

Préface

Cet ouvrage est né de l'évolution rapide des Nanosciences et des Nanotechnologies et de l'engouement qu'elles ont suscité dans le public. Les scientifiques que nous sommes ont été gênés par le fait que les Nanosciences soient considérées, *de facto*, comme un domaine réservé à la physique. Il faut certes reconnaître que d'une part, c'est par des instruments physiques (microscopies à champ proche : effet tunnel et force atomique) que se fait l'exploration du « nanomonde ». Ces travaux sont potentiellement très importants car il est connu que les propriétés physiques diffèrent selon la taille des objets. D'autre part les Nanotechnologies ont entamé une course à la miniaturisation surtout dans le domaine de l'électronique suivant le célèbre aphorisme « There is plenty of room in the bottom » (R.P. Feynman). Cette miniaturisation se fait avant tout par des méthodes physiques. Les Nanosciences et les Nanotechnologies apparaissent donc à l'heure actuelle pour l'immense majorité des chercheurs et du public essentiellement comme un nouveau chapitre de la physique, la chimie n'étant guère concernée.

Il nous a paru important de corriger ce point de vue quelque peu restrictif en donnant un aperçu des potentialités ouvertes par l'approche chimique dans ce domaine plein d'avenir. Rappelons que les Nanosciences étudient les **nanobjets** (c'est-à-dire des objets dont la taille est de l'ordre du nanomètre) et leur assemblage en **nanomatériaux**. Or, les chimistes raisonnent toujours à partir de « briques élémentaires » (molécules, ions, métaux, etc.) dont les tailles sont de l'ordre du nanomètre. Toutes les synthèses sont programmées comme l'assemblage contrôlé de ces entités élémentaires. L'approche Bottom Up en Nanosciences n'est donc qu'une application à un domaine nouveau des méthodes de pensée et de travail habituelles aux chimistes.

De plus, ces dernières décennies, la chimie est devenue une **science de création**. Il n'est ni faux ni outrancier de dire que les chimistes sont à même, avec les outils synthétiques et d'identification qu'ils possèdent, de transformer en une réalité concrète toute structure sortie de leur imagination. Par conséquent, la chimie moléculaire peut jouer un rôle important dans les Nanosciences grâce à son savoir-faire synthétique. Une partie du livre (chapitre 1 et 2) est consacrée à la présentation de ce savoir-faire.

L'accent a été particulièrement mis sur les matériaux et sur le développement possible de nouveaux matériaux dotés de propriétés physiques ou chimiques spécifiques.

Cet ouvrage a pour objectif premier la description des potentialités que la chimie est susceptible d'apporter à la science des matériaux par le biais des récentes avancées dans le domaine de la polymérisation minérale, plus connue sous le vocable de « procédés sol-gel ». Cette vieille découverte (EBELMANN 1846⁽¹⁾) est restée dans l'oubli pendant un siècle. Elle a été redécouverte par les chimistes de l'industrie des verres dans les années 1950. Ces derniers ont utilisé le passage par un état visqueux (appelé sol) de ces procédés pour la mise en forme des verres ou pour les utiliser comme revêtements sur des surfaces (cf. chapitre 3). L'aspect industriel a primé pendant longtemps. Ce n'est que dans les vingt dernières années que l'aspect fondamental a été abordé de manière plus cognitive afin de tirer un parti beaucoup plus large des possibilités de la polymérisation minérale.

Ainsi ce qui a débuté comme une technologie visant à améliorer les procédés industriels s'est transformé de fait en une véritable révolution bouleversant la synthèse minérale. Le procédé sol-gel est en fait une polymérisation minérale obéissant, en plus complexe, à des règles semblables à celles de la polymérisation organique. **Cette approche de la chimie du solide ouvre deux grandes possibilités nouvelles d'accès à de nouvelles formes de la matière.** D'une part ces méthodes dites de chimie douce (LIVAGE⁽²⁾) permettent la compatibilité totale non seulement entre **l'organique et le minéral mais également entre le biologique et le minéral.** Rappelons que les méthodes thermiques permettant l'accès aux matériaux tels que les verres et les céramiques s'effectuent dans des conditions de température ($> 400^{\circ}\text{C}$, très souvent de l'ordre de $1000 - 2000^{\circ}$) qui interdisent la présence d'entités moléculaires dans l'immense majorité des cas. D'autre part le sol-gel permet d'accéder à de nouveaux matériaux par des synthèses sous contrôle cinétique. Ces matériaux se présentent comme une alternative parfaitement complémentaire aux solides obtenus par les voies thermiques habituelles sous contrôle thermodynamique.

