incorporation des nanoparticules dans une matrice organique, comme le polymère, forme une nouvelle voie de synthèse des catalyseurs, en se servant de la possibilité de former des cavités dans lesquelles les nanoparticules peuvent se former. Ces matériaux, catalytiquement active, qui résultent de la dispersion des nanoparticules dans une matrice de polymère, présentent les avantages suivants : une stabilité élevée, une solubilité dans une grande variété de solvants organiques et leur aptitude à être recyclables⁹⁸.

En pharmacologie, en particulier dans le domaine de la livraison des médicaments « *Drug Delivery* », les nanoparticules organiques sont utilisées comme des vecteurs, afin d'acheminer les médicaments à des sites ciblés dans l'organisme. Pour cela, une fonctionnalisation des nanoparticules, par des molécules biochimiquement actives ciblées dans l'organisme, est demandée⁹⁹⁻¹⁰⁰. L'une des applications prometteuses des nanoparticules métalliques, est la photothérapie contre le cancer. Cette méthode se base sur la formation des nanoparticules d'or à partir de HAuCl_4 , puis les fonctionnaliser par des molécules biodégradables, qui se fixent uniquement sur les cellules cancéreuses. Suite à une simple irradiation, la destruction des cellules cancéreuses sera locale et spécifique¹⁰¹.

Une autre application importante des nanoparticules est la formation de nano capteurs pour la détection des molécules chimiques, surtout les pesticides, à la surface des fruits et dans les sols bio-cultivées, en se servant du phénomène d'exaltation de signal Raman (SERS) de ces molécules^{102,103}.

Pour maîtriser les différentes applications de ces nanomatériaux, les chercheurs ont porté leur attention, durant cette dernière décennie, à la fabrication de nanoparticules dont les propriétés sont fortement dépendantes de leur forme, taille, organisation, espacement, surface de recouvrement,... etc. Pour considérer les propriétés dimensionnelles ainsi mentionnées, les chercheurs se distinguent entre deux grandes voies de synthèse. La première est chimique où la croissance des nanoparticules se fait en solution alors que la deuxième est physique où la fabrication se fait grâce à un dépôt métallique contrôlé pour créer la nanostructure ou sur un substrat nanostructuré (assez souvent lithographié). La première est un processus *bottom-up* alors que la deuxième est *top-down*. Entre ces deux grandes catégories, les techniques de nanofabrication par auto-assemblage de polymère apparaissent comme un moyen intéressant pour obtenir des nanostructures organisées sur une grande échelle¹⁰⁴. Grâce à un processus d'interaction physico-chimique complexe, il est possible d'orienter directement les nanostructures ou leurs précurseurs de façon à permettre une organisation contrôlée en surface. Il est également possible d'organiser des billes diélectriques de façon à obtenir à masque permettant le dépôt contrôlé de nanostructures métalliques ou semi-conductrices. Pour ce faire, les chercheurs ont eu recours aux biomacromolécules et aux polymères où les interactions spécifiques entre les différentes entités sont mises en profit pour faire bouger la matière. La nature et force des interactions jouent sur les propriétés dimensionnelles du substrat et par conséquent ses propriétés fonctionnelles. C'est ainsi que l'étude des interactions physico-chimiques des macromolécules prend tout son sens. Cependant, les différentes

théories établies traitent le comportement des macromolécules en solution. Le dépôt de la solution sur la surface d'un substrat modifie complètement les interactions pour plusieurs raisons telles que, l'évaporation du ou des solvants et l'énergie de surface en question doit être prises en considération. Ces deux points sont susceptibles de modifier considérablement les interactions. Le système est ainsi plus complexe à modéliser d'autant plus que la cinétique de dépôt de la solution est un paramètre qui conditionne la dynamique d'évaporation des solvants et par conséquent la vitesse avec laquelle les interactions physico-chimiques vont se réapparaitre lors du dépôt.

Nous nous proposons ainsi dans le cadre de ce chapitre d'adresser cette problématique de façon à permettre une meilleure compréhension du mécanisme de nanostructuration de la solution étudiée en chapitre 1. Nous nous focalisons sur les différents paramètres qui conditionnent les caractéristiques dimensionnelles des substrats. Rappelons que les observations en microscopie électronique ont montré une organisation spécifique de nanocristaux métalliques sous forme d'anneaux et que cette organisation spécifique serait à l'origine d'une exaltation importante du signal Raman de certaines molécules organiques d'intérêt.

L'objectif de ce chapitre est donc de réaliser une nanostructuration de surface à l'aide de cristaux métalliques organisés à partir d'un film mince d'homopolymère (PMMA) sur un substrat rigide de silicium. La synthèse et l'assemblage des NPMs sont réalisés en deux étapes successives. i.) tout d'abord, un mélange thermodynamiquement stable, à base de PMMA et d'un sel métallique est préparé. Cette étape de préparation a été détaillée dans le chapitre I, ii.) Ensuite, l'étape 2 consiste à déposer le mélange à l'aide d'une tournette sur une surface conductrice (couverte d'ITO) ou semi-conductrice dopée (Silicium). Après l'évaporation complète des solvants, on obtient un film de polymère perforé par des anneaux des NPMs. Nous nous sommes donc intéressés à l'influence des différents paramètres physico-chimiques (solvants, vitesse d'évaporation, nature chimique de surface) sur l'organisation des NPMs à la surface. Après avoir défini les paramètres clés de cette méthode de synthèse, nous allons tenter d'établir un schéma permettant d'expliquer le mécanisme de synthèse des NPs auto-assemblées qui se déroule à la surface de substrat lors de l'évaporation des solvants.

Ce chapitre sera donc divisé en deux parties :

- Tout d'abord, une recherche bibliographique détaillera le concept des nanoparticules métalliques, les différentes voies de synthèse de ces NPs (or et argent), les différentes méthodes d'assemblage des nanoparticules, en particulier celle assistée par le copolymère, et enfin nous donnerons quelques exemples des paramètres affectant l'auto-assemblage des NPs.
- La deuxième partie décrit les travaux expérimentaux qui traitent le mécanisme de synthèse des nanoparticules métalliques se basant sur le phénomène de séparation de phase induite par l'évaporation des solvants (VIPS). En particulier, nous allons étudier l'influence de plusieurs paramètres physico-chimiques (solvants du sel, solvants du PMMA, la vitesse d'évaporation des solvants, l'interaction surface/mélange,...) sur les caractéristiques dimensionnelles des nanostructures hybrides polymère/métal. Enfin,

nous proposerons un mécanisme qui décrit les différentes étapes de synthèse de nanostructures métalliques à la surface du substrat.

II.II. Etude bibliographique

Dans cette partie bibliographique, nous traiterons d'abord le cas des nanoparticules métalliques à propriétés plasmoniques. Nous aborderons ensuite leurs différentes voies de synthèse (méthodes chimiques et physiques), en particulier, celle des NPs d'or et d'argent. Nous détaillerons également les différentes méthodes d'auto-assemblage des NPs, en particulier celle assistée par les copolymères à blocs et insisterons sur les différents types d'interactions qui sont à l'origine de la nanostructuration avant d'aborder les différents facteurs influençant le mécanisme d'auto-assemblage.

II.II.1. Les nanoparticules métalliques :

La nanoparticule (NP) est une particule de taille de l'ordre du nanomètre. Par extension, on parle de nanoparticules, lorsque celles-ci ont une taille comprise entre le nanomètre et la centaine de nm. Ces nanoparticules contiennent donc un nombre fini d'atomes, et sont capables d'exprimer de nouvelles propriétés physiques, chimiques et mécaniques, et permettent d'offrir des opportunités de développer de nouveaux phénomènes, qui étant donné leur dimension atomique ne peuvent pas être observés à l'échelle macroscopique. Il existe de nombreux types de nanoparticules (molécules simples, amas atomiques, nanotubes, nanofils, cellules, nanocristaux, etc.) aux propriétés physiques et chimiques très diverses. Des morphologies des NPs, dont la synthèse a été décrite dans la littérature sont schématisées sur la Figure 20.

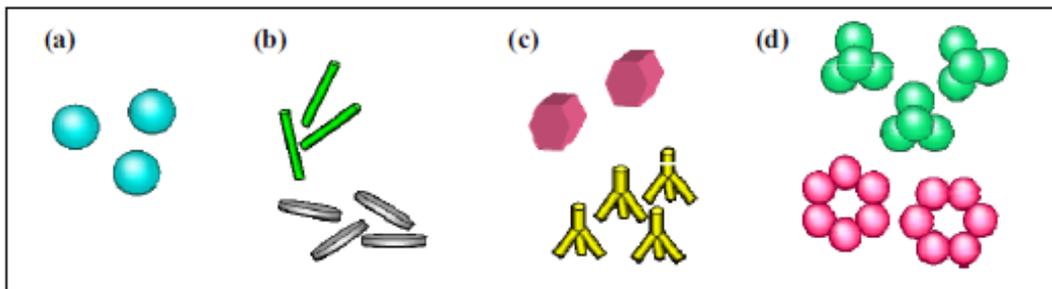


Figure 20 : Schéma illustrant la morphologie des NPs rencontrées dans la littérature. (a) Sphères monodisperses, (b) entités unidimensionnelles ou bidimensionnelles, (c) structures tridimensionnelles, (d) assemblages complexes.

La dernière décennie a été témoin des efforts de recherche considérables dirigés vers la compréhension et l'utilisation des propriétés optiques uniques et accordables des nanostructures métalliques. Parmi les nanoparticules métalliques, les métaux Cu, Ag et Au sous forme nanométrique présentent des propriétés optiques originales dues à la présence d'une bande de résonance plasmon. Ce phénomène est lié à la présence d'oscillations collectives des électrons de conduction et correspond à une bande d'absorption étroite dans le visible. Les propriétés optiques des NPs dans le domaine spectral de l'UV-VIS-NIR sont déterminées par ce qu'on appelle le LSPR (Localized Surface Plasmon Resonance). Les

caractères optiques tels que l'absorption, largeur du pic et autres dépendent de la forme, les dimensions, composition, charge de surface, interaction inter-particulaire, espèces adsorbées sur la surface et l'indice de réfraction du milieu environnant. Le contrôle de ces paramètres permet de modifier par exemple, de façon contrôlée, la bande plasmon et donc les propriétés macroscopiques de la matrice hôte. De plus, lorsque certaines NPMs (Au, Ag, ...) sont excitées à résonance, elles sont susceptibles d'agir comme de nano-sources de lumière et de chaleur. De telles propriétés optiques sont mises à profit dans diverses applications, par exemple, pour la photothérapie contre le cancer et pour l'élaboration de capteurs biochimiques basés sur la Résonance Plasmon de Surface (SPR) ou sur la spectroscopie d'Exaltation Raman de Surface (SERS)^{105,106}.

Enfin, la structure et les propriétés intrinsèques des nanoparticules dépendent directement des conditions de synthèse et des modes de préparation. La taille et la forme des NPs sont ainsi corrélées aux produits utilisés et aux mécanismes de synthèse.

Le paragraphe suivant s'intéressera alors aux deux grandes voies de synthèse des NPs métalliques les plus couramment utilisées.

II.II.2. Voies de synthèse des nanoparticules métalliques :

La synthèse des nanoparticules a connu un très grand développement depuis les deux dernières décennies. De nombreuses techniques permettant de fabriquer des nano-objets, pour lesquels plusieurs paramètres doivent être maîtrisés : la taille, la forme, la répartition...

Concernant la formation des NPMs, il existe deux approches de synthèse. D'une part, la méthode physique de dissociation dite « Top-down » consiste à fragmenter un métal massif en espèces de taille nanométrique. D'autre part la méthode chimique d'association dénommée « Bottom-up » est une réduction chimique de précurseur moléculaire aboutissant à la formation d'atomes métalliques (Figure 21). Ces derniers subissent alors deux étapes successives de nucléation et de croissance donnant ainsi des agrégats de quelques nanomètres.

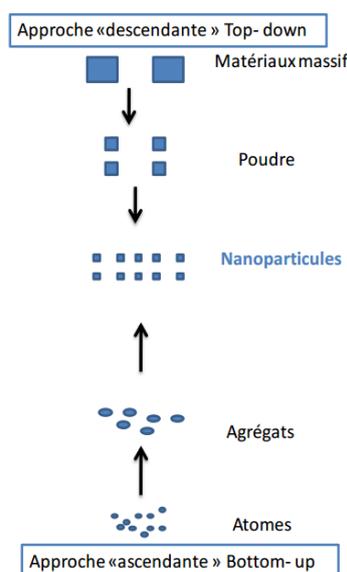


Figure 21: Schéma illustrant les différentes approches d'élaboration de nanoparticules.

II.II.2.A. Méthodes physique :

Ces méthodes se caractérisent par la possibilité de contrôler, de manière plus précise et surtout indépendamment de la matrice, la structure, la taille et la composition des agrégats. Elles sont applicables dans une grande variété de matrices (SiO_2 , Al_2O_3 , verres, polymères...). De plus, les matériaux obtenus par ces méthodes, présentent l'avantage d'une faible interaction des agrégats avec leur environnement. Cependant elles requièrent, en général, un dispositif expérimental plus important en taille et en coût, et ne permettent pas dans la plupart du temps, la synthèse de matériaux que sous forme de films minces répandus sur des faibles surfaces.

Les techniques physiques les plus employées sont l'implantation ionique, l'ablation laser¹⁰⁷ et la lithographie électronique¹⁰⁸ ou thermique¹⁰⁹.

Le domaine de taille s'étend environ de quelques atomes par agrégat à quelques dizaines de nanomètres de diamètres, avec des distributions plus ou moins larges.

Parmi les méthodes physiques les plus utilisées on peut citer :

1-La lithographie :

La lithographie consiste à dupliquer un motif de plus en plus petit dans une couche de résine polymère photo ou électro-sensible déposée à la surface d'un substrat. La résine est par la suite exposée à un rayonnement (UV, X) ou à un faisceau de particules chargées (électrons, ions) (cf. Figure 22-A). Elle permet de contrôler plus facilement la morphologie et l'organisation des nano-objets sur une surface (cf. Figure 22-B). Bien que cette approche permette de contrôler avec précision la taille, la forme et la position des structures, la qualité des structures nanométriques réalisées n'est pas toujours optimale à cause des défauts (cristallin) générés lors de l'élaboration. De plus, le temps d'élaboration est long et l'inconvénient majeur est sa limite de résolution du fait notamment des problèmes de diffraction liés à la longueur d'onde du rayon utilisé (X ou UV)¹¹⁰.

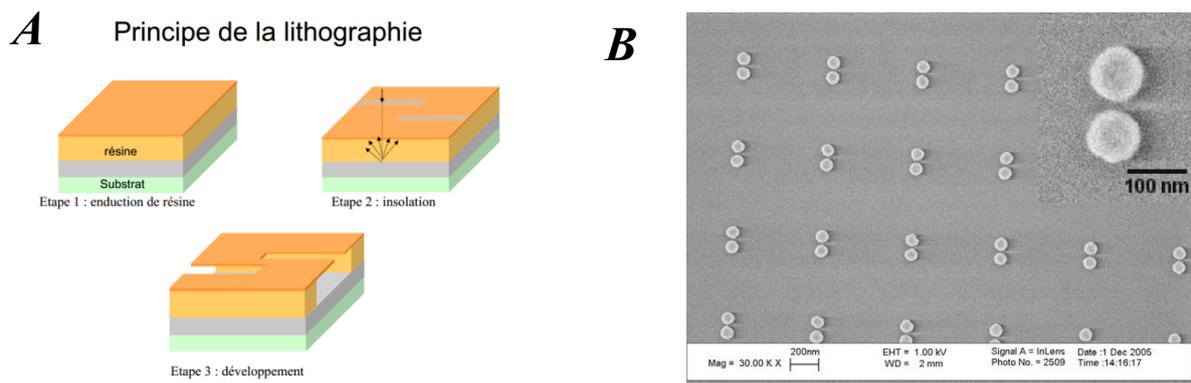


Figure 22 : A) Principe général du procédé de la lithographie électronique. B) Image MEB montrant des îlots de nano-disques d'Or fabriqués par lithographie électronique¹¹¹.

2-L'ablation laser :

Le principe de cette méthode est schématisé sur la figure ci-dessous. La technique consiste à focaliser un rayonnement laser intense à travers le hublot d'une enceinte à vide sur la surface

d'une cible massive où le faisceau est partiellement absorbé. A partir d'une certaine densité de puissance fournie à la cible, une quantité significative de matière est arrachée de la cible sous la forme d'une vapeur dense et lumineuse (plasma) dont la forme rappelle celle d'une plume. Le seuil de densité de puissance à partir duquel une telle plume se développe dépend du matériau cible, de sa morphologie mais aussi et surtout des caractéristiques de la source laser comme la longueur d'onde et la durée de l'impulsion¹¹². Un substrat est situé à quelques centimètres face à la cible et les espèces de la plume d'ablation viennent se condenser à sa surface. La croissance du film est obtenue impulsion après impulsion. Au cours du procédé de croissance, un gaz neutre ou réactif peut être introduit dans l'enceinte, qui peut affecter les espèces de la plume ou en surface du film en croissance.

Le substrat peut également être chauffé durant la croissance pour apporter de l'énergie supplémentaire aux espèces adsorbées et ainsi favoriser la cristallisation du film mince.

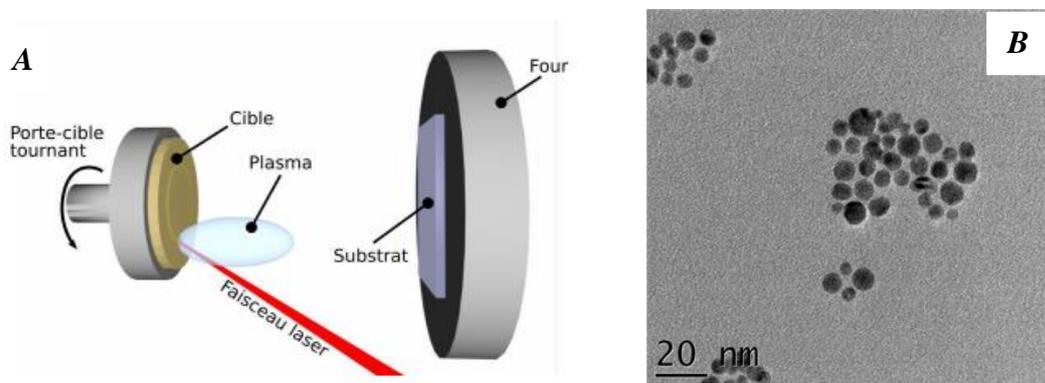


Figure 23 : A) Principe de l'ablation par faisceau laser pulsé. Ces éléments se trouvent dans une enceinte sous vide, B) Image TEM de nano-coquilles bimétalliques SiO_x/Au fabriqué par l'ablation Laser¹¹³.

II.II.2.B. Méthodes chimiques :

En ce qui concerne la méthode « bottom-up », différentes études ont été réalisées dans l'objectif de comprendre les mécanismes moléculaires impliqués dans la synthèse de ces matériaux de taille nanométrique. Les premiers résultats ont été reportés par le groupe de Turkevitch proposant un mode de formation reproductible de colloïdes métalliques par réduction de sels de tétrachloroaurate par le citrate^{114,115,116}. Le mécanisme proposé pour l'obtention des particules comporte trois étapes, la nucléation, la croissance et enfin l'agglomération.

Dans la synthèse par voie chimique, la stabilisation des nanoparticules est réalisée en utilisant différents ligands, tensioactifs ou polymères biologiques qui offrent un excellent contrôle de la morphologie des nanoparticules colloïdales. Les colloïdes sont stabilisées par des modes de stabilisations stériques ou électrostatiques. Des agents de protections électrostatiques tels que les citrates, créent une double couche ionique sur la surface des NPMs, génèrent ainsi une force coulombienne répulsive responsable de cette stabilisation. D'autre part, dans la stabilisation stérique, des molécules organiques volumineuses (ADN, protéine...) susceptibles de stabiliser les NPs colloïdales sont utilisées¹¹⁷.

L'obtention des nanoparticules métalliques s'effectue ici en milieu liquide. Elle peut être réalisée en phase aqueuse ou organique et les principaux réactifs sont les suivants :

Sel métallique + Solvant + Réducteur + Surfactant.

Dans ce schéma, le sel est le précurseur contenant le métal, le solvant peut être aqueux ou organique (polyol, toluène ...) et doit être polaire c'est-à-dire posséder un moment dipolaire assez élevé pour pouvoir rompre les liaisons du sel et le dissoudre. Le réducteur est choisi pour réduire les espèces métalliques dissoutes afin qu'elles précipitent en particules métalliques, et en ce qui concerne le surfactant, il joue le rôle d'agent protecteur des particules métalliques en s'adsorbant à la surface des particules permettant ainsi d'éviter qu'elles s'agglomèrent. La morphologie ainsi que la distribution en taille des nanoparticules sont contrôlées par les paramètres tels que la cinétique de réduction et la nature du stabilisant.

1-Agent réducteur :

La réduction d'un ion ou d'un complexe peut se faire par un réducteur chimique ou biologique ou encore par la production d'espèces réductrices comme des radicaux ou des électrons par radiolyse, photolyse ou sonochimie.

Les principaux agents réducteurs utilisés dans la synthèse des nanoparticules sont :

- Réduction par les alcools.
- Réduction par les citrates et l'hydrazine.
- Réduction par le borohydrures.
- Réduction électrochimique.

2-Agent stabilisant :

L'agent stabilisant est capable d'interagir avec la surface des particules afin de limiter les phénomènes d'aggrégations^{118,119}. Les principaux agents stabilisants utilisés sont les composés amines et les acides organiques (par exemple, le citrate de sodium). Il existe différents modes de stabilisations des particules en solutions, on peut citer :

- Stabilisation électrostatique (les ions halogénures, les carboxylates...).
- Stabilisation stérique (les polymères...).
- Stabilisation électro-stérique (surfactants ioniques...).

3-Nature des sels métalliques :

Les précurseurs de métaux utilisés le plus généralement pour la fabrication des nanoparticules métalliques sont : les sels des ions nitrates, chlorures, hydrosulfate. Lors du traitement chimique, il est important de contrôler la nature et la concentration de l'agent réducteur, du stabilisant et du précurseur métallique. L'activation énergétique représente également une étape importante permettant de moduler la forme et la distribution des NPs¹²⁰.

D'une manière générale, la synthèse de NPs par voie chimique colloïdale offre une bonne propriété cristalline et n'est pas limitée sur une petite surface. Par contre, les NPs synthétisées par cette méthode ne sont pas contrôlables (une grande dispersion des tailles et formes) et elles nécessitent également l'utilisation d'un ou de plusieurs agents stabilisants ainsi qu'un

traitement de surface pour permettre leur déposition contrôlée sur le substrat. Pour pallier à ces limitations tout en gardant les caractéristiques intéressantes des méthodes chimiques, l'approche de nanostructuration par auto-assemblage de polymère a été proposée. En effet, cette approche permet d'apporter certains avantages de la lithographie tels que l'organisation de nanostructures. Elle sera décrite de façon détaillée dans le paragraphe qui-suit.

II.II.2.C. Méthode de synthèse par auto-assemblage :

L'auto-assemblage (AS) se rapporte au processus suivant lequel les nanoparticules ou d'autres composants distincts s'organisent spontanément en raison des interactions spécifiques directes et/ou indirectes, selon leur environnement. L'AS est généralement associé à l'équilibre thermodynamique, les structures organisées étant caractérisées par un minimum d'énergie libre du système. L'essentiel en AS est que les éléments de base s'organisent en structures macroscopiques ordonnées, soit par l'interaction directe (par exemple, par les forces interarticulaires), soit indirecte en utilisant un agent ou un champ extérieur.

Les colloïdes métalliques offrent des tailles caractéristiques inférieures à 10nm et une excellente cristallinité. Le défi réside dans leur organisation en architectures d'ordre supérieur permettant d'obtenir un taux de remplissage élevé et des effets optiques spécifiques tels que le comportement d'un cristal photonique, un couplage en champ proche entre un ensemble de nanoparticules. Ces effets devraient permettre de réaliser un guidage optique ou plasmonique le long du substrat^{121,122}. L'auto-assemblage de nanoparticules métalliques présente l'intérêt de générer de nanostructures dont les études préliminaires montrent, en particulier, qu'elles sont potentiellement capables d'assurer le guidage de la lumière jusqu'à une molécule de chromophore unique^{123,124}. Par ailleurs, une exploration expérimentale fine et une meilleure compréhension du mécanisme de confinement de la lumière dans des nanostructures permettront une ingénierie plus efficace des systèmes nano-optiques potentiellement intéressants en optique (guide sub-longueur d'onde) ou en biologie (capteurs)¹²⁵⁻¹²⁶.

Différentes techniques qui sont actuellement employées et en cours d'élaboration pour réaliser des NPs auto-assemblées dans des nanostructures ordonnées. On peut citer l'assemblage des nano-objets via des structures supramoléculaires¹²⁷, polymères¹²⁸, des dendrimères¹²⁹ ou des molécules biologiques¹³⁰.

Plusieurs paramètres jouent un rôle important dans l'assemblage des nanoparticules de façon à obtenir des structures ordonnées sans la formation des agrégats de complexe 3D.

L'assemblage des NPs peut être réalisé par l'évaporation des solvants¹³¹ ou par des processus spécifiques impliquant des réactions chimiques¹³², des interactions moléculaires spécifiques entre les oligonucléotides ou biotin-Avidin¹³³, des forces de Van Der Waals¹³⁴, par échange des solvants¹³⁵ ou modification des propriétés physico-chimique des NPs avec les molécules organiques¹³⁶ ou en présence d'un champ magnétiques¹³⁷ ou un surfactant (polymère)¹³⁸. L'assemblage peut être réalisé en une à deux dimensions pour produire des NPs avec des propriétés diverses et variées.

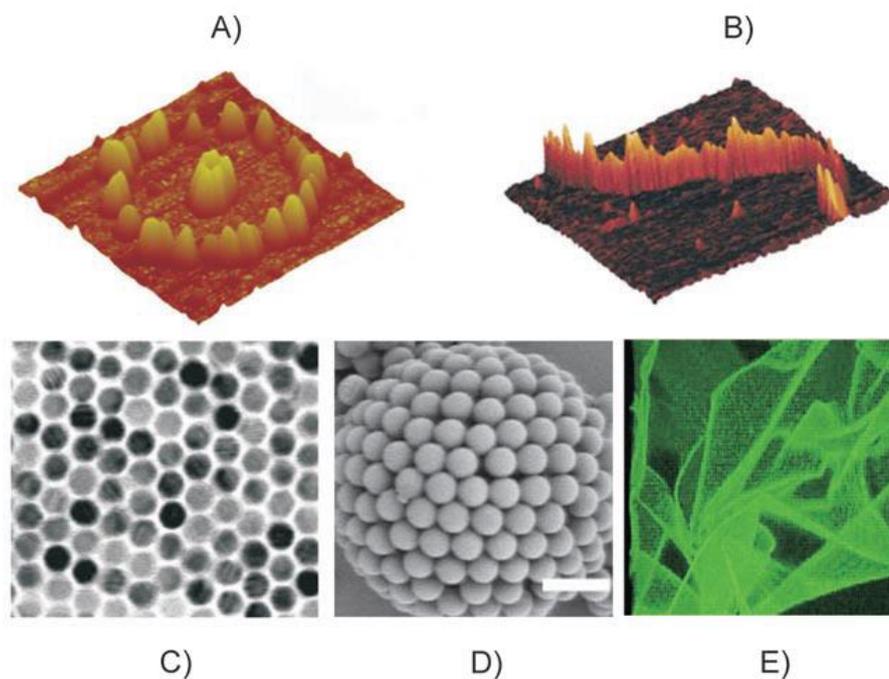


Figure 24 : Images de microscopie optique, à force atomique et électronique de nanoparticules obtenues à partir de différentes méthodes de synthèse par auto-assemblage ; A : Nanoparticules de CdS arrangées en anneaux bien définis ; B : Assemblage 1D de nanoparticules d'or obtenu grâce à un moule d'AND ; C : assemblage de nanoparticules de magnetite sous forme d'octaèdres tronqués ; D : assemblage de nanoparticules sur l'interface d'une gouttelette dans une émulsion colloïdale ; E : Image de microscopie confocale de feuillets de nanoparticules de CdSe obtenus par réticulation de leur ligands sur la surface d'une membrane.

Plusieurs modes d'interactions ont lieu lors de la synthèse des NPMs en solution, ces interactions jouent un rôle important dans le phénomène d'assemblage à la surface du substrat, parmi ces interactions, on peut citer :

1-Interactions moléculaires

Parmi les méthodes de synthèse des NPs auto-assemblées, l'auto-assemblage de copolymères à blocs chargés de précurseurs métalliques permet d'obtenir des substrats de NPMs organisées sur une large surface et dont la taille et la densité sont contrôlables via l'ajustement de certains paramètres physico-chimiques¹³⁹. Dans ce contexte, Won Jon Cho et al.¹⁴⁰ ont développé une méthode de synthèse des NPs auto-assemblées sous forme des clusters en se basant sur le copolymère à block (PS-b-P4VP). Ils ont préparé des substrats des NPs d'Ag auto-assemblées sous forme des nano-clusters de haute densité qui sont utilisées comme capteurs des molécules organiques via la spectroscopie SERS. Le principe est de créer des micelles de copolymère à block et d'incorporer par la suite le nitrate d'Ag dans le noyau de la micelle. Le sel se fixe grâce à la présence du groupement (P4VP). Cette étape est ensuite suivie par la réduction du sel d'argent en ajoutant un agent réducteur. La distance entre les NPs d'Ag varie entre 8 à 60 nm, tandis que le diamètre de chaque nano-cluster d'Ag a été maintenu constant (~25 nm). Le contrôle de la distance entre les NPs a été réalisé en jouant sur la masse molaire des blocs de copolymère.

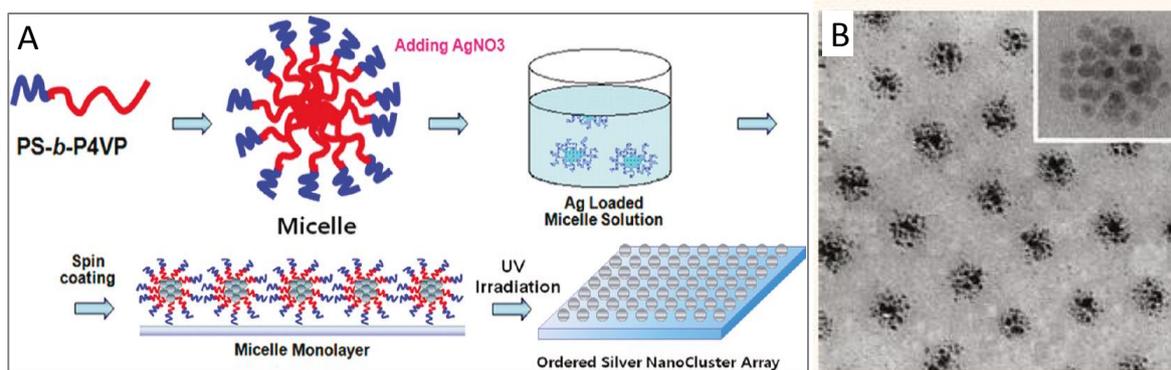


Figure 25 : A) Schéma représentant la méthode de synthèse de Nano-clustres d'Ag sur un substrat de Silicium ; B) Image TEM des Nano-clustres d'Ag dans la matrice de PS-b-P4VP (diamètre moyen \approx 25 nm).

2-Interaction électrostatique

La modification de surface par des polyélectrolytes chargés est l'une des voies prometteuses pour l'obtention de matériaux nanostructurés¹⁴¹. Le principe est de créer une interaction électrostatique attractive entre les polyélectrolytes et les espèces métalliques de charges opposées qui se répartissent de façon régulière sur le substrat. Les copolymères à blocs (polyélectrolytes chargés) possèdent deux blocs : un bloc complexant permettant l'agrégation des colloïdes et un bloc neutre qui assure une stabilisation stérique. L'interaction de ce type de copolymère et des NPs des charges opposées a été utilisée pour la formation de nanostructures auto-assemblées en solution aqueuse. En particulier, le groupe de Ruan Weidong et al¹⁴² a développé une méthode de synthèse de NPs d'Ag auto-assemblées sous forme d'anneaux en se basant sur l'interaction électrostatique entre les polyélectrolytes et les colloïdes d'Ag qui ont des charges opposées. Le principe est de créer une monocouche de sphères de polystyrène (PS) collées les unes aux autres et dont le diamètre est d'environ 600 nm. Ces sphères sont ensuite couvertes par une couche de PDDA (chlorure de poly(diallyldiméthylammonium)), un polyélectrolyte positivement chargé, suivi par une couche de colloïdes d'or fonctionnalisées par des groupements de charges négatives. L'étape suivante consiste à créer des sites actifs sur la surface après l'enlèvement des sphères du PS. Enfin les colloïdes d'Ag négativement chargés sont déposés sur la surface et sous l'influence de l'interaction électrostatique entre eux, les NPs d'Ag sont organisées sous forme d'anneaux métalliques. Les différentes étapes sont décrites dans la figure ci-dessous :

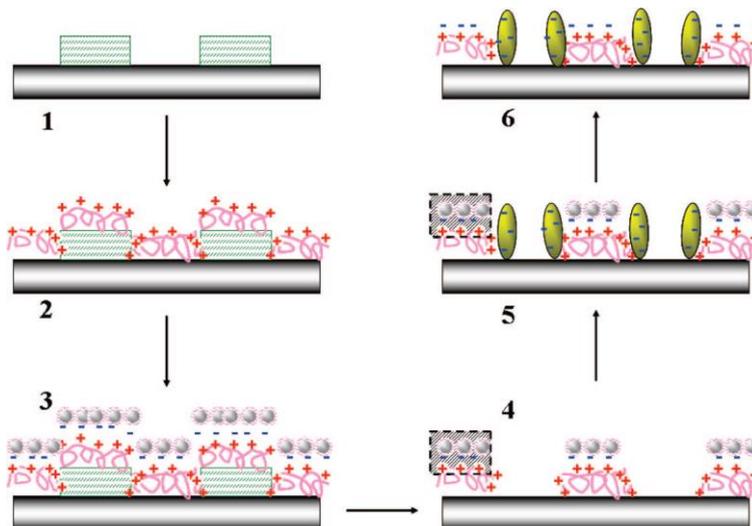


Figure 26 : Schéma représentant les différentes étapes utilisées pour l'auto-assemblage des NPs d'Ag, (1) patterns des sphères de PS, (2) déposition du poly électrolyte (PDDA), (3) assemblage des colloïdes d'or, (4) enlèvement des sphères du PS, (5) assemblage des colloïdes d'Ag de charges négatives dans les sites spécifiques, (6) enlèvement des colloïdes d'or de charges positives.

3-Interaction hydrophobique

En combinant le comportement d'auto-assemblage des copolymères amphiphiles et la nature hydrophobe des NPs, des vésicules ou des micelles hybrides peuvent être préparées. Dans un tel système, les blocs hydrophobes fournissent la compatibilité avec les NPs hydrophobes. En particulier, lorsqu'ils sont exposés à des solvants polaires comme l'eau, les blocs hydrophobes s'assemblent avec les nanoparticules alors que les blocs hydrophiles s'orientent vers l'extérieur pour former des structures hybrides dispersées dans l'eau.

Les interactions hydrophobiques constituent un des plus importants types d'interactions non-spécifiques dans les systèmes biologiques. Sanchez-Iglesias et al¹⁴³ ont montré la possibilité d'auto-assembler les NPs d'or en se basant sur l'interaction hydrophobique. L'idée est de fonctionnaliser les colloïdes d'or par des couronnes de PS (hydrophobe). Ces colloïdes sont ensuite dispersés dans le THF qui est un bon solvant du PS, ensuite l'ajout de l'eau qui est un mauvais solvant du PS induit l'agrégation des colloïdes d'or. La croissance des agrégats est contrôlée par l'addition d'un agent tensioactif comme le polymère à blocs (PS-b-PAA) qui a deux têtes : hydrophobes (polystyrène) et hydrophiles (poly(acide acrylique)). Enfin, avec le traitement thermique et l'évaporation du THF, les particules se réarrangent à l'intérieur du noyau hydrophobe, tandis que la coque acrylique assure la stabilité des agrégats dans l'eau. Après déposition des colloïdes sur des substrats de verre et l'évaporation complète des solvants, des nano-domaines d'or auto-organisés sont obtenus. Les différentes étapes sont schématisées dans la Figure 27 qui suit :

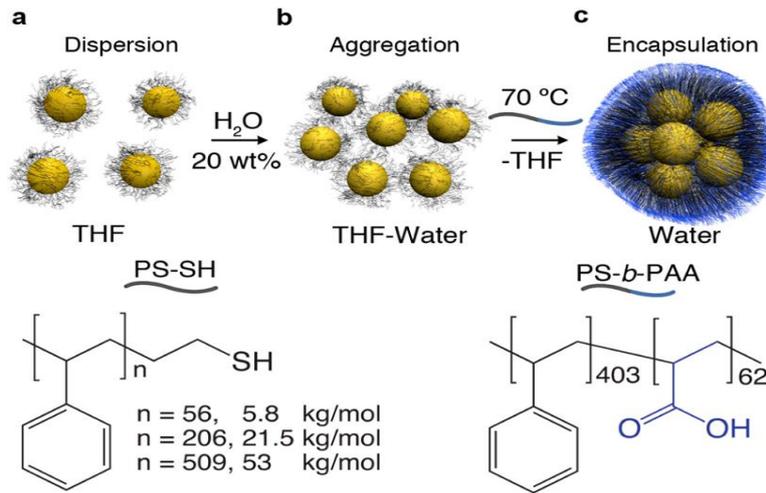


Figure 27 : Schéma représentant l'auto-assemblage de NPs d'or greffées sur des chaînes du PS. (a) dispersion des colloïdes d'or greffés sur le PS dans le THF, (b) l'agrégation commence avec l'ajout de l'eau, (c) avec l'addition du tensioactif. Le copolymère à blocs PS-*b*-PAA bloque l'agrégation et stabilise les agrégats.

II.II.2.D. Facteurs favorisant l'auto-assemblage :

Une des méthodes originales pour assembler les nanoparticules consiste à fonctionnaliser leur surface et à jouer sur certains paramètres externes comme le pH, la lumière et la température. La Figure 28 ci-dessous montre les différents paramètres sur lesquels il est possible de jouer afin d'obtenir un auto-assemblage des NPs :

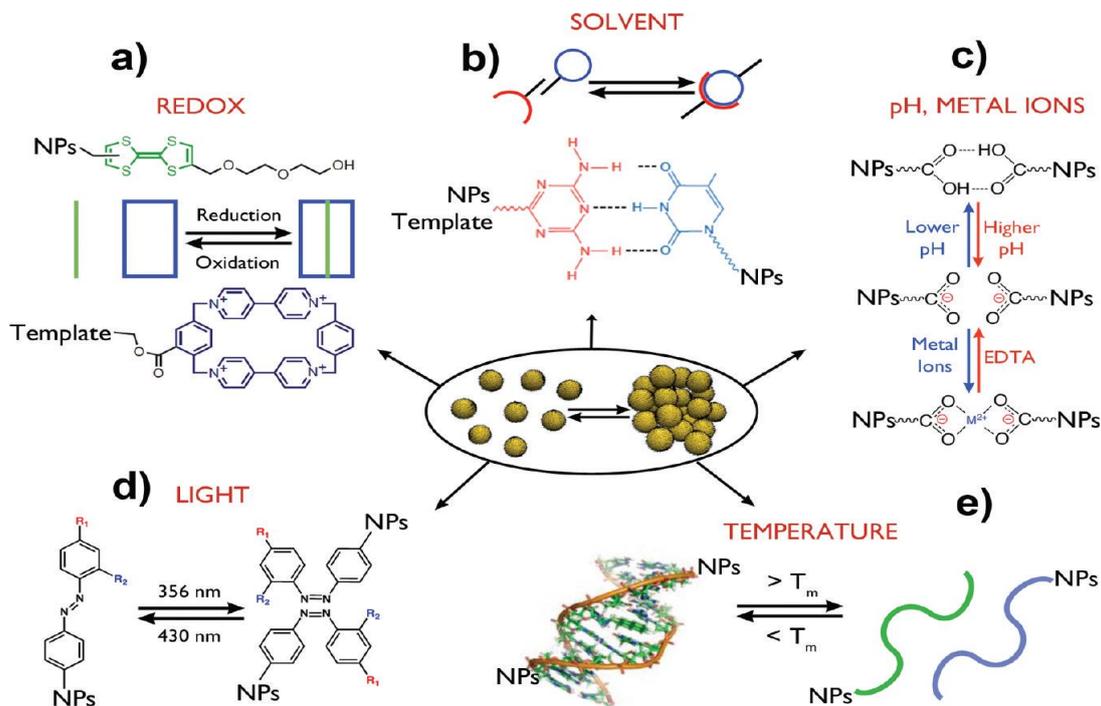


Figure 28 : Schéma montrant les facteurs qui influencent l'auto-assemblage.

Les forces intermoléculaires impliquées et qui peuvent être modulées par les agents cités dans la Figure 28 sont liées à des interactions hydrophobiques, liaison hydrogène, interactions dipôle-molécules, empilement π - π .

Parmi ces agents, on peut citer :

1-La température :

L'effet de la température est souvent utilisé pour le contrôle de l'auto-assemblage des NPs. Un exemple intéressant de cet effet est l'assemblage dirigé par les brins d'ADN, où la température de fusion de l'ADN (T_m) peut être utilisée comme interrupteur pour lancer « on » et « off » les interactions entre les brins d'ADN (Figure 28e). Le concept permettant de diriger l'auto-assemblage des NPs par l'ADN a été proposé en 1996¹⁴⁴ où des NPs d'Or ont été fonctionnalisées par de nombreux brins d'ADN qui sont principalement utilisés comme liens entre les matériaux¹⁴⁵.

Cette fonctionnalité intéressante a été utilisée non seulement pour le contrôle de l'agrégation réversible des nano-sphères¹⁴⁶, et des nano-bâtonnets¹⁴⁷, mais aussi des nanotubes de carbone¹⁴⁸.

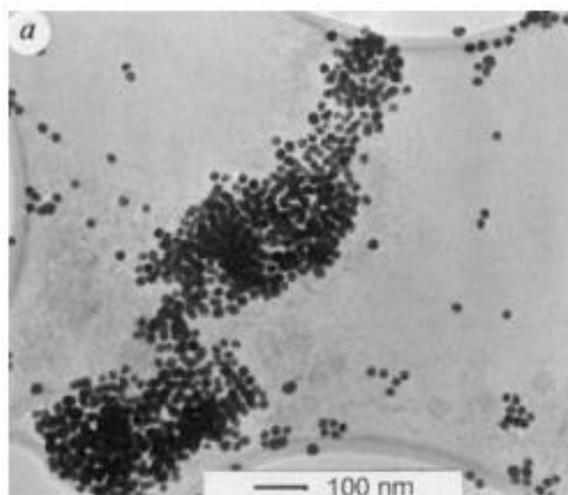


Figure 29 : image TEM des matériaux hybrides ADN/ agrégats des NPs d'Or (diamètre moyen \approx 13nm)¹⁴⁹.

2-Le PH :

La stabilité colloïdale des nanoparticules métalliques fonctionnalisées par de ligands possédants des groupements fonctionnels (comme des groupes carboxyliques et amines) dépend très fortement du pH de la solution. Un simple changement de pH permet par exemple d'établir de nouvelles liaisons hydrogène favorisant l'assemblage ou l'apparition des interactions électrostatiques répulsives favorisant l'éloignement des particules les unes des autres (cf. Figure 30).

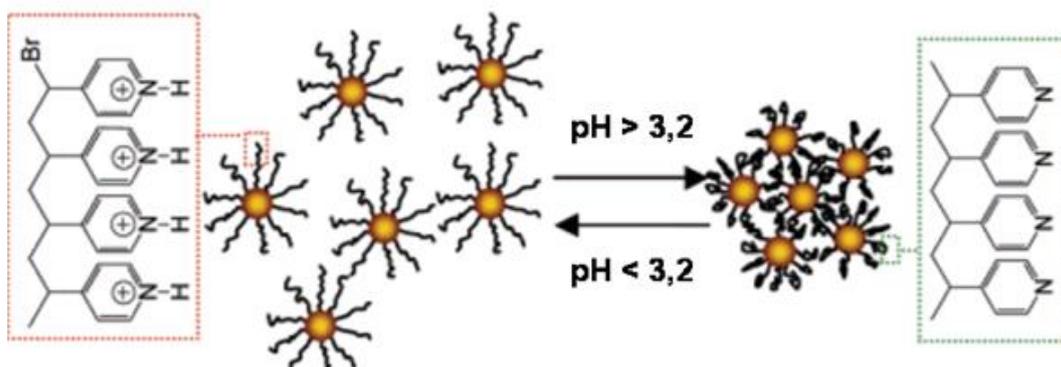


Figure 30 : Illustration schématique du mécanisme d'assemblage réversible des NPs stabilisées par le PVP en fonction du PH.