On peut donc considérer qu'une véritable révolution vient de naître puisqu'elle permet d'accéder à des **matériaux inaccessibles auparavant.** Actuellement il devient possible d'obtenir des solides dans lesquels des entités moléculaires (organique, organométallique ou de coordination et même biologique) pourront être intégrées et même liées chimiquement à des matrices minérales. Les premiers pas de ce mouvement seront présentés dans les chapitres 3 à 6 visant à faire le point de l'état actuel. Il apparaît clairement que le développement des matériaux hybrides organique-inorganique constitue une source quasi inépuisable de nouveaux types de matériaux. Il faut de plus noter que les perspectives ouvertes actuellement ne constituent qu'une étape car la grande majorité des matériaux obtenus à ce jour sont des hybrides de silice. Ceci résulte de l'aptitude du silicium à se lier au carbone et à subir une polymérisation contrôlable. Cependant nous ne maîtrisons pas la polymérisation contrôlée d'autres oxydes : SnO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , NiO , etc... ainsi que leurs combinaisons possibles avec

des entités organiques. Le grand intérêt des autres oxydes réside dans des propriétés physiques inexistantes avec SiO_2 : semi-conducteur (SnO_2), photovoltaïque (TiO_2), magnétisme (Fe_3O_4), etc. Il en va de même des autres combinaisons telles que les Nitrures, les Phosphures, etc. qui correspondent à un domaine qui n'a jamais été abordé. Toute cette chimie reste encore à découvrir.

Plusieurs types d'hybrides possibles sont décrits dans l'ouvrage. Cependant l'accent sera mis sur les matériaux nanostructurés (chapitre 5). Ils correspondent à la polycondensation d'entités organiques dont au moins deux atomes de carbone sont substitués par deux groupements $-\text{Si}(\text{OR})_3$. La polycondensation hydrolytique (sol-gel) effectuée sur ce type de précurseurs permet d'obtenir des solides dans lesquels l'entité organique est inséparable de la matière minérale. Ces solides ont été nommés **hybrides nanostructurés** à cause de *l'existence d'une organisation entre les entités organiques*. L'organisation observée se présente en deux phases différentes : une organisation à l'échelle nanométrique mise en évidence par diffraction des rayons X et une organisation à l'échelle micrométrique observée par biréfringence en lumière blanche. La première organisation s'effectue au cours de la phase colloïdale (sol) dans laquelle les entités nanométriques s'organisent les unes par rapport aux autres. L'organisation micrométrique intervient pendant le vieillissement du gel en phase solide. Ce type de comportement correspondant à une organisation non cristalline est unique. Il n'a jamais été mis en évidence précédemment et correspond à une spécificité qui souligne l'intérêt de la polymérisation minérale. Il a été observé avec des précurseurs possédant des géométries différentes : linéaires, plans, twistés, tétraédriques. Il est intéressant de noter que les deux types d'organisation sont indépendants l'un de l'autre.

Le chapitre 6 présente certains des développements rendus possibles grâce à la découverte des matériaux mésoporeux par l'équipe de KRESGE⁽³⁾. Pour la première fois dans l'histoire de la chimie moléculaire et macromoléculaire, il devient possible de localiser des entités chimiques différentes de manière très précise les unes par rapport aux autres dans l'espace nanométrique. Ce type de matériaux ouvre la voie à l'interactivité entre propriétés distantes à l'échelle nanométrique¹ puisque les entités chimiques sont susceptibles de présenter des propriétés différentes. En effet les molécules, les complexes organométalliques ou de coordination, les nanoparticules métalliques ou de combinaison minérale (oxydes, nitrures, phosphures) peuvent permettre l'introduction de propriétés physiques (magnétisme, optique, électrique...) et chimiques (catalyse, séparation, séquestration...).