En général, le processus d'auto-assemblage est contrôlé en ajustant certains paramètres, citons par exemple, la concentration de certains additifs (ions) ou les NPs elles-mêmes. En particulier, pH est un paramètre clé pour contrôler l'état de surface des colloïdes fonctionnalisés par des groupements spécifiques (amines...) qui dépendent fortement de la nature du milieu. Comme le montre la Figure 30, à une faible pH, les colloïdes d'or fonctionnalisés par des groupements amines ont montré une forte interaction répulsive entre les agrégats. Par contre, à une forte pH (>3,2), une forte liaison hydrogène a eu lieu créant ainsi des agrégats de NPs d'or.

La réversibilité de ces assemblages est donc fortement dépendante de la force ionique du milieu. C'est ainsi que le concept du pH a été appliqué pour l'assemblage réversible de nanoparticules sphériques ou anisotropes¹⁵⁰.

3-La lumière :

Le phénomène de commutation optique dans les molécules organiques est d'un grand intérêt en raison de son application possible dans les systèmes de stockage d'énergie ou dans les dispositifs photochimiques. Ce phénomène a été exploré pour assembler de manière réversible des NPs¹⁵¹. En effet, certaines molécules organiques changent de propriétés physiques lorsqu'elles sont irradiées à une longueur d'onde spécifique. Par exemple, des composés organiques comme les azobenzènes ou les spiropyranes, initialement non-polaires, deviennent polaires lorsqu'elles sont excitées dans l'UV, tandis que dans l'obscurité ou sous lumière visible ces molécules retrouvent leur structure initiale et par conséquent leur polarité initiale (Figure 28-d). Ce phénomène s'explique par la photo-isomérisation de ces molécules à des longueurs d'ondes spécifiques (dans l'UV par exemple). En gros, la lumière UV peut induire la transition des molécules d'un état le plus stable (trans) à la géométrie Cis, facilitant ainsi l'interaction intermoléculaire. Ainsi, ces molécules azobenzéniques ont été accrochées aux chaînes thioliques qui se fixent particulièrement bien sur l'or. L'excitation de ces molécules permet aux NPs fonctionnalisées de s'assembler sous l'effet de l'interaction dipôle-dipôle ou de la liaison hydrogène lorsqu'elles sont irradiées par une lumière UV. Les molécules photosensibles peuvent ainsi être utilisées pour le contrôle de la distance inter-particulaire dans les agrégats d'or¹⁵² et d'argent¹⁵³.

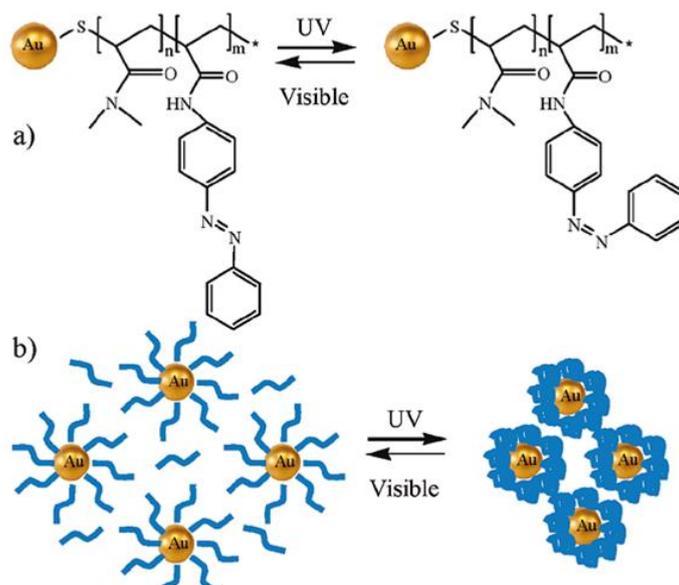


Figure 31: Représentation schématique de l'assemblage photo-induit de nanoparticules d'or stabilisées par des composés azobenzéniques.

Comme mentionné ci-dessus (Figure 31), le changement thermique ou photonique crée des faibles interactions inter-particulaires ou induit de changement dans la conformation des agents de recouvrement, favorisant ainsi une attraction ou une répulsion entre les particules.

4-Les solvants :

La polarité des solvants joue un rôle important dans le processus d'auto-assemblage. En effet, l'ajout de solvant polaire dans le mélange peut moduler l'interaction π - π entre ces solvants et les NPs greffés par des ligands polaires¹⁵⁴ (comme des aromatiques et les groupements carboxyliques...). Le mélange des solvants peut aussi moduler les forces hydrophobiques et la force de la liaison hydrogène. Par exemple, des nano-bâtonnets d'or ont été auto-assemblés dans un mélange DMF/eau/Toluène sous l'influence des interactions hydrophobiques dont l'intensité a été ajustée en présence de quantités variables d'eau dans le mélange, conduisant à des dimères de structure en chaîne¹⁵⁵.

Récemment, un concept simple a été proposé pour fabriquer des nanoparticules inorganiques auto-assemblées dans des micelles de PVP-b-PS¹⁵⁶. Les micelles sphériques sont formées dans des solvants sélectifs pour le PS (comme le toluène). L'addition d'un co-solvant polaire (comme l'eau) qui est un non-solvant du PS et un bon solvant du PVP change la forme de la micelle qui s'étend avec l'augmentation de la quantité d'eau dans le mélange. L'eau favorise la dispersion des chaînes de PVP et induit un gonflement du noyau des micelles d'où la transition de forme de ces dernières avec la quantité d'eau (sphérique – bâtonnet – vésicule). La Figure 32 montre l'influence de la quantité d'eau sur l'organisation des NPs à la surface après l'évaporation des solvants.

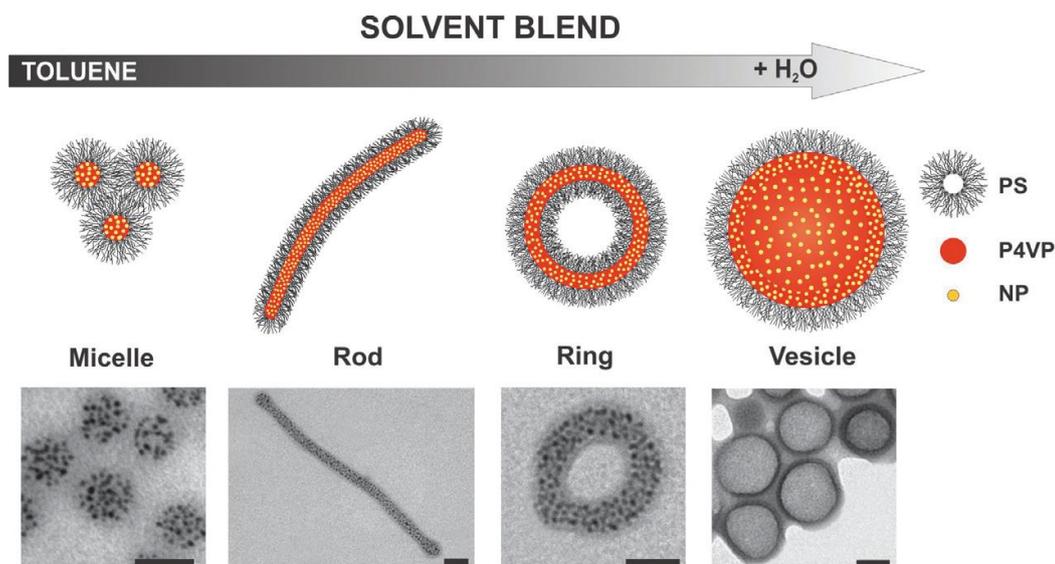


Figure 32 : Schéma montrant l'influence de la quantité d'eau sur l'organisation des NPMs dans les micelles de PS-b-P4VP.

II.II.3. Fabrication des nano-objets : avantages et inconvénients :

Dans le Tableau 15 ci-dessous, nous présentons quelques exemples, en particulier nous citons les avantages et les inconvénients des quelques méthodes de synthèses.

Méthode de synthèse	avantages	inconvénients
Lithographie électronique	<ul style="list-style-type: none"> • Contrôle de la taille, forme, architecture et espacement • Absence de ligands ou de stabilisants • Possibilité d'ajuster les propriétés optiques 	<ul style="list-style-type: none"> • Se fait en plusieurs étapes donc consomme du temps et de l'énergie • Rugosité importante • Taille et propriétés cristallines sont limitées par la résolution (10 nm) et la qualité du dépôt respectivement
Recuit thermique	<ul style="list-style-type: none"> • Grande échelle • Absence de ligands ou de stabilisants • Particules couplés (dans certaines conditions du recuit) 	<ul style="list-style-type: none"> • Qualité du dépôt • Faible épaisseur • Facteur de forme limité • Très peu de contrôle sur les dimensions
Croissance en solution	<ul style="list-style-type: none"> • Très bonne qualité cristalline des particules • Dimensions plus petites • Dépôt possible sur une grande surface 	<ul style="list-style-type: none"> • Nécessité de fonctionnaliser le substrat et/ou les particules • Pas d'organisation • Contrôle de la taille et de la forme souvent difficile • Présence de stabilisants ou ligands (CTAB, PVP...)

Les techniques d'Auto-assemblage	<ul style="list-style-type: none"> • Dépôt possible sur une grande surface • Très bonne qualité cristalline des particules • Possibilité de contrôler la taille et l'espacement (1-2 nm) • Contrôle des propriétés optiques et électroniques des nanostructures assemblées 	<ul style="list-style-type: none"> • Présence de particules dans des domaines de polymère=> nécessité d'une étape de plasma O₂ pour enlever le polymère et maintenir les nanoparticules en surface • Contrôle limitée de la forme • Possibilité d'agrégation des nanostructures • La structuration est rarement homogène sur une très grande surface
---	--	--

Tableau 15 : Avantages et inconvénients de quelques méthodes de synthèses de nanoparticules métalliques.

Il ressort de cette comparaison que les techniques basées sur l'auto-assemblage de copolymère présentent plusieurs avantages. Cependant, leur principal inconvénient est la présence de particules à l'intérieur de nano-domaines de polymère ce qui nécessite une étape de traitement supplémentaire assez délicate et assez souvent destructive.

II.II.4. Conclusions

Les efforts de recherche réalisés pendant la dernière décennie ont mené à une multitude de nouvelles stratégies de réalisation de nanostructures aux formes et aux fonctionnalités différentes. Les applications utilisant des matériaux multifonctionnels sont toujours plus nombreuses et la possibilité de guider les propriétés optique, électronique et catalytique des nanomatériaux requièrent des objets de mieux en mieux définis en termes de taille, forme, cristallinité et de chimie de surface.

Dans cette partie bibliographique, nous avons détaillé la structure et le concept de base des nanoparticules, leurs différentes voies de synthèse (méthodes chimiques et physiques) et en particulier celle des NPs d'Or et d'Ag. Les différentes méthodes de synthèse par auto-assemblage de NPs ont été particulièrement introduites. Des exemples de voies de synthèse se basant sur différents types d'interaction ont été donnés. Il en ressort, notamment, que l'auto-assemblage des NPMs est couramment influencé par des agents extérieurs comme la température, le pH, les solvants et surtout par le type d'interaction (électrostatique, hydrophobique...) qui a eu lieu entre le stabilisant (copolymère, polyélectrolytes...) et les particules chargées.

Le choix de la méthode de synthèse de NPs dépend donc de plusieurs facteurs tels que la taille de NPs souhaitées, la distance interparticulaire, l'organisation des NPs, le coût de la technique,... Ces différents paramètres doivent être bien évalués avant d'opter pour une méthode de synthèse ou une autre.

II.III. Etude de la formation de nano-anneaux métalliques par assemblage de PMMA

II.III.1. Méthode de synthèse des nanoparticules métalliques développée dans le cadre de cette thèse :

La synthèse des NPMs se fait en deux étapes successives :

- Etape 1 : préparation d'un mélange complexe constitué de PMMA dissous dans son solvant, d'un précurseur métallique dissous dans son propre solvant qui est un non-solvant de PMMA. Lors de l'ajout des différents constituants à une certaine proportion, une séparation de phase est observée au sein de la solution. Afin d'éliminer cette agrégation, un troisième solvant doit être utilisé, qui est un bon solvant de PMMA et miscible avec les solvants utilisés, un co-solvant, qui a pour rôle d'éliminer la séparation de phase macroscopique observée et retrouver un mélange stable.
- Etape 2 : le mélange ainsi obtenu est déposé sur un substrat de silicium par spin coating. Après le dépôt, un film de polymère perforé par des nano-anneaux métalliques peut être observé par AFM (microscope à force atomique) ou MEB (microscope électronique à balayage).

II.III.2. Matériels et méthodes

II.III.2.A. Composition de la solution

Le Tableau 16 ci-après montre les molécules et leur composition dans le mélange de référence.

Composition du mélange de synthèse				
Polymère	Solvant	Non-solvant	Co-solvant	Précurseur métallique
PMMA	Toluène/MIBK	Alcools	Acétone	$M^{n+}(NO_3)_n$
0,084	49,92	33,27	16,66	0,06

Tableau 16 : Proportions massiques des constituants du mélange PMMA/Sel (solution de référence).

II.III.2.B. Les techniques de caractérisation utilisées

Afin de mettre en évidence la forme et la nature des nanostructures, les techniques d'analyse utilisées pour caractériser les substrats sont :

- La microscopie à force atomique (AFM) : pour l'étude de la topographie de surface
- La microscopie électronique à balayage (MEB) pour l'observation des dimensions latérales et l'architecture du film.
- La microscopie optique en champ sombre a été également utilisée pour observer la diffusion des NPMs.

1-La Microscopie à Force Atomique (AFM)

L'AFM a été utilisée pour caractériser les nano-trous ainsi formés dans le film de PMMA déposé sur des substrats solides (silicium ou verre). L'AFM nous renseigne sur la taille, forme, espacement et épaisseur des trous. En revanche, cette technique ne nous permet pas d'obtenir des données quantitatives concernant les dimensions des nanoparticules à l'intérieur des trous.

L'AFM utilisé est un modèle M5 de chez Park Scientific. L'analyse se fait en mode « tapping » où un microlevier oscille près de la fréquence de résonance de la pointe à une amplitude suffisamment élevée de façon à ce que la pointe vienne tapoter la surface. Celle-ci ne vient que périodiquement en contact avec l'échantillon et les forces de friction sont ainsi évitées. Ce mode est particulièrement utilisé avec les polymères où l'adhésion avec la pointe est importante ce qui cause un réel problème. L'image représente la topographie de surface. La variation de l'amplitude d'oscillation est utilisée comme signal d'asservissement afin de corriger le déplacement en Z, pour conserver l'amplitude constante et ainsi suivre la morphologie de surface.

2-Microscopie optique en mode champ sombre :

Nous utilisons un microscope de la marque Nikon (TE2000). L'observation se fait par réflexion en mode « champ sombre ». Le mode champ sombre du microscope optique est très efficace pour observer les nanoparticules métalliques. L'échantillon est éclairé par l'objectif de telle façon que l'éclairage ne retombe pas dans celui-ci. Seule la lumière déviée par l'échantillon atteint l'objectif. Le fond de l'image apparaît donc sombre, tandis que les objets de l'échantillon paraissent clairs.

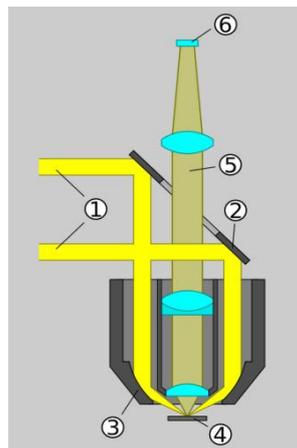


Figure 33 : Schéma illustrant le principe du microscope avec éclairage en champ sombre par réflexion. Un cylindre d'éclairage (1, jaune vif) est projeté par le miroir (2) sur la partie extérieure d'un objectif spécial, où il est réfléchi par un miroir concave (3), pour que l'échantillon (4) soit éclairé par un cône d'éclairage. Les lentilles de l'objectif (turquoise) ne recueillent que de la lumière déviée par la surface de l'échantillon (5, jaunâtre).

En effet, les trajets lumineux de l'éclairage et de l'observation sont séparés : l'objectif a une région externe supplémentaire, réservée au trajet des rayons d'éclairage (voir Figure 33). La région centrale correspond à un objectif normal, et ne sert en champ sombre qu'à l'observation. La région externe correspond au condenseur. La lumière (1-2 sur le schéma) tombe sur un miroir concave en anneau dans la partie externe (3), qui la renvoie en oblique sur l'échantillon en la concentrant (4). Si l'échantillon était un miroir plan, la lumière réfléchie reviendrait complètement dans la partie externe de l'objectif, et l'image serait sombre. Seule de la lumière déviée par des structures superficielles comme des NPMs peut atteindre l'objectif (5)

II.III.3. Expériences préliminaires

Dans un premier temps, nous avons préparé un mélange de référence PMMA/sel d'Ag. Ce mélange, thermodynamiquement stable, a été ensuite déposé sur un substrat de silicium par spin-coating. Après l'évaporation complète des solvants, le substrat est caractérisé par l'AFM et le MEB. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure 34 ci-dessous :

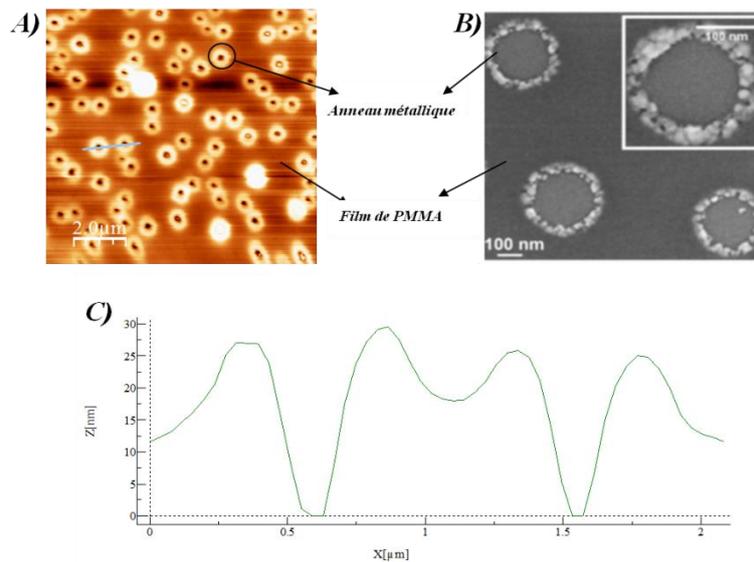


Figure 34 : Images AFM (A) et MEB (B) du film obtenu après spin coating de la solution contenant le couple PMMA/Ag⁺ sur un substrat de Silicium selon la méthode décrite ci-avant. (C) le profil de l'image AFM.

Les deux images AFM et MEB dans la figure xx ci-dessus montrent clairement la formation des anneaux de NPs d'Ag dans un film du PMMA. Les nanoparticules métalliques sont localisées sur le contour des pores (cf. Figure 34-B) ce qui montre l'originalité de cette méthode de synthèse car aucun agent réducteur n'a été utilisé dans la solution ni une fonctionnalisation préalable de la surface n'a été effectuée. Donc la réduction du précurseur métallique en NP et la distribution de ces dernières ont eu lieu de manière spontanée lors de la déposition du mélange à la surface.

Le profil de l'AFM montre trois zones. La première à 0 nm (couleur noir sur l'image AFM) qui correspond à la surface du substrat. La deuxième à 10-15 nm environ (couleur rouge) est

la surface continue du film de PMMA. En revanche, la troisième zone à 25-30 nm (couleur jaune) correspond au contour de l'anneau qui contient du PMMA et des NPs d'argent.

La présence de l'argent a été également mise en évidence par microscopie optique en champ sombre qui permet d'observer la diffusion de nano-objets. L'image correspondante est présentée dans la Figure 35 ci-dessous :

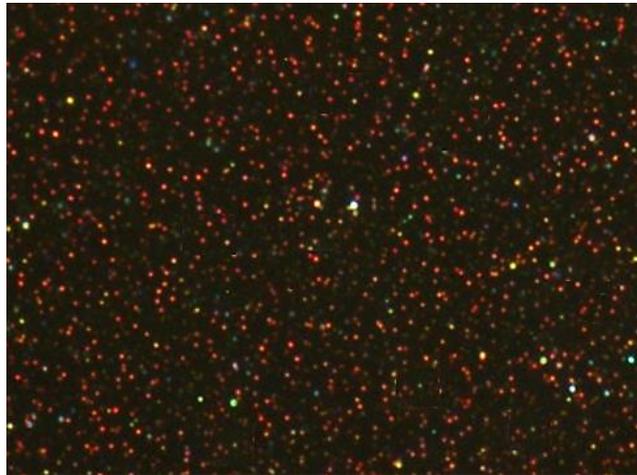


Figure 35: Image de microscopie en champs sombre du substrat obtenu montrant la diffusion de lumière par les NPs d'Ag.

L'image champ sombre obtenu montre clairement la diffusion de lumière de plusieurs couleurs, majoritairement du rouge avec néanmoins la présence d'autres couleurs bleus et verts. Ce comportement est attribué à la présence de NPs plasmoniques ou d'assemblages de NPs de tailles différentes.

Une autre expérience préliminaire a été réalisée de façon à orienter les expériences de ce chapitre vers certains paramètres clés pour cette nanostructuration. En effet, nous avons réalisé un mélange dont la composition et les proportions de molécules sont les mêmes que celui de référence avec une seule différence qui est l'absence du sel d'argent. Les résultats obtenus sur le substrat correspondant sont présentés dans la Figure 36 ci-dessous :

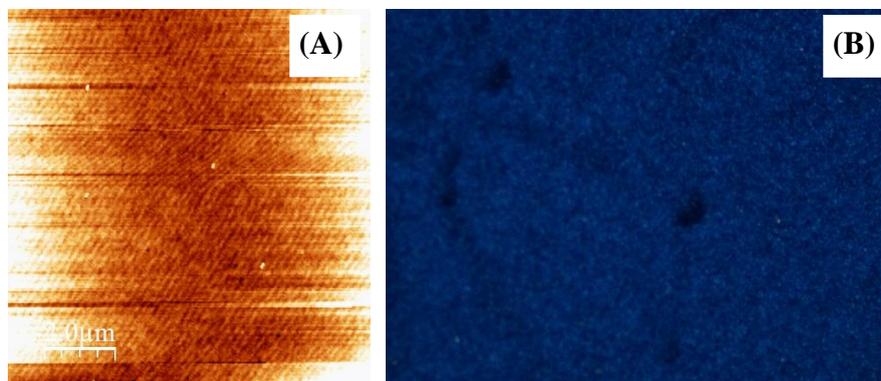


Figure 36 : Images AFM (A) et optique en champs sombre (B) pour un substrat obtenu suivant la même méthode décrite précédemment et en utilisant le mélange de référence mais sans sel métallique.

L'image AFM montre clairement l'absence de toute structuration du PMMA en absence du précurseur métallique. Par ailleurs, l'image optique en mode champ sombre ne montre aucune diffusion de lumière rouge. Ce résultat indique que le sel de métal est un facteur clé qui intervient dans le phénomène de nano-structuration du polymère. En revanche, il a été montré dans le chapitre 1 que le précurseur métallique ne modifie pas la stabilité thermodynamique de la solution. Cette différence de comportement indique qu'il ne faut pas négliger les paramètres dont l'influence paraissait négligeable en solution.

II.III.4. Analyse préliminaire et définition d'une stratégie pour aborder le mécanisme de nanostructuration

A partir des résultats du premier chapitre ainsi que les expériences préliminaires, nous proposons l'analyse ci-après afin de définir et de justifier le périmètre de notre étude :

- Les résultats du premier chapitre ont montré qu'en modifiant la composition chimique du mélange il était possible d'ajuster les interactions en solution. La nature du solvant et du non-solvant de PMMA ainsi que leurs proportions respectives semblent influencer de manière significative la stabilité du mélange. Avant toute étude, le degré d'influence de ces interactions sur la structuration du film de PMMA mérite d'être déterminé ;
- La nature de la surface est une 4^{ème} composante du système qu'il va falloir considérer étant donné les interactions qui vont se manifester entre les fonctions chimiques antagonistes de la solution (PMMA, sel et non-solvant) et la surface ;
- L'absence de toute nanostructuration en absence du sel de nitrate indique que, contrairement aux observations en solution, ce dernier joue un rôle primordial lors du dépôt en surface. Ainsi, la nature et la concentration du sel seront évidemment considérées car leurs quantités à proximité de la surface deviennent non-négligeables pendant et après l'évaporation des solvants. La même analyse est également valable pour le PMMA, en particulier, sa concentration et sa masse molaire ;
- La cinétique de déposition du film est un paramètre qui risque de contrôler la structuration si cette dernière est influencée par le résultat de deux ou de plusieurs interactions conflictuelles (par exemple, celles du PMMA/sel, du PMMA/non-solvant et du PMMA/surface). La compétition entre ces différents paramètres pourrait être significativement influencée par la dynamique d'évaporation des solvants.

Le travail expérimental réalisé, dans ce chapitre vise donc à étudier l'influence de l'ensemble de paramètres physicochimiques mentionnés ci-avant sur la formation des nanoparticules métalliques dans une matrice de polymère. Le but final étant de :

- Modéliser le système complexe de façon à tenir compte de toutes les contributions pour pouvoir étudier les différents aspects thermodynamiques et cinétiques de la nanostructuration ;
- déterminer l'influence respective de ces paramètres sur les propriétés dimensionnelles des nanostructures métalliques ;

- proposer une démarche théorique et expérimentale permettant de prévoir la nanostructuration et pourquoi pas généraliser cette méthode sur un plus grand nombre de précurseurs métalliques et d'autres éléments du tableau périodique ;
- proposer de nouveaux substrats en tant que nano-capteurs pour la détection de molécules chimiques.

II.III.5. Etude physico-chimique :

De façon à pouvoir identifier les facteurs clés de cette synthèse, nous avons réalisé une étude paramétrique traitant de l'influence des différents paramètres physico-chimiques sur la structure des anneaux des NPMs lors de la déposition du mélange PMMA/sel métallique à la surface. Nous avons étudié plusieurs paramètres clés qui semblent influencer directement la taille et la répartition des pores ainsi que l'organisation des nanoparticules métalliques à l'intérieur des pores. Parmi ces paramètres, on peut citer :

- L'influence du non-solvant (Alcools) ;
- L'influence du Co-solvant (Acétone) ;
- L'influence des solvants du PMMA ;
- L'influence de la vitesse d'évaporation ;
- L'influence de la nature chimique de surface.

II.III.5.A. Influence des interactions en solution sur la nanostructuration en surface :

De façon à pouvoir montrer l'influence des interactions sur la structuration du PMMA, nous avons réalisé différentes solutions numérotées de 1 à 9. Les constituants principales des celles-ci ont été : PMMA/toluène ; Isopropanol/sel d'argent ; acétone. Dans ces solutions, la quantité d'isopropanol augmente de 1 à 9. Simultanément, la quantité d'acétone augmente dans le même sens de façon à obtenir à peine une solution stable (cf. Figure 37). Ceci veut dire que toutes les solutions contiennent des proportions différentes en acétone et en isopropanol mais le point commun c'est leur présence sur la ligne qui délimite les deux zones (stabilité et instabilité).

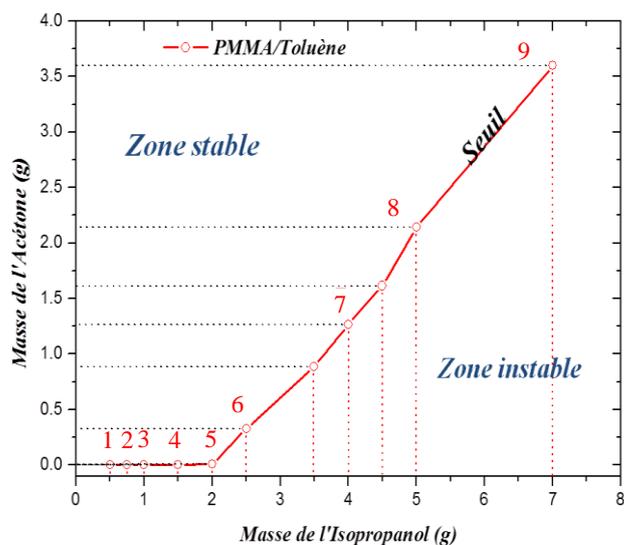


Figure 37 : Evolution de la quantité seuil d'acétone en fonction de la quantité d'isopropanol initialement présente dans le mélange et ceci à masse de polymère constante. Le solvant de PMMA est le toluène. La quantité seuil est définie comme étant la masse minimale d'acétone qui permet de supprimer la séparation de phase et de retrouver un mélange thermodynamiquement stable.

Ces solutions ont été ensuite étalées sur un substrat de silicium avant d'analyser la surface de ces derniers par AFM. Le résultat de cette étude est présenté dans la Figure qui suit :

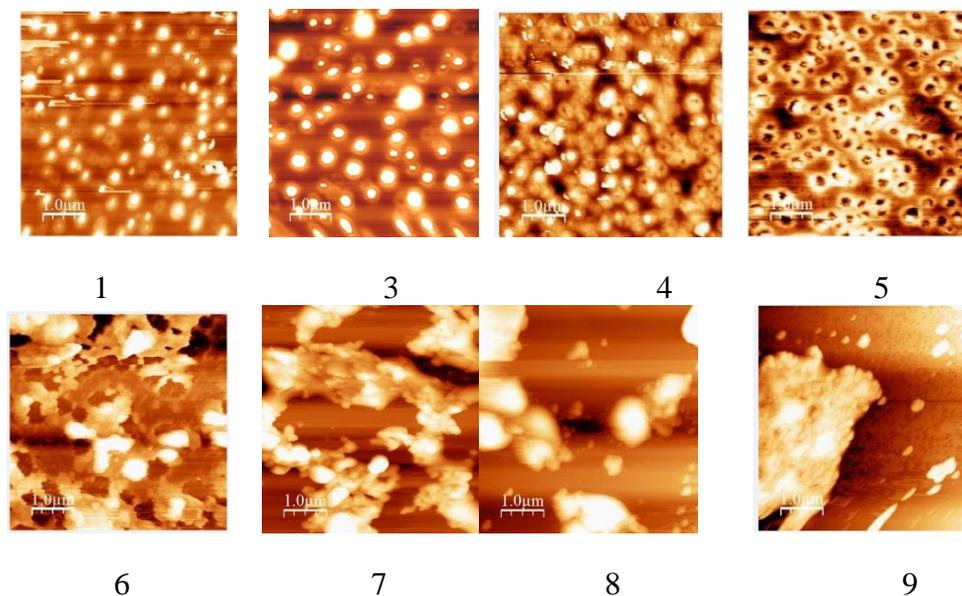


Figure 38 : Images AFM montrant la structuration d'un film de PMMA en présence du sel d'Ag pour les solutions préparées ci-avant et dont la composition varie de 1 à 9. Chaque image correspond à un mélange dont la masse d'isopropanol est citée dans la Figure 37.

Ces images montrent la variation progressive de la formation de nano-anneaux métalliques obtenus à partir des mélanges ainsi préparés. La quantité d'isopropanol/AgNO₃ augmente de 1

à 9. L'image numéro 6 correspond au point seuil. La 7^{ème} est pour le mélange auquel 4g d'isopropanol est ajouté, et le 8^{ème} et 9^{ème} correspondent deux derniers échantillons.

On remarque qu'au fur et à mesure que la quantité d'isopropanol/sel augmente, les nano-anneaux se rapprochent les uns des autres (cf. image 5 – Figure 38). Ceci correspond bien à une interaction répulsive entre le couple isopropanol/sel d'un côté et le PMMA de l'autre côté. Au-delà du point 6, l'interaction répulsive entre le PMMA et le couple isopropanol/sel devient très importante. Comme nous l'avons montré ci-avant, une quantité supplémentaire de ce couple nécessite l'ajout d'une certaine quantité d'acétone pour neutraliser l'interaction et retrouver une solution stable. En revanche, lorsque la solution est déposée en surface et après l'évaporation de l'acétone, l'interaction est tellement forte que les nano-domaines d'isopropanol/sel ne sont plus dispersés. Ces derniers vont s'assembler au fur et à mesure que la quantité d'isopropanol augmente. A partir d'une certaine quantité d'isopropanol/sel, la forte interaction répulsive se traduit par l'apparition des agrégats sur le film au lieu des nano-anneaux. Par ailleurs, cette agrégation est d'autant plus importante que la quantité d'isopropanol/sel est importante.

Il ressort de cette étude les points suivants :

- Il n'est pas possible de transvaser de façon directe le comportement du mélange en solution à celui rencontré en surface. En particulier, toute solution se trouvant dans la zone de stabilité ne donnera pas forcément une structuration sous forme d'anneaux dispersés en surface ;
- La structuration en surface sous forme d'anneaux nécessite une interaction relativement faible entre le PMMA et le couple isopropanol/sel. L'augmentation du pourcentage de ce dernier couple au-delà d'une certaine limite provoquera une perte de structuration et ceci malgré le fait que la solution redevienne stable par ajout des quantités importantes d'acétone ;
- Le co-solvant a pour rôle primordial de minimiser les fortes interactions générées par l'excès de non-solvant. Cependant, il nous est difficile à partir de la présente étude, de conclure quant à l'effet de l'acétone sur les caractéristiques dimensionnelles des substrats nanostructurés car dans toutes les solutions étudiées, la quantité de non-solvant variait en même temps que l'acétone. Cet effet sera traité dans la section suivante.

1-Effet de la quantité du Co-solvant

Pour adresser cette question, nous avons préparé une série de mélanges ayant la même composition et proportion de molécules, seule la quantité de l'acétone varie. La quantité du couple non-solvant/sel est maintenue constante. Ces mélanges ont été déposés sur des substrats de silicium par spin coating et observés à l'aide d'un microscope optique en mode champ sombre puis par AFM. Le résultat est présenté dans la Figure 39 qui suit :

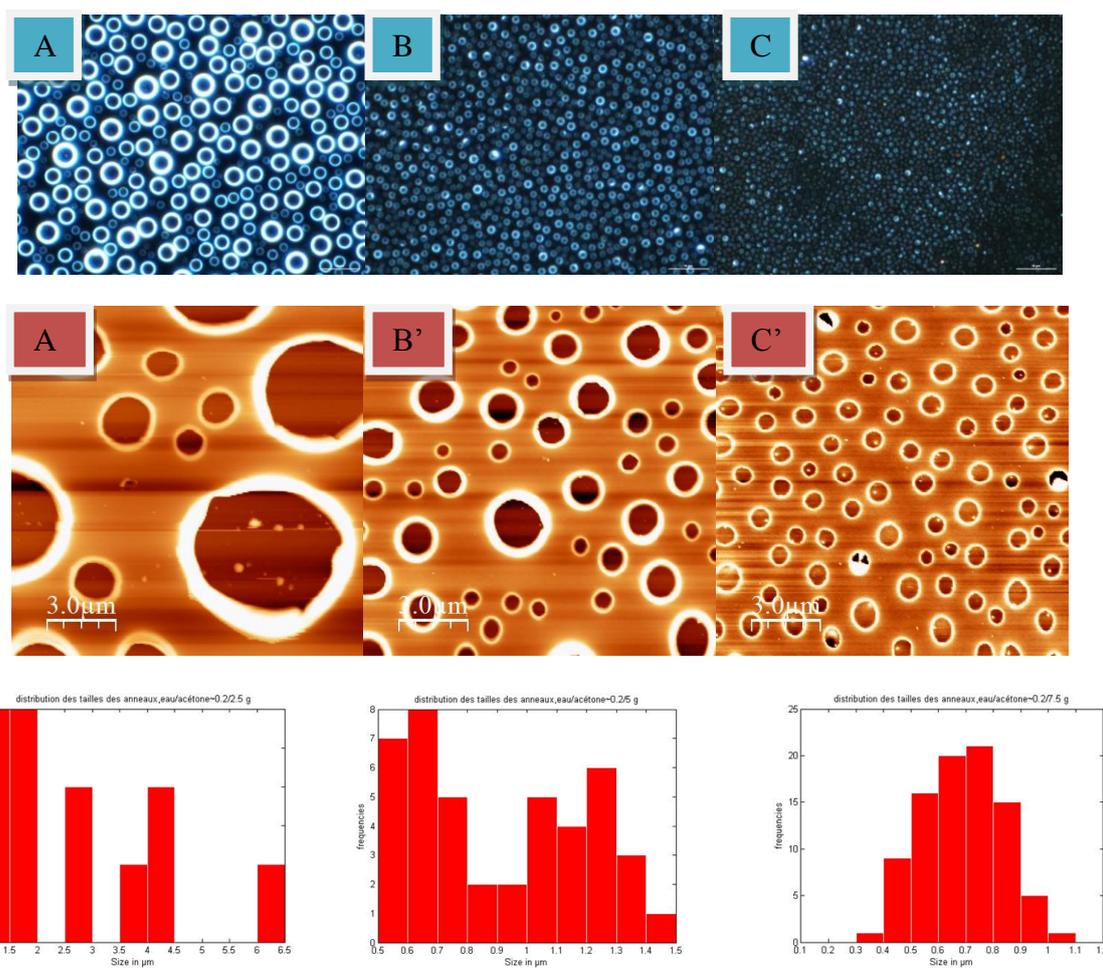


Figure 39 : Images de microscopie optique en mode champ sombre (premier rang) et AFM (deuxième rang) des différents mélanges. A et A' : 2,5g Acétone ; B et B' : 5g Acétone ; C et C' : 7,5g Acétone.

Les images AFM et celles de microscopie en mode champ sombre montrent que lorsque la quantité d'acétone augmente, les nano-anneaux diminuent en taille et augmentent en densité. Le diamètre moyen est respectivement 2,64, 0,91 et 0,68 μm dans A', B' et C'.

On remarque que dans la Figure 39, les nano-anneaux sont larges et séparés les uns des autres, le nombre des nano-anneaux métalliques augmentent de A en B et finalement dans la Figure 39-C, la densité augmente alors que les nano-anneaux diminuent en taille et tendent vers l'organisation.

La présence de l'acétone permet de moyenniser les interactions répulsives entre le PMMA et le non-solvant, sa présence en grande quantité permet une meilleure dispersion des chaînes polymères et ainsi de mieux disperser le couple non-solvant/sel. Ceci s'est traduit par une diminution de la taille des anneaux et une augmentation de leur densité.

2-Effet de la nature du non-solvant sur la structuration en surface

Afin de déterminer l'effet du non-solvant sur la nanostructuration, nous avons préparé 3 mélanges de référence avec comme différence ; la nature du non-solvant. Chaque mélange a

été ensuite déposé sur un substrat de Silicium et observé par AFM. Les images sont montrées dans la Figure 40. Le sel utilisé ici est le nitrate d'argent.

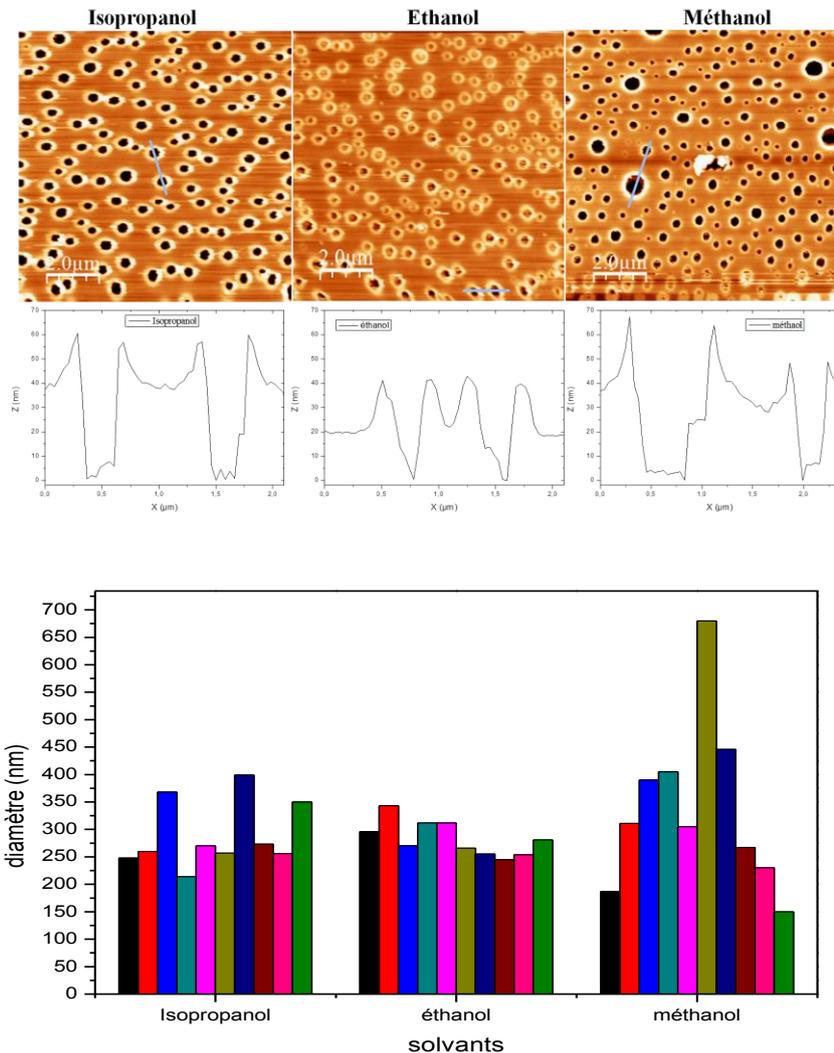


Figure 40 : Images AFM sur des substrats obtenus à partir des mélanges de AgNO_3 (non-solvant)/PMMA MIBK/acétone. La nature du non-solvant a été changée à chaque fois afin d'étudier son effet sur la nano-structuration (l'épaisseur de la couche du PMMA est environ 25 nm).

Les trois images ci-dessus montrent l'absence d'un effet important du non-solvant sur la nanostructuration dans le cas de l'isopropanol et de l'éthanol, car elles donnent toutes les deux une répartition similaire des nano-anneaux métalliques à la surface du substrat de silicium. En revanche, une formation de quelques trous de diamètre important est observée pour le méthanol.

Pour essayer d'expliquer cette différence de structuration entre les trois non-solvants, nous avons examiné leurs propriétés physico-chimiques et en particulier, leurs paramètres de stabilité. Les valeurs sont représentées dans le Tableau 17 qui suit.

Propriétés physico-chimiques	Isopropanol	éthanol	méthanol
Solubilité du sel (g/l)	33.3	33.3	35
pka	17.1	15.8	15.3
δ_d ($j^{1/2}cm^{-3/2}$)	15.8	15.8	15.1
δ_h ($j^{1/2}cm^{-3/2}$)	16.4	19.4	22.3
Pression de vapeur (kpa)	6,02	7,82	16,85
Température d'ébullition (°C)	82,00	78,37	65,00

Tableau 17: Quelques caractéristiques physico-chimiques des non-solvants utilisés.

On remarque que les paramètres de solubilité de l'isopropanol et de l'éthanol sont les mêmes ($15.8 j^{1/2}cm^{-3/2}$), ce qui se traduit par une interaction presque similaire avec le PMMA. Par contre, dans le cas du méthanol, la valeur du δ_h est nettement plus grande.

Globalement, en termes de nanostructuration, il n'existe pas une différence significative entre les 3 solvants ce qui est cohérent compte tenu de la faible différence de leurs propriétés physicochimiques.

Afin de pouvoir moduler l'interaction du non-solvant avec le polymère (PMMA) et d'en voir les conséquences sur la structuration en surface, nous avons décidé de tester l'eau comme non-solvant. Ce dernier étant un très bon solvant des sels de nitrates, est supposé augmenter les interactions répulsives avec le PMMA. En revanche, l'eau est non-miscible avec le toluène (solvant du PMMA dans ce cas). Pour résoudre ce problème nous avons décidé d'introduire suffisamment d'eau pour perturber davantage le PMMA mais pas trop en excès afin de garder le mélange stable. Nous avons ainsi comparé le résultat obtenu avec celui de l'isopropanol seul.

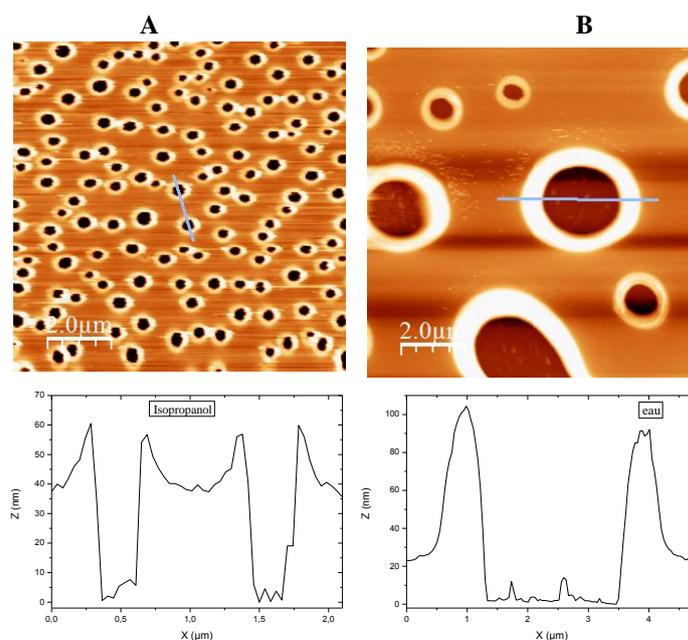


Figure 41 : Images AFM et les profils correspondants montrant l'influence du non-solvant sur la structuration en surface du PMMA chargé de précurseurs métalliques : A : non-solvant (alcool) ; B : non-solvant (eau).

La Figure 41 montre l'influence du non-solvant sur la structuration du mélange et l'obtention des anneaux métalliques dans deux conditions différentes. La Figure 41-A (resp. Figure 41-B) correspond à un mélange de polymère contenant de l'isopropanol (resp. de l'eau) comme non solvant. Il apparaît clairement que le diamètre moyen des anneaux augmente considérablement en présence d'eau comme non solvant. Ceci s'explique par la forte interaction répulsive qui a lieu entre le polymère et le non-solvant. Cette interaction est plus importante avec l'eau qu'avec l'isopropanol. En se basant sur les résultats obtenus, il nous sera possible d'ajuster le diamètre des pores et par conséquent celui des anneaux de NPMS se trouvant sur le contour des pores par un simple ajustement du rapport Eau/Isopropanol. Cette étude sera présentée dans la section suivante.

3-Effet de la quantité du non-solvant (eau) :

La présence de l'eau comme solvant du sel et non-solvant du PMMA semble jouer un rôle important dans le processus de nanostructuration. Nous nous proposons d'établir un lien entre la quantité d'eau et la taille des anneaux métalliques. Pour cela, nous avons préparé trois mélanges de PMMA/sel d'Ag, seule la quantité d'eau varie. Ces mélanges sont déposés sur des substrats de silicium par spin coating et observés par microscopie optique en mode champ sombre. Le résultat est présenté dans la Figure 42 ci-dessous :

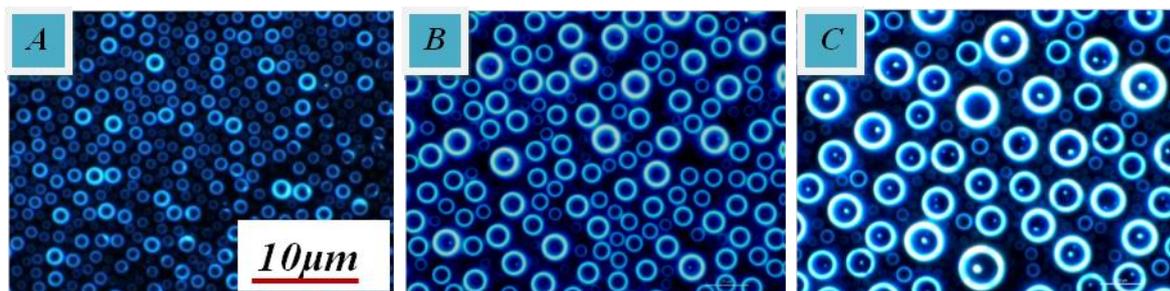


Figure 42 : Images de microscopie optique en mode champ sombre des substrats obtenus à partir des mélanges dont les proportions d'eau sont les suivantes : (A) 3,1%, (B) 4,0%, (C) 5,3%.

Les figures A, B et C montrent clairement l'évolution de la taille des anneaux métalliques en fonction de la quantité d'eau. Le diamètre moyen des anneaux métalliques est respectivement 0,89, 3,09 et 4,42 μm dans A, B et C. Nous pouvons voir que le diamètre augmente avec l'ajout de l'eau. En effet, la taille des anneaux est d'autant plus importante que la quantité d'eau est grande. Ceci s'explique par la forte interaction répulsive qui a eu lieu entre le PMMA et l'eau. En plus, puisque ce dernier est un non-solvant du PMMA et non miscible avec le toluène, nous pouvons supposer que des vésicules contenant de l'eau et le sel de métal seraient formées dans la solution. Ainsi, ces vésicules sont d'autant plus grandes que l'interaction répulsive PMMA/eau est importante, c.-à-d. avec l'augmentation de la quantité d'eau.

Le non-solvant et le co-solvant jouent donc un rôle primordial dans le processus de nanostructuration. Leur présence en quantité variable permet d'ajuster les interactions et ainsi

les dimensions structurales du film de PMMA. Grâce à ces deux paramètres, nous allons pouvoir contrôler les propriétés des nanostructures métalliques générées à l'interface polymère/non solvant.

4-Effet de la nature du solvant de PMMA

Dans le but d'étudier l'influence du solvant de PMMA et d'identifier le lien entre la force de dispersion de ses chaînes et la structuration en surface, nous avons préparé 4 solutions en utilisant 4 solvants différents.

Dans le Tableau 18 suivant, nous décrivons certaines propriétés physico-chimiques des solvants utilisés.

Solvants	Toluène	MIBK	Acétone	THF
δ_s ($\text{J}^{1/2}\text{cm}^{-3/2}$)	18.2	17.2	20.3	19.46
Force liaison hydrogène	Faible	moyenne	moyenne	moyenne
$\chi_h = V_s(\delta_p - \delta_s)^2/RT$	0.03	1.298	0.128	0.212

Tableau 18 : Quelques propriétés physico-chimiques des solvants utilisés pour dissoudre le PMMA. χ_h : Paramètre d'interaction Flory-Huggins ; δ_p : paramètre de solubilité du polymère ; V_s : volume molaire du solvant ; δ_s : paramètre de solubilité du solvant ; R: constante du gaz parfait ; T: température (22°C).

A partir de χ_h (composant enthalpique du paramètre d'interaction) on peut estimer la dispersion des chaînes polymères dans leur solvant, χ_h varie de façon décroissante avec la miscibilité du polymère dans le solvant, plus χ_h est petite plus les chaînes sont dispersées.

Par rapport à ces 4 solvants la dispersion des chaînes de PMMA décroît suivant l'ordre qui suit :

Toluène → Acétone → THF → MIBK.

Pour se rendre compte de l'importance du solvant de PMMA sur la structuration en surface, nous avons préparé 4 solutions de PMMA/sel d'Ag dont les proportions sont les mêmes, seul le solvant du PMMA change. Ces solutions ont été ensuite déposées sur un substrat de Silicium par spin coating. Les images AFM des films correspondants sont montrées ci-après :

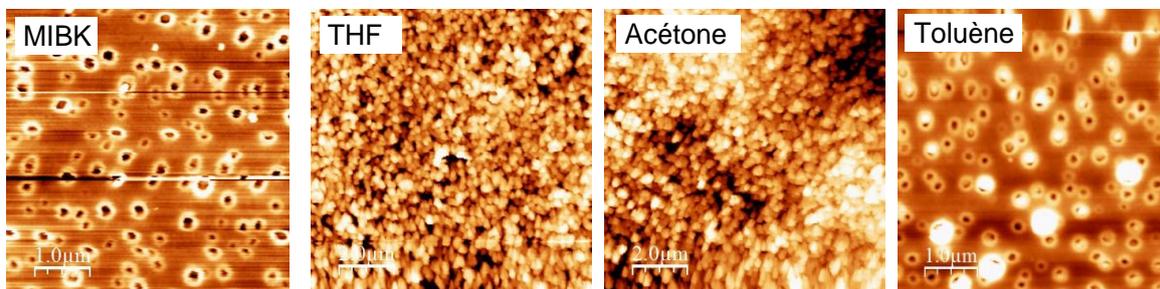


Figure 43 : Images AFM montrant la structuration en surface du mélange pour différents solvants de PMMA.

Les résultats obtenus montrent un comportement différent du THF et de l'acétone par rapport au toluène et au MIBK. En particulier, les deux premiers ne donnent pas lieu à un film poreux mais plutôt à des nanoparticules de polymère. Le PMMA ne formant plus une phase continue sur le substrat, le nombre de particules a ainsi considérablement augmenté. Ce comportement ne pourra pas s'expliquer simplement par le paramètre d'interaction déterminé ci-avant. En revanche, il est intéressant de noter la différence de pression de vapeur saturante entre ces solvants (cf. Tableau 19). En particulier, il apparaît clairement que la pression de vapeur saturante de l'acétone et du THF est 10 fois plus grande que celle du MIBK et du Toluène. Ce paramètre étant directement lié à la volatilité du solvant, semble jouer un rôle important dans le mécanisme de structuration.

Solvant	MIBK	THF	Acétone	Toluène
Pression de vapeur saturante (mmHg) (20°C)	14,8	143,0	185,5	21,9

Tableau 19 : La pression de vapeur saturante des 4 solvants utilisés dans cette étude.

Les travaux réalisés jusqu'à présent semblent aboutir à la conclusion suivante : la structuration en surface suit directement l'évaporation du co-solvant et du solvant de PMMA. En effet, on peut noter les observations suivantes :

- le sel joue un rôle primordial lors ou après évaporation des solvants
- les caractéristiques dimensionnelles du substrat en présence de 4 solvants de PMMA ne sont pas cohérentes avec le paramètre d'interactions de ces derniers. Ainsi, on peut s'attendre à ce qu'un autre phénomène rentre en jeu et l'emporte sur les interactions. L'hypothèse de la dynamique d'évaporation du solvant semble être plausible étant donné que les deux solvants (acétone et THF) dont le comportement complètement différent, ont une pression de vapeur saturante 10 fois plus grande que celle des autres solvants.

Il est ainsi raisonnable de supposer que suite à l'évaporation des solvants responsables de la dispersion des chaînes de PMMA, l'interaction entre ce dernier et le couple non-solvant/sel sera de plus en plus importante. Ceci se traduirait par une ségrégation du sel et de l'alcool afin de diminuer leur interaction avec le PMMA. Cette ségrégation prendrait la forme de petites vésicules qui auraient tendance à s'auto-assembler au fur et à mesure que les solvants s'évaporent. En se basant sur ce scénario, il est possible de comprendre le résultat montré ci-avant, en particulier, il est raisonnable de supposer que l'assemblage des vésicules dépend de la dynamique d'évaporation des solvants.

Ainsi, une évaporation plus rapide du solvant de PMMA serait à l'origine d'un tel comportement. Cette explication mérite néanmoins d'être confirmée en faisant varier la dynamique d'étalement de la solution. Cette étude sera traitée ultérieurement.

5-Effet de la masse molaire du PMMA :

Après l'étude des paramètres relatifs aux constituants principaux du mélange, nous allons maintenant aborder les paramètres qui sont reliés au polymère. Tout d'abord, nous allons étudier l'effet de la masse molaire du PMMA c.à.d. l'effet de la longueur des chaînes du

PMMA sur l'organisation et la structuration des anneaux métalliques obtenus après déposition du mélange PMMA/sel à la surface du silicium.

Pour cela, nous avons préparé une série de mélanges où seule la masse molaire du PMMA a été variée. Le PMMA a été dissous dans le toluène. Le précurseur métallique est le nitrate d'Ag. Après déposition du mélange à la surface du silicium, les substrats sont caractérisés par AFM. Les images correspondantes sont montrées dans la Figure 44 :

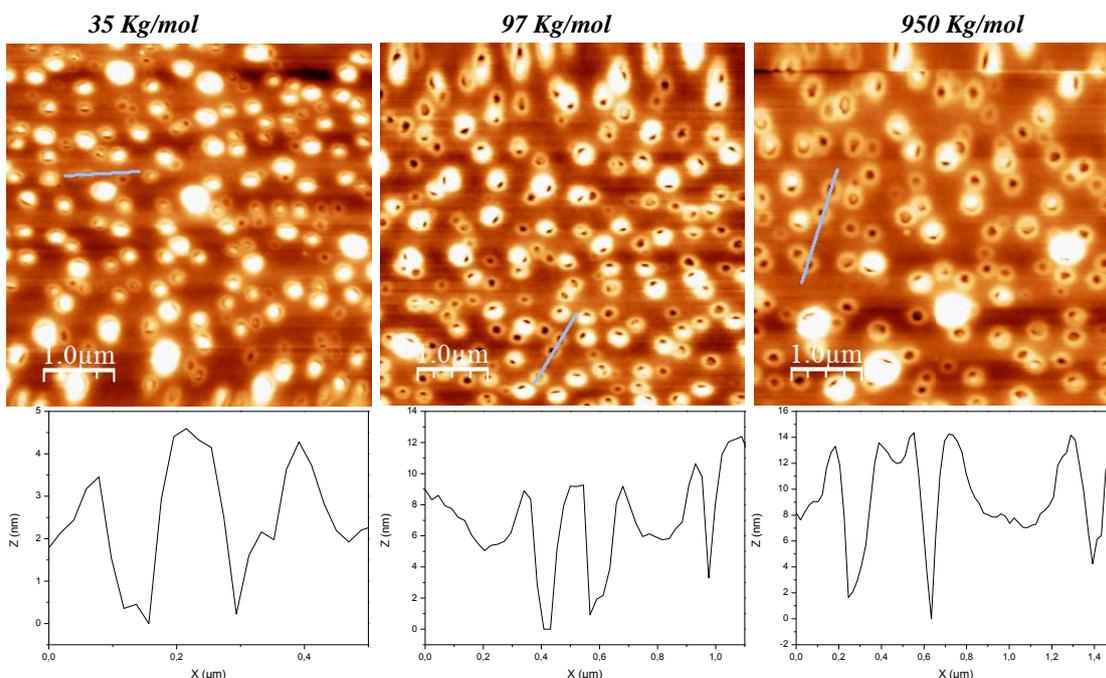


Figure 44 : Images AFM des films obtenus en présence de 3 masses molaires différentes de PMMA.

En comparant ces trois images, on remarque l'absence d'une grande différence en ce qui concerne la taille des anneaux. La masse molaire du PMMA semble ne pas jouer un rôle important dans la structuration du film. Ce comportement est cohérent avec les résultats obtenus en solution où la masse molaire du PMMA présentait une très légère influence sur la stabilité thermodynamique de la solution. On peut néanmoins constater que l'image obtenue avec 950 Kg/mol est légèrement moins dense en anneaux et que ces derniers contiennent moins de NPs d'Ag.

6-Effet de la concentration du PMMA :

Dans le chapitre 1, nous avons montré que la concentration de PMMA n'agit que très légèrement sur la stabilité thermodynamique de la solution. Ici, nous nous proposons d'étudier son influence sur la structuration du film polymère, c'est-à-dire une fois les solvants du PMMA se sont évaporés et que ce dernier se trouve en compétition avec les vésicules (sel métallique/non solvant) pour occuper la surface du substrat. Pour cela, nous avons préparé 3 séries de mélange PMMA/sel d'Ag dont le seul paramètre qui change est la concentration du PMMA dans le MIBK. 3 concentrations ont été testées : 7,5g/l ; 10g/l ; 15g/l. La masse molaire du PMMA est de 950 kg/mole.

Les images AFM qui correspondent aux films obtenus après spin-coating sont représentées dans la Figure 45 qui suit :

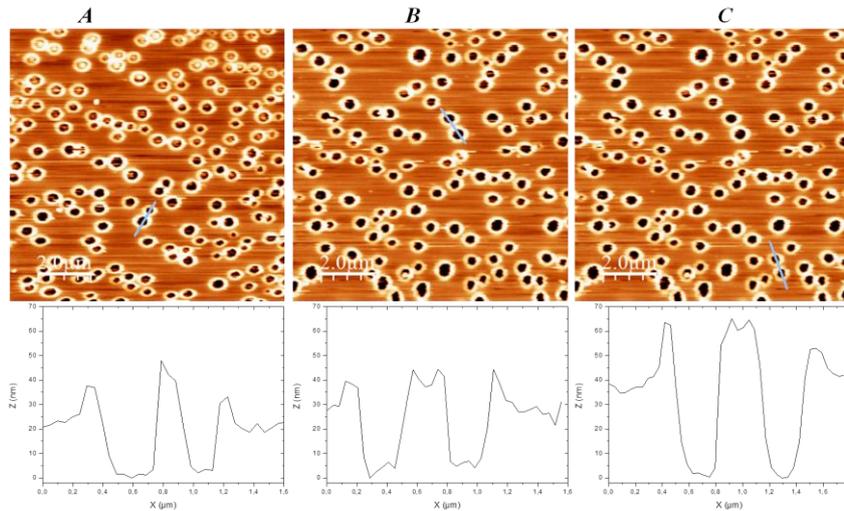


Figure 45 : Images AFM des films obtenus pour 3 concentrations différentes de PMMA : A : 7,5g/l ; B : 10g/l ; C : 15g/l.

La comparaison entre ces trois images montre que la concentration du PMMA n'a pas d'influence directe sur le processus de structuration. Ceci est vrai uniquement dans la gamme de concentration étudiée. L'épaisseur du film de PMMA est cependant plus importante lorsque la concentration de dernier augmente.

Ce résultat est en accord avec les observations faites en chapitre 1 où la concentration de PMMA ne semblait pas influencer considérablement la stabilité du mélange. La gamme de concentration étudiée ici ne permet pas d'apprécier l'influence de ce paramètre sur les caractéristiques dimensionnelles de nanostructures métalliques.

Les paramètres étudiés jusqu'à présent contribuent différemment à la structuration de la solution. La présence du nitrate d'argent est primordiale pour la structuration. La nature et la quantité du non-solvant sont déterminantes pour les dimensions structurales des micro-nanostructures métalliques. Le co-solvant joue également un rôle important grâce à sa capacité à tamponner les interactions entre le PMMA et la phase aqueuse. Le PMMA joue le rôle d'une phase dispersante et sa concentration/masse molaire ne semblent influencer que très légèrement la répartition des anneaux et leurs tailles. Dans ce qui suit, nous proposons d'étudier l'influence de la nature de surface sur la structuration.

II.III.5.B. Effet de la nature de surface :

Les études précédentes concernant la structuration du mélange ont montré que la celle-ci est influencée par les interactions physiques entre les différents constituants. Une différence de comportement entre la solution et la surface a pu également être constatée. En particulier, certains paramètres qui influencent directement la stabilité thermodynamique de la solution ne semblent avoir la même importance lors de la structuration en surface. Le substrat apparaît ainsi comme un nouveau composant du système. Pour mettre en évidence et évaluer sa

contribution, nous avons fait deux types de traitement de surface. Le premier dit de « chimique » qui consiste à greffer à la surface d'un substrat de verre des fonctions chimiques différentes. Le deuxième traitement de surface sera nommé « physique » car il s'agit d'évaporer une couche de matériau à la surface du verre afin de voir son influence sur le mécanisme de structuration.

1-Traitement chimique de surface :

Afin d'étudier les interactions entre la solution PMMA/sel d'Ag et la surface, nous avons modifié la nature chimique de surface en traitant le substrat par des groupements hydrophobes ($-CH_3$: Figure 46-A) et hydrophiles ($-NH_3^+$: Figure 46-B). Ensuite, la solution de référence a été étalée à la surface des substrats suivant les conditions définies auparavant. Les images AFM qui correspondent à ces deux substrats sont montrées ci-après :

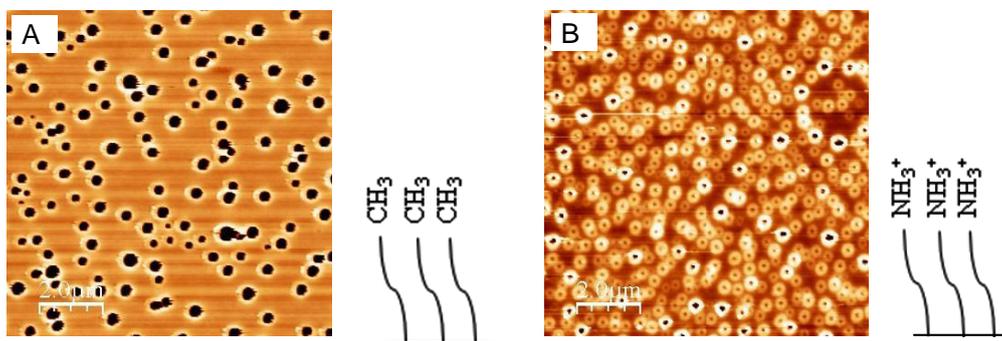


Figure 46 : Image AFM montrant l'influence de la chimie de surface. A : hydrophobe. B : hydrophile.

La comparaison entre ces deux images AFM montre clairement que la structuration est nettement influencée par la nature des fonctions chimiques présentes à la surface du substrat. En particulier, dans le cas d'une surface hydrophobe nous observons des anneaux de nanoparticules dont le diamètre est plus grand que celui obtenu avec une surface hydrophile. Ceci s'explique compte tenu des interactions entre la surface et les vésicules chargées de sel métallique qui se forment au fur et à mesure que les solvants s'évaporent. En particulier, les vésicules vont avoir tendance à s'assembler pour fuir la surface hydrophobe.

En revanche, sur une surface hydrophile, les vésicules seraient stabilisées par le PMMA qui tend à fuir la surface. C'est ainsi que les fonctions hydrophiles vont limiter l'assemblage des vésicules qui voient ainsi leur taille diminuer.

2-Traitement physique de surface :

Le traitement de la surface s'est fait par évaporation d'une couche de 5 nm de matériau dont la nature a été choisie pour ajuster l'affinité entre la surface et le sel d'argent. Les couches déposées sont : l'Or, l'Argent, le chrome et la silice. Ensuite, un mélange de PMMA/sel d'Ag est déposé sur chaque substrat par spin-coating suivant les conditions de référence. Les substrats ont été ensuite observés par AFM. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure 47 qui suit :

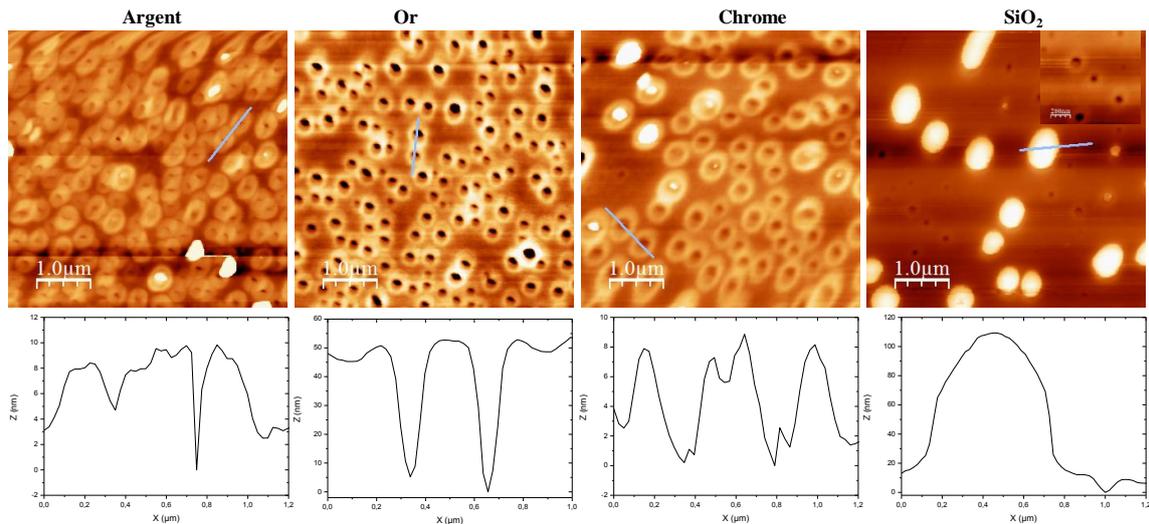


Figure 47 : Images AFM montrant l'influence de la nature physique de surface.

Les images AFM montrent que la structuration du PMMA est possible en présence des 4 types de dépôt. Les nano-anneaux sont néanmoins peu fréquents en présence de la couche de silice. Ceci est lié à son caractère non-conducteur qui empêche la réduction du sel d'Ag et leur fixation sur le substrat. La densité des anneaux augmente nettement en présence des couches métalliques d'or, d'Ag et de chrome. En particulier, la couche d'argent donne lieu à une très forte densité de nano-anneaux. On peut même remarquer que ces derniers tendent à former une deuxième couche traduisant la forte affinité existante entre les vésicules chargées de Ag^+ et la couche d'argent métallique. La densité des nano-anneaux évolue dans l'ordre suivant : $\text{Ag} > \text{Au} > \text{Cr} > \text{SiO}_2$. Ce comportement est ainsi attribué à la conductivité électrique qui suit le même ordre (cf. Tableau 20 ci-après).

Matériau	Argent	Or	Chrome	Silice
Conductivité électrique (S.m-1)	63×10^6	$45,2 \times 10^6$	$7,74 \times 10^6$	$2,52 \times 10^{-4}$

Tableau 20 : Conductivité électrique des matériaux déposés à la surface du substrat.

En effet, la forte conductivité de l'argent couplée à la grande affinité existante entre le sel d'argent et la couche métallique se sont manifestées par une très forte densité de NPs d'Ag sur le substrat. Ceci peut être observé dans l'image MEB (cf. Figure 48).

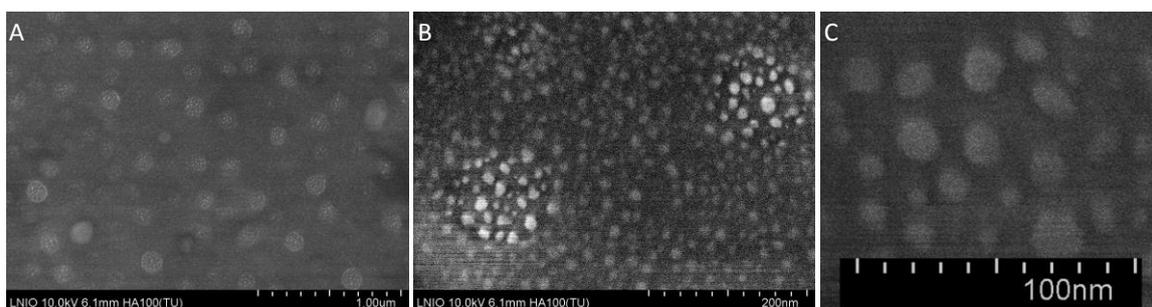


Figure 48 : A) et B) Images MEB montrant la forte densité des NPs d'Ag sur la couche d'Ag déposée par évaporation physique ; C : Zoom sur B.

II.III.5.C. Influence du nombre de spin-coating sur les dimensions structurales

Le résultat ci-dessus montre que la structuration des anneaux métalliques et la répartition de ces derniers est influencée par la nature de surface. En particulier, la fonctionnalisation de surface par des groupements fonctionnels (hydrophobes ou hydrophiles) influence directement la densité des anneaux de NPMs et par conséquent la porosité du film. Or après la déposition d'un mélange PMMA/sel à la surface, nous obtenons un film de polymère perforé par des anneaux des NPMs. Ainsi, nous pouvons considérer que notre film nanostructuré comporte à la fois une partie hydrophobe (le PMMA) et une partie hydrophile (les NPMs). Ceci nous amène à nous interroger sur le comportement de notre mélange sur un substrat nanostructuré après un premier spin-coating du même mélange. Pour cela, nous avons réalisé plusieurs spin-coating successifs du mélange PMMA/sel d'Ag sur le même substrat observé ensuite par AFM afin de mettre en évidence l'effet de ces interactions sur les caractéristiques dimensionnelles, en particulier, la densité des anneaux et la densité de NPs d'Ag dans les anneaux. Nous avons ainsi étudié 3 cas :

- Substrat A : un seul dépôt de PMMA/sel d'Ag ;
- Substrat B : 3 dépôts ;
- Substrat C : 7 dépôts.

Le dépôt a été réalisé par spin-coating successifs du mélange PMMA/sel d'Ag sans faire de rinçage entre chaque couche.

Le résultat obtenu est présenté dans la Figure 49 qui suit :

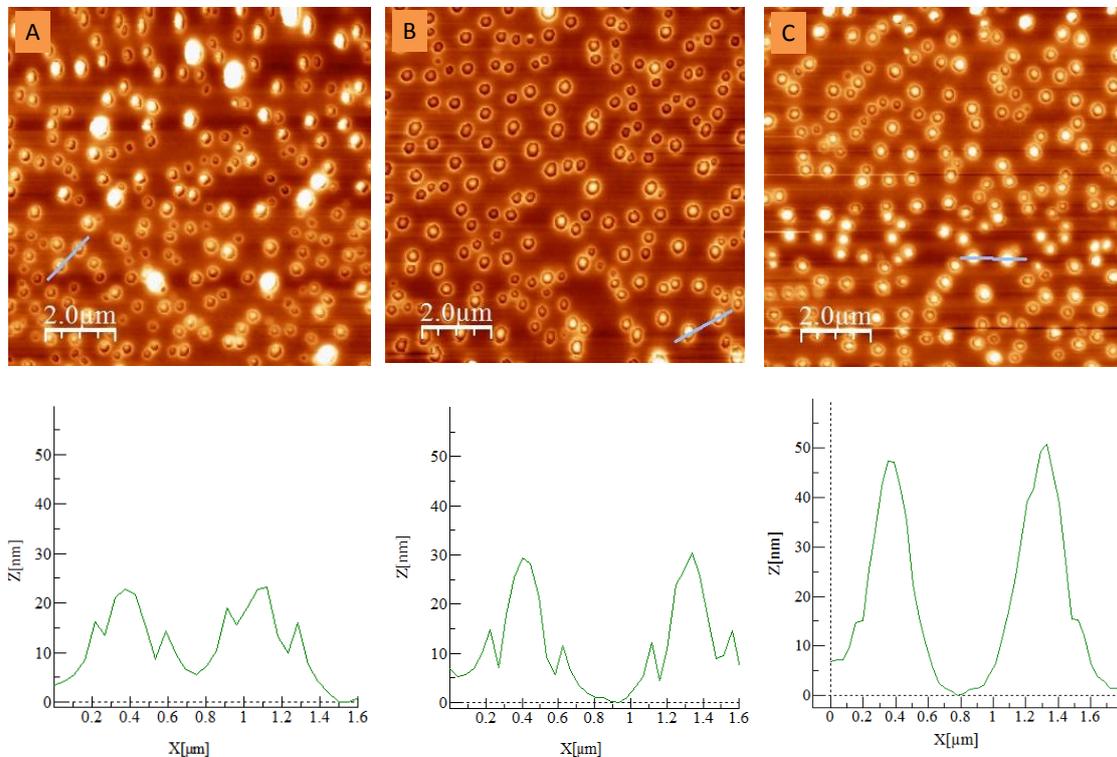


Figure 49 : Images AFM avec les profils correspondants montrant la structuration des anneaux de NPs d'Ag en fonction du nombre de spin-coating du même mélange (PMMA/sel d'Ag) déposé sur le même substrat. (A) un dépôt ; (B) 3 dépôts ; (C) 7 dépôts.

Comme le montre les images AFM, nous pouvons voir clairement que quel que soit le nombre de spin-coating, la densité d'anneaux de NPs d'Ag est presque constante. Il est également très intéressant de remarquer que la densité des NPs d'Ag à l'intérieur des anneaux métalliques augmente avec l'augmentation du nombre de dépôts. De même, pour l'épaisseur du métal déposé qui évolue dans l'ordre suivant : un dépôt (~25 nm) ; trois dépôts (~30 nm) ; sept dépôt (~ 50 nm). Cette évolution montre clairement que le sel d'argent se dépose préférentiellement dans les anneaux avant de se réduire. Nous observons ainsi une très forte sélectivité de dépôt. Cette forte sélectivité pourra être exploitée pour contrôler l'épaisseur des nanostructures métalliques déposées voire même réaliser une croissance de nanofils métalliques.

II.III.5.D. Effet de la dynamique d'évaporation des solvants :

Les études réalisées jusqu'à présent pour comprendre l'influence de différents paramètres sur le comportement du mélange en solution et sur la surface d'un substrat nous laissent supposer que la structuration aurait lieu lors du spin-coating. En effet, après l'ajout de l'acétone, la solution est complètement transparente et aucune réduction du sel métallique n'a pas été observée. Or pendant le spin-coating, les différents solvants commencent à s'évaporer plus ou moins rapidement en fonction de leur volatilité et compatibilité avec le reste du mélange. Ceci serait à l'origine d'une micro voire nano-séparation de phase qui se manifeste par l'apparition de vésicules dont la taille serait dépendante d'un certain nombre de paramètres clés. Parmi ces paramètres, ceux qui permettant de moduler la stabilité thermodynamique à l'interface substrat/liquide via des interactions physico-chimiques jouent un rôle primordial. On peut citer par exemple, la nature et quantité du non-solvant de PMMA ainsi que la nature de surface. Cependant, l'influence de la cinétique de séparation de phase n'a pas été étudiée jusqu'à présent. En faisant varier la vitesse à laquelle les vésicules seraient formées avant de s'éclater, il nous sera possible d'adresser la question de la cinétique de micro-séparation de phase et son influence sur les caractéristiques dimensionnelles des films nanostructurés.

Pour cela, nous proposons ci-après de faire varier la vitesse à laquelle les différents solvants vont s'évaporer pour moduler la cinétique de séparation de phase. Ceci a été fait en faisant varier la vitesse d'étalement de la solution. La solution de référence a été utilisée pour préparer 3 substrats en utilisant trois vitesses d'étalement différentes. Les résultats sont montrés dans Figure 50 ci-après :

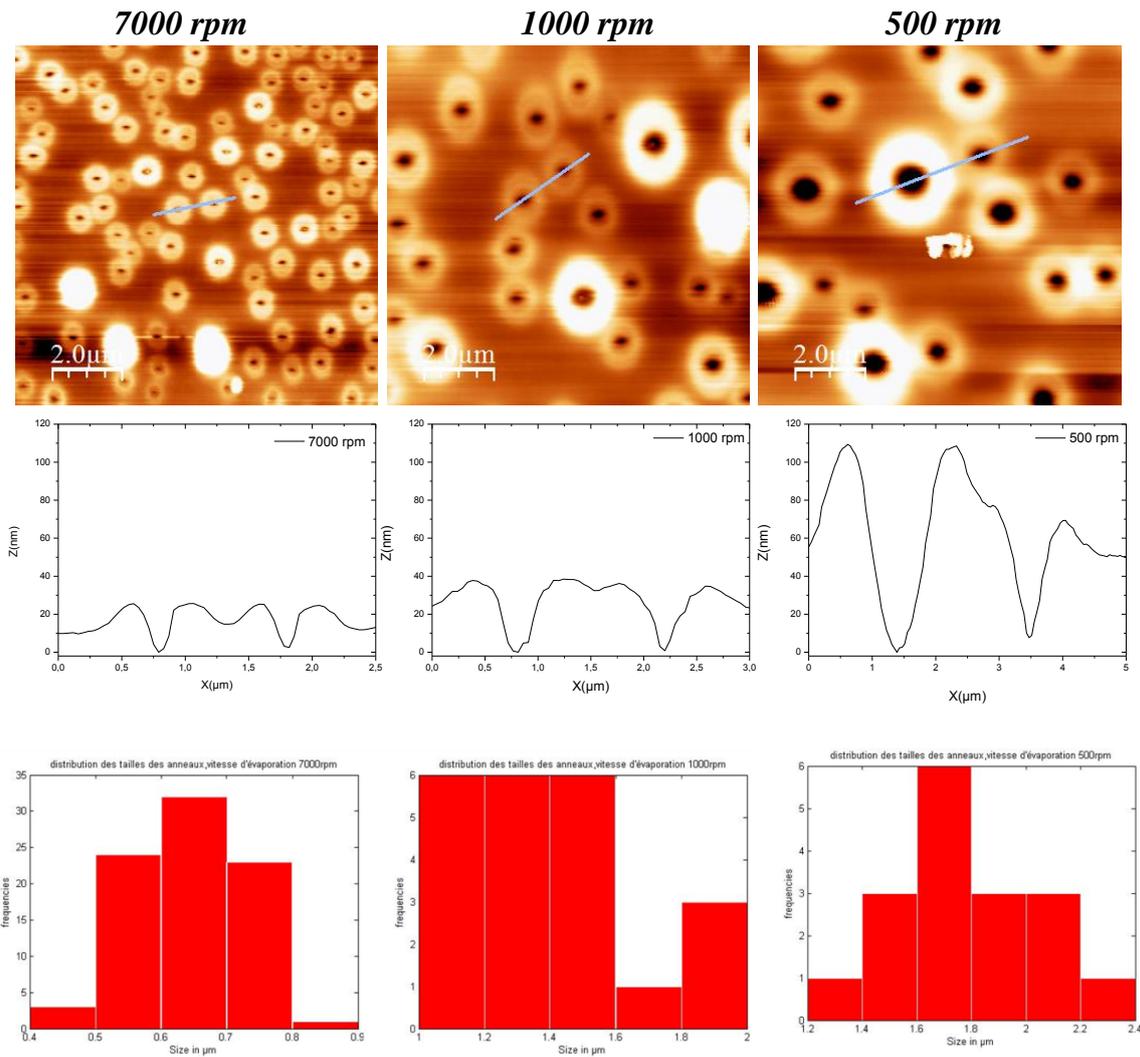


Figure 50 : Images AFM avec les profils correspondants montrant l'influence de la vitesse d'étalement de la solution sur la structuration en surface. L'historgramme en dessous de chaque image montre la distribution de taille des anneaux.

Dans ces images, nous montrons clairement l'influence de la vitesse d'étalement sur la structuration des anneaux métalliques. On remarque clairement que le diamètre augmente considérablement lorsque la vitesse de spin coating passe de 7000 à 500 rpm. Simultanément, on observe qu'à 5000 rpm, les nano-anneaux sont plutôt mono-disperses contrairement à ceux obtenus à 1000 et à 500 rpm.

Ce comportement peut s'expliquer en se basant sur le modèle de vésicules proposant ci-avant. Ces dernières seraient formées dès lors l'acétone commence à s'évaporer. Leur taille de départ serait plutôt nanométrique mais continuerait à augmenter au fur et à mesure que les solvants s'évaporent. Simultanément, les interactions répulsives avec le PMMA et/ou la surface seraient un facteur favorable à leur assemblage. Ainsi, le temps qu'on donne aux vésicules de se former et de s'assembler pourrait expliquer la différence structurale observée ci-avant en fonction de la vitesse de spin-coating. C'est ainsi que la cinétique d'étalement intervient à travers l'ajustement de la compétition existante entre l'évaporation des solvants et

l'assemblage des vésicules. En particulier, ce dernier phénomène est beaucoup plus important lorsque la vitesse d'évaporation diminue, conduisant ainsi à des anneaux de plus grandes tailles et une forte dispersion de cette dernière.

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de la dynamique d'évaporation des solvants sur la structuration et de progresser dans la compréhension du mécanisme de cette dernière. En particulier, la piste d'un phénomène de micro-séparation de phase induite par évaporation des solvants sera retenue pour compléter les investigations de ce deuxième chapitre. Dans ce qui suit, nous allons nous intéresser à l'effet du contre ion du sel M^{n+} .

II.III.5.E. Effet du contre ion du sel :

A partir des résultats obtenus au début de ce chapitre, nous pouvons considérer que le sel métallique est un paramètre clé dans le mécanisme de nanostructuration. Ceci a été confirmé par l'absence de toute structuration en absence du sel métallique. Cette observation nous a amené à nous interroger sur la façon dont le sel de nitrate intervient dans la nanostructuration. Simultanément, la particularité du sel de nitrate utilisé ici est sa capacité à se dissoudre facilement dans les non-solvants organiques du PMMA, notamment les alcools. Par ailleurs, les sels de nitrate sont connus par leur solubilité dans les acrylates¹⁵⁷. La nanostructuration pourrait ainsi être spécifique au sel de nitrate.

Afin d'aborder cette question, nous proposons d'étudier, dans un premier temps, l'influence du contre ion du sel de métal. Pour cela, nous avons préparé deux solutions dont la seule différence est le contre ion. La composition de deux solutions est donnée ci-après :

- Solution A : nitrate d'Ag-eau/isopropanol : PMMA/toluène : Acétone ;
- Solution B : acétate d'Ag-eau/isopropanol : PMMA/toluène : Acétone.

Le sel d'acétate est difficilement soluble dans le mélange eau/isopropanol par comparaison avec le sel de nitrate. Pour ce faire, une grande quantité de non-solvant a été utilisée dans la solution B. La proportion des différents constituants de ces deux solutions est donnée dans le tableau ci-après :

solution	% PMMA	% Isopropanol	% Eau	% MIBK	% Acétone
A	0,504	0	5,376	26,397	67,723
B	0,277	14,24	14,24	14,24	57,003

Tableau 21 : Pourcentage de présence de chaque composé dans les deux solutions utilisées dans cette étude.

Ces deux solutions ont été ensuite déposées à la surface d'un substrat de silicium. Les résultats correspondant sont montrés dans la figure qui suit :

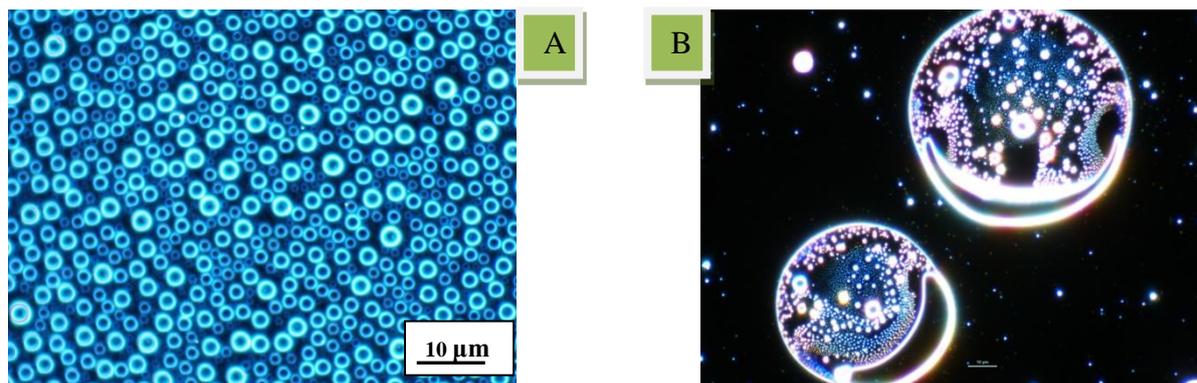


Figure 51 : Images de microscopie optique en mode champ sombre. Le contre ion est un : A) : Nitrate (NO_3^-), B) : Acétate (CH_3COO^-).

Le résultat obtenu montre que, contrairement à l'acétate d'argent, le nitrate d'Argent donne lieu à un film microstructuré où les anneaux de diamètre compris entre 1 et 10 μm sont bien dispersés sur l'ensemble de la surface. En revanche, en présence de l'acétate d'argent il y a une forte séparation de phase qui donne lieu à des vésicules de taille nettement supérieure à 100 μm où les sels métalliques se trouvent à l'intérieur. L'ion acétate ne joue pas visiblement le même rôle que l'ion nitrate. Ce dernier se mettrait de préférence à l'interface entre le PMMA et le non-solvant ce qui permet de stabiliser les vésicules formées lors de l'étalement. Par ailleurs, la présence d'une quantité importante de non-solvant (eau/isopropanol) augmente l'interaction répulsive avec le PMMA ce qui a conduit à une séparation de phase macroscopique, raison pour laquelle des vésicules millimétriques ont été observées sur le substrat.

A partir de ce résultat nous pouvons considérer que la nature du contre ion joue un rôle décisif dans la structuration. En effet, en fonction de sa compatibilité thermodynamique avec le reste du mélange, le contre ion permet de stabiliser ou pas les nanostructures avant leur formation. Néanmoins, le cas considéré ici qui est celui de l'acétate d'argent dont la solubilité est très faible dans les non-solvants. Ceci nous a poussés à changer la composition de la solution pour pouvoir dissoudre le sel d'argent. Ainsi, ce premier résultat ne nous permet pas de confirmer le rôle spécifique apporté par le nitrate en tant que contre ion. Pour cela, nous allons considérer le cas où le sel est facilement soluble dans les différents solvants. Notre choix s'est porté sur le sel d'or dont le contre ion est un complexe (HCl_4^{2-}). Ce sel a la particularité d'être très soluble dans les alcools. Ainsi, une solution de référence a été préparée en présence du sel d'or. Un échantillon a été préparé dans les conditions de référence présentées précédemment. Les résultats sont montrés dans la Figure 52. L'image AFM obtenue sur le substrat montre bien une structuration du film. Cette structuration bien qu'elle ne soit pas tout à fait similaire à celle que nous avons observée en présence du nitrate d'argent, indique la présence d'un film de PMMA poreux. Cependant, on peut noter l'absence d'anneaux. En effet, on peut constater la présence d'une ou de plusieurs nanoparticules d'or sur le bord ou à l'intérieur de chaque trou mais ces dernières ne sont pas agencées en anneau. Cette observation peut être confirmée par l'image MEB qui montre des nanoparticules isolées dont la forme est aléatoire avec néanmoins une prédominance hexagonale.