Certaines des possibilités de développement de la chimie des hybrides seront développées dans le chapitre 7. L'approche moléculaire des matériaux ouvre la voie à de nouveaux types de matériaux qui permettent d'exploiter les potentialités synthétiques de la chimie prise dans son ensemble. En effet la préparation classique des matériaux est basée sur le contrôle thermodynamique s'effectuant en une étape unique alors que

¹Jusqu'à présent les interactivités étaient possibles à partir de l'empilement de couches supramicrométriques.

les procédés sol-gel relèvent d'un contrôle cinétique qui peut résulter d'une longue succession d'étapes mais qui permet le mariage de la chimie moléculaire et des matériaux. Une nouvelle génération de matériaux devient ainsi accessible. Quelques exemples de domaine d'application présents et futurs sont évoqués.

Les Nanosciences correspondent, par définition, à une approche pluridisciplinaire puisque cette science s'est définie uniquement par la taille des entités qu'elle se propose d'étudier et d'exploiter. Leur développement impliquera des coopérations entre chercheurs possédant des compétences différentes et complémentaires. L'exploitation des propriétés résultera du croisement d'expertises existant dans des disciplines ou sous-disciplines diverses allant de la synthèse moléculaire à la technologie en passant par la physicochimie. Il est clair que la conception des matériaux sera le résultat d'une synergie interdisciplinaire et que leur réalisation sera le résultat de savoir-faire très divers. Ce travail a pour but de mettre en œuvre des nouveaux matériaux doués de propriétés physiques (magnétique, électrique, optique...), chimiques (catalyse, séparation, sélective...), mécaniques et même biologiques. Il faut également noter (chapitre 6) que l'interactivité entre propriétés dans un même nanomatériau est un concept dont la réalisation est loin d'être utopique.

Références

- (1) M. Ebelmann, *Ann. Chim. Phys.* **1846**, *16*, 129.
M. Ebelmann, *C.R. Acad. Sci. Paris* **1847**, *25*, 854.
- (2) J. Livage, *Chemica Scripta* **1988**, *28*, 9.
J. Rouxel, *Chemica Scripta* **1988**, *28*, 33.
- (3) C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vertuli, J.S. Beck, *Nature* **1992**, *359*, 710.

Chapitre 1

Chimie moléculaire et nanosciences

1 Introduction

Les NANOSCIENCES sont définies comme l'ensemble des études concernant d'une part des « **nano-objets** » c'est-à-dire les entités matérielles dont la taille est de l'ordre du nanomètre (10^{-9} mètre)¹, d'autre part la transformation de ces entités en nouvelles formes de la matière : les **nanomatériaux**². Elles représentent certainement pour les années à venir un développement très prometteur des Sciences de la matière. Dans ce domaine l'enjeu majeur sera le contrôle et la maîtrise de propriétés physiques et chimiques par des voies impliquant l'échelon Atomique ou Moléculaire.

Cependant, dans l'esprit de beaucoup de scientifiques, les défis paraissent se situer pour l'essentiel dans le domaine de la physique, la chimie ne jouant qu'un rôle secondaire. Cette attitude est en grande partie le résultat du développement historique des nanosciences, comme expliqué dans la prochaine section.

L'objet de cet ouvrage est de nuancer cette opinion en donnant un aperçu des possibilités que la chimie offre aux nanosciences. Après avoir présenté les deux principales approches des nanosciences (l'approche « Top Down » qui relève plutôt de la physique et l'approche « Bottom Up » qui est essentiellement le domaine de la

¹Les nanosciences se définissent donc essentiellement par référence à une taille qui est celle des objets élémentaires considérés comme son essence.

²Ainsi appelés parce que leur synthèse ainsi que les propriétés dont ils seront dotés sont **conçues et réalisées à partir de l'échelle nanométrique**.

chimie³), nous rappellerons dans la section 3 que la chimie a subi une métamorphose : **cette science de découverte est devenue une science de création**. Elle peut maintenant aborder avec succès les domaines les plus divers : depuis l'organisation de la matière jusqu'à la frontière du vivant. Grâce aux méthodes de synthèse déjà au point ainsi que celles qu'elle est susceptible de découvrir dans un proche avenir, la chimie a les moyens de transformer des nano-objets en une multitude de matériaux nouveaux utilisables dans la pratique. La section 4 discute à titre d'exemples des fibres de carbone et des fibres céramiques, qui sont des « ancêtres » des nanomatériaux.