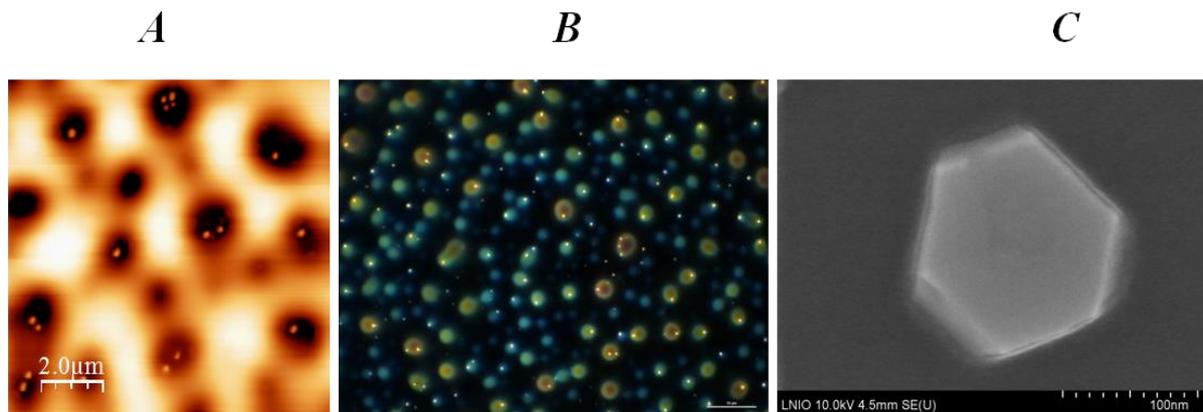


Figure 52 : La structuration de PMMA en présence du sel d'Or (HAuCl_4). (A) ; image AFM, (B) ; image de microscopie optique en mode champ sombre, (C) image MEB d'une seule nanostructure d'or montrant une forme hexagonale.

Cette étude nous a permis ainsi de constater que le sel de nitrate est un facteur clé pour la nanostructuration du PMMA impliquant la formation de nano-anneaux.

En s'appuyant sur l'ensemble des résultats obtenus lors de cette étude, nous proposons dans le paragraphe ci-après une description détaillée du mécanisme de nano-structuration du mélange.

II.III.6. Description du mécanisme de nanostructuration :

Avant d'aborder le mécanisme de structuration du mélange lors de l'étalement en surface et l'obtention d'un film de PMMA poreux, il est utile de rappeler certaines observations concernant le comportement de ses différents constituants :

- 1- Le sel métallique se dissocie dans l'alcool ou l'eau mais, n'est pas soluble dans le toluène ou le MIBK et est très peu soluble dans l'acétone (3,3g/l) ;
- 2- Lors de l'ajout du PMMA qui est bien dispersé dans le toluène (ou le MIBK), des agrégats apparaissent dans le mélange à partir d'un certain rapport critique (PMMA/toluène). Ces agrégats sont dus à des interactions répulsives entre le PMMA d'un côté et le couple sel/non-solvant de l'autre côté ; aboutissant à l'augmentation des interactions attractives entre les chaînes du PMMA ;
- 3- L'ajout de l'acétone qui est un bon solvant de PMMA, provoque la dispersion des chaînes et l'élimination des agrégats observés.

De façon à pouvoir décrire précisément le mécanisme de nanostructuration, nous proposons ci-après de discuter les différentes étapes ainsi que les phénomènes qui sont susceptibles d'intervenir lors du processus de fabrication du film de PMMA nanostructuré :

- 1- Dépôt du mélange et début d'évaporation de l'acétone : Comme nous l'avons montré précédemment, l'acétone est un bon solvant du PMMA et fait ainsi disparaître l'agrégation de ses chaînes au sein du mélange en minimisant leur interaction avec le non-solvant. En effet, lors de l'étalement du mélange à la surface, les différents

solvants vont commencer à s'évaporer. L'acétone étant le solvant le plus volatile, il s'évapore en premier. Le mélange retrouve ainsi son instabilité thermodynamique ;

- 2- Interaction répulsives entre le sel/alcool et le PMMA augmente : Puisque les sels métalliques sont fortement dissouts dans l'alcool qui est un non-solvant du PMMA et ne sont pas compatibles avec la solution de polymère (PMMA/MIBK ou PMMA/Toluène), l'évaporation de l'acétone déclenchera une interaction répulsive entre le couple Alcool/sel et les chaînes du PMMA. Ces deux entités cherchent ainsi à s'éloigner les unes des autres, ce qui se traduit par une microséparation de phase ;
- 3- Formation de vésicules contenant le non-solvant (cf Figure 53-A): La microséparation de phase se manifeste par l'apparition de vésicules contenant le non-solvant. Le sel métallique se mettrait à l'interface polymère/son-solvant. Cette hypothèse nécessite d'être confirmée. Cependant, la forte concentration du sel sur le contour des trous nous laisse penser que ce dernier serait préférentiellement présent à l'interface. Par ailleurs, l'obtention de nano-anneaux spécifiquement en présence des sels dont le contre ion est un nitrate, reconforte cette hypothèse ;

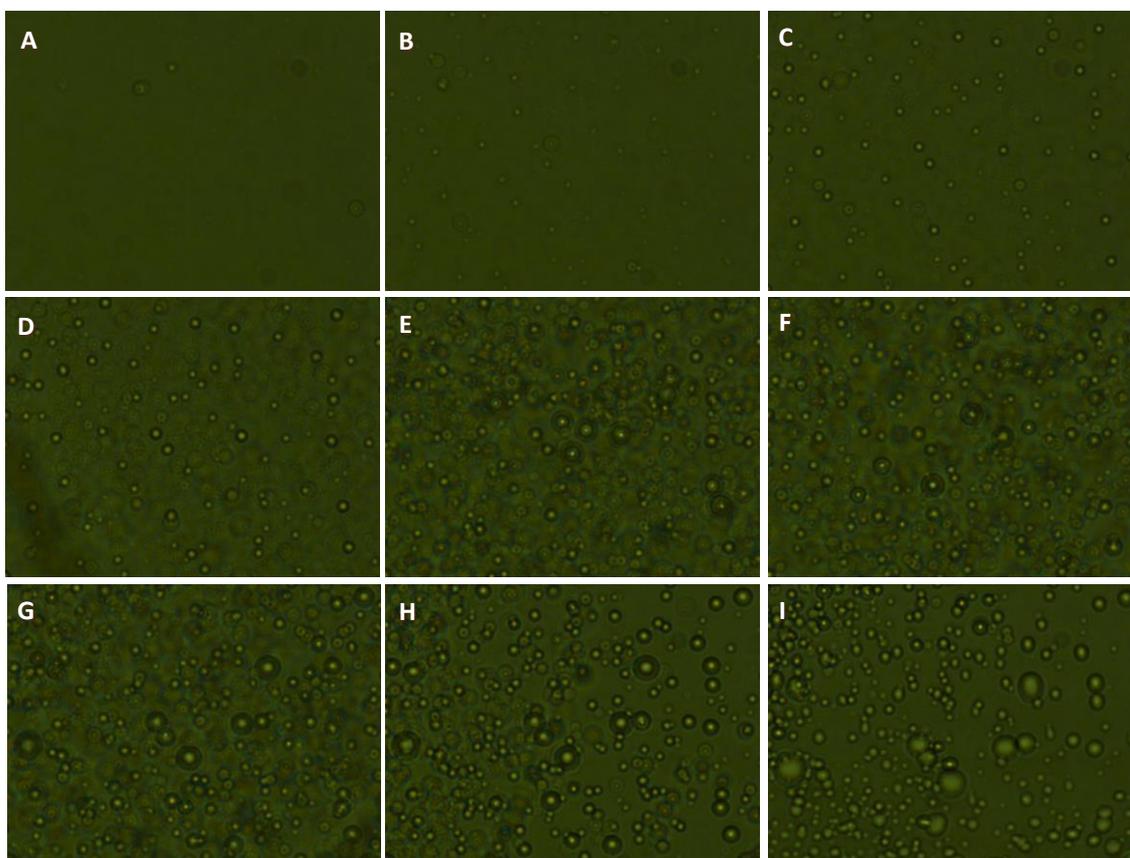


Figure 53 : Images de microscopie optique montrant le début de la formation et la croissance de vésicules. Images prises successivement au cours de l'évaporation des solvants lors de l'étalement du mélange à la surface du substrat (A → I).

- 4- Assemblage des vésicules avant leur immobilisation sur la surface (cf. Figure 53-E): Comme nous l'avons montré dans l'étude expérimentale, les dimensions structurales des anneaux sont influencées par la nature chimique et physique de la surface du

substrat ainsi que la force d'interactions ayant lieu entre la phase organique et la phase aqueuse. Ces paramètres agissent sur la taille des vésicules mais également sur leur stabilisation. Ainsi, il est raisonnable de considérer qu'avant l'évaporation complète des solvants les vésicules chercheraient à s'assembler entre elle pour se stabiliser. Par ailleurs, la vitesse d'étalement de la solution semble également jouer un rôle décisif. Ce comportement s'explique en considérant l'hypothèse d'un assemblage entre les vésicules. En particulier, une vitesse de spin-coating importante aura pour conséquence la réduction de l'assemblage entre les vésicules et favorise leur immobilisation rapide ce qui peut expliquer la diminution du diamètre des nano-anneaux ;

- 5- Evaporation complète de l'acétone : Après l'évaporation complète de l'acétone ainsi que du solvant de PMMA, les vésicules contenant le non-solvant et le sel vont être immobilisées à la surface du substrat (cf. Figure 53-I) ;
- 6- Eclatement des vésicules et évaporation du non-solvant (cf. Figure 54) : Pour permettre l'évaporation du non-solvant, les vésicules vont s'éclater donnant lieu ainsi à des anneaux contenant du sel métallique ;

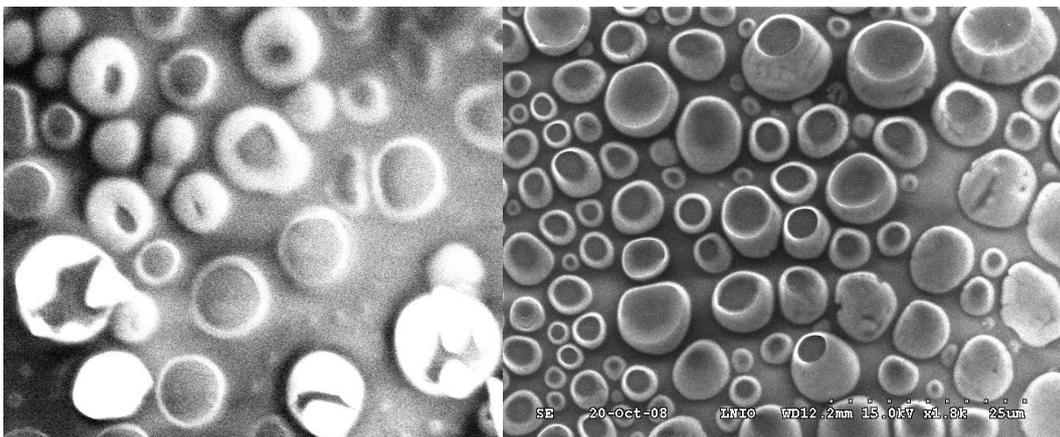


Figure 54 : Images MEB montrant des vésicules avant et après leur éclatement.

- 7- Réduction spontanée du sel : la forte concentration du sel métallique qui se trouve en contact immédiat avec le PMMA contenant des groupes esters et sa présence sur un substrat conducteur ou semi-conducteur dopé fait que certains sels, en particulier, l'argent se retrouve sous forme de nanoparticules organisées en anneaux. En effet, l'absence de nanoparticules lorsqu'un substrat de verre non conducteur est utilisé, souligne le rôle joué par la surface dans la réduction spontanée du sel (cf. Figure 55) ;

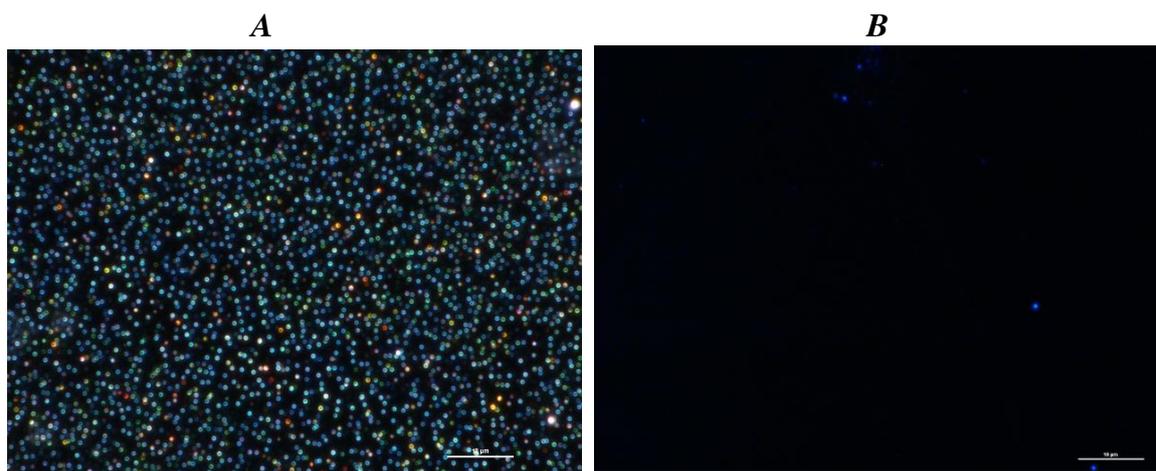


Figure 55 : Images de microscopie optique en mode champ sombre sur un substrat verre traité par de l'ITO (A) et sur un substrat de verre non traité (B) montrant l'effet de la nature de surface sur la réduction des NPs.

Par ailleurs, le contact électronique entre ce dernier et le PMMA peut être mis en évidence en observant la Figure 56-A qui montre que les deux entités forment un anneau continu, néanmoins rugueux. En revanche, après rinçage du PMMA à l'acétone, un anneau discontinu de nanoparticules d'argent sera obtenu (cf. Figure 56-B), démontrant ainsi la présence du polymère au contact immédiat du sel.

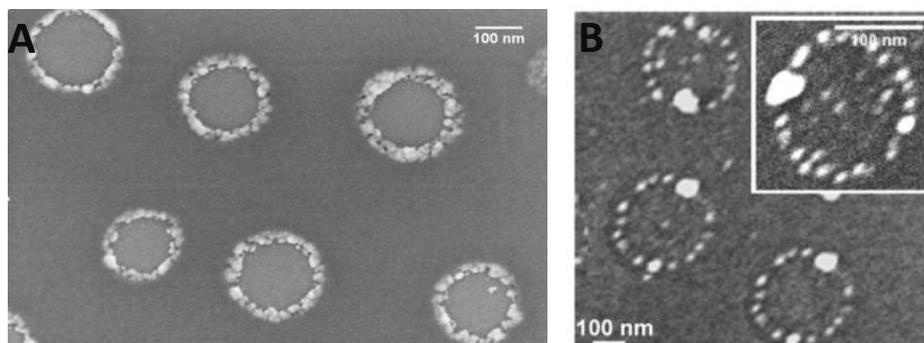


Figure 56 : Images MEB montrant des anneaux des Nps d'Ag avant (a) et après (b) rinçage à l'acétone.

Pour conclure, la réduction spontanée du sel en nanoparticule est possible grâce à la nature de surface, la présence de groupes esters en contact électronique avec le sel ainsi que la forte concentration de ce dernier après sa projection à la surface suite à l'éclatement de la vésicule. Ceci montre que l'organisation spécifique du nitrate de M^{n+} est responsable non seulement de la nanostructuration du polymère mais également de la formation spontanée de nanoparticules métalliques auto-organisées en anneau.

II.III.7. Les paramètres clés du mécanisme de nanostructuration :

A partir de ces études réalisées, nous pouvons constater que les paramètres clés qui influencent directement la structuration du PMMA sous forme de nano-anneaux métalliques sont :

- La nature et la quantité du Non-solvant ;
- La quantité du co-solvant ;
- La nature physico-chimique de surface ;
- La vitesse d'évaporation des solvants.

Le schéma ci-après récapitule les différents paramètres et montre leur influence sur les caractéristiques dimensionnelles du substrat obtenu.

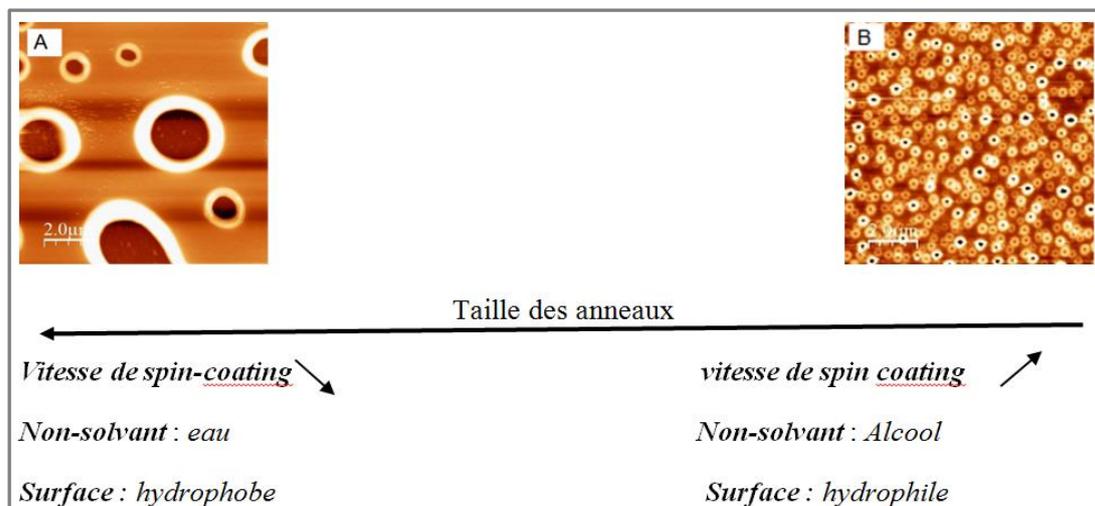


Figure 57 : Schéma résumant l'influence de différents paramètres sur les caractéristiques dimensionnelles du film de PMMA micro et nanostructuré.

II.III.8. Ouverture aux divers sels métalliques et applications potentielles :

II.III.8.A. Structuration en présence d'une grande variété de sels métalliques

Les expériences menées ci-avant concernant la nature du sel métallique sur la structuration nous ont permis de tirer une première tendance quant à l'influence du contre ion sur le type de nanostructures obtenues. En particulier, il s'est apparu, pour seulement 3 cas étudiés, que la structuration en anneau est spécifiquement liée à la nature du contre ion qui doit être un nitrate. De façon à pouvoir confirmer cette tendance et montrer la possibilité d'élargir cette nanostructuration originale sur une série de sels métalliques, nous avons incorporé ces derniers dans la matrice de PMMA après les avoir dissous dans le non-solvant et ajouté un co-solvant suivant le protocole développé précédemment. Etant donné la différence de solubilité entre les différents sels, la quantité du non-solvant a été variée d'un sel à un autre.

Effectivement, nous avons montré qu'il est possible d'incorporer les différents types de sels de nitrate suivant la même méthode. Les images AFM ci-après montrent bien que la structuration donne lieu systématiquement à des nano-anneaux en présence des sels testés.

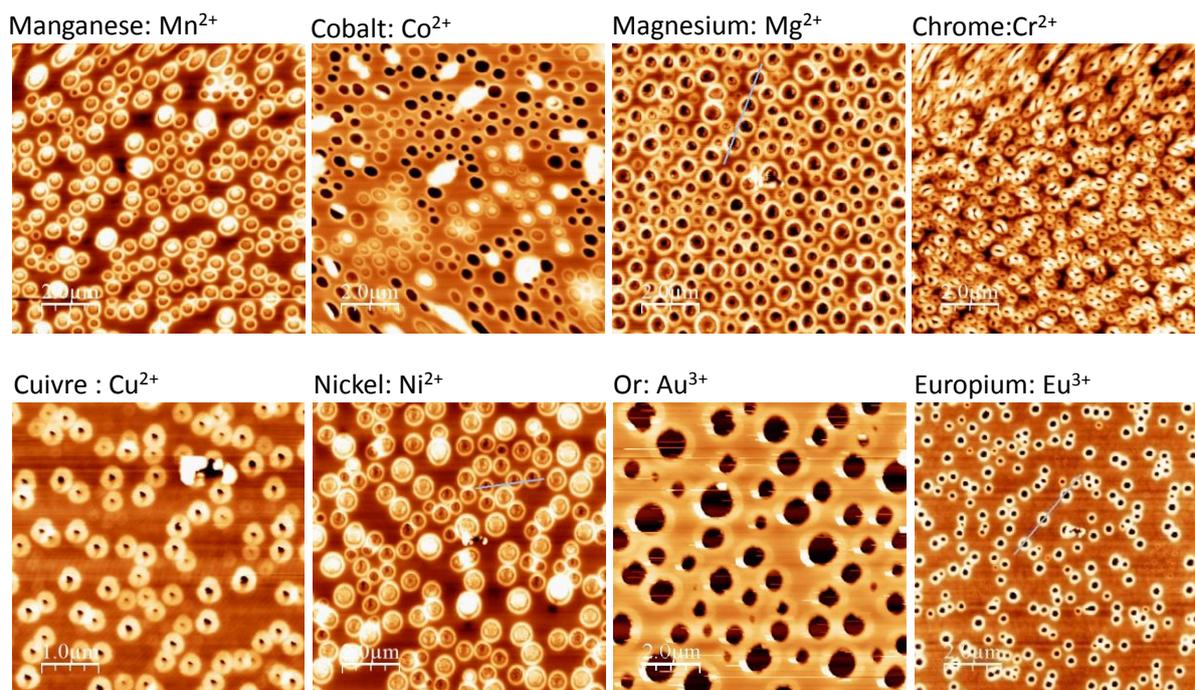


Figure 58 : Exemples de nanostructures obtenues en présence de différents sels métalliques du type $M^{n+}(NO_3)_n$ en utilisant la méthode développée dans ce chapitre.

A l'heure actuelle nous arrivons à obtenir la même structuration de surface en présence d'un grand nombre d'ions du type $M^{n+}(NO_3)_n$ qui sont marqués dans le tableau périodique ci-après :

TABLEAU DE CLASSIFICATION PERIODIQUE DES ELEMENTS CHIMIQUES																	
1 H Hydrogène																	2 He Hélium
3 Li Lithium	4 Be Béryllium											5 B Bore	6 C Carbone	7 N Azote	8 O Oxygène	9 F Fluor	10 Ne Néon
11 Na Sodium	12 Mg Magnésium											13 Al Aluminium	14 Si Silicium	15 P Phosphore	16 S Soufre	17 Cl Chlore	18 Ar Argon
19 K Potassium	20 Ca Calcium	21 Sc Scandium	22 Ti Titane	23 V Vanadium	24 Cr Chrome	25 Mn Manganèse	26 Fe Fer	27 Co Cobalt	28 Ni Nickel	29 Cu Cuivre	30 Zn Zinc	31 Ga Gallium	32 Ge Germanium	33 As Arsenic	34 Se Sélénium	35 Br Brome	36 Kr Krypton
37 Rb Rubidium	38 Sr Strontium	39 Y Yttrium	40 Zr Zirconium	41 Nb Niobium	42 Mo Molybdène	43 Tc Technétium	44 Ru Ruthénium	45 Rh Rhodium	46 Pd Palladium	47 Ag Argent	48 Cd Cadmium	49 In Indium	50 Sn Étain	51 Sb Antimoine	52 Te Tellure	53 I Iode	54 Xe Xénon
55 Cs Césium	56 Ba Baryum	57-80 Lanthanides	72 Hf Hafnium	73 Ta Tantale	74 W Tungstène	75 Re Rhenium	76 Os Osmium	77 Ir Iridium	78 Pt Platine	79 Au Or	80 Hg Mercure	81 Tl Thallium	82 Pb Plomb	83 Bi Bismuth	84 Po Polonium	85 At Astat	86 Rn Radon
87 Fr Francium	88 Ra Radium																
57 La Lanthane	58 Ce Cérium	59 Pr Praseodyme	60 Nd Néodyme	61 Pm Prométhéum	62 Sm Samarium	63 Eu Europium	64 Gd Gadolinium	65 Tb Terbium	66 Dy Dysprosium	67 Ho Holmium	68 Er Erbium	69 Tm Thulium	70 Yb Ytterbium	71 Lu Lutétium			
89 Ac Actinium	90 Th Thorium	91 Pa Protactinium	92 U Uranium	93 Np Neptunium	94 Pu Plutonium	95 Am Américium	96 Cm Curium	97 Bk Berkélium	98 Cf Californium	99 Es Einsteinium	100 Fm Fermium	101 Md Mendelevium	102 No Nobélium	103 Lw Lawrencium			

Figure 59 : Le tableau périodique des éléments montrant en vert ceux qui sont susceptibles d'être incorporés, sous forme ionique (M^{n+}) associé à un nitrate (NO_3^-), dans la matrice de PMMA et de donner lieu à une nano-organisation sous forme d'anneau.

Pour conclure, les résultats ainsi obtenus confirment la tendance précédemment observée concernant le rôle primordial du contre ion (nitrate) qui semble se mettre spécifiquement à l'interface PMMA/non-solvant pour permettre la formation de la vésicule et assurer la stabilité de cette dernière, ce qui permet la formation systématique d'un anneau de nanoparticules métalliques entourées par le PMMA. L'extension de ce concept sur un tel grand nombre de sels, constitue des avantages majeurs de cette méthode et ouvre la voie vers son utilisation pour la formation de nanostructures fonctionnelles dont quelques exemples d'applications potentielles seront donnés ci-après.

II.III.8.B. Applications potentielles

Certains substrats des NPMs obtenus par cette méthode pourront avoir des applications diverses selon la nature du sel utilisé. Citons par exemple :

- Les substrats de NPs d'Ag, Au et Cu qui présentent des propriétés plasmoniques peuvent être potentiellement utilisés en tant que capteur optique pour la détection de faibles traces de molécules organiques en se basant sur la Spectroscopie Raman Exaltée. Cet aspect sera traité dans le troisième chapitre ;
- Les sels d'Europium (Eu) et d'Erbium (Er) peuvent émettre, respectivement, la lumière rouge (610 nm) et infrarouge (1,55 μm) par excitation, respectivement, dans l'UV et à 950 nm. L'organisation de l'émetteur sous forme de nano-anneau ouvre la voie vers le développement de nouvelle nano-source de lumière. Par ailleurs, le sel de zinc peut se transformer en zinc métallique et ensuite en ZnO par oxydation à haute température. Ceci permettra l'obtention de nanostructures organisées de ZnO dont les propriétés d'émission et d'absorption peuvent être ajustées en fonction de leurs caractéristiques dimensionnelles et/ou par introduction de certains dopants. Ces nano-émetteurs de lumière peuvent être utilisés en tant que capteur de molécules ;
- Les substrats obtenus avec les sels de cobalt (Co^{2+}), Nickel (Ni^{2+}) offre la possibilité d'introduire des propriétés magnétiques au substrat ;
- Grâce à la localisation spécifique du sel sur le contour du trou, les différents sels évoqués ci-avant peuvent être introduits simultanément de façon à obtenir de nanostructures à la fois plasmoniques et luminescentes et/ou magnétiques.

II.III.9. Ouverture à de nouveaux polymères :

Toutes les expériences réalisées toutes les nanostructures ont été obtenues en utilisant le PMMA en tant que matrice dispersante. L'influence de la nature du polymère sur le mécanisme de structuration est une question qui s'impose. Indépendamment de l'importance de la question sur le plan fondamental, la possibilité de remplacer le PMMA par d'autres matrices ayant des propriétés électriques ou luminescentes, permettra de rajouter une nouvelle fonctionnalité au substrat nanostructuré.

Pour pouvoir répondre à cette question, nous avons remplacé le PMMA par deux types de polymères différents. Ainsi, deux solutions polymère/sel d'Ag ont été préparées. La seule différence est la nature du polymère utilisé :

Solution A : PS/Toluène- sel d'Ag/isopropanol- Acétone ;

Solution B : PMMA-b-PS/Toluène- sel d'Ag/isopropanol- Acétone.

Le résultat obtenu est montré dans Figure 60 ci-après :

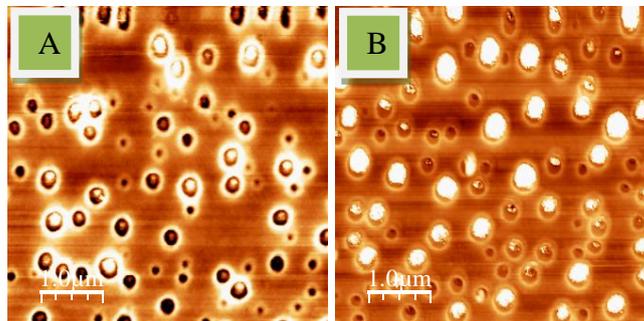


Figure 60 : Images AFM montrant la structuration d'un film à base de polystyrène (A) ou d'un copolymère (PMMA-b-PS) (B).

Les images AFM montrent que la même structuration en anneau est obtenue pour les deux polymères testés. Ainsi, le même mécanisme décrit ci-avant intervient dans le processus de nanostructuration en présence du polystyrène et du copolymère PMMA-PS. Ce résultat indique que la structuration n'est pas spécifique au PMMA et peut ainsi être étendue à d'autres polymères. Ceci ne voudra pas dire forcément que la structuration est complètement indépendante de la nature du polymère. En effet, la structuration est déclenchée suite à l'évaporation du co-solvant et la réapparition des interactions répulsives ayant lieu entre, d'un côté, le couple polymère/solvant et, de l'autre côté, le couple sel/non-solvant. Ainsi, pour maintenir la structuration, le polymère ne devra pas être miscible avec le sel et le solvant de ce dernier. Ceci permettra l'apparition des interactions répulsives à un moment clé de l'évaporation et de déclencher une micro ou nano-séparation de phase.

Pour conclure sur l'influence de la nature du polymère, bien que ceci nécessite de tests supplémentaires sur une large gamme de polymère, le résultat ainsi obtenu indique que d'autres polymères fonctionnels peuvent être utilisés comme matrice à condition de bien choisir sa structure chimique de façon à pouvoir ajuster les interactions répulsives avec le non-solvant et le sel. Notamment, en profitant du savoir-faire acquis et de la démarche expérimentale et théorique développée dans le cadre des chapitres 1 et 2, des polymères conducteurs ou photoluminescents peuvent être nanostructurés suivant cette méthode.

II.IV. Conclusions :

Les recherches actuelles dans le domaine de nano-capteurs et la conception des outils et des méthodes de leur préparation ouvrent des perspectives prometteuses en termes de sélectivité et de sensibilité de détection d'espèces chimiques et biologiques. Parmi ces capteurs, ceux dont le principe est basé sur l'utilisation de nanostructures plasmoniques pour la détection de faibles traces de molécules organiques par spectroscopie Raman Exaltée, ont été récemment largement explorés.

Dans ce contexte, différentes voies d'élaboration de nanostructures métalliques ont été proposées. Plusieurs approches, notamment, les techniques d'auto-assemblage de polymère ont été présentées et discutées dans ce chapitre avant d'introduire notre nouvelle technique de fabrication développée et étudiée dans le cadre de cette thèse.

Notre objectif de travail dans le cadre de ce chapitre était d'étudier les processus physico-chimiques qui sont à l'origine de la nanostructuration de surface de polymère et la formation de nanoparticules métalliques auto-organisées sous forme d'anneau. Nous avons, en particulier, traité la problématique de la thermodynamique de séparation de phase à l'échelle nanométrique en considérant les interactions attractives et répulsives entre les différentes entités de la solution et en considérant la surface comme une troisième entité. La question de la dynamique de micro-séparation de phase a été également abordée de façon à pouvoir expliquer certaines observations en lien avec les caractéristiques dimensionnelles des substrats obtenus.

En particulier, nous avons pu identifier les facteurs clés de cette nanostructuration, comprendre le mécanisme de leur contribution et hiérarchiser leur influence sur les caractéristiques dimensionnelles des nanostructures. Plus particulièrement, il apparaît que la nature du contre ion est d'importance primordiale car conditionne la nanostructuration en anneau obtenue via son incrustation à l'interface entre le polymère et le non-solvant. Cette propriété spécifique du nitrate a permis d'étendre le principe de nanostructuration à près de 20 sels métalliques.

Les facteurs dont la présence permet de moduler les dimensions structurales ont été également identifiés et leur importance a été étudiée. Notamment, il apparaît que la nature et la quantité du non-solvant du polymère (ou le solvant du sel), la quantité du co-solvant et la nature physico-chimique de surface jouent un rôle déterminant dans la définition des dimensions et l'organisation des nanostructures métalliques. Ces paramètres influencent directement la thermodynamique de séparation de phase à l'échelle nanométrique en jouant sur les interactions répulsives. La vitesse d'évaporation des solvants semble également contribuer au mécanisme de nanostructuration en modifiant la dynamique de formation et d'assemblage de vésicules dont la présence a été mise en évidence par microscopie optique en milieu liquide.

Cette méthode s'est avérée très intéressante étant donné la possibilité de la généraliser à une grande variété de sels métalliques dont le contre ion est un nitrate. D'autres avantages et atouts peuvent également être mis en avant, tels que la simplicité de fabrication, la structuration à température ambiante, la possibilité de contrôler la taille et l'espacement des nanostructures, l'obtention de nanostructures fermement accrochées à la surface du substrat sans aucune fonctionnalisation et le faible coût de la fabrication.

Ainsi l'ensemble de ces avantages seront mis à profit et considérés dans le troisième chapitre où l'objectif sera d'évaluer les propriétés optiques des nanostructures obtenues et d'estimer leur sensibilité en tant que nano-capteurs de polluants organiques. Un accent particulier sera mis sur la relation structure/propriétés de ces nanostructures plasmoniques.

Chapitre III : Evaluation des propriétés d'exaltation SERS des nano-anneaux métalliques en présence de molécules organiques

III.I. Introduction :

Les études du comportement des matériaux à l'échelle nanométrique ainsi que les progrès récents des technologies visant à élaborer des nanomatériaux permettent actuellement de développer les premières applications. Toutefois, la maîtrise de la matière à ces échelles représente toujours un réel défi si bien que les applications sont nombreuses dans divers domaines, citons par exemple, la sécurité alimentaire, la défense, la surveillance environnementale, les soins de vie, qui ont besoin des outils analytiques de haute performance, simples et facile à intégrer.

Dans ce contexte, les avancées récentes de la nanofabrication ont permis de faire émerger un nouveau champ de recherche, celui des nano-capteurs. Le fonctionnement d'un nano-capteur est fondé sur trois fonctions essentielles : (i) la reconnaissance de la cible, (ii) le transducteur, qui permet de convertir l'interaction avec la cible en signal et (iii) le détecteur qui mesure ce signal. Diverses stratégies sont actuellement proposées pour développer des nano-transducteurs, briques élémentaires des biocapteurs et capteurs chimiques du futur. Dans ce contexte, les nano-capteurs plasmoniques commencent à s'imposer depuis l'émergence des plasmons de surface localisés.

Les plasmons de surface sont des quasi-particules correspondant à un mode collectif des oscillations de charges libres à l'interface entre un métal et un diélectrique. Les plasmons de surface ont d'abord été mis en évidence sur des films minces ce qui a conduit aux capteurs dits SPR (Surface Plasmon Resonance). Cependant, les plasmons de surface existent aussi sur des nanoparticules métalliques. Dans ce cas, la lumière incidente sur des nanoparticules à base de métaux nobles (en particulier or et argent) conduit les électrons de conduction situés à l'interface métal/air à osciller collectivement avec une fréquence de résonance qui dépend généralement de la taille, de la forme et de la composition des nanoparticules^{158,159}. Par exemple, comme indiqué dans la référence¹⁶⁰, une nanosphère d'argent de diamètre 80 nm diffuse la lumière bleue de longueur d'onde 445 nm avec une section efficace de $3 \times 10^{-2} \mu\text{m}^2$ soit un million de fois plus que la section efficace d'une molécule fortement fluorescente. Les nanoparticules plasmoniques font l'objet de nombreuses investigations afin de tirer profit de leur intense résonance de plasmon de surface et de développer de nombreuses applications optiques autour d'elles, notamment la fabrication de nanocapteurs optiques.

Deux principes de nano-capteurs optiques plasmoniques émergent aujourd'hui. Le premier est le capteur dit de « LSPR » (Localized Surface Plasmon Resonance) qui est fondé sur le décalage en longueur d'onde de la résonance plasmon suite à un changement d'indice de réfraction qui intervient lorsque des molécules chimiques sont adsorbées sur la surface de la

nanoparticule métallique. Le second capteur est basé sur l'effet SERS (Surface-Enhanced Raman Spectroscopy) où l'on détecte cette fois-ci la diffusion Raman des molécules, caractéristique de leurs modes propres de vibration, diffusion qui est exaltée de six jusqu'à douze ordres de grandeurs en présence des nanoparticules plasmoniques. Le premier type de capteur est sensible à la présence des molécules mais n'est pas sélectif sauf si les nanoparticules plasmoniques sont fonctionnalisées, ce qui permet d'accrocher une molécule particulière. Le second capteur lui est une véritable empreinte digitale de chaque molécule.

Ainsi, la diffusion Raman Exaltée (SERS) est un outil très puissant en raison de sa grande sensibilité et sélectivité de surface. Elle a été récemment exploitée comme une technique de détection de divers analytes, par exemple, les métabolites¹⁶¹, les marqueurs de maladie¹⁶², les agents pathogènes¹⁶³, les drogues dans le domaine de biomédecine¹⁶⁴, les polluants dangereux dans le domaine de l'environnement¹⁶⁵, etc...

Le défi actuel est de développer des substrats combinant une haute sensibilité et une bonne localisation des zones de fortes exaltations et de fort confinement du champ électromagnétique (« points chauds »), conduisant à une exaltation du signal Raman des molécules. Les substrats SERS doivent également montrer une grande reproductibilité, stabilité et facilité de préparation. Ainsi, un contrôle de la taille, forme, rugosité, composition, espaces interparticulaires, est crucial pour les applications des NPs métalliques en SERS¹⁶⁶.

C'est dans le contexte scientifique décrit ci-avant que se situe les travaux de cette thèse. En particulier, les substrats obtenus par la technique ainsi étudiée ont montré une exaltation importante du signal Raman de certaines molécules organiques (cf. Figure 61). L'origine de cette exaltation et l'influence des dimensions structurales sur cette exaltation méritent d'être étudiées afin de pouvoir développer ces nano-capteurs pour la détection de faibles traces de molécules et de polluants organiques.

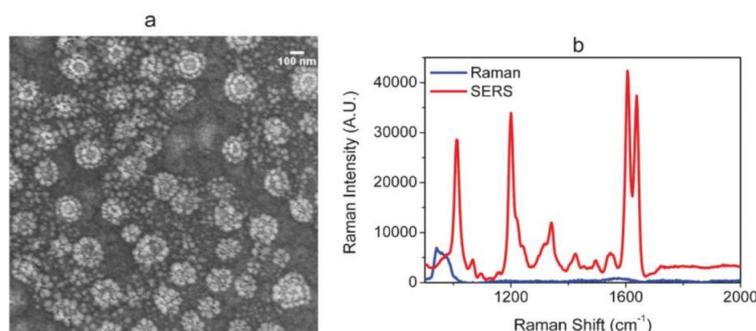


Figure 61 : a) Image MEB d'un substrat de NPs d'Ag auto-assemblées dans un film de PMMA. b) détection de la molécule de BiPyridine Ethylène (10^{-5} M) ; bleu : spectre Raman de la BPE sur de substrat de silicium (en absence de NPs) ; rouge : spectre Raman de la BPE exaltée par la présence des NPs d'Ag¹⁶⁷.

Nous nous proposons ainsi dans le cadre de ce chapitre d'évaluer les propriétés optiques des substrats de nanoparticules métalliques, notamment, d'argent et d'or. En particulier, leur capacité à amplifier le signal Raman de molécules organiques sera étudiée. L'influence des différents paramètres structuraux sur le facteur d'exaltation sera déterminée. Différentes longueurs d'onde d'excitation et molécules sondes seront également testées.

A travers une telle étude, nous espérons pouvoir établir un lien entre les caractéristiques dimensionnelles et les propriétés optiques de ces substrats où l'organisation spécifique des nanoparticules d'argent semble jouer un rôle primordial.

III.II. Etude bibliographique :

Avant de présenter et de traiter les résultats expérimentaux de cette étude, nous allons, dans un premier, introduire la notion de plasmon de surface et plus particulièrement, les nanoparticules plasmoniques. Les propriétés optiques de ces dernières seront ensuite discutées. Ensuite, le principe de la diffusion Raman exaltée de Surface sera présenté avant de traiter le mécanisme d'exaltation du signal Raman en présence de nanoparticules métalliques.

III.II.1. Les Nanoparticules métalliques (NPMs) :

Depuis une quinzaine d'années, les propriétés physico-chimiques (optiques¹⁶⁸, thermiques, catalytiques¹⁶⁹...) des nano particules métalliques (NPMs) suscitent un intérêt croissant aussi bien dans la communauté des physiciens que celle des chimistes et des biologistes. Leurs méthodes de fabrication et de caractérisation ont été largement développées pour exploiter leurs propriétés physiques et chimiques, non seulement pour acquérir des connaissances scientifiques fondamentales mais aussi pour développer des applications technologiques.

En effet, à l'échelle nanométrique, les métaux montrent des changements notables dans leurs propriétés électriques, optiques et chimiques. A titre d'exemple, une variation importante dans le potentiel de réduction peut être observée pour des NPMs par rapport aux métaux massifs. Cette propriété particulière leur permet d'agir en tant que catalyseurs dans divers procédés de transfert électronique¹⁷⁰. Un autre exemple est celui des métaux nobles où les nanostructures correspondantes ont été explorées pour développer des biocapteurs sensibles¹⁷¹ et des nouveaux dispositifs photoniques. Cet intérêt croissant pour les NPMs est dû à leurs propriétés optiques liées au phénomène des plasmons de surface¹⁷².

III.II.2. Les plasmons de surface :

Les plasmons de surface ont été découverts par Ritchie en 1957¹⁷³, ces modes électromagnétiques sont la conséquence d'une oscillation transversale de la densité de charge due au mouvement collectif des électrons situés à la surface du métal. On associe à chaque configuration du champ électromagnétique, conséquence directe de ces oscillations, un mode propre. Deux types des plasmons de surface peuvent être excités : les plasmons de surface délocalisés et le plasmon de surface Localisé ou LSPR. On les distingue par leur longueur de propagation. Comme leur nom indique, les plasmons localisés sont en fait confinés à l'échelle d'une nanoparticule métallique, c'est-à-dire sur des distances nanométriques. A l'inverse, les plasmons de surface délocalisés apparaissent à la surface de films minces métalliques. Ils peuvent se propager sur des distances de plusieurs micromètres.

Les plasmons de surface délocalisés sont générés à l'interface des films métalliques lisses, ils sont dits « non radiatifs » car ne peuvent pas se coupler spontanément avec une onde électromagnétique.

III.II.2.A. Les plasmons de surface localisés (LSPR) :

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est beaucoup plus grande que la taille des particules : $\lambda \gg d$, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase (Figure 62).

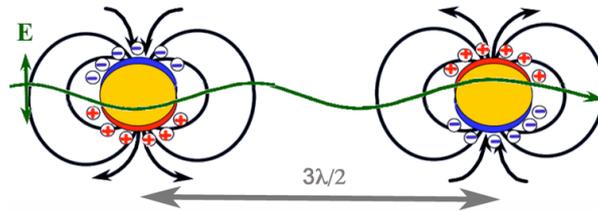


Figure 62 : Vue schématique de la polarisation de deux nanoparticules métalliques lors de l'excitation par un champ électrique oscillant avec création d'un plasmon.

En particulier, lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance appelé résonance de plasmon de surface.