Précisons immédiatement que les nanosciences se présentent comme un **champ pluridisciplinaire** dont les deux partenaires les plus directs vont être la physique et la chimie. Ainsi, le pouvoir de création de nouvelles molécules, particules, nano-objets... que possède la chimie permettra de déboucher sur des matériaux d'une conception entièrement nouvelle autorisant par exemple, le couplage interactif de plusieurs propriétés (physiques ou chimiques). Ces nouveautés permettront d'accéder à de nouvelles propriétés physiques dont l'étude et l'exploitation relèvent de la compétence des physiciens. Mais d'autres disciplines sont également impliquées. C'est le cas de la mécanique, parce qu'il n'y a pas de matériaux sans tenue mécanique, mais aussi parce que les propriétés mécaniques peuvent, elles aussi, être modulées à partir de l'échelle nanométrique. La biologie se trouvera moins directement concernée car la grande majorité des objets biologiques ont des tailles supérieures au micromètre. Cependant cette discipline bénéficiera de l'avancée des nanosciences grâce au développement d'outils sélectifs susceptibles de « travailler » dans l'univers biomoléculaire ou biologique. L'exemple le plus illustratif est celui des biocapteurs qui permettent de détecter et de doser certaines substances biologiques *in situ*, dans le sang par exemple. Il est en outre probable que la connaissance de certaines propriétés biologiques puisse être à l'origine d'idées transposables aux nanomatériaux comme cela a été le cas pour certaines applications dont a bénéficié la chimie des tensioactifs. C'est ainsi que les phospholipides qui sont les constituants des membranes biologiques ont servi de modèle pour le développement de tensioactifs permettant d'obtenir des vésicules (cf. Figure 1.3).

La science moderne est une maîtresse exigeante qui implique une **expertise très poussée** dans chacun des domaines relevant de l'**interdisciplinarité**. Seule une coopération étroite entre chercheurs expérimentés dans leur domaine de compétence mais également capables de communiquer, de se comprendre et de concevoir ensemble permettra d'aboutir à des nouveautés et à de nouvelles réalisations.

³Nous garderons dans le texte les termes Top Down et Bottom Up, aucun de nos essais de traduction n'étant satisfaisant. De plus cette terminologie claire et concise est universellement acceptée.

2 Cadre et origine des nanosciences. Les approches « Top Down » et « Bottom Up »

Bien que les chimistes manipulent quotidiennement des objets de taille nanométrique, c'est aux physiciens que revient le mérite d'avoir formalisé le concept de nanosciences. Il y a deux raisons à cela.

La première est purement scientifique. Elle vient de la quasi-certitude de découvrir de nouvelles propriétés physiques en explorant le « **nanomonde** »⁽¹⁾, c'est-à-dire en étudiant la matière à l'échelle du nanomètre. Il est connu que les propriétés physiques sont dépendantes de l'échelle d'observation : une exploration à l'échelle micrométrique ne révélera pas les mêmes propriétés qu'une étude menée à l'échelle nanométrique. L'invention des microscopes à champ proche (force atomique, effet tunnel) a permis d'aborder l'étude du comportement d'unités isolées : atomes métalliques, particules et dans quelques cas particuliers, molécules. Certains des résultats obtenus sont particulièrement spectaculaires et ouvrent d'excitantes perspectives aux chercheurs. C'est ainsi que des physiciens ont pu étudier la transition d'un électron unique de l'état fondamental à l'état excité aussi bien sur des semi-conducteurs que sur des molécules organiques uniques et convenablement choisies. Mentionnons aussi qu'une écriture sous microscope a été possible par déplacement un à un d'atomes métalliques. C'est de cette manière que le sigle IBM a pu être écrit par des chercheurs de cette compagnie sur une surface adaptée. En résumé, la physique possède des outils pour explorer le nanomonde et la capacité d'étudier et de développer les propriétés physiques des nano-objets : optique, électrique, magnétique, etc.

La deuxième raison est plus technologique car elle relève d'une motivation économique. Il s'agit de la miniaturisation de l'électronique. La diffusion massive des outils électroniques, leur intervention dans la plupart des actes de la vie quotidienne ont généré un besoin grandissant en microprocesseurs de plus en plus performants et de plus en plus petits. La fameuse loi de MOORE quantifie empiriquement cette demande en prévoyant qu'en moyenne les performances des composants sont multipliées par 10 tous les deux ans. Cette pression a induit une recherche visant à la miniaturisation des microprocesseurs pour tendre vers des « nanoprocesseurs ». Cette voie de recherche a été baptisée TOP-DOWN, et a correspondu à la première manifestation du concept de nanosciences. Elle en est indiscutablement la plus importante sur le plan économique à l'heure actuelle, ce qui explique une très vive compétition internationale.

Il existe aussi dans les nanosciences une approche symétrique dite BOTTOM-UP, dans laquelle le **NANOMATÉRIAU qui représente l'objectif à atteindre** résultera de l'assemblage d'entités chimiques élémentaires par des voies chimiques, comme un maçon construirait un mur et une maison par assemblage de briques à l'aide de mortier. Alors que la voie TOP-DOWN est essentiellement basée sur une démarche technologique de miniaturisation, dont la chimie sera quasiment absente,

la voie BOTTOM-UP basée sur la synthèse est, quant à elle, parfaitement adaptée à la démarche des chimistes. L'entité de base qui constitue la brique élémentaire est familière au chimiste puisqu'il s'agit d'une molécule ou d'un complexe, d'un atome ou d'un agrégat d'atomes..., des entités dont la taille varie de quelques dixièmes à quelques dizaines de nanomètres. Quant aux méthodes permettant d'assembler les briques élémentaires, correspondant au mortier de notre maçon, elles relèvent des différentes méthodes existantes qui permettent l'inclusion ou la polymérisation d'entités chimiques organiques ou minérales. Comme nous aurons l'occasion de le développer dans le chapitre suivant, la chimie possède, à l'heure actuelle, la maîtrise de tous les éléments de base indispensables pour accéder au développement des nanosciences dans l'optique du BOTTOM-UP.

L'un des exemples les plus éclairants est celui de la *séparation sélective*, illustrée par la mise au point d'une cartouche chimique permettant l'élimination totale et sélective du plomb dans l'eau potable^{(2), (3), (4)}. Après purification, la teneur en Pb^{2+} est inférieure à 5 microgrammes par litre. En outre cette séparation s'effectue sans modification de la concentration des autres ions (Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} ...). Cette performance impensable il y a dix ans est devenue possible car les chimistes de coordination ont réussi à optimiser la géométrie de molécules chélatantes permettant la chélation sélective de différents ions métalliques. Ces molécules ont pu être incorporées dans des solides grâce aux progrès de la polymérisation organique et minérale. Ceci a permis dans ce cas précis de fixer un chélatant très sélectif du Pb^{2+} sur une silice pour en faire un matériau sous forme de cartouches. Retenons de cet exemple que l'ensemble des acquis de la chimie lui permet, à l'heure actuelle, de synthétiser des nanomatériaux fonctionnels et sélectifs.

Notons que la physique n'est pas absente du domaine Bottom Up. Certaines briques élémentaires ne sont accessibles que par des méthodes purement physiques. C'est le cas des fullerènes et des nanotubes de carbone. Il existe en outre un certain nombre de méthodes d'assemblage qui sont spécifiques de la physique telles que les dépôts chimiques en phase vapeur, les jets moléculaires, etc. Tout cela va déboucher sur de nouveaux matériaux.

3 La mutation chimique : d'une science de découverte à une science de création

La chimie a atteint sa maturité environ un demi-siècle après la physique. Sa mutation s'est progressivement effectuée au cours des cinq dernières décennies dans tous les domaines qui en relèvent : de la métallurgie à la frontière du vivant. Il est important d'illustrer par quelques exemples quelles ont été ces avancées en insistant particulièrement sur la synthèse car c'est elle qui constitue le fondement du potentiel créatif de

la chimie.