III.II.2.B. Propriétés optiques des Nanoparticules métalliques (NPMs)

La fréquence du LSPR dépend de la taille et de la géométrie de la nanostructure¹⁷⁴. Simultanément, le LSPR est connu pour être sensible au milieu environnant autour des NPs¹⁷⁵. En outre, le LSPR d'une nanoparticule métallique est particulièrement sensible à la présence d'autres NPs à proximité, ainsi que des chromophores organiques ou des boîtes quantiques, par exemple. Dans un assemblage de NPMs où ces dernières sont extrêmement proches les unes aux autres, la position de résonance est fortement affectée par le couplage en champ proche¹⁷⁶. Ce couplage plasmonique entre les NPs offre une stratégie unique pour régler le spectre, la force, ainsi que la distribution spatiale et la polarisation du champ électrique local dans et autour des nanostructures¹⁷⁷. Par exemple, le couplage plasmonique entre une paire de NPMs a été utilisé pour générer un fort champ électrique confinée et exaltée à la jonction permettant une forte diffusion exaltée à la surface (SERS)¹⁷⁸. Avec l'augmentation de l'indice de réfraction du milieu (n), la fréquence LSPR se décale vers le rouge. Le décalage de la bande plasmon causée par l'interaction spécifique entre les molécules d'analyte et les NPs à la surface présente un grand intérêt dans le domaine des capteurs¹⁷⁹. Récemment, il a été montré que la sensibilité de la fréquence LSPR peut être améliorée en optimisant la géométrie de la nanostructure¹⁸⁰. Par ailleurs, il est intéressant de noter que les différentes géométries possibles de nanostructures métalliques, par exemple, nanoprismes⁷, nano-bâtonnets¹⁸¹ et nano-coquilles⁹ ayant un grand facteur de forme ainsi qu'une forte polarisabilité, montrent un maximum de résonance pouvant atteindre l'infrarouge.

1-Description théorique des propriétés optiques des NPs plasmoniques :

Les Nanoparticules métalliques ont une réponse optique importante à la fréquence de résonance dans le domaine du visible et du proche Infrarouge (NIR). Les oscillations des électrons libres du métal peuvent être décrites par la fonction diélectrique de Drude ϵ_{Drude} ¹⁸².

$$(Eq.40): \quad \epsilon_{\text{Drude}} = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

Où ω est la fréquence angulaire de la lumière, γ est la fréquence des collisions des électrons dans le métal et ω_p appelé fréquence plasma du métal, qui est déterminée par la densité des électrons libres N dans le métal et la masse effective des électrons m_e :

$$(Eq.41): \quad \omega_p = \sqrt{\frac{Ne^2}{\epsilon_0 m_e}}$$

Le modèle de Drude fait intervenir seulement la réponse optique des électrons libres. Il n'est plus valable pour les métaux nobles (Ag, Au...) où les électrons liés (électrons de valence) jouent un rôle dans l'interaction onde électromagnétique/métal. Pour cela, on ajoute ϵ_∞ à la contribution de Drude¹⁸³. On peut voir sur la Figure 63 la structure de bande des métaux nobles pour un solide massif.

$$(Eq.42): \quad \epsilon = \epsilon_\infty - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

À noter que ϵ est un nombre complexe qui se décompose en une partie réelle nommée $\text{Re}(\epsilon)$ et une partie imaginaire nommée $\text{Im}(\epsilon)$.

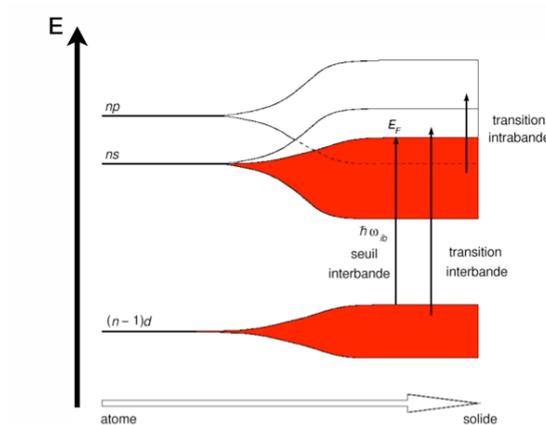


Figure 63 : Schéma représentant l'évolution de la structure électronique caractéristique des métaux nobles, allant des niveaux discrets d'énergie à l'état massif. Les deux types de transitions schématisées (interbande et intrabande) correspondent à des énergies de photons dans les domaines de l'IR, visible ou du proche UV.

Ensuite dans le cas où la taille des particules est plus petite que la longueur d'onde de la lumière ($R \ll \lambda$), les oscillations des électrons peuvent être considérées comme dipolaires.

Dans cette limite, la réponse des électrons à la longueur d'onde de la lumière incidente est décrite par la polarisabilité dipolaire α ¹⁸⁴.

$$(Eq.43): \quad \alpha = (1 + \kappa) \epsilon_0 V \frac{(\epsilon - \epsilon_m)}{(\epsilon + \kappa \epsilon_m)}$$

Où V est le volume de particule, ϵ_m est le constant diélectrique du milieu. κ est la facteur de forme qui décrit la géométrie de particule métallique. $\kappa=2$ pour une sphère, pour des formes plus polarisables tels que des particules avec une courbure de surface (par exemple, triangles, ou les bâtonnets), la valeur de κ est plus élevée¹⁸⁵. La polarisabilité devient maximale (ce qui représente la forte résonance entre les oscillations des électrons libres et la lumière incidente) quand :

$$(Eq.44): \quad \text{Re}(\epsilon) = -\kappa \epsilon_m$$

La fréquence ω_{sp} correspond à la fréquence de résonance de plasmon de surface localisé (LSPR). ω_{sp} correspond à ω dans l'équation 42 qui justifie la relation dans l'équation 44, nous pouvons voir que la fréquence LSPR est déterminée en fonction de la fréquence angulaire ω_p , la géométrie de la particule κ , et la constante diélectrique du milieu ϵ_m .

$$(Eq.45): \quad \omega_{SP} = \sqrt{\frac{Ne^2}{m_e \epsilon_0 (\epsilon_\infty + \kappa \epsilon_m)}}$$

Alors que la partie réelle de la constante diélectrique $\text{Re}(\epsilon)$ régit la position du LSPR, la partie imaginaire $\text{Im}(\epsilon)$ comporte l'élargissement et la dissipation absorptive de la bande de résonance, en raison de déphasage et l'amortissement des électrons libres.

Des transitions interbandes des niveaux de cœur, peu profonds appartenant à la bande d, vers des niveaux de la bande de conduction sp, situés au-dessus du niveau de Fermi, sont mises en jeu à partir d'un seuil d'énergie $\hbar\omega_p$. Ce seuil est suffisamment bas pour être atteint avec des photons, dans le domaine spectral du visible et du proche UV. Il n'est pas donc possible d'exciter des plasmons au-dessus de ce seuil d'énergie interbande égale à environ 2ev pour l'Or et 4ev pour l'Argent. Pour des particules sphériques d'or et d'Ag dont la taille est d'environ 10 à 20 nm, le LSPR a un maximum à environ 520 nm pour l'or et 380 nm pour l'argent. Ce décalage intervient malgré que l'or et l'Argent aient une fréquence ω_p similaire, car leurs densités électroniques N sont similaires ($N_{Or} \approx 5,9.10^{22}/\text{cm}^3$, $N_{Argent} \approx 5,86.10^{22}/\text{cm}^3$). En effet, la transition interbande $d \rightarrow sp$ est différente dans les deux métaux. Dans le cas de l'or, l'énergie de transition interbande est d'environ 1,7 ev, mais les oscillations des électrons libres auront lieu à une énergie 2,4 ev¹⁸³. Egalement, le fort amortissement de la bande de résonance plasmon, entraîne l'élargissement de la bande et la dissipation absorptive ; ceci n'est pas le cas avec l'Argent.

2-Couplage en champ proche :

Le champ électrique E à la surface des métaux si on considère les NPMs comme dipolaire est défini comme suit¹⁸⁶ :

$$(Eq.46): \quad E = \frac{(1+\kappa)\epsilon_m}{(\epsilon+\kappa\epsilon_m)} E_0$$

Où E_0 est le champ électrique de la lumière incidente.

Ces champs électriques qui décroissent en intensité en $1/r^3$ sont des champs électriques dits de courte portée. Le couplage champ proche, quand il apparaît dans une étude, est souvent volontaire et est utilisé pour créer des zones de très grande exaltation que l'on désigne souvent par points chauds « Hot spots en anglais ». En effet, le couplage de deux (ou plusieurs) champs électriques de courte portée produit une exaltation très importante sur une zone spatialement très confinée. De plus, en réduisant la distance entre les particules, l'exaltation est accompagnée d'un déplacement vers les basses énergies de la résonance plasmon. Par ailleurs, un fort couplage de champ proche entre deux particules, ne présentant qu'un ordre dipolaire électrique lorsqu'elles sont isolées, peut faire apparaître des résonances d'ordre supérieur.

Le champ proche est amorti par les processus d'absorption au sein des particules métalliques, telles que les collisions électron-phonon et surface-électron diffusé, qui sont décrits par la partie imaginaire (ϵ_m) de la fonction diélectrique. Sinon, le champ proche peut se coupler avec l'énergie re-radiative du champ incident, ce qui entraîne la diffusion de la lumière dans le champ lointain. Cette désintégration radiative du champ devient dominante lorsque la taille des particules métalliques se rapproche de la longueur d'onde de la lumière incidente¹⁸⁷. Il faut noter que les deux phénomènes (l'absorption et la diffusion par la particule) sont fortement améliorés à la fréquence LSPR.

Pour une petite NPs dans un champ incident E_0 , le champ proche (E_{nf}) à une distance r de la particule (le long de la direction parallèle à la polarisation de la lumière incidente) est donné par une expansion des modes multipolaires possibles :

$$(Eq.47): \quad E_{nf} = \frac{2\alpha E_0}{4\pi\epsilon_0 r^3} + \frac{3\beta\dot{E}_0}{4\pi\epsilon_0 r^4} + \frac{4\gamma\ddot{E}_0}{4\pi\epsilon_0 r^5} + \dots$$

Où $\alpha, \beta, \gamma \dots$ représentent respectivement l'ordre de polarisabilité de la particule, dipôle, quadripôle, octupôle...

Le champ proche au voisinage de nanoparticules plasmoniques exalte fortement les transitions électroniques des molécules adsorbées à leur surface. Un exemple canonique d'un processus d'exaltation en champ proche, lié à la présence d'une NP plasmonique, est la diffusion Raman exaltée de Surface (SERS)¹⁸⁸. La section transversale (cross-section) de la diffusion Raman de vibrations moléculaires est proportionnelle au carré de l'intensité du champ électrique. En conséquence, la diffusion Raman est amplifiée des plusieurs ordres en raison de la forte exaltation de E^4 au voisinage de la NP¹⁸⁹. Ce phénomène sera introduit ci-après.

III.II.3. La spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est une technique non destructive, basée sur la détection des photons diffusés inélastiquement suite à l'interaction de l'échantillon avec un faisceau de lumière

monochromatique. La différence de fréquence entre un photon exciteur et un photon diffusé renseigne sur la nature chimique de la molécule à l'origine de la diffusion.

Lorsqu'on irradie une molécule, une partie des photons est diffusée. Ce phénomène a lieu même avec un rayonnement exciteur non résonant, c'est-à-dire ne vérifiant pas la condition de Bhor : $h\nu = E_1 - E_2$, où ν est la fréquence de l'excitation et E_1 et E_2 correspondent à des énergies de niveaux réels de la molécule. La diffusion peut se faire de manière élastique, sans perte ou gain d'énergie et là on parle de diffusion Rayleigh.

La diffusion inélastique de la lumière, prédite par A. Smekal en 1923, fut observée pour la première fois, dans des liquides, par Sir C.V. Raman et porte depuis son nom. Bien que l'excitation ne soit pas résonante, la différence d'énergie entre les photons laser et ceux de diffusion Raman correspond quant à elle à l'écart entre deux niveaux vibrationnels réels. Dans le cas de la diffusion Raman spontanée ces niveaux vibrationnels appartiennent à un même état électronique.

La diffusion Raman correspond à l'interaction de la polarisabilité de la molécule avec la radiation incidente, entraînant un moment dipolaire induit dans la molécule et l'émission d'un photon Raman. La Figure 64 ci-dessous illustre les deux mécanismes de diffusion Raman pour deux niveaux d'énergie séparés par une énergie $h\nu$.

Si la fréquence $\nu_0 - \nu$ du photon diffusé est inférieure à celle du photon incident (ν_0), il y a gain d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et perte d'énergie pour le photon). Là, on parle de raie Stokes. Si, au contraire, le photon incident est diffusé à une fréquence $\nu_0 + \nu$, il y a perte d'énergie vibrationnelle pour la molécule (et gain d'énergie pour le photon). On parle alors de raie anti-Stokes. L'intensité de la diffusion anti-Stokes décroît rapidement lorsque ν augmente car la population du niveau excité diminue conformément à la loi de Boltzmann. C'est pourquoi en diffusion Raman on ne considérera que les raies Stokes, le plus intenses.

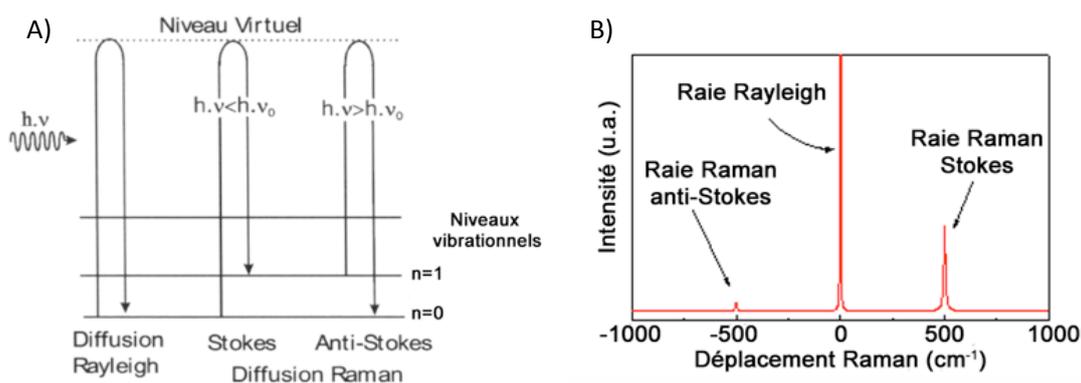


Figure 64 : Représentation schématique des transitions mises en jeu lors de la diffusion Rayleigh et des diffusions Raman Stokes et anti-Stokes (A). Exemple d'un spectre de diffusion Raman du silicium (B).

III.II.4. Diffusion Raman Exalté de Surface : SERS

La spectroscopie Raman permet d'accéder à de nombreuses informations physico-chimiques sur l'échantillon étudié. Toutefois, elle a un inconvénient majeur lié à son faible rendement optique. En effet, d'une manière générale, la section efficace de diffusion Raman ($\sigma_{\text{diff Raman}}$)

est extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-30} cm²). Ainsi, pour pouvoir détecter de très faibles concentrations, il est nécessaire d'augmenter la sensibilité de la spectroscopie Raman. Ceci est devenu possible grâce à l'utilisation de nanoparticules plasmonique. Ainsi, on parle de Spectroscopie Raman Exaltée de Surface ou plus communément appelé SERS qui, grâce au couplage entre le champ électromagnétique et éventuellement aux effets chimiques, apporte une exaltation entre 10^6 et 10^{12} par rapport à la diffusion Raman normale.

Le SERS est observée principalement sur des surfaces métalliques des métaux nobles (Ag, Au, Cu) ou alcalins (Li, Na, K)¹⁹⁰. Théoriquement n'importe quel métal serait capable de montrer une exaltation SERS, mais les métaux nobles et alcalins fournissent la plus forte exaltation. Les métaux tels que le Pd et Pt montrent une exaltation de l'ordre de 10^2 - 10^3 dans le proche ultraviolet¹⁹¹.

Le phénomène SERS est considéré comme l'un des moyens analytiques les plus efficaces pour la détection des analytes chimiques et biologiques en raison de sa grande sensibilité, sa sélectivité et sa réponse rapide¹⁹². L'exaltation Raman se produit lorsque les molécules sont adsorbées à la surface des NP plasmoniques où le champ est fortement confiné. L'exaltation est nettement plus importante aux interstices entre les NPs adjacentes ou couramment appelés « points chauds »¹⁹³ qui sont dus à la présence d'un fort champ électromagnétique associé au LSPR des NPMs¹⁹⁴. Ce couplage plasmonique est d'autant plus important que la distance interparticulaire est faible. Ceci est également le cas de l'exaltation du signal Raman des molécules adsorbées au niveau de la jonction des NPs, car permet la détection de faibles traces de molécules voire même une molécule unique¹⁹⁵. Par conséquent, le contrôle des dimensions structurales des nanostructures métalliques de façon à augmenter le nombre et l'intensité des points chauds qui seront excités par le faisceau d'analyse est un des critères les plus importants lors de la fabrication de capteurs de molécules basés sur l'effet SERS. Simultanément, la capacité des NPMs à absorber le rayonnement incident est une caractéristique importante du substrat SERS. Ainsi, l'accordabilité de la résonance plasmon est cruciale.

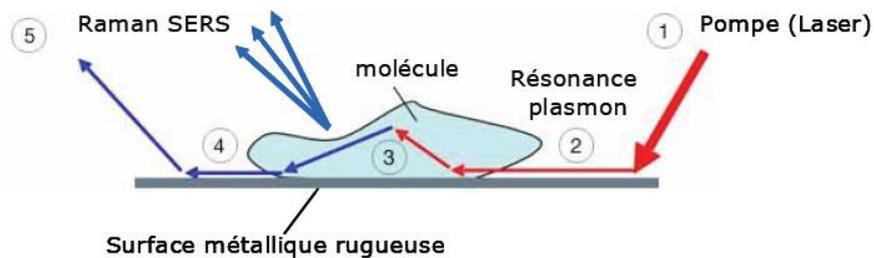


Figure 65 : Les différentes étapes impliquées dans le processus de diffusion Raman exaltée de surface (SERS) : (1) interaction lumière incidente (laser) et substrat métallique, (2) Excitation des plasmons localisés du substrat, (3) Interaction du champ électromagnétique local généré avec les molécules cibles, (4) La lumière diffusée (en champ lointain), (5) Les plasmons du métal agissant comme capteur.

A ce jour, de nombreuses études ont été signalées sur la conception et la réalisation de substrats SERS 1D et 2D en utilisant des réseaux métalliques ou bimétalliques et en

contrôlant précisément la taille et la distance interparticulaire¹⁹⁶. En 1977, Jeanmaire et Van Duyne ont montré que la section efficace de la diffusion Raman de certaines molécules peut être considérablement améliorée lorsque ces dernières sont placées sur ou à proximité de la surface rugueuse de certains métaux nobles¹⁹⁷. Dans la dernière décennie, un grand nombre de substrats SERS a été fabriqués¹⁹⁸. On peut citer, les agrégats de colloïdes des métaux nobles¹⁹⁹, les îlots métalliques²⁰⁰, les particules greffées sur du verre silanisé²⁰¹, les trous réguliers des films minces des métaux nobles²⁰² et les réseaux réguliers de NPs²⁰³. En général, les substrats SERS traditionnels peuvent être divisés en deux grandes catégories : aléatoires et conçus²⁰⁴. Les substrats aléatoires, comme les agglomérats de NPs, peuvent supporter des modes dipolaires localisés qui aboutissent à une forte exaltation du signal SERS²⁰⁵. Cependant, la longueur d'onde de résonance, les endroits précis des points chauds et la reproductibilité du facteur d'exaltation sont difficilement maîtrisés dans de telles structures complètement aléatoires.

III.II.4.A. Mécanisme d'exaltation du signal SERS :

Actuellement la plupart des chercheurs s'accordent sur l'existence de deux processus dans l'effet SERS : d'une part, l'exaltation électromagnétique²⁰⁶ où les interactions se produisent entre la molécule adsorbée à proximité d'une surface métallique et les plasmons de cette surface. Et d'autre part, l'exaltation chimique²⁰⁷, appelée aussi transfert de charge. Dans ce dernier cas, l'adsorbant est chimiquement lié à la surface et l'excitation se fait alors par transfert d'électrons entre le métal et la molécule. Ces deux processus d'exaltation ne sont pas antagonistes mais plutôt complémentaires. La portée de ces deux mécanismes est différente. Alors que l'exaltation chimique est uniquement valable pour la première couche de molécules adsorbées, celle d'origine électromagnétique atteint les couches supérieures. Ces deux processus seront discutés ci-après.

1-Exaltation électromagnétique :

Quand une onde électromagnétique irradie une particule métallique à la fréquence de résonance plasmon, l'excitation provoque une exaltation du champ électromagnétique local à la surface de la particule où sont adsorbées les molécules. En effet, les molécules ressentent un champ électromagnétique très intense, ce qui augmente leur polarisation.

La plus grande partie de l'amélioration du phénomène SERS est due au mécanisme d'exaltation électromagnétique qui est une conséquence directe de la présence de rugosité à la surface métallique.

L'intensité des radiations Raman diffusées est proportionnelle au carré du champ électromagnétique incident (E) sur l'analyte.

$$(Eq.48): \quad I_R \propto E^2$$

Où I_R est l'intensité du signal Raman et E est le champ électromagnétique total couplé avec l'Analyte, avec :

$$(Eq.49): \quad E = E_a + E_p$$

E_a est le champ électromagnétique sur l'analyte en absence de rugosité. E_p est le champ émis par la surface métallique rugueuse²⁰⁸.

Evidemment, le champ d'excitation est incident sur l'analyte. Cela est le cas pour la diffusion Raman « normal » mais le champ E_a est relativement faible car la source du rayonnement électromagnétique est relativement éloigné (laser). Cependant, en SERS, la présence des rugosités à la surface métallique fournit un autre champ, que la particule métallique crée, E_p , et ce dernier est à proximité immédiate de l'analyte adsorbé sur la surface rugueuse. En raison de cette proximité, le champ créé par la particule contribuera au grand facteur de E. L'amplitude du champ électromagnétique est donc cruciale pour l'intensité du signal Raman.

2-Exaltation chimique :

L'exaltation chimique¹⁹ implique l'interaction entre les nuages électroniques de la molécule adsorbée et la surface métallique. Ceci rend alors possible un transfert de charges (électrons ou trous) entre la surface et la molécule adsorbée. Ce transfert peut alors augmenter considérablement la polarisabilité de la molécule au moyen des interactions entre son nuage électronique et les électrons du métal. Plus simplement, l'exaltation se produit grâce à l'apparition de nouveaux états électroniques résultant de l'interaction entre la molécule et la surface métallique. Ces nouveaux états intermédiaires sont alors résonants en diffusion Raman. Avec ce transfert de charges du métal vers la molécule, il y a création d'un trou au niveau des atomes de la surface métallique. Ensuite, le processus Raman est transféré en retour vers le métal. Finalement, cela provoque une re-radiation de la diffusion Raman à partir de la surface métallique.

L'existence d'un tel état dépend de la nature et de la qualité des interactions existant entre la molécule et le substrat. Il faut en effet que le couplage soit important et donc que les molécules soient au moins directement adsorbées sur la surface, sans espèce ou couche intermédiaire. En SERS, l'importance de l'adsorption des molécules dans la première couche a d'ailleurs été démontrée de manière directe par Otto et al. via l'utilisation de deux espèces isotopiques de pyridine (C_5H_5N/C_5D_5N) et en se plaçant à très basse température ($\approx 28^\circ K$)²⁰⁹. Le signal Raman obtenu sur un film d'Ag préparé sous Ultra-vide et recouvert d'une monocouche d'un des isotopes, sur laquelle plusieurs couches de la deuxième espèce sont condensées, ne comporte que la seule signature de l'isotope situé dans la première couche moléculaire. Par contre, après chauffage et donc réarrangement de deux espèces dans les différentes couches, on obtient la signature Raman de deux isotopes. Ces auteurs ont effectué le même type d'observation, conduisant à démontrer l'importance de cette première couche d'adsorption sur l'effet de la passivation par l'oxygène des films d'Ag actifs en SERS²¹⁰. Après adsorption de dioxygène en surface, l'exaltation résiduelle du signal des molécules est moins importante (d'un facteur de $10^{1,5}$) et elle perd surtout sa spécificité chimique, observée sur ces mêmes films avant passivation. En effet, avant adsorption de l'oxygène, les différentes molécules organiques détectées en SERS présentent des facteurs d'exaltation différents. Après passivation, les auteurs observent un facteur d'exaltation à peu près identique (10^2 - $10^{2,5}$) pour toutes les espèces qui présentent encore un signal exalté, comme si l'exaltation observée n'était plus liée qu'à des processus purement électromagnétiques.

D'autres expériences ont été réalisées pour mettre en évidence ces deux mécanismes, citons à titre d'exemple, celles d'Aerenas et al²¹¹ (pour des molécules aromatiques) et de Billot et al²¹² (pour la trans-1,2-bis(4-pyridyl)éthylène)). Toutefois, il est très difficile de les différencier. En effet, l'exaltation chimique se produit seulement pour les molécules directement adsorbées à la surface et n'implique que la première monocouche de recouvrement. Par ailleurs, l'exaltation électromagnétique a un effet sur une longue distance mais diminue fortement en $1/r^3$. Ainsi, l'exaltation électromagnétique sera plus importante pour la première monocouche recouvrant la surface. La majorité d'expériences indiquent que les deux effets jouent un rôle, bien qu'à l'heure actuelle, la communauté scientifique s'accorde sur le fait que l'exaltation majoritaire dans le processus SERS est l'exaltation électromagnétique. Quant à l'exaltation chimique, elle apporte une exaltation au mieux de 10^2 .

Après avoir introduit et discuté le principe de la résonance plasmon de surface, les propriétés optiques des NPs de métaux nobles, l'effet SERS ainsi que les différents processus d'exaltation du signal Raman, nous allons présenter les résultats de ce chapitre. Ces résultats correspondent aux différentes investigations expérimentales dans l'objectif de caractériser la réponse optique et chimique de nos substrats de NPMs et en particulier leur sensibilité pour la détection de molécules organiques via l'effet SERS. Cette étude sera abordée ci-après.

III.III. Caractérisation des substrats de nano-anneaux métalliques en tant que capteurs SERS pour la détection de molécules organiques

Dans un premier temps, nous allons définir les conditions expérimentales suivant lesquelles les analyses SERS ont eu lieu. Ensuite, nous allons examiner l'effet de la densité et la taille des NPs d'Or et d'Ag sur la sensibilité de détection des molécules organiques. Nous allons également étudier la réponse de nos substrats en présence de différents types de molécules (colorants, ligands, pesticides). Enfin, nous allons étudier l'exaltation du signal Raman en fonction de la longueur d'onde d'excitation grâce à un micro-spectromètre Raman multi-longueur d'onde.

III.III.1. Partie expérimentale :

Afin d'étudier l'efficacité des nanoparticules fabriquées en tant que capteurs SERS, la spectroscopie Raman a été utilisée. Dans la plupart des expériences, nous avons utilisé la trans-1,2-bis-(4pyridyl)-éthylène (BPE), une molécule largement étudiée en SERS.

III.III.1.A. Le micro-spectromètre Raman :

Les spectres de diffusion Raman ont été réalisés avec un Labram de *HORIBA Jobin-Yvon*. Un laser HeNe de longueur d'onde $\lambda = 632,8$ nm a été utilisé comme source excitatrice. Pour l'illumination des anneaux des NPs d'Ag et la collection du signal Raman, nous avons utilisé un objectif de grandissement 10X ayant 0,5 comme ouverture numérique et positionné en configuration de rétrodiffusion.

III.III.1.B. Les substrats SERS :

Les échantillons réalisés correspondent à des anneaux de NPs auto-assemblées et dispersées dans un film de PMMA, sur une lame de silicium Si (100). Ces échantillons sont préparés selon la méthode décrite au chapitre 2. Nous avons utilisé pour les mesures SERS des substrats de NPs d'Ag. Un exemple de nanostructures d'Ag utilisées dans cette étude est donné dans la Figure 66 ci-après :

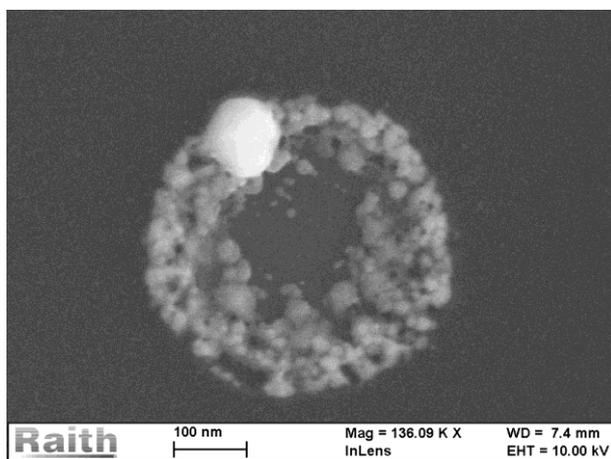


Figure 66 : Image MEB montrant l'arrangement des nanoparticules d'Ag sous forme d'anneau sur le substrat utilisé dans cette étude.

III.III.1.C. Les molécules détectées :

Comme indiqué précédemment, dans la majorité des mesures, nous avons utilisé la BPE de formule chimique $C_{12}H_{10}N_2$ et dont la représentation simplifiée est donnée dans la Figure 67 pour mesurer l'exaltation de la diffusion Raman. Sauf indication contraire, la BPE a été diluée dans de l'eau dé-ionisée à la concentration de 10^{-3} M pour la mesure Raman et à 10^{-5} M pour les mesures SERS.

D'autres molécules sondes notamment, celles qui sont mentionnées dans le tableau ci-dessous, ont été également utilisées pour les mesures SERS.

Trans-1,2-4(bipyridyl)éthylène (B.P.E)	4,4-Bipyridine (4,4-B.P)
2,2-Bipyridine (2,2-B.P)	Cristal violet (C.V)

Figure 67 : Les molécules organiques (sondes) utilisées dans cette étude pour les mesures SERS.

III.III.1.D. Protocole de mesure SERS :

Afin d'évaluer l'efficacité des substrats fabriqués tout en évitant les écarts importants de signal qui peut y avoir sur le même substrat, surtout lorsque la taille et/ou l'espacement des nanoanneaux sont importants par rapport au diamètre du faisceau, nous avons procédé de la manière suivante pour toutes les mesures effectuées :

- Pour toutes mesures SERS et Raman où il est question de calculer le facteur d'exaltation, nous avons détecté les molécules sondes en milieu liquide (dans une goutte de solution de 10 μ l de volume) ;
- Le signal SERS a été collecté pendant un temps d'acquisition de 10 secondes via un objectif de grandissement 10X (ouverture numérique 0,5) ;
- Pour limiter l'écart d'intensités entre deux mesures, nous attendions à chaque fois que le signal soit stable. Ainsi, nous faisons 10 mesures dans des endroits différents sur la goutte déposée ;
- Enfin, pour faire la comparaison entre les intensités SERS des différents substrats, nous avons systématiquement calculé la moyenne des signaux.

Ces procédés sont appliqués dans toutes les mesures SERS et pour tous les substrats analysés. Cependant, certaines mesures Raman ont été réalisées dans une goutte sèche afin d'obtenir un signal important permettant d'observer un grand nombre de pics. Ces spectres seront utilisés pour le calcul d'un facteur d'exaltation normalisé (NREF) et ceci dans l'objectif de faire une analyse détaillée de certains modes de vibration et d'observer leur évolution les uns par rapport aux autres.

III.III.2. Etude préliminaire :

Afin de pouvoir estimer le facteur d'amplification du signal Raman en présence des NPs d'argent et ainsi évaluer la sensibilité de ces dernières, nous avons réalisé, dans un premier temps, des mesures Raman c'est à dire en absence de NPs et pour 10^{-3} M de BPE. Cette concentration est un compromis entre la limite de solubilité de la BPE dans l'eau (10^{-3} M) et la limite de sa détection en Raman. La Figure 68 montre le spectre d'absorption de la BPE à 10^{-3} M dans l'eau. Comme on peut le voir dans cette figure, la molécule de BPE n'absorbe pas dans la région du visible mais plutôt dans le proche UV vers 300 nm. Ainsi, dans le cadre de notre étude, la diffusion Raman n'est pas en condition de résonance, c'est-à-dire la molécule sonde n'absorbe pas à la longueur d'onde d'excitation.

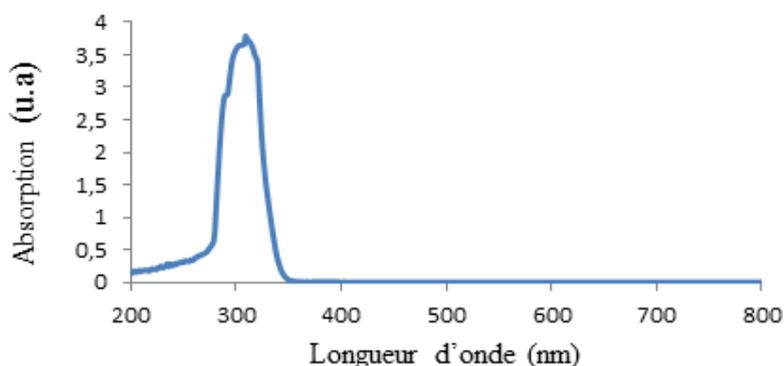


Figure 68 : Spectre d'absorption de la BPE en solution à 10^{-3} M. Il y a un maximum d'absorption de la BPE dans l'UV vers 300nm. Au-dessus de 350 nm, l'absorption est nulle.

III.III.2.A. Détection de la BPE en absence de Nanoparticules d'argent

La BPE a une structure spécifique avec une liaison π conjuguée sur l'ensemble de la molécule. Elle est planaire, symétrique et possède deux atomes d'azote actives qui permettent le transfert des électrons avec les métaux²¹³. Elle possède 66 modes de vibration dont 33 sont actives en Raman.

1-Modes de vibration de la BPE :

Le spectre Raman ci-dessous (Figure 69) montre les modes de vibration de la BPE actifs en Raman, mesure faite sur une goutte sèche de la molécule. La concentration de la BPE en solution est de 10^{-3} M.

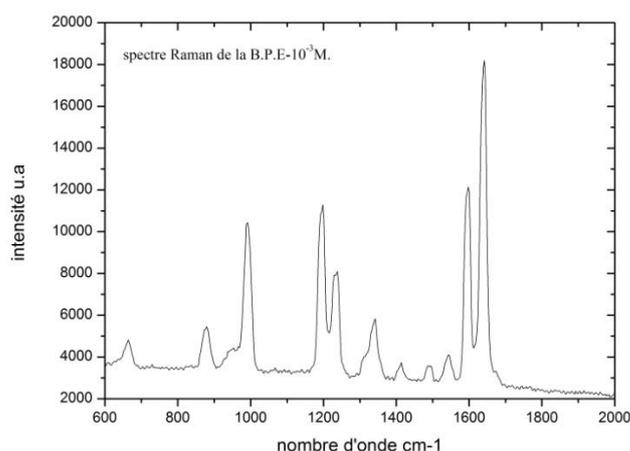


Figure 69 : Spectre Raman de la molécule de B.P.E (10^{-3} M) déposée sur une lame de silicium en absence des NPMs.

Nous pouvons voir que le spectre Raman de la BPE possède 11 bandes actives dans la plage $[600-2000 \text{ cm}^{-1}]$. Les pics Raman caractéristiques de la BPE sont à : 661, 876, 991, 1195, 1232, 1339, 1411, 1488, 1542, 1594 et 1638 cm^{-1} .

Chaque pic correspond à un ou plusieurs modes de vibration. Zhuang et al²¹⁴ ont décrit tous les modes de vibration de la B.P.E actifs en Raman et SERS, comme indiqués dans le Tableau 22 ci-dessous :

FIT-Raman	Calculated ^a	SERS	REF	Assignments ^b
1635	1690	1635	0.3	$\nu(\text{C}=\text{C})_v$
1595	1631	1600	1.0	$\delta(\text{C}-\text{N})_p$, $\nu(\text{C}-\text{C})_p$, $\delta(\text{C}-\text{H})_p$
1546	1587	1553	2.0	$\delta(\text{C}-\text{H})_p$, $\nu(\text{C}-\text{N})_p$, $\nu(\text{C}-\text{C})_p$
1490	1525	1496	3.0	$\delta(\text{C}-\text{H})_p$, $\nu(\text{C}-\text{N})_p$, $\nu(\text{C}-\text{C})_p$
1420	1446	1425	0.8	$\delta(\text{C}-\text{H})_p$
1351	1371	1378	0.6	$\delta(\text{C}-\text{H})_p$
1309	1350	1329	1.3	$\delta(\text{C}-\text{H})$, $\delta(\text{C}=\text{C})_v$
1287	1296			$\nu(\text{C}-\text{C})_p$, $\nu(\text{C}-\text{N})_p$
1232	1251	1268	0.3	$\delta(\text{C}-\text{H})_p$
1198	1219	1205	2.0	$\nu(\text{C}-\text{C})$, $\delta(\text{C}-\text{N})_p$
1108	1118	1092	1.8	$\delta(\text{C}-\text{H})_p$, $\nu(\text{C}-\text{N})_p$, $\nu(\text{C}-\text{C})_p$
995	1009	1011	0.6	Ring breathing
911	979			$\gamma(\text{C}-\text{H})$
889	916			$\gamma(\text{C}-\text{H})$, $\gamma(\text{C}=\text{C})_v$
877	891	879	1.7	$\delta(\text{C}=\text{C})_v$, Ring breathing
	875	852		$\gamma(\text{C}-\text{H})$
670	681	684	0.4	Ring breathing

Tableau 22 : Les bandes caractéristiques de la BPE en Raman et SERS²¹⁴. ν : élongation, δ : déformation dans le plan et γ : déformation hors du plan.

III.III.2.B. Détection de la BPE en présence de nanoparticules d'argent :

Le résultat de détection de la BPE déposée sur un substrat de NPS d'Ag est montré dans la Figure 70 ci-après :

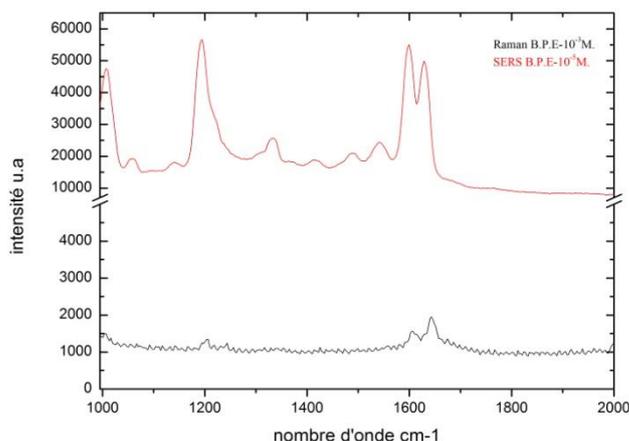


Figure 70 : Spectre Raman de la B.P.E (10^{-5} M) sur un échantillon contenant des NPs d'Ag (spectre du haut). Spectre Raman de la BPE (10^{-3} M) obtenue dans une goutte de liquide déposée sur une lame de silicium nu (spectre du bas).

La Figure 70 montre que la diffusion Raman de la BPE sur une lame de silicium nu est trop faible par comparaison avec le signal SERS détecté sur une lame couverte de NPs d'Ag. Nous pouvons donc remarquer que le spectre SERS de la BPE possède 8 bandes actives dans la gamme spectrale de 1000 à 2000 cm^{-1} , dont une bande située à 1194 cm^{-1} et un doublé de pics

situées à 1600 cm⁻¹ et 1628 cm⁻¹. Ces trois modes Raman sont ceux qui ont été choisis, dans un premier temps, pour notre étude.

Pour montrer la forte exaltation du signal SERS de la BPE sur le substrat des NPs d'Ag, nous avons calculé un facteur d'exaltation, noté par la suite « EF » (pour Enhancement Factor en anglais) et qui correspond au rapport d'intensité pour un pic donné entre les deux spectres Raman et SERS multiplié par le rapport de concentration de la molécule cible utilisée pour les deux mesures. Rappelons que ce facteur « analytique » d'exaltation ne tient pas compte de la différence de nombre de molécules détectées entre le Raman et le SERS où le premier dépend du volume focal du faisceau d'analyse alors que le deuxième dépend du volume dans lequel l'exaltation du champ électromagnétique a lieu et de la surface de NPMs excitées par le faisceau. L'étendu du champ étant nanométrique, le nombre de molécules détectées en SERS est extrêmement plus faible. Ainsi, le facteur d'exaltation qui tient compte uniquement de l'intensité du signal et de la concentration est largement sous-estimé. Cependant, le calcul rigoureux du vrai facteur d'exaltation est très difficile étant donné les multiples approximations qu'il faut faire pour estimer le nombre de molécules détectées. L'EF est ainsi obtenu selon la formule suivante :

$$(Eq.50): \quad EF = \frac{I_{SERS} \times C_{Raman}}{I_{Raman} \times C_{SERS}}$$

Où I est l'intensité du pic et C la concentration de la molécule détectée. Dans notre cas :

$$(Eq.51): \quad EF = \frac{I_{SERS} \times 10^{-3}}{I_{Raman} \times 10^{-5}}$$

Les résultats sont montrés dans le tableau ci-après :

Pic Raman	Pic SERS	I _{Raman}	I _{SERS}	EF	Décalage du pic
1208	1194	331	39917	12059	14 cm ⁻¹
1605	1600	508	38455	7569	5 cm ⁻¹
1643	1628	922	35144	3811	15 cm ⁻¹

Tableau 23 : Les intensités Raman et SERS pour quelques pics caractéristiques de la BPE.

Les résultats obtenus montrent clairement la forte exaltation du signal SERS de la BPE sur les NPs d'Ag. En particulier, il apparaît que le signal SERS est 12000 fois plus important que le signal Raman de la BPE pour le pic à 1200 cm⁻¹, dans les mêmes conditions optiques de mesure. Par ailleurs, la comparaison entre les deux spectres permet de noter la présence de différentes valeurs d'EF pour trois pics étudiés. Cependant, l'intensité des pics obtenus sur le spectre Raman de la BPE est très faible pour pouvoir envisager une analyse poussée de la raison de cet écart d'EF entre les trois pics. Pour cela, nous avons réalisé un spectre Raman de la BPE sur une goutte sèche en absence de NPs d'Ag, ce qui a permis d'obtenir un signal plus intense où les pics sont mieux définis. Ce spectre a été ensuite comparé à celui obtenu en présence des NPs d'Ag. Le résultat obtenu montre clairement la différence entre les deux

spectres en ce qui concerne les bandes actives et leurs positions, comme le montre la Figure 71.

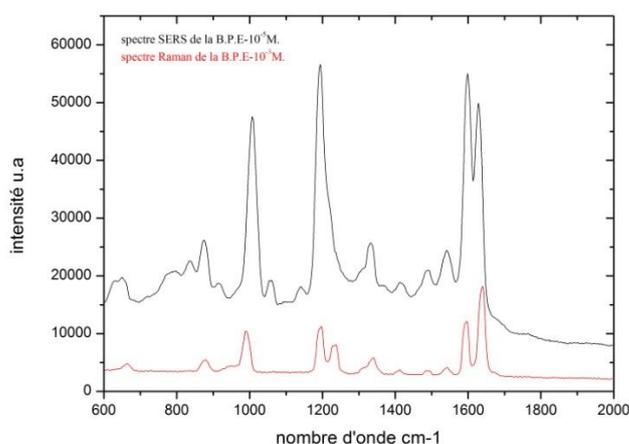


Figure 71 : Spectre Raman de la molécule de BPE (10^{-5} M) sur des NPs d'Ag (spectre du haut). Spectre Raman de la BPE (10^{-3} M) sur un échantillon de silicium (spectre du bas). Dans ce deuxième cas le spectre est réalisé après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-3} M.

D'après ces deux spectres, les modes de vibration caractéristiques de la BPE sont décrits dans le Tableau 24 ci-dessous :

Pics SERS	Pics Raman	I_{SERS}	I_{Raman}	R= I_{SERS}/ I_{Raman}	décalage
644	661	4318	2601	1,66	15
837	---	3929			
872	876	8192	3255	2,51	4
1006	991	32646	8345	3,91	15
1194	1195	40144	8871	4,52	1
---	1232		5809		
1331	1339	8165	3598	2,26	8
1416	1411	1493	1487	1,00	5
1488	1488	4040	1504	2,68	0
1541	1542	6566	2004	3,27	1
1600	1594	38681	9771	3,95	6
1628	1638	35371	15747	2,24	10

Tableau 24 : Les pics Raman et SERS caractéristiques de la BPE.