La révolution intervenue dans les méthodes de caractérisation est à l'origine de cette mutation chimique. C'est à la fin des années 50 que les appareils à enregistrement automatique ont permis progressivement aux chimistes de compléter la panoplie des méthodes d'analyses pondérales par des méthodes physiques telles que les absorptions ultraviolette et infrarouge, les méthodes magnétiques ou électriques (Résonance Magnétique Nucléaire, Résonance Paramagnétique Électronique, Spectrométrie de masse...), les méthodes de diffraction de la lumière et surtout des rayons X, etc. La liste exhaustive serait trop longue et de plus, difficile à établir tant le nombre de méthodes utilisées pour la caractérisation est vaste et s'agrandit de jour en jour. Il faut cependant noter que toutes ces méthodes viennent en complément des analyses pondérales **qui constituent le « garde fou » indispensable.**

Les outils d'identification ont permis de mieux comprendre la réactivité chimique. C'est grâce à la maîtrise de l'ensemble des concepts qui gouvernent la formation des entités chimiques, l'organisation des solides et la structure moléculaire, que les chimistes ont réussi à mettre au point des méthodes de synthèse efficaces et sélectives permettant d'obtenir des architectures fort complexes. On peut donner quelques exemples illustratifs. L'équipe du Professeur Y. KISHI a réussi la synthèse d'un produit naturel particulièrement complexe, la palytoxine. Cette molécule^{(5), (6)} possédant 62 carbones asymétriques compte 2^{62} soit environ $4 \cdot 10^{18}$ stéréo-isomères (Figure 1.1). Cependant, grâce à la précision des outils synthétiques existant, il a été possible de synthétiser et d'isoler l'isomère naturel à l'état pur.

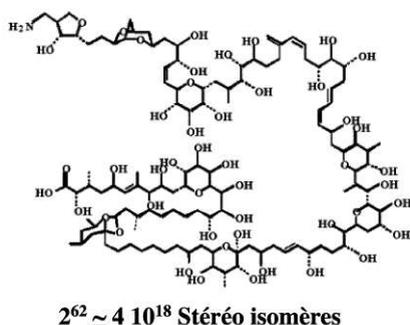


FIG. 1.1: Formule spatiale de la palytoxine. À chacun des sommets correspond un atome de carbone. Par commodité les atomes d'hydrogène du squelette ne sont pas représentés.

D'autres molécules exotiques ont été aussi synthétisées. On peut citer le cubane⁽⁷⁾ (Figure 1.2) dont les atomes de carbone sont particulièrement contraints avec des angles de valence de 90° au lieu de $109^\circ 28'$. Les ensembles organométalliques repré-

sentés dans la figure 1.2 illustrent la large gamme des possibilités : dédoublement d'un cluster polymétallique tétraédrique (H. VAHRENKAMP)⁽⁸⁾ en ses deux isomères optiques et préparation de polymères échelles (H. MATSUMOTO)⁽⁹⁾ dans lesquels des atomes de silicium ont remplacé les atomes de carbone.

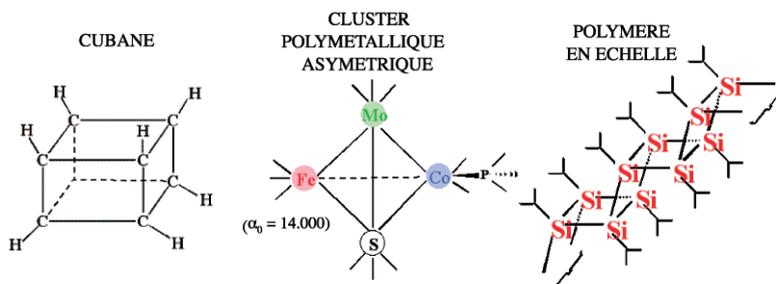


FIG. 1.2 : Quelques exemples d'objets chimiques inhabituels obtenus par synthèse.

Ces quelques exemples, non exhaustifs, tant s'en faut, montrent qu'on peut affirmer que les chimistes sont en mesure aujourd'hui de synthétiser n'importe quelle architecture moléculaire sortie de leur imagination. Ils ont réussi à lier des éléments très différents entre eux et à contrôler les tailles de clusters polymétalliques^{(10), (11)}. Des céramiques supraconductrices (YBaCuO)^{(12), (13)} ont été synthétisées, une réussite extraordinaire de la chimie minérale (Cf. chapitre 3). La chimie a définitivement quitté le domaine de l'exploration pour devenir **une science de création**.

Citons aussi l'exemple très illustratif des cérasomes publiés récemment⁽¹⁴⁾. Ces vésicules ont été obtenues en mimant la formation des membranes biologiques grâce à des méthodes chimiques spécifiques qui ont en outre permis de les modifier en entourant leurs parois internes et externes d'une couche « moléculaire » de silice, donnant ainsi des systèmes bien définis mais susceptibles de permettre des échanges contrôlés (Figure 1.3).

Cet exemple montre que la chimie est non seulement capable de préparer des *structures nouvelles* mais aussi d'en préparer avec des *propriétés nouvelles* car on sait maintenant relier des propriétés physiques à un certain nombre de structures chimiques. L'étude des propriétés physiques des objets chimiques s'est beaucoup développée à partir des années 70 grâce à la science des matériaux. La chimie des solides minéraux a fourni l'essentiel des résultats obtenus dans ce domaine. Plus tard la chimie macromoléculaire et la chimie moléculaire ont réussi à créer des matériaux doués de propriétés physiques spéciales à partir d'unités organiques ou organométalliques. Les polymères et les ensembles organiques conducteurs représentent un tournant historique : pour la première fois, des systèmes moléculaires préparés par des

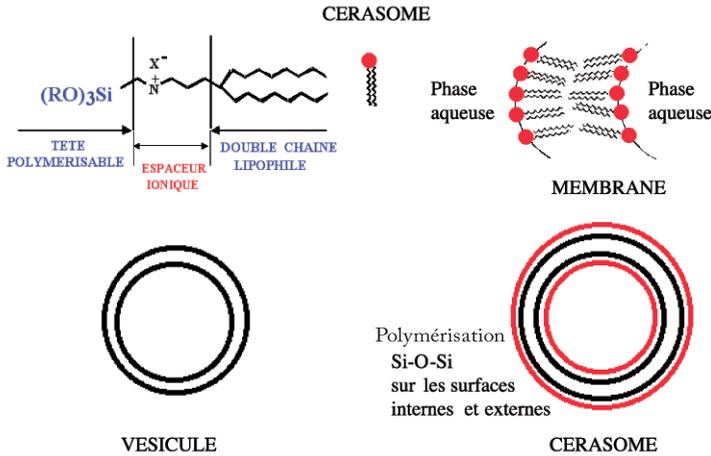


FIG. 1.3: Préparation de vésicules protégées en surfaces interne et externe pour une pellicule de SiO₂.

méthodes de la synthèse organique ont présenté des propriétés de conduction et même de supraconduction^{(15), (16)}, propriétés jusqu'alors spécifiques des métaux. Le déclic s'est produit quand les chercheurs ont réalisé que les électrons π délocalisables dans les molécules organiques insaturées étaient comparables à ceux qui assurent la conduction dans les métaux et pouvaient, de ce fait, induire les mêmes propriétés (Figure 1.4). Par la suite plusieurs autres types de polymères doués de propriétés physiques diverses ont été découverts⁽¹⁷⁾. La figure 1.4 présente quelques exemples de polymères conducteurs, un polymère piézoélectrique ainsi que les polysilanes⁽¹⁸⁾ qui ont la particularité de présenter de nombreuses propriétés : semi-conduction, photo oxydation et thermochromisme basées sur le comportement de la liaison σ Si-Si. L'étude de ces propriétés a permis un développement théorique des plus intéressants.

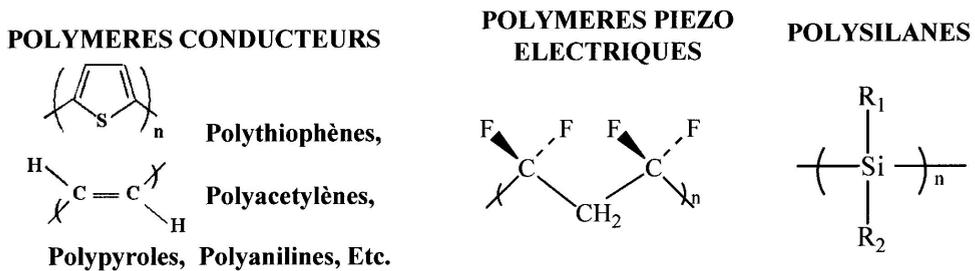
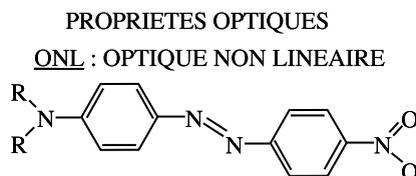


FIG. 1.4 : Exemples de polymères doués de propriétés physiques.