On peut remarquer que le spectre SERS de la BPE possède 11 bandes actives dans le rang $[600-2000 \text{ cm}^{-1}]$ dont les 4 bandes les plus intenses sont à 1006, 1194, 1600 et 1628 cm^{-1} . Le décalage entre les deux spectres Raman et SERS est entre 1 à 15 cm^{-1} . Ces décalages sont attribués à l'interaction qui a pu avoir lieu entre la BPE et les NPs d'Ag à la surface. La variation entre les deux spectres pour certaines bandes indique que la structure vibrationnelle de la BPE en contact avec les NPs est différente par rapport à celle déposée sur du silicium

nu. En effet, la BPE peut s'adsorber à la surface des NPs d'Ag par l'interaction entre le doublet électronique de l'atome Azote (N) du cycle Pyridine et le métal Ag²¹⁵. En particulier, la comparaison entre ces deux spectres fait apparaître les points suivants qui semblent confirmer ce phénomène d'adsorption :

- Le pic Raman à 991 cm⁻¹ qui correspond à l'élongation symétrique du cycle pyridine, est décalé vers la gauche (15 cm⁻¹) et apparaît à 1006 cm⁻¹ en SERS. Le décalage montre qu'il y a interaction entre le cycle pyridine et la surface des NPs d'Ag. Cette interaction agit sur la vibration du cycle et donc sur la fréquence de vibration²¹⁶ ;
- L'apparition du pic SERS à 837 cm⁻¹ qui correspond à la déformation de la liaison C-H hors du plan, montre clairement que la BPE perd sa symétrie et donc n'est plus planaire²¹⁷ ;
- L'interaction entre l'atome N du cycle pyridine et les NPs d'Ag provoque des modifications des liaisons π de la pyridine. Lorsque la BPE est adsorbée à la surface d'Ag, la structure du cycle pyridine conjuguée doit être améliorée, d'où les bandes intenses de l'élongation du cycle et le fort décalage.

Rappelons que l'amplification du signal Raman provient de deux types d'exaltation : (i) l'exaltation électromagnétique due aux propriétés plasmoniques des NPs d'Ag qui provoquent une exaltation de champ électromagnétique au voisinage immédiat de la NP où sont adsorbées les molécules cibles et (ii) l'exaltation chimique qui est due à l'interaction entre les nuages électroniques de la molécule adsorbée (BPE) et la surface des particules métalliques. En général, le SERS d'origine chimique est attribué à la formation de complexes de transfert de charges entre la molécule cible et la surface métallique. La forte exaltation du signal Raman observée ici en présence de nos NPs d'Ag ne peut pas s'expliquer exclusivement par l'effet chimique dont l'influence ne dépasse pas généralement le 10². Il s'agit ainsi du premier type d'exaltation avec néanmoins, une éventuelle participation de l'effet chimique. Les observations ci-dessus indiquent une forte adsorption de la BPE à la surface des NPs d'Ag, cette dernière étant libre de tout ligand organique pouvant perturber le contact électronique avec les molécules cibles.

De façon à mettre en évidence l'influence de l'exaltation électromagnétique, nous avons étudié, dans le paragraphe qui suit, l'influence de la taille et la répartition des anneaux de NPs d'Ag sur l'évolution des intensités du signal SERS de la BPE.

III.III.3. Interaction BPE/NPs d'Ag :

III.III.3.A. Effet des dimensions structurales des NPMs :

Pour adresser cette question, nous avons joué sur la proportion des constituants du mélange réactionnel. En particulier, nous avons testé l'influence du co-solvant (acétone) et l'influence de la concentration du sel d'argent.

1-Influence de la taille des anneaux d'Ag :

Dans cette étude, nous nous intéressons à l'effet de la quantité de l'acétone sur l'exaltation du signal Raman de la BPE. Pour cela, nous avons repris trois substrats (A, B, C) obtenus lors d'une étude précédente traitant de l'influence de l'acétone sur les caractéristiques dimensionnelles où la quantité d'acétone augmentait comme suit : A : 2,5g, B : 5g et C : 7,5g d'Acétone. Les images MEB (A1, B1 et C1) de la Figure 72 montrent en effet que la taille ainsi que la distribution de cette dernière diminuent lorsque la quantité d'acétone augmente. Ce comportement a été attribué à l'effet du co-solvant, un bon solvant du PMMA, qui minimise les interactions attractives entre ses chaînes et favorise la formation de vésicules de plus petite taille. Notre objectif dans le cadre de cette étude est de sonder l'influence de ce paramètre sur les caractéristiques optiques des substrats.

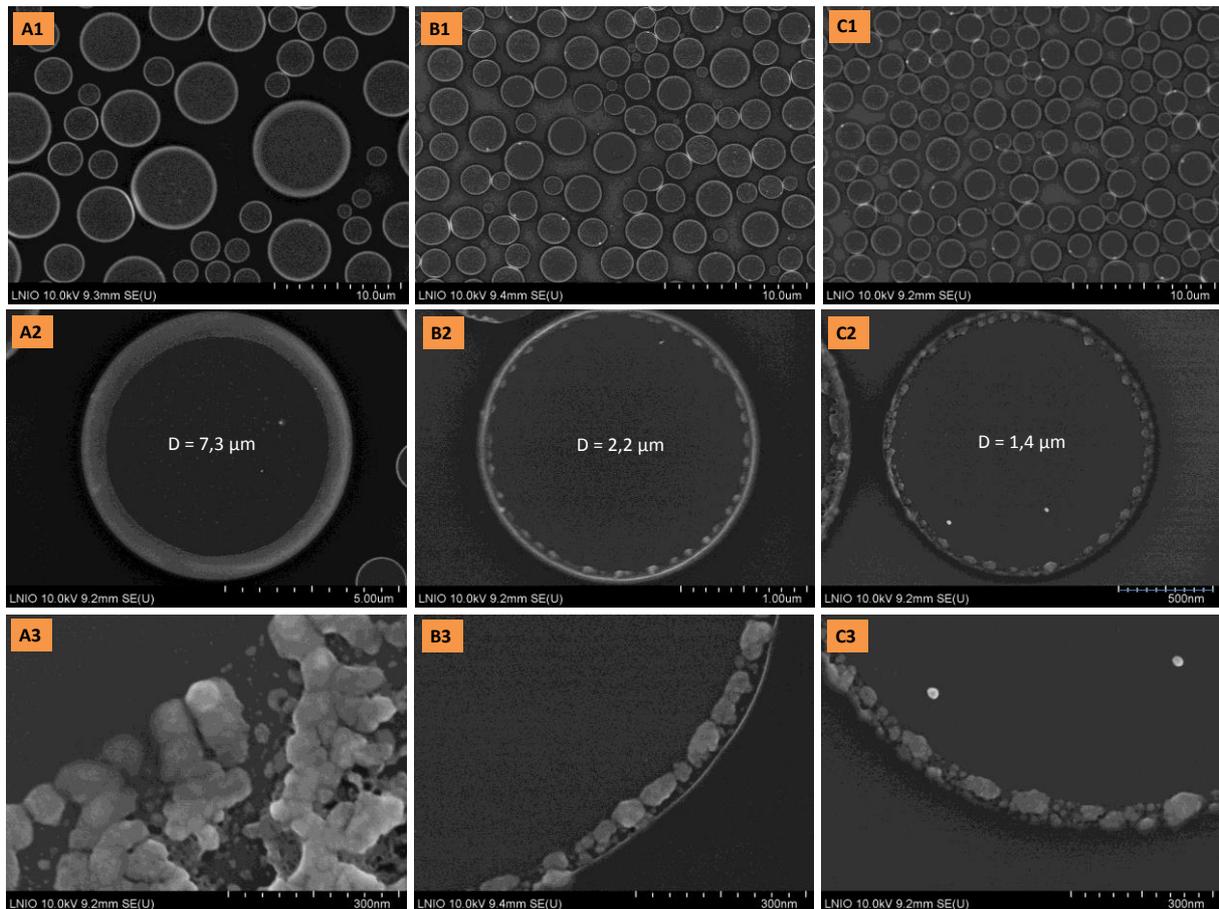


Figure 72 : Images MEB montrant l'effet de la quantité d'Acétone sur la distribution de taille des anneaux des NPs d'Ag. (A1) : eau/acétone (0,2/2,5 g), (B1) : eau/acétone (0,2/5 g), (C1) : eau/acétone (0,2/7,5g). (A2, B2, C2) : zoom sur un anneau dans A1, B1 et C1 respectivement. (A3, B3, C3) : zoom sur une zone de l'anneau dans A2, B2 et C2 respectivement.

Nous avons ainsi analysé les substrats de la Figure 72 en spectroscopie Raman suivant le protocole développé précédemment. Le résultat est observé dans la Figure 73 ci-dessous :

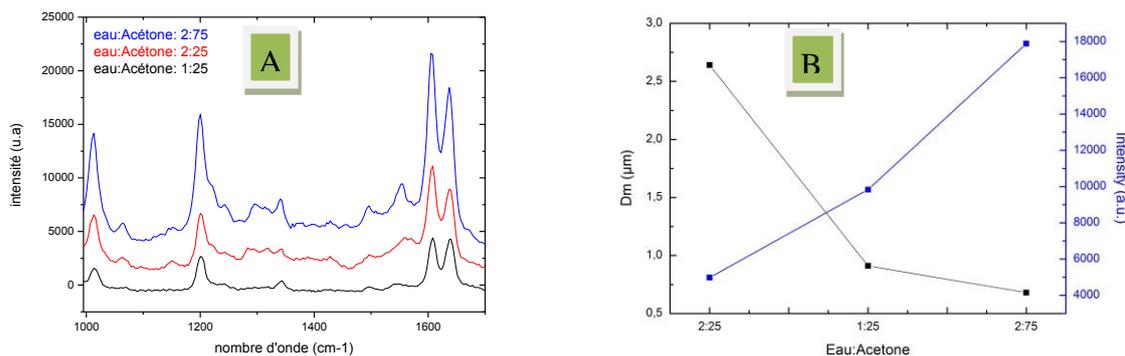


Figure 73 : (A) : Spectres SERS de la BPE (10^{-5} M) pour trois substrats différents en fonction de la quantité d'Acétone, (B) : variation de l'intensité du pic à 1605 cm^{-1} en fonction du diamètre moyen (D_m) des anneaux d'Ag.

Le résultat obtenu montre que l'intensité du signal SERS augmente avec l'augmentation de la quantité d'acétone, c.à.d. avec la diminution du diamètre des anneaux métalliques. Ce comportement s'explique compte tenu de la densité des anneaux mais également de la taille des NPs d'Ag et de l'espacement entre ces dernières au sein de chaque anneau. Ces points sont discutés ci-après :

- La quantité de NPs excitées par le laser influence directement l'intensité du signal Raman exalté. Or, dans le cas du substrat A, le taux de remplissage de NPs sur la surface est nettement plus faible, en relation avec la faible densité des anneaux métalliques où le diamètre dépasse dans certains cas $7\text{ }\mu\text{m}$ (cf. Figure 72-A2). En effet, compte tenu du diamètre de faisceau laser utilisé pour les mesures Raman qui est de l'ordre de $1,6\text{ }\mu\text{m}$, il est raisonnable de considérer que le faisceau excite au mieux une partie de l'anneau mais rarement un anneau tout entier. En revanche, pour le substrat C, il est possible que le faisceau excite un anneau complet voire même partiellement plusieurs anneaux, ces derniers étant tellement proches les uns aux autres ;
- L'exaltation de champ ne se produit pas de façon égale sur toute la particule, elle peut être favorisée au niveau des zones situées entre plusieurs particules qui se touchent ou qui se trouvent extrêmement proches (distance inter-particulaire $< 10\text{ nm}$). Ainsi, la distance entre les particules elles-mêmes au sein de l'anneau joue un rôle important. Or, dans le substrat C (cf. Figure 72-C3), les particules sont nettement plus petites et extrêmement proches les unes des autres, ce qui implique la présence de points chauds et donne lieu à une forte exaltation du champ électromagnétique et par conséquent une amplification plus importante du signal Raman de la BPE ;
- La distance entre les anneaux métalliques pour le substrat A est comprise entre $0,5$ et $5\text{ }\mu\text{m}$, ce qui indique l'absence de couplage entre les anneaux des NPs d'Ag. En revanche, pour les substrats B et C, il est possible d'observer quelques anneaux dont la distance est inférieure à 100 nm . Ceci permet d'envisager un éventuel couplage entre les anneaux qui pourrait contribuer à une exaltation plus importante du signal Raman.

Le nombre d'anneaux couplés étant plus important pour le substrat C, ceci est cohérent avec les mesures SERS qui montrent une plus forte exaltation du signal de la BPE.

2-Influence de la concentration du sel d'Ag :

La concentration du sel est un des paramètres clés pour moduler la densité des nano-anneaux. Afin de mettre en évidence l'effet de la densité des NPs d'Ag, nous avons préparé trois substrats dont la quantité de sel d'Ag est le seul paramètre qui varie d'un substrat à un autre. Nous pouvons voir comme le montre les images de microscopie en champ sombre dans la Figure 74 qui suit, que la densité des anneaux de NPs d'Ag augmente avec l'augmentation de la quantité de sel en solution.



Figure 74 : Images de microscopie optique en mode champ sombre montrant l'évolution de la densité des NPs d'Ag en fonction de la concentration de sel en solution : (a) : 0,0066%, (b) : 0,0165%, (c) : 0,066%.

Nous avons ensuite effectué des mesures Raman sur les échantillons de la Figure 74 en utilisant la BPE (10^{-5} M) comme molécule sonde. Les résultats sont présentés dans la Figure 75 ci-dessous :

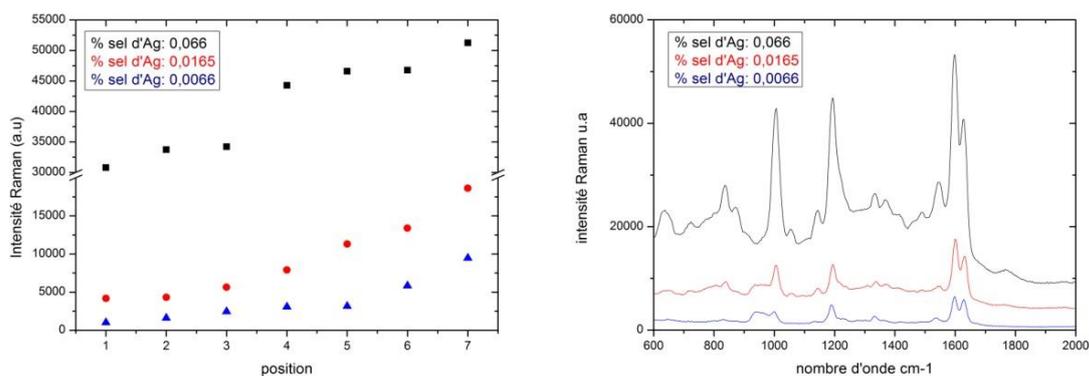


Figure 75 : (A) : Graphe montrant la variation du signal SERS de la BPE (10^{-5} M) en fonction de la quantité du sel d'Ag. Chaque point dans le graphe correspond à l'intensité du pic à 1600 cm^{-1} mesurée dans un endroit différent du substrat. (B) : évolution du spectre SERS de la BPE en fonction de la quantité du sel d'Ag.

A partir de ces résultats, on peut noter que :

- Le signal SERS de la molécule de BPE n'est pas homogène sur les trois substrats c.à.d. l'exaltation ne se produit pas de façon identique sur la surface, en raison de la dispersion en taille des anneaux métalliques ;
- Avec l'augmentation de la quantité du sel d'Ag, la densité des anneaux métalliques augmente sur la surface du substrat, ce qui favorise leur interaction avec la molécule sonde (BPE) et donc améliore le signal SERS. Ceci s'est traduit par un signal SERS plus intense sur le substrat C où la quantité de sel d'Ag est plus importante (0,066%) ;
- Les effets de couplage liés à la présence des « points chauds » sur le substrat sont plus favorisés dans le cas où les anneaux de NPs sont plus rapprochés c'est à dire lorsque la concentration du sel augmente.

III.III.3.B. Effet de la longueur d'onde d'excitation :

Après avoir mis en évidence l'influence des dimensions structurales des substrats, nous nous sommes intéressés à l'effet de la longueur d'onde d'excitation sur l'exaltation du signal Raman. Les expériences ont été réalisées en utilisant un micro-spectromètre Raman multi-longueur d'onde disponible à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel (Université de Nantes).

1-Le micro-spectromètre Raman utilisé :

Les spectres de diffusion Raman ont été réalisés avec un Labram *Renishaw* à multi-longueur d'onde d'excitation. Les caractéristiques des lasers qui ont été utilisés comme source excitatrice sont récapitulées ci-après :

λ (nm)	Sources lasers	Puissance (mW)	O.N	R.N (μm)
457	Argon	3	0,5	0,557
488	Argon	15	0,5	0,595
514	Argon	15	0,5	0,627
633	HeNe	15	0,5	0,772
647	Krypton	10	0,5	0,789

Tableau 25 : Les principales caractéristiques du Labram Renishaw utilisé dans cette étude. O.N est l'ouverture numérique de l'objectif de grandissement X50 et R.N est la résolution spatiale qui est égale à $1,22 \frac{\lambda}{\text{O.N}}$.

2-Les substrats des NPs et la molécule sonde utilisés :

Les substrats utilisés sont réalisés suivant les conditions de référence. La molécule cible est toujours la BPE.

3-Etude de l'exaltation du signal Raman en fonction de la longueur d'onde:

Afin de mieux caractériser les propriétés optiques des NPs d'Ag, nous avons calculé le Facteur d'Exaltation (EF) à plusieurs longueurs d'onde excitatrices. La valeur de l'EF devrait nous permettre de comparer la réponse SERS du substrat à différentes longueurs d'onde quel que soit les conditions d'excitation à chaque longueur d'onde (puissance du laser, diamètre du faisceau,...). Rappelons que l'EF correspond au rapport de l'intensité SERS de la BPE sur l'intensité Raman pour chaque pic ($I_{\text{SERS}}/I_{\text{Raman}}$) multiplié par le rapport des concentrations ($[BPE]_{\text{Raman}}/[BPE]_{\text{SERS}}$ utilisées pour les deux mesures (cf. l'équation 50).

Pour un même échantillon, nous avons fait des mesures SERS à 4 longueurs d'ondes excitatrices différentes, 457, 488, 514, et 633 nm (cf. Figure 76-A). Simultanément, les spectres Raman de la BPE en absence de NPMs ont été réalisés aux mêmes longueurs d'onde et dans les mêmes conditions afin de pouvoir calculer le facteur d'exaltation (cf. Figure 76-B).

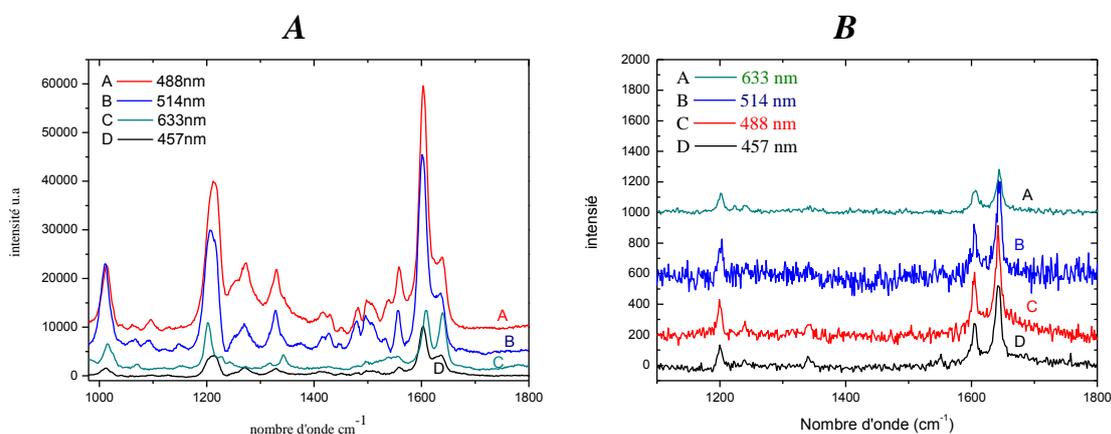


Figure 76 : A) Spectres Raman de la BPE (10^{-5} M) sur un substrat de NPs d'Ag obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation. B) Spectres Raman de la BPE (10^{-3} M) sur un substrat de Silicium nu obtenus à différentes longueurs d'onde d'excitation.

La concentration de la BPE détectée en SERS est de 10^{-5} M et pour le Raman est de 10^{-3} M. Nous avons calculé l'EF pour les trois bandes les plus intenses (1200, 1600 et 1637 cm^{-1}). Les résultats sont montrés dans la figure ci-après :

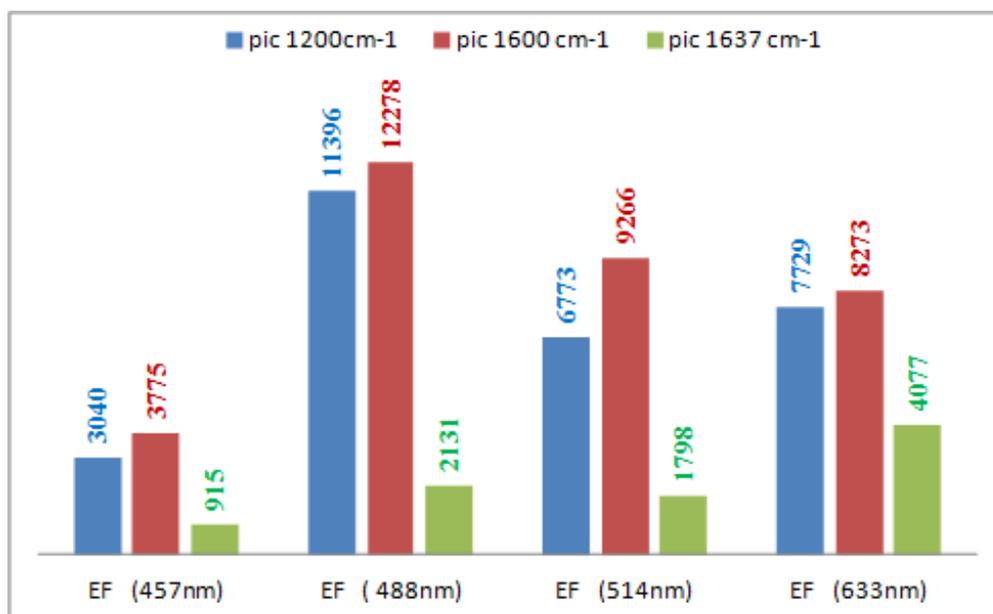


Figure 77 : Evolution de l'EF des pics intenses de la BPE en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Les résultats de la Figure 77 montrent que l'EF à chaque longueur d'onde d'excitation varie de façon suivant :

$$EF_{1600\text{ cm}^{-1}} > EF_{1200\text{ cm}^{-1}} > EF_{1635\text{ cm}^{-1}}$$

Les valeurs de l'EF montrées dans la figure ci-dessus nous donnent une idée sur la localisation du LSPR des NPs d'Ag sur le substrat. En effet, nous pouvons remarquer que l'EF est plus importante autour du 488 nm, longueur d'onde très probable de la résonance plasmon de l'argent. Ceci indique encore une fois que l'effet SERS est dominé par l'exaltation électromagnétique dans cette gamme de longueurs d'onde. Cependant, les résultats ont montré une exaltation non-négligeable à 633 nm ce qui pourrait être interprété par un couplage fort entre les nanoparticules qui forment l'anneau mais également par des effets chimiques.

Il est intéressant de noter la variation de l'EF entre les 3 pics d'une façon irrégulière avec la longueur d'onde. Pour tenter d'expliquer ce comportement, nous avons calculé le Facteur d'Exaltation Raman Normalisé (NREF) qui correspond au rapport de l'intensité SERS/Raman pour un mode donné normalisé par rapport au mode de vibration à 1635 cm^{-1} . Ce dernier a été choisi pour la normalisation car celui-ci semble être indépendant de la longueur d'onde d'excitation dans les spectres Raman réalisés sur la BPE en absence des NPMs (cf. Figure 68).

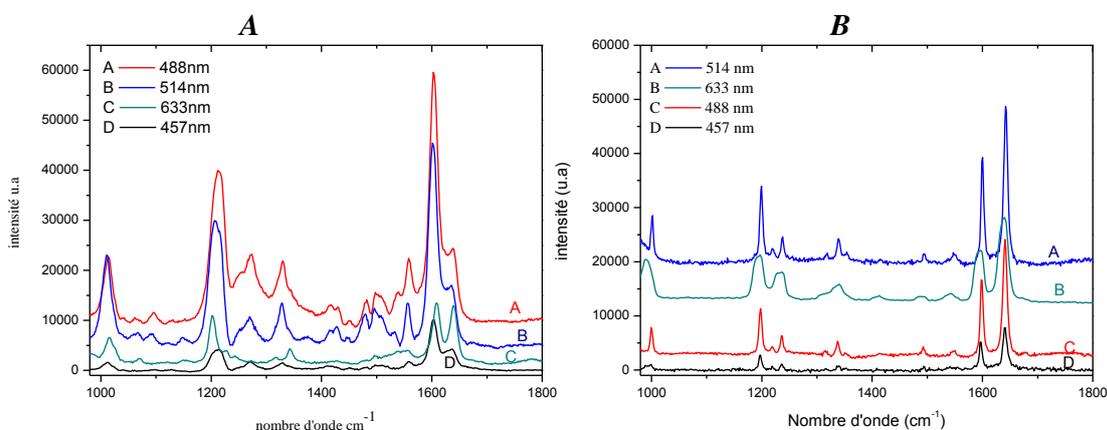


Figure 78 : A) Spectres Raman de la BPE en présence de NPs d'Ag sur une goutte liquide [10^{-5} M] et B) en absence de NPs d'Ag. Dans ce deuxième cas le spectre est réalisé après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-3} M.

Ceci a été confirmé en calculant le rapport $R = I_{\text{SERS}}/I_{\text{Raman}}$ pour les différents pics à différentes longueurs d'onde. Il s'est avéré en effet, que ce rapport est constant pour le pic à 1635 cm^{-1} quel que soit la longueur d'onde d'excitation (cf. Tableau 26).

Raman	SERS								Mode de vibration
Pics (cm^{-1})	<i>Pics caractéristiques et le rapport $R = I_{SERS}/I_{Raman}$ pour différentes longueurs d'onde d'excitation</i>								<i>BPE</i>
	457nm	R	488nm	R	514nm	R	633nm	R	
1640	1636	0,56	1637	0,55	1631	0,55	1639	0,55	$\nu(C=C)_v$
1599	1603	1,92	1604	2,93	1602	2,7	1608	0,79	$\nu(C-C)_p, \delta(C-H)$
1546	1559	2,74	1557	10,91	1556	7,72	1555	2,89	$\nu(C-N)_p$, Ring breathing
1494	1496	1,64	1482	4,21	1496	6,63	1495	1,55	$\delta(C-H)_p, \nu(C-N)_p, \nu(C-C)$
1340	1329	1,71	1330	2,44	1327	2,46	1343	0,83	$\delta(C-H), \delta(C_v-C)$
1237	1271	1,65	1267	2,04	1269	1,56	---	----	$\delta(C-H)_p, \nu(C-C)_p$
1198	1209	1,34	1212	2,87	1201	2,29	1201	1,02	$\nu(cyle-C_v), \delta(C-H)_p$
996	1011	1,53	1012	2,12	1010	3,71	1014	0,72	Ring breathing

Tableau 26 : Le rapport I_{SERS}/I_{Raman} pour différents pics de la BPE et à différentes longueurs d'onde d'excitation.

Ainsi, le NREF se calcul comme expliqué ci-après :

$$(Eq.52): \quad NREF = \frac{I_{\nu,SERS} I_{st,Raman}}{I_{st,SERS} I_{\nu,Raman}}$$

Où I_{ν} est l'intensité à 1635 cm^{-1} et I_{st} est l'intensité pour les autres modes actifs en Raman et en SERS.

Deux points essentiels doivent être considérés avant d'expliquer l'évolution du NREF en fonction de la longueur d'onde incidente:

- L'exaltation du signal SERS dépend de la fréquence de résonance plasmon des NPs d'Ag à la surface. D'une manière générale, on obtient un maximum d'intensité SERS quand la longueur d'onde de la résonance plasmon est voisine de λ_{Raman} c'est à dire l'efficacité SERS est maximale pour $\lambda_{LSPR} \approx \lambda_{excitation}$ ²⁰⁶ ;
- L'orientation de la molécule à la surface : la direction d'interaction de la molécule à la surface influence sur sa polarisabilité et donc sur les modes de vibrations de la molécule. D'une manière générale, d'après les règles de sélection en SERS, si l'exaltation électromagnétique est importante, les modes de vibration des composants polarisés verticalement devraient être exaltés dans la diffusion Raman²¹⁸.

Ainsi, en observant le NREF à différentes longueurs d'onde d'excitation, nous espérons pouvoir tirer des informations concernant la façon avec laquelle la molécule est adsorbée à la

surface du métal. Les différentes valeurs de NREF sont récapitulées dans le Tableau 27 ci-après :

Raman	SERS								Mode de vibration
	<i>Pics caractéristiques et le facteur d'exaltation Raman normalisé pour différentes longueurs d'onde d'excitation</i>								
<i>Pics (cm⁻¹)</i>	457nm	NREF	488nm	NREF	514nm	NREF	633nm	NREF	<i>BPE</i>
1640	1636	1	1637	1	1631	1	1639	1	$\nu(\text{C}=\text{C})_v$
1599	1603	3,43	1604	5,33	1602	4,9	1608	1,43	$\nu(\text{C}-\text{C})_p, \delta(\text{C}-\text{H})$
1546	1559	4,9	1557	19,87	1556	14,01	1555	5,22	$\nu(\text{C}-\text{N})_p, \text{Ring breathing}$
1494	1496	2,93	1482	7,67	1496	12,03	1495	2,81	$\delta(\text{C}-\text{H})_p, \nu(\text{C}-\text{N})_p, \nu(\text{C}-\text{C})$
1340	1329	3,06	1330	4,45	1327	4,47	1343	1,51	$\delta(\text{C}-\text{H}), \delta(\text{C}_v-\text{C})$
1237	1271	2,94	1267	3,72	1269	2,84	---	----	$\delta(\text{C}-\text{H})_p, \nu(\text{C}-\text{C})_p$
1198	1209	2,4	1212	5,22	1201	4,17	1201	1,84	$\nu(\text{cyle}-\text{C}_v), \delta(\text{C}-\text{H})_p$
996	1011	2,73	1012	3,85	1010	6,47	1014	1,3	Ring breathing

Tableau 27 : Evolution du NREF de la BPE en fonction de la longueur d'onde d'excitation.

Nous pouvons noter que la valeur du NREF varie d'une longueur d'onde à une autre. Cette variation montre la complexité du phénomène SERS. En particulier, à partir des résultats obtenus dans le tableau ci-dessus, nous pouvons noter les observations suivantes :

- Pour les 3 modes de vibration à 1011, 1329 et 1496 cm^{-1} : la valeur du NREF s'accroît pour les trois longueurs d'ondes d'excitation 457, 488 et 514 nm. Par contre, elle est trop faible à 633 nm. Ce phénomène montre encore une fois que l'exaltation électromagnétique due au LSPR est importante dans la gamme de longueurs d'onde comprise entre 450 et 520nm.
- Pour le mode de vibration à 1555 cm^{-1} qui correspond à la déformation du cycle pyridine dans le plan et l'élongation de la liaison C-N dans le cycle, la valeur du NREF est respectivement 19,87 et 14,01 à 488 et 514 nm. Par contre elle est environ à 5 pour les deux autres longueurs d'ondes. Ces résultats pourraient être interprétés par la dépendance de l'effet SERS de deux phénomènes : le LSPR et le transfert de charge entre le métal et la molécule. La forte valeur du NREF à 488 et à 514 nm, indique qu'il y a déplacement du cycle pyridine associé à une forte interaction entre l'atome d'azote (N) du cycle et le métal d'argent. Pour le NREF à 633 nm, la faible valeur, néanmoins supérieure à 1, nous indique que l'exaltation chimique contribue à l'effet SERS, le LSPR de l'argent étant faible à 633 nm. Même situation pour le pic à 1200 cm^{-1} .

On peut déduire que le transfert de charge entre la molécule et le métal joue un rôle important sur les modes de vibration de la molécule adsorbée. La forte valeur de NREF pour les modes de vibration dans le cycle pyridine montre que la BPE est chimiquement liée à la surface de l'Ag et prend une orientation verticale ce qui la rend plus polarisable. En plus, les interactions entre la BPE et les NPs d'Ag sont créés par l'intermédiaire de l'atome d'Azote dans le cycle pyridine favorisant l'interaction avec le métal (le fort décalage de pic Raman à 996 qui apparaît en SERS à environ 1010 cm^{-1}).

III.III.4. Etude de l'interaction entre les NPs d'Ag et quelques molécules cibles :

Dans cette étude, nous allons examiner la réponse des substrats de NPs d'Ag en présence de différentes molécules cibles. Il s'agit en quelque sorte d'une variation de la force d'interaction physique ou chimique de l'adsorbat sur l'adsorbant. Une telle étude nous permettra d'évaluer la sensibilité des substrats de NPs d'Ag en fonction des interactions physiques ou chimiques qui apparaîtront entre la molécule détectée et les NPs. Les molécules cibles dans cette étude sont les suivantes : 2,2-bipyridine (BPY), 4,4-bipyridine (4,4-BP), cristal violet (CV) et l'Atrazine. La BPY et la 4,4-BP sont largement utilisées comme ligands dans la chimie de coordination. Les complexes métal-Ligands sont utilisés dans diverses applications, telles que la photocatalyse, la cellule solaire, l'électroluminescence, etc. La sensibilité des substrats de NPs d'Ag en tenant compte de l'interaction entre la molécule détectée et le métal sera évaluée ci-après.

III.III.4.A. Etude de la 4,4-bipyridine (4,4-BP):

La 4,4-BP possède deux cycles aromatiques et un atome d'Azote dans chaque cycle, il est particulièrement utilisé comme ligands dans le complexe métallique. Il possède deux modes de symétrie selon l'orientation dans l'espace : D_2 et C_2 ²¹⁹.

Les calculs DFT dans la littérature montrent que l'angle entre les deux cycles pyridine est d'environ $37,8^\circ$, ce qui signifie que la structure de la 4,4-BP n'est pas planaire et donc n'a pas de liaison π conjuguée entre les deux pyridines. Cependant, les électrons sont délocalisés dans chaque cycle de pyridine²²⁰. La longueur de la liaison C-C entre les deux cycles est de 1,485 Å.

Dans la Figure 79 qui suit nous avons fait la comparaison entre le spectre Raman de cette molécule à 10^{-5} M en présence des NPs d'Ag et son spectre à 10^{-2} M en absence de NPs d'Ag. Les résultats obtenus montrent une exaltation importante du signal Raman de cette molécule sur le substrat d'Ag.

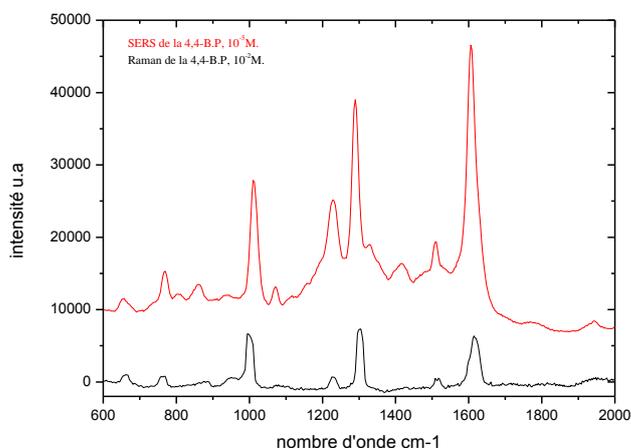


Figure 79 : Comparaison entre le spectre SERS de la 4,4-BP à une concentration de 10^{-5} M (spectre du haut) et le Spectre Raman de la même molécule à une concentration de 10^{-2} M (spectre du bas).

Les modes de vibration de la molécule de 4,4-BP sont listés dans le tableau ci-dessous :

Pics Raman (cm ⁻¹)	Pics SERS (cm-1)	NREF	Modes de vibration
1614	1605	1	$\nu(C\text{---}C), \nu(C\text{---}N)$
1517	1511	0,66	$\nu(C\text{---}C), \delta(C\text{---}N), \delta(C\text{---}H)$
1301	1289	0,53	$\nu(C\text{---}C), \nu(C\text{---}N)$
1225	1228	0,82	$\nu(C\text{---}C), \nu(C\text{---}N), \delta(C\text{---}H)$
1073	1073	0,31	$\nu(C\text{---}C), \nu(C\text{---}N), \delta(C\text{---}H)$
994	1010	0,40	Ring breathing
766	769	0,68	Ring breathing
644	651	0,25	Ring breathing

Tableau 28 : Les différents modes de vibration Raman²¹⁹ et SERS (résultats expérimentaux) de la 4,4-BP ainsi que le Facteur d'Exaltation Raman Normalisé (NREF) pour chaque pic caractéristique.

Pour pouvoir comparer l'exaltation des différents modes de vibration dans le spectre SERS et en outre pour expliquer la différence entre le SERS et le Raman, nous avons calculé le NREF selon la méthode décrite précédemment. Les résultats sont montrés dans le tableau ci-dessus.

En général, lorsqu'une molécule est chimiquement adsorbée sur une surface métallique, il se produit un recouvrement spatial entre les orbitales de cette molécules et celles du métal, la structure de la molécule est ainsi changée, et en conséquence, la position des bandes de vibrations et l'intensité relative des chaque bande sont modifiées. En revanche, le spectre de physisorption de la molécule reste pratiquement similaire à celui de la molécule libre ; on observe seulement des petites modifications au niveau de la largeur des bandes et des intensités relatives²¹⁵. La comparaison entre les positions des bandes de vibration SERS et Raman de la 4,4-BP dans la Figure 79 et le tableau des bandes ci-dessus indiquent que la 4,4-BP est chimiquement adsorbée sur les NPs d'Ag. Ceci résulte en une forte interaction entre le métal et la molécule. En particulier, le pic Raman à 994 cm⁻¹ qui correspond au mode de vibration de la déformation du cycle de pyridine est décalé d'environ 16 cm⁻¹ vers le bleu et apparaît à 1010 cm⁻¹ en SERS. Ceci indique qu'il y a une forte interaction entre l'atome d'Azote (N) du cycle pyridine et l'Ag²²¹. La bande à 1645 cm⁻¹ dans le FT-Raman calculée par DFT²¹⁹, subit un décalage vers le rouge de plus de 40 cm⁻¹ (1605 cm⁻¹) dans le spectre SERS.

A partir de ces résultats, nous pouvons considérer que l'exaltation chimique devrait contribuer à l'exaltation du signal SERS.

III.III.4.B. Etude de la 2,2-bipyridine (BPY):

La 2,2-Bipyridine (BPY) possède les mêmes applications que la BPE, mentionnées ci-dessus. A l'état cristallin, la BPY a une conformation planaire S-trans et a une symétrie C_{2h}²²². Quand elle est incorporée dans les complexes métalliques, la BPY prend la conformation Cis, et elle acquiert une symétrie C_{2v}. Il existe un troisième mode de symétrie pour la BPY dont la conformation est cissoïde. En solution, la BPY est en conformation cissoïde. Lorsque la BPY est adsorbée à la surface métallique, la symétrie se change de C_{2h} à C_{2v}, et perd ainsi son centre de symétrie.

Afin de décrire les modes de vibrations de la BPY, nous avons dans un premier temps détecté la BPY après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-2} M (c.à.d. sur une goutte complètement séchée). Le spectre Raman obtenu est montré dans la Figure 80 :

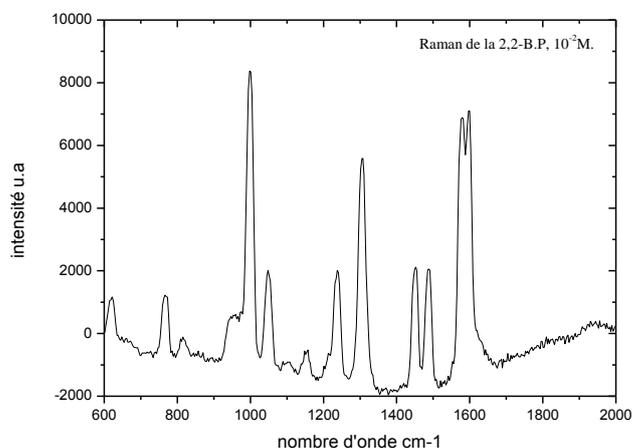


Figure 80 : Spectre Raman de la 2,2-Bipyridine (BPY) obtenu après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide BPY de concentration initiale de 10^{-2} M.

Les modes de vibrations de la BPY à l'état cristallin c.à.d. avec une symétrie C_{2h} sont décrits dans le tableau ci-dessous :

Modes de vibration de la BPY	
Pics Raman (cm^{-1})	Mode de vibration
1600	$\nu(C\text{---}C)_p$, $\nu(C\text{---}N)P$
1580	$\nu(C\text{---}C)_p$, $\nu(C\text{---}N)P$
1488	$\nu(C\text{---}C)_p$, $\nu(C\text{---}N)P$, $\delta(C\text{---}H)$
1448	$\nu(C\text{---}C)_p$, $\nu(C\text{---}N)P$, $\delta(C\text{---}H)$
1304	$\nu(C\text{---}C)_p$, $\nu(C\text{---}N)P$, $\nu(C\text{---}C)$, $\delta(C\text{---}H)$
1237	$\nu(C\text{---}C)_p$, $\nu(C\text{---}N)P$, $\nu(C\text{---}C)$, $\delta(C\text{---}H)$
1048	$\delta(C\text{---}H)$, ring breathing
997	ring breathing
815	$\gamma(C\text{---}H)$
766	ring breathing
624	ring breathing

Tableau 29 : Les différents modes de vibration (Raman) de la BPY²²³.

Pour montrer le changement de symétrie de la BPY, nous avons comparé son spectre Raman à celui du complexe $Zn(BPY)Cl_2$. Ce dernier a été obtenu par Brolo et al.²²⁴. Les modes de vibration de la BPY dans le complexe de Zinc à l'état solide sont les suivants : 1599, 1569, 1493, 1314, 1266, 1063, 1030, 814, 765 et 639 cm^{-1} (cf. Figure 81).

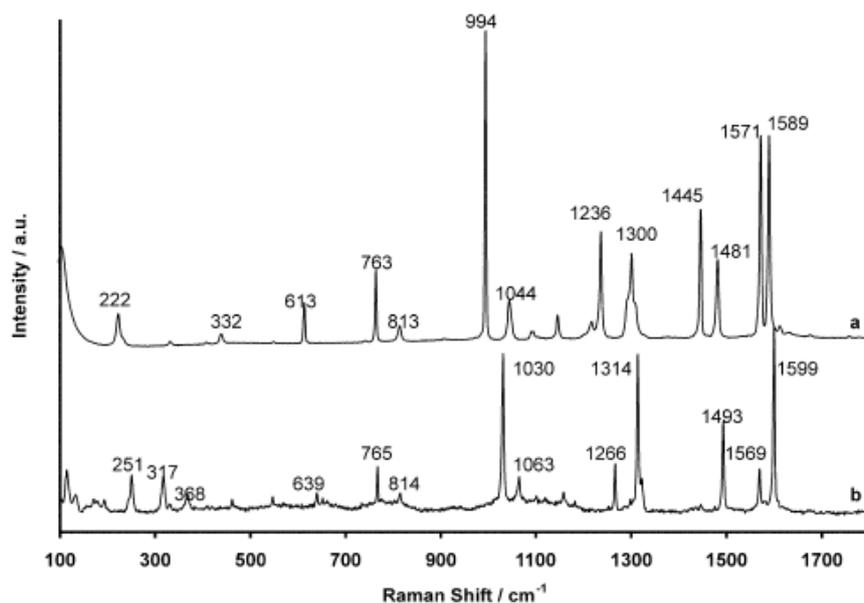


Figure 81 : Spectre Raman de la BPY (a) à l'état cristallin et (b) dans le complexe $Zn(BPY)Cl_2$ ²²⁴.

Si on compare les modes de vibration de la BPY à l'état solide (Trans) avec ceux de la BPY dans le complexe de Zinc à l'état solide (Cis), nous pouvons noter que :

- Les deux pics intenses à 1600 et 1580 cm^{-1} (symétrie trans) sont remplacés par un pic intense à 1599 cm^{-1} et un pic d'intensité moyenne à 1569 cm^{-1} dans la forme Cis ;
- Les deux pics à 1488 et 1448 cm^{-1} (forme trans) sont remplacés par un seul pic à 1493 cm^{-1} dans la forme Cis. L'absence du pic à 1448 cm^{-1} montre l'adsorption de la BPY sur les NPs d'Ag ;
- Le pic à 997 cm^{-1} (forme trans) qui correspond à la déformation du cycle pyridine montre un fort décalage vers le bleu (de 33 cm^{-1}) et apparaît à 1030 cm^{-1} dans le cas du complexe.

Ces premières observations nous permettront de déterminer le type d'interaction qui aura lieu entre le métal d'Ag et la BPY. Ainsi pour confirmer cette observation, nous avons cette fois-ci comparé entre le spectre Raman de la BPY (10^{-2} M) et son spectre SERS (à 10^{-5} M) en solution. Les résultats sont montrés dans la Figure 82 :

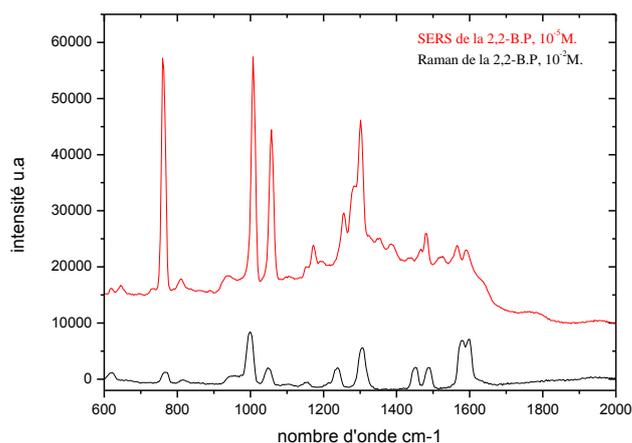


Figure 82 : Comparaison entre le spectre SERS de la BPY (10^{-5} M, spectre du haut) et son spectre Raman obtenu après dépôt et évaporation d'une goutte de liquide de concentration initiale de 10^{-2} M (spectre du bas).

La comparaison entre les deux spectres SERS et Raman de la BPY, nous permet de remarquer que :

- Le pic Raman à 1448 cm^{-1} devient trop petit en SERS (1440 cm^{-1}), ce qui montre qu'il y a une forte interaction entre la BPY et les NPs d'Ag ;
- Les deux pics à 997 et 1048 cm^{-1} qui correspondent à la déformation du cycle pyridine subissent un décalage de 10 cm^{-1} et apparaissent en SERS à 1007 et 1058 cm^{-1} respectivement. Ceci montre la forte interaction entre l'atome d'Azote (N) des cycles pyridine et le métal d'Ag et indique que les molécules de la BPY sont chimiquement adsorbées à la surface du métal ;
- Le pic Raman à 1237 cm^{-1} montre un fort décalage vers le bleu (21 cm^{-1}) dans le spectre SERS et apparaît à 1258 cm^{-1} , ce qui montre que la BPY adopte la forme Cis et donc adsorbée sur la surface des NPs d'Ag ;
- La présence de pic à 812 cm^{-1} dans le spectre SERS et qui correspond à la déformation de la liaison C-H hors du plan montre que la BPY est adsorbée horizontalement sur la surface des NPs d'Ag.

III.III.4.C. Comparaison entre différentes molécules de la famille de bipyridine :

La Figure 83 montre le changement du signal SERS de la BPE, la 4,4-BP et la BPY par rapport à leurs spectres Raman obtenus sur une goutte liquide de concentration 10^{-3} , 10^{-2} et 10^{-2} M respectivement. Les spectres SERS ont été obtenus en présence de NPs d'Ag réalisées sur une lame de Si en utilisant les conditions décrites dans le chapitre 2 pour le substrat de référence.

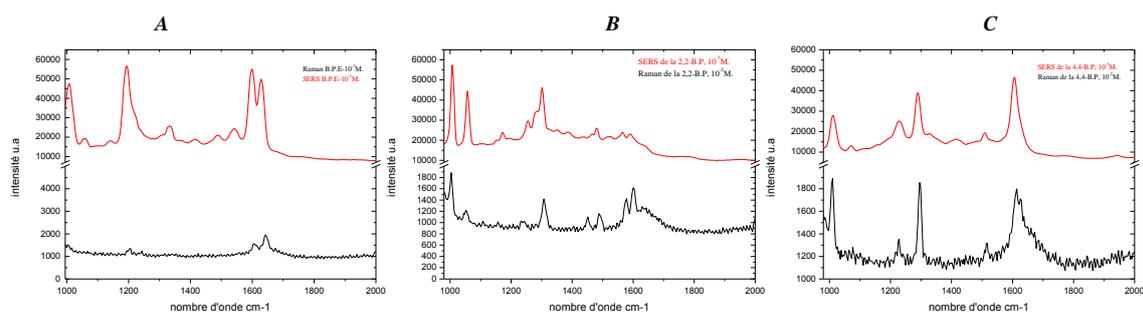


Figure 83 : Comparaison entre le spectre SERS et Raman (goutte liquide) des trois molécules cibles : (A) : BPE, (B) BPY et (C) : 4,4-BP.

Nous avons ensuite calculé le facteur d'exaltation (EF) qui correspond au rapport entre l'intensité SERS et Raman de ces molécules dans les mêmes conditions. La concentration de ces molécules pour les mesures SERS est de 10^{-5} M, et en absence de NPs (c.-à-d. le signal Raman) est de 10^{-3} M pour la BPE et 10^{-2} M pour les deux autres molécules. La détection de ces molécules a été faite avant le séchage complet de la goutte de liquide déposée à la surface du substrat.

Nous choisissons le mode de vibration à 995 cm^{-1} qui correspond à la déformation du cycle pyridine qui est commun entre les trois molécules. Nous avons ainsi calculé le facteur d'exaltation « EF » dont la formule a été précisée dans l'équation 50. Les valeurs de « EF » obtenues sont montrées dans la figure ci-après :

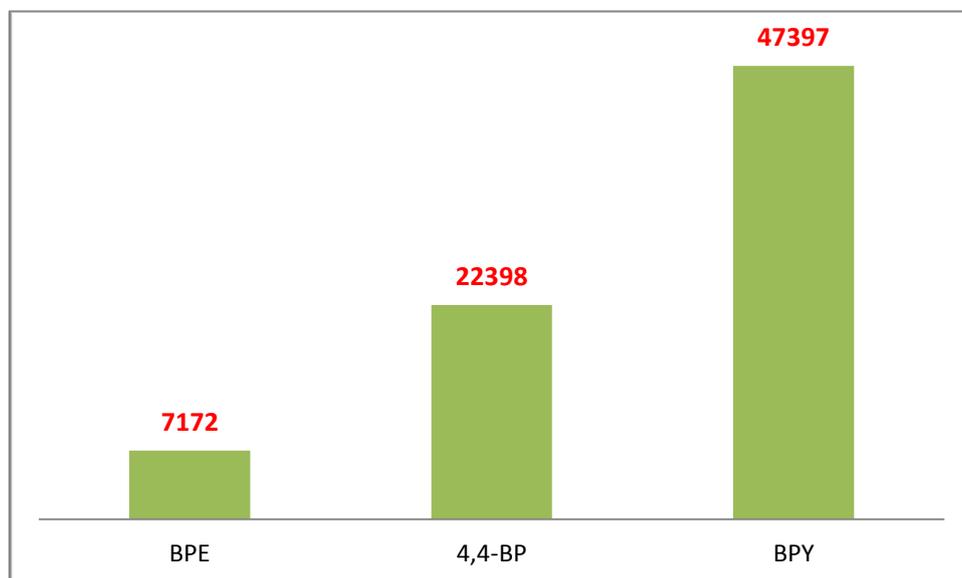


Figure 84 : Evolution du facteur d'exaltation « EF » du pic à 995 cm^{-1} pour les trois molécules étudiées.

Nous pouvons voir que l'exaltation du signal SERS évolue de la façon suivante : $\text{BPY} > 4,4\text{-BP} > \text{BPE}$. Ces résultats montrent que l'interaction entre la molécule adsorbée et le métal

d'Ag est plus importante pour BPY par comparaison à la 4,4-BP et à la BPE. Ces résultats ont aussi montré la possibilité de détecter une faible concentration de BPY et de 4,4-BP, ceci est observé dans la Figure 85 :

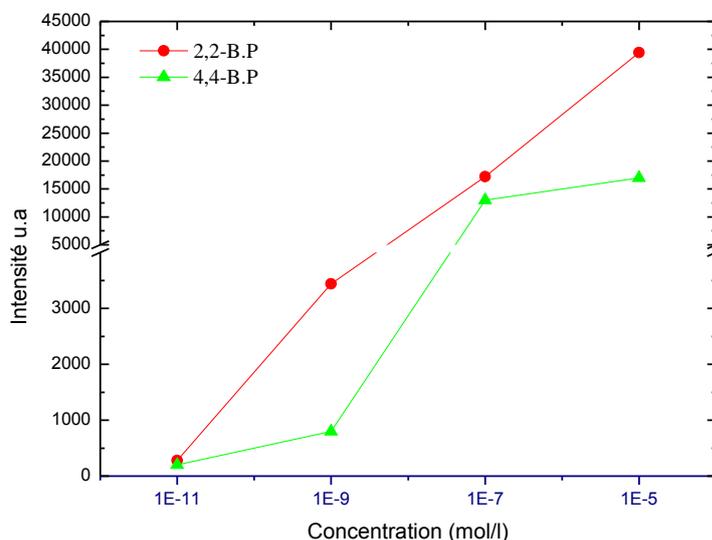


Figure 85 : Courbe montrant l'évolution de l'intensité du signal SERS en fonction de la concentration de 2,2-B.P et de 4,4-B.P. La limite de détection des deux molécules est de l'ordre de 10^{-11} M.

A partir de la Figure 85, nous pouvons observer que la concentration seuil de détection des deux molécules étudiées sur le substrat des NPs d'Ag est de 10^{-11} M. Comme nous avons expliqué ci-avant, cette efficacité à détecter d'aussi faibles concentrations pourrait être attribuée à la forte interaction entre les molécules cibles et les NPs ainsi à l'effet d'exaltation chimique du SERS.

III.III.4.C. Détection du cristal violet (CV) :

Le cristal violet est un ion carbonium de tri-p-diméthylaminophényl, dans lequel les trois cycles benzéniques sont disposés symétriquement autour d'un ion de carbonium central (C^+). L'étude par diffraction de rayon X montre que les trois cycles ne sont pas dans le même plan que l'ion carbonium, ils sont inclinés d'environ 30° en forme d'hélice²²⁵. Leur groupe ponctuel de symétrie dans la solution est D_3 . Le maximum d'absorption de cristal violet (CV) dans l'eau est environ à 570 nm.

Pour le CV, on parle d'un effet SERS résonnant, en particulier à des longueurs d'onde d'excitation incidentes autour de 633 nm, ce qui montre la forte exaltation SERS du CV détecté sur le substrat des NPs d'Ag. La variation du spectre SERS de CV en fonction de la concentration est représenté dans la Figure 86. Cette dernière montre une concentration seuil d'environ 10^{-15} M pour la détection du CV. Ceci est dû au fait que le cristal violet est en résonance avec le laser, ce qui favorise la détection d'une faible quantité de cette molécule. Le signal SERS très important du CV provient donc de l'exaltation du champ électromagnétique

à la surface du métal couplée au fait que la molécule absorbe fortement la longueur d'onde d'excitation (ici le 633 nm).

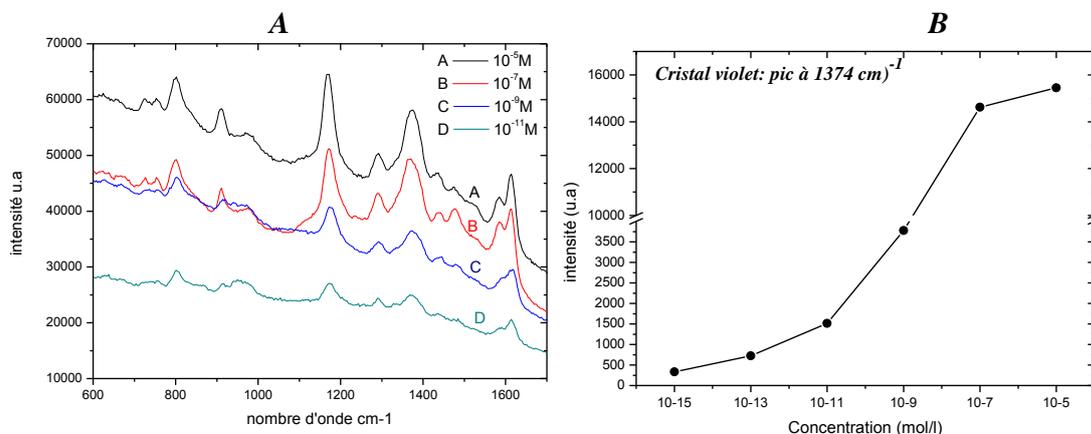


Figure 86 : (a) Spectre SERS du Cristal Violet (CV) à différentes concentrations sur le substrat des NPs d'Ag. (b) Courbe montrant l'évolution de l'intensité du signal SERS en fonction de la concentration du CV. La limite de détection du Cristal Violet est de l'ordre de 10⁻¹⁵ M.

III.IV. Applications potentielles et ouvertures à des nouveaux nanomatériaux :

Le savoir-faire acquis et la démarche expérimentale développée dans cette thèse nous ont permis d'élargir le champ d'application de nos substrats nanostructurés et de nous ouvrir à des nouveaux domaines et des nouvelles fonctionnalités.

III.IV.1. Détection de pesticides

Les caractéristiques optiques et chimiques des substrats de NPs d'Ag développés dans cette thèse seront mises à profit pour la détection de faibles traces de polluants organiques. En particulier, l'atrazine (C₈H₁₄N₅Cl) dont la structure chimique développée est donnée dans la Figure 87, est un herbicide largement utilisé pour détruire les mauvaises herbes en pré-émergence et en post-émergence dans le maïs, mais aussi dans le lin, et pour détruire totalement la végétation dans les secteurs non cultivés et dans les zones industrielles. La molécule a donc été considérée par « l'Environmental Protection Agency » (EPA) des États-Unis²²⁶ comme un produit chimique de priorité A pour ce qui est de la contamination potentielle des eaux souterraines et elle se classe au premier rang des 83 pesticides risquant de contaminer les eaux souterraines inclus dans le plan de priorité établi par « Agriculture Canada »²²⁷. Ainsi, la détection de faibles traces de cette molécule motive les chercheurs s'intéressant à l'environnement.

Comme perspective de l'étude réalisée dans le cadre de ce troisième chapitre, nous avons évalué ici la possibilité de détecter l'atrazine en SERS. En particulier, nous montrons ici la possibilité de détecter jusqu'à 5.10⁻⁵ M (soit environ 10 ppm) de cette molécule en présence de nos substrats de NPs d'Ag (cf. Figure 87-B).

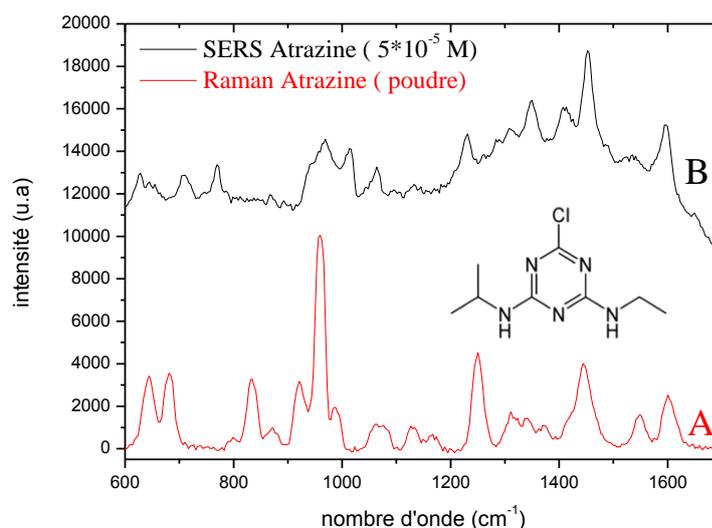


Figure 87 : A) Spectre Raman de l'atrazine mesuré sur la molécule à l'état de poudre ; B) spectre SERS de l'Atrazine mesuré sur une goutte liquide de concentration 5.10^{-5} M.

III.IV.2. Réalisation de nanomatériaux multifonctionnels

La possibilité d'incorporer une grande variété de sels métalliques ouvre la voie vers le développement de nanomatériaux multifonctionnels étant donné la possibilité d'insérer simultanément plusieurs sels dont la présence en contact pourrait être mise à profit pour de nombreuses applications en nano-optique. La Figure 88 montre un schéma qui illustre les différentes fonctionnalités qui sont potentiellement réalisables par notre méthode de nanostructuration.

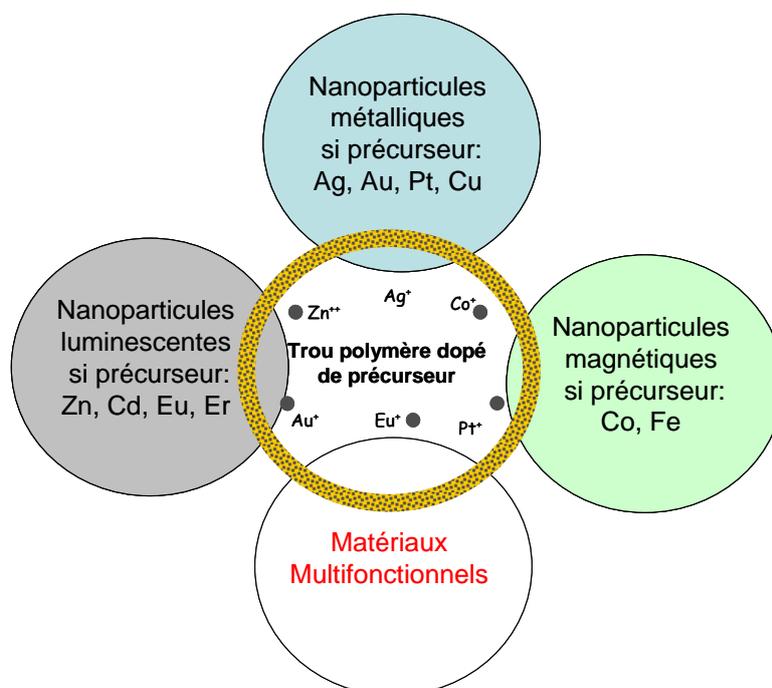


Figure 88 : Schéma illustrant certaines fonctionnalités qui seront visées comme perspectives ouvertes par les travaux de cette thèse.

III.IV.2.A. Nanoparticules d'or facettées

Comme nous l'avons remarqué au chapitre 2, la structuration du PMMA contenant le sel d'or (HAuCl_4) ne donne pas lieu à un arrangement en anneaux du sel d'or malgré la formation de trous dans le film du PMMA. Ceci a été attribué à l'effet du contre ion. Cependant, les observations ont montré que les nanoparticules d'or sont tout de même à l'intérieur des trous de PMMA. Ainsi, il s'est révélé que la dispersion du sel d'or est assurée par un mécanisme similaire qui permet leur concentration à l'intérieur des vésicules avant de subir une réduction. En revanche, il est intéressant de signaler que les nanoparticules d'or ont assez souvent une forme hexagonale (cf. Figure 89-A et Figure 89-B) ou triangulaire (cf. Figure 89-C) dont la taille, l'espacement et l'organisation (cf. Figure 89-D) sont liés aux paramètres de synthèse en solution (concentration du sel par exemple) et en surface (nature de surface, taux de dopage du Silicium).

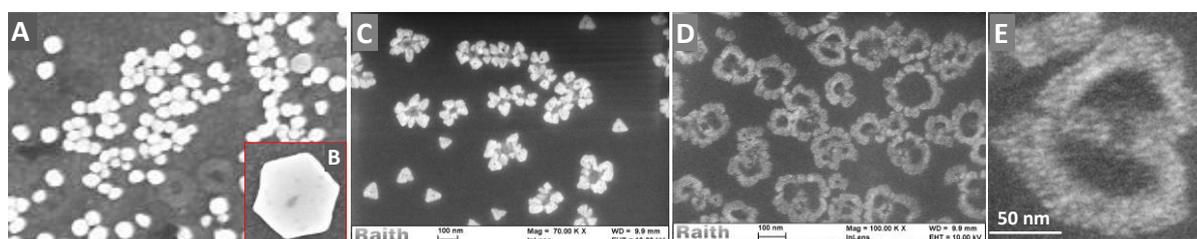


Figure 89 : Images MEB¹ montrant des NPs d'or facettées obtenues suivant la méthode développée dans cette thèse en présence de HAuCl_4 comme sel métallique dont la concentration a été variée pour moduler la forme et l'arrangement des nanostructures d'or. A) Nano-hexagones d'or sur un substrat de verre dopé par de l'ITO ; B) Zoom sur A ; C) Nano-triangles d'or sur un substrat de Silicium ; D) NPs d'or de taille inférieure à 10 nm extrêmement proches les unes des autres et arrangées suivant une forme aléatoire ; E) zoom sur D.

Ainsi, les travaux de compréhension réalisés et la démarche établie dans le cadre de cette thèse serviront de base pour maîtriser la synthèse et les propriétés optiques de ces nanoparticules facettées. En particulier, cette méthode de synthèse sera exploitée dans le cadre d'une thèse qui va démarrer en 2015 à l'Université de Lorraine en collaboration avec le LNIO de l'UTT et le laboratoire MCEMA de l'UL. A titre d'exemple, les propriétés plasmoniques des nano-hexagones d'or montrés ci-avant ont été étudiées par spectroscopies d'extinction de particule unique² et Raman Exalté. La Figure 90-B ci-après montre un spectre d'extinction en lumière polarisée du nano-hexagone d'or montré dans la Figure 90-A. En particulier, il apparaît que la réponse plasmonique subit un décalage vers le bleu lorsque le nano-hexagone est excité avec une polarisation parallèle au petit axe par rapport à la polarisation perpendiculaire. Par ailleurs, le substrat présentant une forte densité de nano-hexagones d'or dont la résonance plasmon correspond parfaitement bien à la longueur d'onde d'excitation de notre spectromètre Raman (633 nm), montre une très forte exaltation du signal Raman de la BPE (cf. Figure 90-C)³.

¹ Substrats et observations MEB réalisés par Dr. Suzanna Akil, Chercheuse contractuelle au LNIO entre 2008 et 2012

² Mesures réalisées par Dr. Julien Proust, doctorant au LNIO entre 2011 et 2014

³ Mesures réalisées par Dr. Suzanna Akil, Chercheuse contractuelle au LNIO entre 2008 et 2012

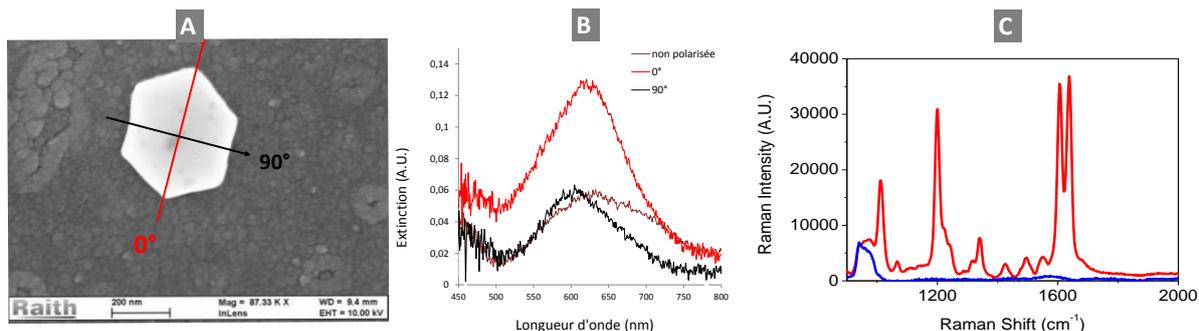


Figure 90 : A) Image MEB d'un Nano-hexagone ; B) spectre d'extinction du Nano-hexagone unique en lumière polarisée ; C) spectre Raman de la BPE sur de l'ITO nu (spectre du bas : $[BPE]=10^{-3}M$) et en présence d'un substrat dense en nano-hexagones d'or (spectre du haut : $[BPE]=10^{-7}M$).

III.IV.2.B. Nanostructures d'oxyde de Zinc

La possibilité d'incorporer le nitrate de zinc ouvre la voie vers l'obtention de nanostructures organisées à base d'oxyde de Zinc. En effet, le nitrate de Zinc ($ZnNO_3$) qui a été introduit au mélange de référence avant de déposer ce dernier sur un substrat de Si, s'est organisé de la même manière que les autres sels testés en chapitre 2. Cette première étape a été suivie par un traitement thermique à $90^\circ C$ pendant 15 minutes afin d'obtenir dans un premier temps de nano-anneaux de Zn. Cette étape a été suivie par un deuxième traitement thermique dans un four RTO à $900^\circ C$ en présence de l'oxygène de façon à réaliser des nanoparticules de ZnO. La Figure 91-A montre la structuration en anneau de nanoparticules après les différentes étapes de dépôt et de traitement. Cependant, la nature exacte de ces nanoparticules reste à confirmer à travers des mesures de photoluminescence, spectrométrie Raman et de diffraction des rayons X.

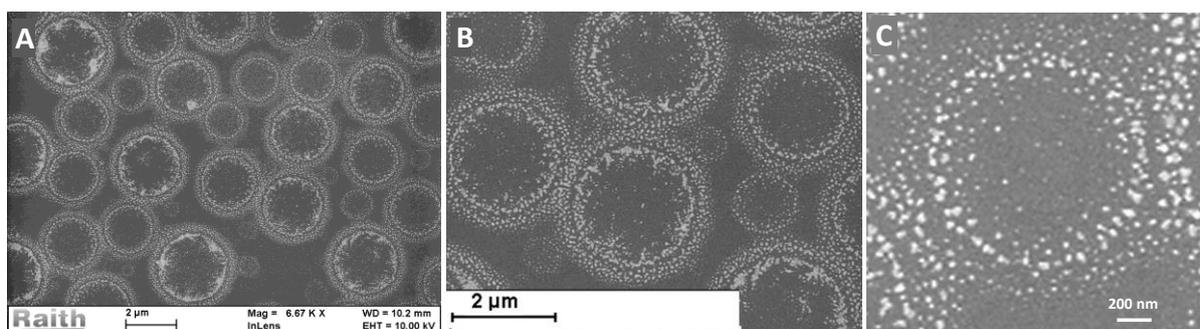


Figure 91 : A) Image MEB⁴ montrant la structuration en anneau de nanoparticules de Zinc oxydé suite à traitement thermique. La structuration est réalisée suivant la même méthode décrite dans cette thèse ; B et C) Zoom sur A.

⁴ Substrats et observations MEB réalisés par Dr. Suzanna Akil, Chercheuse contractuelle au LNIO entre 2008 et 2012

Il est intéressant de noter que les nanoparticules dont la taille est nettement inférieure à 50 nm (cf. Figure 91-C) sont très proches les unes des autres au sein des nano-anneaux. Ces derniers sont également connectés (cf. Figure 91-B). Cette caractéristique structurale devrait nous permettre d'observer non seulement des modes de cavités mais également un couplage entre les différentes cavités. Ainsi, des mesures de micro-caractérisations optiques seront envisagées sur ce type de nanostructures.

III.IV.2.C. nanostructures luminescentes à base de Nitrate d'Europium

Un autre exemple illustrant le potentiel de cette méthode de synthèse est celui de la nanostructuration contrôlée de la matrice polymère en présence du nitrate d'europium qui absorbe la lumière UV et émet de la lumière rouge. En effet, nous montrons dans la Figure 92 que la structuration donne lieu à des micro-anneaux chargés de sel d'europium dont la présence dans ces derniers a été mise en évidence par imagerie de micro-photoluminescence où le substrat a été excité par un laser émettant à 405 nm. Ainsi, il apparaît clairement que le micro-anneau excité émet de la lumière rouge (cf. Figure 92-b). Il est intéressant de noter que cette émission a été obtenue toute de suite après étalement du film et sans aucune étape supplémentaire de traitement. Le diamètre micrométrique de l'anneau a été choisi de façon à pouvoir observer l'émission localisée de l'Europium.

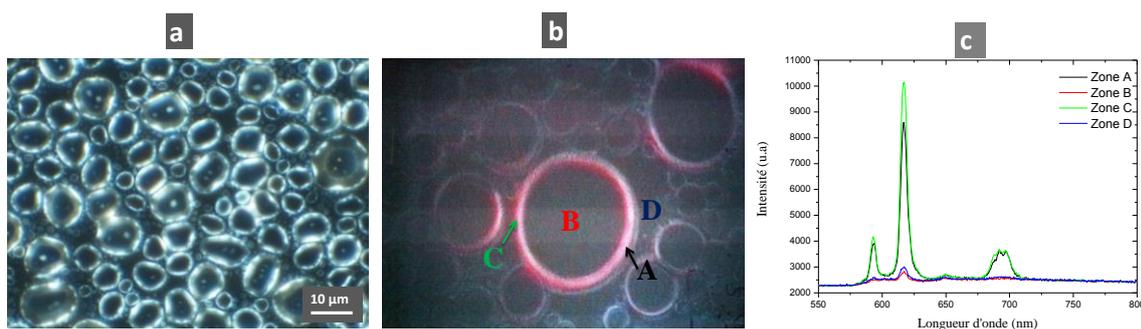


Figure 92 : a) Image de microscopie optique montrant des micro-anneaux obtenus suivant la méthode développée dans cette thèse en présence du nitrate d'Europium ; b) Image de micro-photoluminescence obtenue par excitation à 405 nm d'un micro-anneau montrant l'émission localisée de lumière rouge caractéristique de l'Europium ; c) spectres de photoluminescence à différents endroits du micro-anneau.

Ce résultat illustre ainsi le potentiel important de la technique d'auto-assemblage développée ici et ouvre la voie vers la réalisation de matériaux photoluminescents nanostructurés dont les perspectives d'applications sont multiples.

III.V. Conclusions :

Au cours de ce chapitre, nous avons pu voir à travers l'étude bibliographique que le SERS est une technique relativement simple à mettre en place qui donne une forte exaltation du signal Raman des molécules détectées. Elle a pour origine deux types d'exaltation : chimique et électromagnétique. C'est cette dernière qui d'après plusieurs travaux, est prépondérante au

niveau de l'exaltation globale du signal SERS. Toutefois, même si le processus d'exaltation du signal Raman d'une molécule adsorbée sur une surface métallique est globalement compris, la contribution relative des différents processus à l'origine de l'exaltation n'est pas encore parfaitement établie. En effet, l'exaltation électromagnétique est liée à la nature de surface du substrat, en particulier, la forme, la dimension et l'espacement entre les particules. Sa contribution est donc relativement facile à évaluer par rapport à l'exaltation chimique qui reste encore mal comprise et dont l'importance relative est difficile à évaluer.

Notre objectif de travail dans le cadre de ce chapitre était d'étudier les propriétés optiques des substrats de NPs d'Ag et, en particulier, de comprendre l'origine de l'exaltation importante du signal Raman. Rappelons que les NPs d'Ag étudiées ici sont organisées sous forme d'anneaux, ces derniers étant dispersés dans un film de PMMA. La formation de ces substrats a été étudiée en chapitre 2. La taille et la dispersion de ces anneaux sont variables et dépendent fortement des conditions physico-chimiques de la nanostructuration. Nous avons, en particulier, utilisé ces substrats pour la détection de plusieurs molécules cibles (BPE, 2,2-B.P, 4,4-B.P, Cristal Violet...) via la Spectroscopie de diffusion Raman Exaltée « SERS ».

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de quelques paramètres structuraux, tels que la taille, la densité et la distance entre les NPMs. Il en ressort que l'intensité du signal SERS de la molécule adsorbé est d'autant plus importante que les NPs sont plus denses sur le substrat ou la distance entre ces dernière est très petite. Ensuite, pour comprendre l'effet de l'exaltation chimique et sa contribution par rapport à l'exaltation électromagnétique, nous avons fait des comparaisons entre les bandes de vibration de chaque molécule détectée en Raman et en SERS. En se basant sur le décalage des pics et la forte exaltation du signal pour certains modes par rapport à d'autres, nous avons pu montrer qu'il y a une forte interaction entre le métal d'Ag et les molécules cibles. En particulier, dans le cas de la BPE, la forte exaltation des pics qui sont liés à la déformation et l'élongation du cycle pyridine, en plus de l'apparition de quelques bandes en SERS, montrent que cette molécule est fortement adsorbée à la surface. Pour la BPY, le changement de la conformation de cette molécule qui passe de la forme Trans à la forme Cis montre que cette molécule est adsorbée sur l'Ag. Ceci a été en effet confirmé par l'apparition d'une nouvelle bande en SERS, bande caractéristique de la forme Cis.

Ainsi, le substrat des NPs d'Ag développé ici a montré une forte sensibilité vis-à-vis des molécules organiques détectées ($[\text{Ligands détectés}] < 10^{-11} \text{ M}$, $[\text{Cristal Violet}] < 10^{-15} \text{ M}$). Ceci a été en partie attribué à l'exaltation chimique.

Finalement, nous avons montré quelques résultats illustrant le potentiel important de la technique d'auto-assemblage développée dans cette thèse. En particulier, nous avons montré la possibilité :

- de détecter de faibles traces de l'Atrazine [$5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$], un herbicide largement utilisé pour détruire les mauvaises herbes ;
- d'obtenir de nanostructures à base d'oxyde de Zinc, de nano-hexagones et de nano-triangles d'or et de micro-anneaux luminescents à base de nitrate d'Europium ($\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$).

Conclusion générale

La croissance remarquable des nanotechnologies a été tirée par la possibilité de modifier les propriétés des matériaux. En effet, les matériaux à l'échelle nanométrique présentent des propriétés physiques et chimiques très différentes de celles de leurs homologues en vrac, ce qui entraîne souvent une amélioration des interactions ayant lieu à la surface grâce à un rapport surface sur volume énorme et à l'apparition de nouveaux phénomènes physiques. C'est ainsi que les nanoparticules des métaux nobles ont attiré l'attention de nombreux chercheurs aussi bien dans la communauté des physiciens que celle des chimistes et des biologistes, en raison de leurs propriétés optiques et chimiques variées. En particulier, les propriétés optiques de ces nanostructures qui sont régies par les oscillations collectives des électrons libres en résonance avec le champ électromagnétique incident, aussi connu comme résonance plasmon de surface localisé (LSPR), ont été largement étudiées. En effet, la dépendance de la fréquence du LSPR de la taille et de la géométrie des nanostructures offre la possibilité d'accorder les propriétés optiques des NPs. Cette accordabilité a reçu un intérêt croissant et stimulé de nombreux travaux de recherche afin maîtriser les dimensions structurales, le principal paramètre qui détermine les propriétés des nanomatériaux (optique, catalytique, électronique, photonique...). Ainsi, la proposition et le développement des approches de fabrication de nanostructures métalliques ayant des propriétés nouvelles est un domaine de recherche d'actualité.

Dans ce contexte, une approche originale de fabrication de NPMs organisées par auto-assemblage de polymère, a été développée et étudiée dans le cadre cette thèse. Il s'agit de forcer le mélange de deux phases (organique et aqueuse) thermodynamiquement incompatibles par ajout d'un co-solvant dont le rôle est de moyennner les interactions répulsives. C'est ainsi que nous avons pu introduire de manière contrôlée des interactions physiques qui se manifestent lors de la fabrication par une nano-séparation de phase au sein de la solution, séparation induite par l'évaporation du co-solvant. La phase organique étant le PMMA ; se transforme alors en film contenu perforé par la deuxième phase qui contient le précurseur métallique. Ceci se traduit par une nanostructuration du polymère et une auto-organisation très spécifique sous forme d'anneau du précurseur métallique avant de se transformer spontanément en NPMs.

Les perspectives d'applications de cette méthode originale étant multiples, nous avons centré nos études dans le cadre cette thèse autour des objectifs suivants :

1. Comprendre les différentes interactions en solution et leurs influences sur la stabilité de cette dernière ;
2. A partir des acquis précédents, étudier le processus de nanostructuration de PMMA et la formation de nanoparticules métalliques auto-organisées sous forme d'anneaux afin d'apporter un meilleur contrôle de leurs dimensions structurales ;
3. Evaluer la sensibilité des substrats en tant que capteurs de molécules chimiques via l'effet SERS et ceci en fonction des caractéristiques dimensionnelles des NPMs.

Pour atteindre nos objectifs, nous avons étudié, dans un premier temps, les interactions entre les différents constituants de notre solution. En particulier, grâce à une approche fondamentale nous avons pu caractériser la stabilité de la solution polymère et par la suite étudié les interactions qui ont lieu entre les solvants et le PMMA. En particulier, en modifiant un certain nombre de paramètres tels que la quantité et la nature du non-solvant, la nature du sel de métal, la nature du solvant, la concentration et la masse molaire du PMMA, nous avons pu identifier les paramètres clés, comprendre leur influence mutuelle et hiérarchiser leur conséquence sur la stabilité thermodynamique du mélange.

Il est apparu que la stabilité du mélange dépend fortement du solvant et du non-solvant de PMMA. La nature de l'alcool ne semble pas influencer fortement cette stabilité. En revanche, la présence de l'eau semble perturber de manière nettement plus significative la stabilité du mélange. Ce comportement a été quantifié via la détermination de paramètres de solubilité du polymère. Ces derniers ont été également corrélés aux données expérimentales basées sur le seuil d'apparition ou de disparition de séparation de phase. A partir de ces premiers résultats, nous avons pu sélectionner les paramètres judicieux pour minimiser ou renforcer les interactions au sein du mélange par simple ajustement de sa composition, tout en gardant sa stabilité thermodynamique.

La présence et la nature de sel métallique ne semble pas influencer la stabilité thermodynamique du mélange en solution. Ceci est également le cas du PMMA dont la masse molaire ne semble jouer qu'un rôle secondaire.

Après cette première étude traitant de la stabilité de la solution, nous nous sommes intéressés à la nanostructuration du PMMA à la surface du substrat. Les conclusions ainsi ressorties ont permis de repérer un certain nombre de paramètres qui ont fait l'objet de nombreuses investigations pour comprendre leur influence sur la structuration en surface. Pour cela, les phénomènes à l'origine de l'auto-assemblage du PMMA et de l'auto-organisation des nanoparticules métalliques ont été étudiés et discutés. Les paramètres physico-chimiques et cinétiques qui apportent un contrôle fin des dimensions structurales du film nanostructuré ont été également identifiés et discutés.

En particulier, nous avons pu identifier les facteurs clés de cette nanostructuration, comprendre le mécanisme de leur contribution et hiérarchiser leur influence sur les caractéristiques dimensionnelles des nanostructures. Plus particulièrement, il apparaît que la nature du contre ion est d'importance primordiale car conditionne la nanostructuration en anneau obtenue via son incrustation à l'interface entre le polymère et le non-solvant. Cette propriété spécifique du nitrate a permis d'étendre le principe de nanostructuration à près de 20 sels métalliques.

Les facteurs dont la présence permet de moduler les dimensions structurales ont été également identifiés et leur importance a été étudiée. Notamment, il apparaît que la nature et la quantité du non-solvant du polymère (ou le solvant du sel), la quantité du co-solvant et la nature physico-chimique de surface jouent un rôle déterminant dans la définition des dimensions et l'organisation des nanostructures métalliques. Ces paramètres influencent directement la thermodynamique de séparation de phase à l'échelle nanométrique en jouant sur les

interactions répulsives. La vitesse d'évaporation des solvants semble également contribuer au mécanisme de nanostructuration en modifiant la dynamique de formation et d'assemblage de vésicules dont la présence a été mise en évidence par microscopie optique en milieu liquide.

Cette méthode s'est avérée très intéressante étant donné la possibilité de la généraliser à une grande variété de sels métalliques dont le contre ion est un nitrate. D'autres avantages et atouts sont discutés ci-après :

- ❑ Simplicité : la fabrication a lieu en une seule étape qui implique, simultanément, la formation d'un film poreux et la réduction spontanée du sel ;
- ❑ Structuration à température ambiante par auto-assemblage à partir d'un homopolymère et d'un sel métallique : En effet, contrairement à la plupart des techniques d'auto-assemblage où un copolymère est utilisé pour permettre l'obtention de nano-domaines de polymère présentant une affinité vis-à-vis du sel ou des nanoparticules métalliques, cette méthode donne lieu à une nanostructuration directe en présence d'un homopolymère et d'un sel métallique. Ainsi, avec le non-solvant, ce dernier sert à la fois de structurant de la surface et de matériau fonctionnel ;
- ❑ Possibilité de contrôler la taille et l'espacement par ajustement des paramètres clés ayant été déterminés dans le cadre de ce travail ;
- ❑ Obtention de nanostructures fermement accrochées à la surface du substrat sans aucune fonctionnalisation : les nanoparticules métalliques auto-organisées sous forme d'anneaux et dont la réduction se fait à la surface du substrat sont fermement accrochées à ce dernier. Ainsi, bien que les nanostructures se retrouvent en contact immédiat avec le PMMA, la dissolution de ce dernier n'implique en aucun cas le détachement des nanoparticules métalliques, ce qui permet, contrairement aux techniques d'auto-assemblage de copolymère, de pouvoir conserver la même organisation même après plusieurs rinçages du substrat.
- ❑ Facilité de la fabrication et son faible coût : en effet ces deux critères constituent un avantage majeur pour une éventuelle exploitation du brevet ayant été déposé pour protéger ce procédé de fabrication

Les connaissances et savoir-faire développés dans le cadre du premier chapitre ont été mis à profit pour élaborer un capteur de molécules organiques permettant la détection de faibles traces, basés sur l'effet SERS. En particulier, l'exaltation du signal Raman a été étudiée en fonction de certains paramètres structuraux. L'interaction entre les NPs d'Ag excitées à différentes longueurs d'onde et les différentes molécules sondes a été également étudiée et discutée de façon à pouvoir expliquer le mécanisme d'exaltation du signal Raman.

Il ressort de cette étude que l'exaltation du signal Raman des molécules étudiées dépend de plusieurs facteurs qui sont présentés ci-après :

- La taille des anneaux métalliques ainsi que leur densité déterminent la quantité de lumière absorbée et par conséquent l'intensité du signal SERS ;

- L'exaltation du champ électromagnétique est maximale autour de la longueur d'onde de résonance des nano-anneaux d'argent. Cependant, les résultats ont montré une exaltation non-négligeable à 633 nm ce qui pourrait être interprété par un couplage fort entre les nanoparticules qui forment l'anneau mais également par des effets chimiques, notamment, dans le cas de la 2,2-bipyridine qui change sa conformation pour s'adsorber à la surface de l'argent.

L'ensemble de ce travail de thèse représente alors une étude multidisciplinaire impliquant des notions théoriques en chimie physique des solutions polymères et en thermodynamique de séparation de phase, en passant par la compréhension du phénomène de nanostructuration de polymère qu'en résulte à la surface ainsi que les propriétés optiques des NPs plasmoniques obtenues. Cette démarche fondamentale couplée à une approche de caractérisation multi techniques (diagramme ternaire, AFM, MEB, microscopie optique en champ sombre, microspectrométrie Raman,...) à différents niveaux (solution, surface) nous ont permis d'établir une corrélation d'une part, entre les paramètres physico-chimiques des solvants utilisés et les données expérimentales concernant la stabilité thermodynamique de la solution polymère et de l'autre part, entre les interactions physico-chimiques en solution et les caractéristiques dimensionnelles du film polymère nanostructuré. Cette démarche nous a permis ainsi d'avancer certaines hypothèses avant de proposer un scénario crédible voire une explication détaillée du mécanisme de nanostructuration. En particulier, les investigations expérimentales en considérant les différents facteurs physico-chimiques impliqués, nous ont permis d'identifier les paramètres clés de cette structuration et de hiérarchiser leur influence, d'un côté sur les dimensions structurales des nano-anneaux d'argent et de l'autre côté sur la réponse optique de ces derniers. Finalement, les nanostructures élaborées et développées en tant que nano-capteurs d'espèces chimiques ont montré la possibilité de détecter de faibles traces ($< 10^{-15}$ M) de molécules organiques.

Références :

- ¹ Wang, H., Brandl, D.W., Nordlander, P., Halas, N.J., Plasmonic nanostructures: artificial molecules. *Acc Chem Res* 2007; 40: 53-62.
- ² Daniel, M.-C., Astruc, D., Gold nanoparticles: assembly, supramolecular chemistry, quantum-size-related properties, and applications toward biology, catalysis, and nanotechnology. *Chem Rev* 2003; 104: 293-346.
- ³ Mie G., "Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen," *Annalen der Physik*, vierte Folge, 1908; Band 25(3): 377-445
- ⁴ Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A., Calculated absorption and scattering properties of gold nanoparticles of different size, shape, and composition: applications in biological imaging and biomedicine, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 7238-7248.
- ⁵ Kelly, K. L., Coronado, E., Zhao, L. L., Schatz, G. C., "The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape and Dielectric Environment, *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 668-677.
- ⁶ Maier, S. A., Brongersma, M. L.; Kik, P. G.; Meltzer, S., Requicha, A. A. G., Atwater, H. A. Plasmonics-A Route to Nanoscale Optical Devices, *Adv. Mater.* 2001, 13, 1501-1505.
- ⁷ Huang, X., El-Sayed, I. H., Qian, W., El-Sayed, M. A., Cancer cell imaging and photothermal therapy in the near-infrared region by using gold nanorods ; *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 2115-2120.
- ⁸ Haes, A. J., Van Duyne, R. P., A Nanoscale Optical Biosensor: Sensitivity and Selectivity of an Approach Based on the Localized Surface Plasmon Resonance Spectroscopy of Triangular Silver Nanoparticles. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 10596.
- ⁹ Haes, A. J., Stuart, D. A., Nie, S., Van Duyne, R. P., Using Solution-Phase Nanoparticles, Surface-Confined Nanoparticle Arrays and Single Nanoparticles as Biological Sensing Platforms, *Fluoresc.* 2004, 14, 355-367.
- ¹⁰ Jain, P. K., El-Sayed, M. A., Surface plasmon resonance sensitivity of metal nanostructures: physical basis and universal scaling in metal nanoshells. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 17451-17454.
- ¹¹ Lee, K.-S., El-Sayed, M. A., Gold and silver nanoparticles in sensing and imaging: sensitivity of plasmon response to size, shape, and metal composition, *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 19220.
- ¹² Jill E. Millstone, Sarah J. Hurst, Gabriella S. Métraux, Joshua I. Cutler, and Chad A. Mirkin . *Colloidal Gold and Silver Triangular Nanoprisms* . *small* 2009, 5, No. 6, 646-664 .
- ¹³ Reinhoudt, D. N., et al., Synthesis Beyond the Molecule, *Science* 2002, 295, 2403-2407, and references cited therein.
- ¹⁴ Ikkala, O., et al., Functional Materials Based on Self-Assembly of Polymeric Supramolecules, *Science* 2002, 295, 2407-2409.
- ¹⁵ Svenson, S., et al., Dendrimers in biomedical applications--reflections on the field, *Adv. Drug Delivery Rev.* 2005, 57, 2106-2129.
- ¹⁶ Katz, E., Willner, I., Integrated nanoparticle-biomolecule hybrid systems: Synthesis, properties and applications. *Angew. Chem.* 2004, 116, 6166-6235.
- ¹⁷ Yap, F.L., et al., Nanoparticles cluster arrays for high performance SERS through directed Self-assembly on flat substrates and on optical fibers, *ACS Nano.* 6(3) 2056-70, 2012.
- ¹⁸ Jradi, S., et al., Procédé de fabrication de nanoparticules métalliques, Demande internationale PCT/FR2012/050194 déposée le 30 janvier 2012 sous priorité FR n° 11 50773 du 1er février 2011

-
- ¹⁹ Paul, D. R., "Polymer Blends," D. R. Paul and S. Newman, Ed., Vol. 1, Academic Press, New York, N. Y., 1978.
- ²⁰ Tompa, H., Polymer solutions, Butterworth scientific, London, (1956), 215.
- ²¹ Kim, J. K.; Lee, J. I.; Lee, D. H. Self-Assembled Block Copolymers: Bulk to Thin Film. *Macromol. Res.* 2008, 16, 267–292.
- ²² Spatz, J. P., et al. Mineralization of Gold Nanoparticles in a Block Copolymer Microemulsion. *Chem. Eur. J.* (1996) 2, 1552.
- ²³ Jung, Y. S.; Jung, W.; Ross, C. Nanofabricated Concentric Ring Structures by Templated Self-Assembly of a Diblock Copolymer. *Nano Lett.* 2008, 8, 2975–2981.
- ²⁴ Aizenberg, J.; Black, A. J.; Whitesides, G. M Control of crystal nucleation by patterned self-assembled monolayers. *Nature* 1998, 394, 868–871.
- ²⁵ Jradi, S., Jradi, S., Plain, J. Royer, P., "METHOD FOR MANUFACTURING METAL NANOPARTICLES", No. WO/2012/104534
- ²⁶ Kufner, M., Kufner, S., Micro-optics and lithography. Brussels:VUBPRESS; 1997.
- ²⁷ Narasimhan, B., Mallapragada, SK., Dissolution of amorphous and semicrystalline polymers: mechanisms and novel applications. *Recent Res Dev Macromol Res* 1998;3(Part 2):311–24.
- ²⁸ Kesting, R.E., Fritzsche, A.K., Polymeric gas separation membranes. New York, NY: Wiley; 1993.
- ²⁹ Tsay, C.S., McHugh, A.J., Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion. *J Polym Sci* 1990; 28(8):1327–65.
- ³⁰ <http://membrana.de/research/technology.htm>
- ³¹ Fischer, M., & Hellmann, G. P., "On the evolution of phase patterns during the High-Impact-Modified Polystyrene Process", *Macromolecules* 29, 2498-2509, 1996.
- ³² Manjkow, J., Papanu, J.S., Soong, D.S., Hess, S.W., Bell, A.T., An in situ study of dissolution and swelling behavior of poly- (methyl methacrylate) thin films in solvent/nonsolvent binary mixtures. *J Appl Phys* 1987;62(2):682–8.
- ³³ Kesting, R.E., Fritzsche, A.K., Polymeric gas separation membranes. New York, NY: Wiley; 1993.
- ³⁴ Nauman, E. B., Lynch, J. C., "Polymer Recycling by Selective Dissolution", U.S. Patent No. 5,198,471, March 30, 1993.
- ³⁵ Nauman, E. B., Lynch, J. C., "Polymer Recycling by Selective Dissolution", U.S. Patent No. 5,198,471, March 30, 1993; U.S. Patent No. 5,278,282, January 11, 1994.
- ³⁶ Berret, J. F.; Schonbeck, N.; Gazeau, F.; El Kharrat, D.; Sandre, O.; Vacher, A.; Airiau, M. Controlled clustering of superparamagnetic nanoparticles using block copolymers: design of new contrast agents for magnetic resonance imaging. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128, 1755–1761.
- ³⁷ Gardon, J.L., Relationship between cohesive energy densities of polymers and Zisman's critical surface tensions. *J Phys Chem* 1963;67(9):1935–6.
- ³⁸ Girifalco LA, Good RJ. A theory for the estimation of surface and interfacial energies. I. Derivation and application to interfacial tension. *J Phys Chem* 1957;61(6):904–9.
- ³⁹ Good, R.J., Estimation of surface and interfacial energies. VI. Surface energies of some fluorocarbon surfaces from contact angle measurements. *Adv Chem Ser* 1964;43:74–87.

-
- ⁴⁰ Lee, L.H., Relationships between surface wettability and glass temperatures of high polymers. *J Appl Polym Sci* 1968;12(4): 719–30.
- ⁴¹ Hildebrand, J.H., Scott, R.L., *The solubility of nonelectrolytes*, 3rd ed. New York, NY: Dover Publications; 1964.
- ⁴² Gardon, J.L., Variables and interpretation of some destructive cohesion and adhesion tests. In: Patrick RL, editor. *Treatise on adhesion and adhesives*. New York, NY: Marcel Dekker; 1967.
- ⁴³ Gardon, J.L., Variables and interpretation of some destructive cohesion and adhesion tests. In: Patrick RL, editor. *Treatise on adhesion and adhesives*. New York, NY: Marcel Dekker; 1967.
- ⁴⁴ Hildebrand, J.H., Study of the action of alkali on certain zinc salts by means of the hydrogen electrode. *J Am Chem Soc* 1916;38(4):785–8.
- ⁴⁵ Scatchard G. Equilibria in nonelectrolyte solutions in relation to the vapor pressures and densities of the components. *Chem Rev* 1931;8(2):321–33.
- ⁴⁶ Scatchard, G., Equilibrium in nonelectrolyte mixtures. *Chem Rev* 1949;44(1):7–35.
- ⁴⁷ Bicerano, J., *Prediction of polymer properties*, 1st ed. New York, NY: Marcel Dekker; 1993.
- ⁴⁸ Burrel, H., *Official Digest* 1955;27:726.
- ⁴⁹ Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2000.
- ⁵⁰ Beerbower, A., Environmental capability of liquid lubricants. In: *Interdisciplinary approach to liquid lubricant technology*. NASA Publication SP-318; 1973. p. 365–431.
- ⁵¹ Bicerano, J., *Prediction of polymer properties*, 1st ed. New York, NY: Marcel Dekker; 1993.
- ⁵² Van Krevelen, D. W., *Properties of Polymers: their estimation and correlation with chemical structure* (Elsevier Scientific Publishing Company, 1976).
- ⁵³ Hansen, C. H., *Hansen solubility parameters; a user's handbook* (CRC Press, 2000).
- ⁵⁴ Van Krevelen D.W., Hoftzyer, P.J., *Properties of polymers: their correlation with chemical structure; their numerical estimation and prediction from additive group contributions*, 3rd ed. Amsterdam: Elsevier; 1990.
- ⁵⁵ Small, P.A., Some factors affecting the solubility of polymers. *J Appl Chem* 1953;3:71–80.
- ⁵⁶ Burke J. *AIC Book and Paper Group Annual* 1984;3:13.
- ⁵⁷ Crowley, J.D., Teague, Jr. G.S., Lowe, Jr. J.W., A three-dimensional approach to solubility. *J Paint Technol* 1966;38(496): 269–80.
- ⁵⁸ Painter, P., Coleman, M., *Fundamentals of polymer science*, 2nd ed. Lancaster, PA: Technomic Publishing Co; 1997.
- ⁵⁹ Hansen, C.M., *Hansen solubility parameters: a user's handbook*. Boca Raton, FL: CRC Press; 2000.
- ⁶⁰ Seymour, R.B., *Plastics vs. Corrosives*, SPE Monograph Series, Wiley, New York, 1982.
- ⁶¹ Crowley, J.D., Teague, Jr, G.S., Lowe, Jr. J.W., A three-dimensional approach to solubility. II. *J Paint Technol* 1967;39(504): 19–27.
- ⁶² Teas, J.P., Graphic analysis of resin solubilities. *J Paint Tech* 1968;40(516):19–25.
- ⁶³ Crowley JD, Teague Jr GS, Lowe Jr JW. A three-dimensional approach to solubility. II. *J Paint Technol* 1967;39(504): 19–27.

-
- ⁶⁴ Fernandez-Pierola, I., Horta, A., Preferential and total sorption in the powerful cosolvent system poly(methyl methacrylate)/acetonitrile + chlorobutane. *Makromol Chem* 1981;182(6):1705–14.
- ⁶⁵ Flory, P. J., “Principles of Polymer Chemistry,” Cornell Univ. Press, N.Y., 1953.
- ⁶⁶ Rubinstein M., & Colby, R. C., *Polymer Physics* (Oxford University Press, 2003)
- ⁶⁷ Tsay, C.S., McHugh, A.J., Mass transfer modeling of asymmetric membrane formation by phase inversion. *J Polym Sci* 1990; 28(8):1327–65.
- ⁶⁸ Flory, P. J., *principles of polymer chemistry* (cornell university press, New York) 1953, p125.
- ⁶⁹ D’Amore, F., Lanata, M., Pietralunga, S., Gallazzi, M., Zerbi, G., Enhancement of PMMA nonlinear optical properties by means of a quinoid molecule. *Optical Materials* 2004, 24, 661–665.
- ⁷⁰ Fowkes, F. M., Adhes, J., Role of acid-base interfacial bonding in adhesion,” *Journal of Adhesion Science and Technology. Sci. Technol.* 1,7 (1987)
- ⁷¹ Burrell, H., *Official Digest of the Federation of Societies for Paint Technology*, 27, 726 (1955)
- ⁷² Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- ⁷³ Drago, R. S., G. C. Vogel, T. E. Needham. A four-parameter equation for predicting enthalpies of adduct formation. *J. Am. Chem. SOC.* 93,6014 (1971)
- ⁷⁴ Fowkes, F. M., Riddle, F. L., Pastore, W. E., Weber, A. A., *Colloids & Surfaces*, 43, 367 (1990)
- ⁷⁵ Fowkes, F. M., in “Acid-Base Interactions”, K. L. Mittal, H. R. Anderson, Eds., VSP, Utrecht 1991, pp. 93-115
- ⁷⁶ Jensen, W. B., in “The Lewis Acid-Base Concept”, Ed. John Wiley & Sons, New York 1979, pp. 246-253
- ⁷⁷ Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- ⁷⁸ Tompa, H., *Polymer Solutions*, Butterworths, London, 1956.
- ⁷⁹ Yilmaz, L., and McHugh, A. J., Analysis of nonsolvent–solvent–polymer phase diagrams and their relevance to membrane formation modeling. *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 997 (1986).
- ⁸⁰ Altena, F. W., and Smolders, C. A., Calculation of Liquid-Liquid Phase Separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent and a Nonsolvent. *Macromolecules*, 15, 1491 (1982).
- ⁸¹ Frank, W., Altena, F. W., and Smolders, C.A., 1982. Calculation of Liquid-Liquid Phase Separation in a Ternary System of a Polymer in a Mixture of a Solvent and a Nonsolvent, *Macromolecules*, 15: 1491-1497.
- ⁸² Wijmans, J.G., Kant, J., Mulder, M.H.V., Smolders, C.A., Phase separation phenomena in solutions of polysulfone in mixtures of a solvent and a nonsolvent: relationship with membrane formation. 1985. *Polymer*, 26: 1539e45.
- ⁸³ Chunsheng, S., Mengjie, B., Honghui, X., Yong, D., Shequan, W., Guanghua, W., 2011. A thermodynamic modeling of the C–Cr–Ta ternary system, *Journal of Alloys and Compounds*, 509: 5996-6003.
- ⁸⁴ Bellenger, V., et al., Interactions of solvents with PMMA: *POLYMER* Volume 38 Number 16 1997
- ⁸⁵ Flory, P. J., *Principles of Polymer Chemistry*. Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
- ⁸⁶ Lindvig, T., et al., *Fluid Phase Equilibria* 203 (2002) 247–260

-
- ⁸⁷ Wijmans, J. and C. Smolders, 1986. Preparation of asymmetric membranes by the phase inversion process, in H.K. Lonsdale and M.H. Pinho (Eds.), *Synthetic Membranes: Science, Engineering and Applications*, Reidel, Dordrecht, The Netherlands, pp: 39-56.
- ⁸⁸ Rautenbach, R. and Albrecht, R., 1989. *Membrane Processes*, John Wiley & Sons Ltd., New York.
- ⁸⁹ Papanu, J.S, Hess, D.W., Bell AT, Soane DS. Dissolution of thin poly(methyl methacrylate) films in ketones, binary ketone/ alcohol mixtures, and hydroxy ketones. *J Electrochem Soc* 1989;136(10):3077–83.
- ⁹⁰ Orwoll, R. A., The Polymer-Solvent Interaction Parameter X. *Rubber Chem. Technol.*, 50, 451 (1977).
- ⁹¹ Burrell, H., *Official Digest*, 1995, 27, 726.
- ⁹² Ueberreiter, K., The solution process. In: Crank J, Park GS, editors. *Diffusion in polymers*. New York, NY: Academic Press; 1968. p. 219–57.
- ⁹³ Fages, J., Letourneau, J.-J., Sauceau, M., Rodier, E. 2005. *Élaboration de Solides Divisés par Fluide Supercritique*. *Techniques de l'Ingénieur, Traité Recherche et Innovation RE26*.
- ⁹⁴ Cansell, F., Rey, S., Beslin, P., thermodynamic aspect of supercritical fluids processing : application to polymers and wastes treatment, *Rev, Inst, Fr. Pet*, 1998, 53, 71-98.
- ⁹⁵ Chrastil, J., Solubility of solids and liquid in supercritical gases, *J. Phys Chem*, 1962, 86 (15), 3016-3021.
- ⁹⁶ Kamat, P.V., Photophysical, photochemical and photocatalytic aspects of metal nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry B*, 2002. **106**: p. 7729–7744.
- ⁹⁷ Pham Minh, D., Oudart, Y., Baubet, B., Verdon, C., and Thomazeau, C., Nanostructured Heterogeneous Catalysts: Well Defined Platinum Nanoparticles Supported on Alumina. *Oil & Gas Science and Technology*, 2009. 64: p. 697-706.
- ⁹⁸ Clapham, B., Reger, T.S., Janda, K.D., *Polymer-supported catalysis in synthetic organic chemistry*. *Tetrahedron*, 2001. 57: p. 4637-4662,
- ⁹⁹ Arruebo, M., Ibarra, M.R., Pacheco, R.F., & Santamaría, J., *Magnetic nanoparticles for drug delivery*. *Nanoday*, 2007. 2: p. 22-32.
- ¹⁰⁰ De Jong, W., & Borm, P., *Drug delivery and nanoparticles :Applications and hazards*. *International Journal of Nanomedicine*, 2008. 2: p. 133-149.
- ¹⁰¹ Cho, K., Wang, X., & Nie, S., *Therapeutic Nanoparticles for Drug Delivery in Cancer*. *Clinical Cancer Research*, 2008. 14: p. 1310-1316.
- ¹⁰² Liu, B., Zhou, P., Liu, X., Sun, X., Li, H., & Lin, M., *Detection of Pesticides in Fruits by Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Coupled with Gold Nanostructures*. *Food Bioprocess Technol*, 2012. 5: p. 774-784.
- ¹⁰³ Guerrini, L., Sanchez-Cortes, S., Cruz, V.L., Martinez, S., Ristorib, S., & Feisb, A., *Surface-enhanced Raman spectra of dimethoate and omethoate*. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2010. 42: p. 980–985
- ¹⁰⁴ Kinge, S., Crego-Calama, M., Reinhoudt, D. N., *Self-Assembling Nanoparticles at Surfaces and Interfaces*. *ChemPhysChem*, vol. 9, 2008, p. 20-42.
- ¹⁰⁵ Lu, L. H., Eychmuller, A., Kobayashi, A., Hirano, Y., Yoshida, K., Kikkawa, Y., Tawa, K., Ozaki, Y., *Langmuir* 2006, 22, 2605.
- ¹⁰⁶ Chen, Y., C.G., Liu, C., Lu, G.Q., Cheng, H.M., *Growth of single-crystal alphaMnO2 nanorods on multi-walled carbon nanotubes*. *Mater Res Bull* 2007, 42:1935-1941.

-
- ¹⁰⁷ Brito-Silva, A.M., Gomez, L.A., de Araujo, C.B., Galembeck, A., Laser Ablated Silver Nanoparticles with Nearly the Same Size in Different Carrier Media. *Journal of Nanomaterials*, 2010. 1155: p. 142897-142905.
- ¹⁰⁸ Nidetz, R., & Kim, J., Directed self-assembly of nanogold using a chemically modified nanopatterned surface. *Nanotechnology*, 2012. 23: p. 1-9.
- ¹⁰⁹ Haynes, C.L., Haes, A.J., & Van Duyne, R.P., *Nanosphere Lithography: Synthesis and Application of Nanoparticles with Inherently Anisotropic Structures and Surface Chemistry*. Evanston, IL U.S.A., 2008. 602: p. 3113.
- ¹¹⁰ Buckmaster, R., Hanada, T., Kawazoe, Y., Cho, M-W, Yao, T, Urushihara, N and Yamamoto, A., *Nano Lett.*, 2005, 5, 771-776.
- ¹¹¹ Jain, P.K., El-Sayed, M.A., *Chemical Physics Letters* 487 (2010) 153–164
- ¹¹² Schaaf Prog, P., *Mater Sci.* 47 p1–161 (2002)
- ¹¹³ Blandin, P., Maximova, K.A., Gongalsky, M.B., Sanchez-Royo, J.F., Chirvony, V.S., Sentis, M., Timoshenko, V.Yu., Kabashin, A.V. J., *Mater. Chem. B.* 2013, 1, 2489-2495
- ¹¹⁴ Turkevitch, J., Stevenson, P. C., Hillier, J., *Discussions of the Faraday Society* 1951, 55.
- ¹¹⁵ Turkevitch, J., Kim, G., *Science* 1970, 169, 873.
- ¹¹⁶ Enüstün, B. V., Turkevitch, J., *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3317.
- ¹¹⁷ Pileni, M.P., *Role of Soft Colloidal Templates in the Control of Size and Shape of Inorganic Nanocrystals*. *Nat. Mater.* 2003, 2, 145–150.
- ¹¹⁸ Durán L., Pachón, G., Rothenberg, *Appl. Organometal. Chem.* 2008, 22, 288.
- ¹¹⁹ Roucoux, A., Schulz, J., Patin, H., *Chem. Rev.* 2002, 102, 3757.
- ¹²⁰ Wang, X., *Applied physics* 109 (2007) 118.
- ¹²¹ Lin, S., Li, M., Dujardin, E., Girard C., Mann, S., *Adv. Mater.* 2005, 17, 255362559.
- ¹²² Girard, C., Dujardin, E., Li, M., Mann, S., *phys. Rev. Left*, 2006, 97, 100801.
- ¹²³ Girard, C., Dujardin, E., Baffou, G., Quidant, R., *New j. Phys*, 2008, 105016.
- ¹²⁴ Bonell, F., Sanchol, A., Dujardin, E., Péchoum, R., Girard, C., Li, M., Mann, S., *j. chem, phys*, 2009, 130 , 034702.
- ¹²⁵ Willets, K.A., Van, D.R.P., *Localized surface plasmon resonance spectroscopy and sensing*. *Annu Rev Phys Chem* 2007; 58: 267- 297.
- ¹²⁶ Kneipp, K., Moskovits, M., Kneipp, H., *Surface-enhanced Raman scattering: physics and applications*. Berlin, New York: Springer; 2006.
- ¹²⁷ Reinhoudt, D. N., Crego-Calama, M., *Science* 2002, 295, 2403–2407, and references cited therein.
- ¹²⁸ Ikkala, O., ten Brinke, G., *Science* 2002, 295, 2407–2409.
- ¹²⁹ Svenson, S., Tomalia, D. A., *Adv. Drug Delivery Rev.* 2005, 57, 2106–2129.
- ¹³⁰ Katz, E., Willner, I., *Angew. Chem.* 2004, 116, 6166–6235; *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43, 6042–6108.

-
- ¹³¹ (a) Murray, C. B., Kagan, C. R., Bawendi, M. G. *Science* 1995, 270, 1335–1338. (b) Fan, H., Yang, K., Boye, D. M., Sigmon, T., Malloy, K. J., Xu, H., Lopez, G.P., Brinker, J., *Science* 2004, 304, 567–571. (c) Korgel, B. A., Fitzmaurice, D. *Adv. Mater.* 1998, 10, 661–665. (d) Pacholski, C.; Kornowski, A.; Weller, H. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2002, 41, 1188–1191. (e) Petit, C.; Taleb, A.; Pileni, M.-P. *Adv. Mater.* 1998, 10, 259–261.
- ¹³² (a) Wei, Y., Bishop, K. J. M., Kim, J., Soh, S., Grzybowski, B. A. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009, 48, 9477–9480. (b) Klajn, R., Bishop, K. J. M., Fialkowski, M., Paszewski, M., Campbell, C. J., Gray, T. P., Grzybowski, B. A. *Science* 2007, 316, 261–264. (c) Sidhayee, D. S., Kashyap, S., Sastry, M., Hotha, S., Prasad, B. L. V. *Langmuir* 2005, 21, 7979–7984. (d) Wang, T., Zhang, D., Xu, W., Li, S., Zhu, D., *Langmuir* 2002, 18, 8655–8659.
- ¹³³ Kohut, A., Voronov, A., Peukert, W., *Part. Part. Syst. Charact.* 2005, 22, 329–335.
- ¹³⁴ (a) Prasad, B. L. V., Stoeva, S. I., Sorensen, C. M., Klabunde, K. J., *Langmuir* 2002, 18, 7515–7520. (b) Badia, A., Gao, W., Singh, S., Demers, L., Cuccia, L., Reven, L. *Langmuir* 1996, 12, 1262–1269.
- ¹³⁵ Zhang, H., Wang, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2008, 47, 3984–3987.
- ¹³⁶ Rycenga, M., McLellan, J. M., Xia, Y. *Adv. Mater.* 2008, 20, 2416–2420.
- ¹³⁷ Ahniyaz, A., Sakamoto, Y., Bergstrom, L., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2007, 104, 17570–17574.
- ¹³⁸ (a) Bakshi, M. S., Possmayer, F., Petersen, N. O. *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 14113–14124. (b) Bakshi, M. S., Possmayer, F., Petersen, N. O. *Chem. Mater.* 2007, 19, 1257–1266. (c) Zhang, Y. X.; Zeng, H. C. *Langmuir* 2008, 24, 3740–3746.
- ¹³⁹ Yap, F.L., et al., Nanoparticles cluster arrays for high performance SERS through directed Self-assembly on flat substrates and an optical fibers, *ACS Nano*. 6(3) 2056-70, 2012.
- ¹⁴⁰ Won Joon Cho, Youngsuk Kim, and Jin Kon Kim, *ACS-Nano* (2012), 249-255.
- ¹⁴¹ Caruso, F., Möhwald, H., Preparation and Characterization of Ordered Nanoparticle and Polymer Composite Multilayers on Colloids, *Langmuir*, 1999, 15 (23), pp 8276–8281
- ¹⁴² Ruan, W., Wang, C., Ji, N., Lu, Z., Zhou, T., Zhao, B., Lombard, J.L. *Langmuir* 2008, 24, 8417-8420
- ¹⁴³ Sanchez-Iglesias, A., et Al., *ACS Nano*, VOL. 6 ' NO. 12 ' 11059–11065, 2012
- ¹⁴⁴ Alivisatos, A. P., Johnsson, K. P., Peng, X., Wilson, T. E., Loweth, C. J., Bruchez, M. P., Schultz, P. G. Organization of 'Nanocrystal Molecules' Using DNA. *Nature* 1996, 382, 609–611.
- ¹⁴⁵ Mirkin, C. A., Letsinger, R. L., Mucic, R. C. Storhoff, J.J., A DNA-Based Method for Rationally Assembling Nanoparticles into Macroscopic Materials. *Nature* 1996, 382, 607–609.
- ¹⁴⁶ Pal, S., Sharma, J., Yan, H., Liu, Y. Stable Silver Nanoparticle_DNA Conjugates for Directed Self-Assembly of Core_Satellite Silver_Gold Nanoclusters. *Chem. Commun.* 2009, 6059–6061.
- ¹⁴⁷ Dujardin, E., Mann, S., Hsin, L., Wang, C. R. C. DNA-Driven Self-Assembly of Gold Nanorods. *Chem. Commun.* 2001, 1264–1265.
- ¹⁴⁸ Chen, Y., Liu, H., Ye, T., Kim, J., Mao, C. DNA-Directed Assembly of Single-Wall Carbon Nanotubes. *J. Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 8696–8697.
- ¹⁴⁹ Mirkin, C. A., Letsinger, R. L., Mucic, R. C., Storhoff, J. J. A DNA-Based Method for Rationally Assembling Nanoparticles into Macroscopic Materials. *Nature* 1996, 382, 607–609.
- ¹⁵⁰ Chen, C., Rosi, N., Peptide-Based Methods for the Preparation of Nanostructured Inorganic Materials. *Angew. Chem., Int. Ed.* 2010, 49, 1924–1942.

-
- ¹⁵¹ Fialkowski, M., Bishop, K. J. M., Klajn, R., Smoukov, S. K., Campbell, C. J., Grzybowski, B. A., Principles and Implementations of Dissipative (Dynamic) Self-Assembly. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 2482–2496.
- ¹⁵² Sidhaye, D. S., Kashyap, S., Sastry, M., Hotha, S., Prasad, B. L. V., Gold Nanoparticle Networks with Photoresponsive Interparticle Spacings. *Langmuir* 2005, 21, 7979–7984.
- ¹⁵³ Ahonen, P., Schiffrin, D. J., Paprotny, J., Kontturi, K., Optical Switching of Coupled Plasmons of Ag-Nanoparticles by Photoisomerisation of an Azobenzene Ligand. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, 9, 651–658.
- ¹⁵⁴ Yamada, M., Shen, Z., Miyake, M., Self-Assembly of Discotic Liquid Crystalline Molecule-Modified Gold Nanoparticles: Control of 1D and Hexagonal Ordering Induced by Solvent Polarity. *Chem. Commun.* 2006, 2569–2571.
- ¹⁵⁵ Grzelczak, M., Sánchez-Iglesias, A., Pérez-Juste, J., Prato, M., Liz-Marzán, L. M. Unpublished work, 2010.
- ¹⁵⁶ Fahmi, A. W., et al., *Macromol. Rapid Comm.* (2003) 24, 625.
- ¹⁵⁷ Jradi, S., et al., Spatially controlled synthesis of silver nanoparticles and nanowires by photosensitized reduction. *Nanotechnology*, 2010, vol.21, p. 095605-1-7
- ¹⁵⁸ Jensen, T. R., et al., *J. Phys. Chem. B* 104 (2000) 10549-10556
- ¹⁵⁹ Jensen, T. R., et al., *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 9846-9853
- ¹⁶⁰ Anker, J. N., et al., *Nature Materials* 7 (2008) 442-453
- ¹⁶¹ Hering, K., Cialla, D., Ackermann, K., Dörfer, T., Möller, R., Schneidewind, H., Mattheis, R., Fritzsche, W., Rösch, P., Popp, J. SERS: A Versatile Tool in Chemical and Biochemical Diagnostics. *Anal. Bioanal. Chem.* 2008, 390, 113-124.
- ¹⁶² Jarvis, R. M., Goodacre, R. Discrimination of Bacteria Using Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *Anal. Chem.* 2004, 76, 40-47.
- ¹⁶³ Luo, B. S., Lin, M. A Portable Raman System for the Identification of Foodborne Pathogenic Bacteria. *Journal of Rapid Methods and Automation in Microbiology* 2008, 16, 238-255.
- ¹⁶⁴ Grow, A. E., Wood, L. L., Claycomb, J. L.; Thompson, P. A., New Biochip Technology for Label-Free Detection of Pathogens and Their Toxins. *Journal of Microbiological Methods* 2003, 53, 221-233.
- ¹⁶⁵ Campion, A., Kambhampati, P., Surface-Enhanced Raman Scattering. *Chemical Soc. Rev.* 1998, 27, 241-250.
- ¹⁶⁶ Käll, M., Xu, H., and Johansson, P. J., *Raman Spectrosc.* 2005, 36, 510.
- ¹⁶⁷ Akil-Jradi, S., Jradi, S., et al., “Micro/Nanoporous polymer chips as templates for highly sensitive SERS sensors” *RSC Advances*, 2012, 2, 7837-7842.
- ¹⁶⁸ Sosa, I.O., Noguez, C., & Barrera, R.G., Optical Properties of Metal Nanoparticles with Arbitrary Shapes. *Journal of Physical Chemistry B*, 2003. 107: p. 6269-6275.
- ¹⁶⁹ Jiang, Z.-J., Liu, C.-Y., & Sun, L.-W., Catalytic properties of silver nanoparticles supported on silica spheres. *Journal of Physical Chemistry B*, 2005. 109: p. 1730–1735.
- ¹⁷⁰ Corrain, B., Schmid, G., Toshima, N., Eds. *Metal Nanoclusters in Catalysis and Materials Science The Issue of Size Control*; Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, 2008
- ¹⁷¹ Akil-Jradi, S., Jradi, S., et al., Biopolymers phase separation monitored by a plasmonic sensor. *Chemical Communications*, 2011, vol.47, p. 2444-2446.

-
- ¹⁷² Haes, A. J., Stuart, D. A., Nie, S. M., Van Duyne, R. P., Using Solution-Phase Nanoparticles, Surface-Confined Nanoparticle Arrays and Single Nanoparticles as Biological Sensing Platforms. *J. Fluoresc.* 2004, 14, 355–367.
- ¹⁷³ Ritchie, R., Plasma losses by fast electrons in thin films. *Physical Review*, 106 :874, Jan 1957.
- ¹⁷⁴ Jain, P. K., Lee, K. S., El-Sayed, I. H., El-Sayed, M. A. *J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 7238–7248.
- ¹⁷⁵ Haes, A. J., Van Duyne, R. P. J., *Am. Chem. Soc.* 2002, 124, 10596.
- ¹⁷⁶ Rechberger, W., Hohenau, A., Leitner, A., Krenn, J. R., Lamprecht, B., Aussenegg, F. R., *Opt. Commun.* 2003, 220, 137–141.
- ¹⁷⁷ Zhang, Z., Weber-Bargioni, A., Wu, S. W., Dhuey, S., Cabrini, S., Schuck, P. J. *Nano Lett.* 2009, 9, 4505–4509.
- ¹⁷⁸ Stiles, P. L., Dieringer, J. A., Shah, N. C., Van Duyne, R. R., *Annu. Rev. Anal. Chem.* 2008, 1, 601–626.
- ¹⁷⁹ Haes, A. J., Stuart, D. A., Nie, S., Van Duyne, R. P. J. *Fluoresc.* 2004, 14, 355–367.
- ¹⁸⁰ Jain, P. K., El-Sayed, M. A., *J. Phys. Chem. C* 2007, 111, 17451–17454.
- ¹⁸¹ Lee, K.-S., El-Sayed, M., *A. J. Phys. Chem. B* 2006, 110, 19220.
- ¹⁸² Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- ¹⁸³ Alvarez, M.M., Khoury, J.T., Schaaff, G., Shafiqullin, M.N., Vezmar, I., Whetten, R.L., *J. Phys. Chem. B* 101 (1997) 3706.
- ¹⁸⁴ Jain, P.K., Eustis, S., El-Sayed, M.A., *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18243.
- ¹⁸⁵ Jain, P.K., El-Sayed, M.A., *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 17451.
- ¹⁸⁶ Kreibig, U., Vollmer, M., *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer, Berlin, 1995.
- ¹⁸⁷ Sonnichsen, C., Franzl, T., Wilk, T., Plessen, G.V., J. Feldmann, O. Wilson, et al., *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 077402.
- ¹⁸⁸ Jiang, J., Bosnick, K., Maillard, M., Brus, L., *Phys. J., Chem. B* 107 (2003) 9964.
- ¹⁸⁹ Schatz, G.C., *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 370.
- ¹⁹⁰ Garrell, R.L., Surface-enhanced Raman spectroscopy. *Anal. Chem.* 1989, 61, 401A- 411A
- ¹⁹¹ Lecomte, S., Wackerbart, H., Soulimane, T., Buse, G., and Hildebrandt, P. *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 7381-7382.
- ¹⁹² Nie, S., Emory, S. R., *Science* 1997, 21, 1102.
- ¹⁹³ Thaxton, C. S.; Elghanian, R., Thomas, A. D., Stoeva, S. I., Lee, J. S., Smith, N. D., Schaeffer, A. J., Klocker, H., Horninger, W., Bartsch, G., Mirkin, C. A., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2009, 106, 18437.
- ¹⁹⁴ Ko, H., Singamaneni, S., Tsukruk, V. V., *Small* 2008, 4, 1576.
- ¹⁹⁵ Dieringer, J. A., Lettan, R. B., Scheidt, K. A., Van Duyne, R. P. J., *Am. Chem. Soc.* 2007, 129, 16249.
- ¹⁹⁶ Lim, D.-K., Jeon, K.-S., Kim, H.-M., Nam, J.-M., Suh, Y. D., *Nat. Mater.* 2010, 9, 60.

-
- ¹⁹⁷ Van Duyne, R. P., Jeanmaire, D. L., Surface Raman Spectroelectrochemistry: Part1. Heterocyclic, Aromatic, and Aliphatic Amines Adsorbed on the Anodized Silver Electrode. *J. Electroanal. Chem.* 1977, 84, 1–20.
- ¹⁹⁸ Moskovits, M., Surface-Enhanced Spectroscopy. *Rev. Mod. Phys.* 1985, 57, 783–826.
- ¹⁹⁹ Creighton, J. A., Blatchford, C. G., Albrecht, M. G., Plasma Resonance Enhancement of Raman-Scattering by Pyridine Adsorbed on Silver or Gold Sol Particles of Size Comparable to the Excitation Wavelength. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* 1979, 75, 790–798.
- ²⁰⁰ Chen, C. Y., Burstein, E., Giant Raman-Scattering by Molecules at Metal-Island Films. *Phys. Rev. Lett.* 1980, 45, 1287–1291.
- ²⁰¹ Bernard, S., Felidj, N., Truong, S., Peretti, P., Levi, G., Aubard, J. Study of Langmuir-Blodgett Phospholipidic Films Deposited on Surface Enhanced Raman Scattering Active Gold Nanoparticle Monolayers. *Biopolymers* 2002, 67, 314–318.
- ²⁰² Yu, Q. M., Guan, P., Qin, D., Golden, G., Wallace, P. M., Inverted Size-Dependence of Surface-Enhanced Raman Scattering on Gold Nanohole and Nanodisk Arrays. *Nano Lett.* 2008, 8, 1923–1928.
- ²⁰³ Haynes, C. L., McFarland, A. D., Zhao, L. L., Van Duyne, R. P., Schatz, G. C., Gunnarsson, L., Prikulis, J., Kasemo, B., Kall, M., Nanoparticle Optics: The Importance of Radiative Dipole Coupling in Two-Dimensional Nanoparticle Arrays. *J. Phys. Chem. B* 2003, 107, 7337–7342.
- ²⁰⁴ Gopinath, A., Boriskina, S. V., Reinhard, B. M., Dal Negro, L., Deterministic Aperiodic Arrays of Metal Nanoparticles for Surface Enhanced Raman Scattering (SERS). *Opt. Express* 2009, 17, 3741.
- ²⁰⁵ Shalaev, V. M., Botet, R., Tsai, D. P., Kovacs, J., Moskovits, M., Fractals-Localization of Dipole Excitations and Giant Optical Polarizabilities. *Physica A* 1994, 207, 197–207.
- ²⁰⁶ Brown, J. C. R., Wang, J., et Milton J.T.A., Electromagnetic modelling of raman enhancement from nanoscale structures as a means to predict the efficacy of SERS substrates. *Journal Of Nanomaterials*, page 12086, Jan 2007.
- ²⁰⁷ Otto, A., Theory of first layer and single molecule surface enhanced raman scattering (sers). *Phys. stat. sol.*, 188(4) :1455–1470, Dec 2001.
- ²⁰⁸ Garrell, R.L., *Anal. Chem.* 1989, 61, 401A- 411A.
- ²⁰⁹ Mrozek, I., et Otto, A., Long- and short-range Effects in SERS from Silver, *Europhys. Lett.* 11, (1990) 243.
- ²¹⁰ Otto, A., Mrozek, I., Grabhorn, H., et Akemann, W., Surface-Enhanced Raman Scattering, *J. Phys. Condens. Matter* 4, (1992) 1143.
- ²¹¹ Arenas, J.F., Lopez-Tocon, I., Castro, S.P., Lopez-Ramirez, M.R., et Otero, J.C., Resonant charge transfer on the nanoscale : studying doublet states of adsorbates by surfaceenhanced raman scattering. *J Raman Spectrosc*, 36 :515–521, Jan 2005.
- ²¹² Billot, L., De la Chapelle, M.L., Grimault, A.S., Vial, A., Barchiesi, D., Bijeon, J.L., Adam, P.M., Royer, P., Surface enhanced raman scattering on gold nanowire arrays : Evidence of strong multipolar surface plasmon resonance enhancement. *Chem Phys Lett*, 422 : 303–307, Jan 2006.
- ²¹³ Ward, M.D., *Chem. Soc. Rev.* (1995) 121.
- ²¹⁴ Zhuang, Z., et al., *Vibrational Spectroscopy* 43 (2007) 306–312.
- ²¹⁵ Cheng, J.B., Li, X.L., Song, W., Xu, W.Q., Zhao, B., Zhang, G., *Chem. Phys. Lett.* 405 (2005) 344.
- ²¹⁶ Moskovits, M., *J. Chem. Phys.* 77 (1982) 4408.

-
- ²¹⁷ Creighton, J.A., in: R.J. Hester (Ed.), *Spectroscopy of Surfaces*, Wiley, New York, 1988, p. 37.
- ²¹⁸ Albrecht, M., et Creighton, J., Anomalously intense Raman spectra of pyridine at a silver electrode. *J Am Chem Soc*, 99 :5215, Jan 1977
- ²¹⁹ Zhuang, Z., et al., *Spectrochimica Acta Part A* 67 (2007) 509–516
- ²²⁰ Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., *Physica* 98 (1933) 5648.
- ²²¹ Wang, X., B. Zhao, Y.Wang, Y.Q.Wu,W.Q. Xu, Y.G. Fan, *Mater. Sci. Eng.C* 10 (1999) 3.
- ²²² Merrit, L.L., Schroeder, E.D., *Acta Crystallogr.* 9 (1956) 1981
- ²²³ Zakharov, V., Rumiantcev, A., Aslanov, L., Fedorov, Y., Galashin, A., Kamyshny, A., *IS&T's 48th Annual Conference Proceedings*, 1995, p. 276.
- ²²⁴ Brolo, A.G., et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry* 547 (2003) 163/172
- ²²⁵ Gomes de Mesquita, A. H., MacGillavry, C. H., Eriks, K., *Acta Crystallogr.* 1965, 18, 437.
- ²²⁶ U.S. Environmental Protection Agency. EPA draft final list of recommendations for chemicals in the National Survey for Pesticides in Groundwater. *Chem. Regul. Rep.*, 9(34) : 1033 (1985).
- ²²⁷ McRae, B. *Backgrounder: the characterization and identification of potentially leachable pesticides and areas vulnerable to ground-water contamination by pesticides in Canada*. Direction générale des pesticides, Agriculture Canada (1989, révisé en 1991)

Maher KHANAFER

Doctorat : Optique et Nanotechnologies

Année 2015

Nanostructures métalliques organisées par auto-assemblage de polymère pour la détection d'espèces chimiques

Les avancées récentes de la nanofabrication ont permis de faire émerger un nouveau champ de recherche, celui des nanocapteurs. En particulier, le nanocapteur plasmonique dont le principe utilise l'effet SERS (Diffusion Raman Exaltée de Surface) commence à s'imposer. En effet, ce capteur permet d'amplifier la signature d'une molécule jusqu'à un facteur de 10^{12} et fournit une véritable empreinte digitale de chaque molécule. La sensibilité du capteur dépend des propriétés optiques des Nanoparticules Métalliques (NPMs) qui sont liées aux propriétés physiques et structurales de ces dernières. Ainsi, la maîtrise de la fabrication de NPMs est un réel défi pour des multiples applications nanotechnologiques.

Dans ce contexte, nous avons développé une approche originale de fabrication de NPMs organisées par auto-assemblage de polymère. Il s'agit d'introduire de manière contrôlée des interactions physiques qui se manifestent lors de la fabrication par une nano-séparation de phase au sein du matériau. Ceci se traduit par une nanostructuration du polymère et une auto-organisation très spécifique du précurseur métallique qui se transforme spontanément en NPMs. Les investigations expérimentales en considérant les différents facteurs physico-chimiques impliqués, nous ont permis d'identifier les paramètres clés de cette structuration et de hiérarchiser leur influence sur les dimensions structurales et la réponse optique des NPMs. Finalement, la capacité du nanocapteur à détecter de faibles traces ($<10^{-13}$ M) de polluants organiques a été démontrée.

Mots clés : autoassemblage - résonance plasmonique de surface - matériaux nanostructurés - Raman, effet augmenté en surface - capteurs optiques.

Organized Metallic Nanostructures via Polymer Self-assembly for Enhanced Chemical Detection

The recent advances in nanofabrication techniques have allowed for the emergence of novel sensing approaches. Amongst these various approaches, Surface Enhanced Raman Spectroscopy (SERS) via the use of plasmonic substrates has received widespread attention due to its many interesting properties. In fact, plasmonic substrates enhance the Raman signal up to 12 orders of magnitude, paving the path for single molecule detection. Nevertheless, the sensitivity of this technique is strongly affected by the physical and structural properties of the metallic nanoparticles (MNPs). Thus, the mastering of the MNPs fabrication is a major challenge for various nanotechnological applications.

In this context, we have developed a novel approach for the fabrication of organized MNPs through polymer self-assembly. The fabrication technique consists on controlling the physical interactions which occur during the fabrication through a nanophase separation in the polymer solution. This results in a nanostructuring of the polymer and a strong self-organization of the metallic precursor which is rapidly reduced into the MNPs. Experimental investigations of the different physical and chemical processes in play allow for a better understanding of the various keystone parameters of the nanostructuring as well as for determining their influences on the dimensions and optical response of MNPs. Finally, the fabricated plasmonic substrate demonstrated SERS limits of detection down to 10^{-13} M.

Keywords: self-assembly (chemistry) - surface plasmon resonance - nanostructured materials - Raman effect, surface enhanced - optical detectors.

Thèse réalisée en partenariat entre :