Un autre exemple significatif est celui des propriétés optiques remarquables des lanthanides (séparés pour la première fois par G. URBAIN). Ce sont eux à qui l'on doit la télévision couleur, la transmission des signaux par fibres optiques ainsi que de remarquables propriétés de photoluminescence. Citons en outre les propriétés d'Optique Non Linéaire (ONL) (Figure 1.5) de nouvelles molécules organiques. L'optique non linéaire est un domaine de l'optique qui décrit le comportement de la lumière en milieu non linéaire, c'est-à-dire milieu dans lequel la polarisation P répond de manière non linéaire au champ électrique E . Cette non linéarité est observée uniquement à de fortes intensités lumineuses du type de celles fournies par des laser pulsés. (*Scientific American*, octobre 1990, « The Photorefractive Effect », David M. Pepper, J. Feinberg, and Nicolai V. Kukhtarev).



Exemples d'ions photoluminescents :

Tb^{3+} vert, Eu^{3+} rouge, Er^{3+} infrarouge

FIG. 1.5: Molécule présentant des propriétés d'ONL permettant le dédoublement de fréquence.

Au cours des dernières années la chimie a réussi à créer des entités chimiques nouvelles douées de propriétés attendues ou inattendues. Nous développerons deux exemples.

Le premier exemple est celui d'une nouvelle méthodologie qui permet de générer des nanoparticules métalliques dans des conditions douces. Cette méthode découverte par Bruno CHAUDRET⁽¹⁹⁾ remplace avantageusement la préparation des nanoparticules métalliques par réduction des sels métalliques. Elle est en effet basée sur des conditions expérimentales très douces issues de la chimie de coordination. Ces méthodes impliquent la décomposition de complexes de coordination dans lequel le métal est chélaté par des ligands présentant des liaisons de faible énergie avec le centre métallique (complexes de type π). La croissance de la nanoparticule est contrôlée par la présence d'adjuvants peu coordinants qui limitent sa croissance tout en préservant les entités métalliques.

Le deuxième exemple relève de la chimie des dendrimères, des molécules se répliquant dans l'espace à partir d'un cœur, à l'image d'un chou-fleur. Les différentes branches sont identiques et la taille de ces molécules peut être très élevée (Figure 1.7).

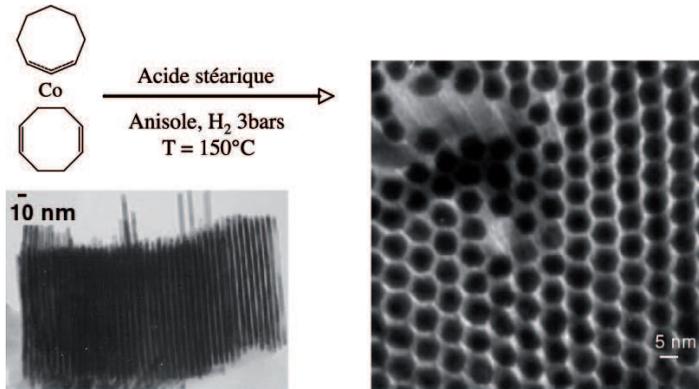


FIG. 1.6: Exemple de nanoparticules de Co organisées en super réseau de bâtonnets obtenues par décomplexation contrôlée d'un complexe π de cobalt.

Dans ce domaine la chimie du phosphore a fait merveille en permettant de faire croître très régulièrement des dendrimères d'une part et en utilisant le RMN du ^{31}P pour l'identification de ces macromolécules d'autre part⁽²⁰⁾. À l'issue d'une coopération étroite avec des biologistes et des médecins, Jean-Pierre MAJORAL et son groupe ont pu montrer que ces dendrimères phosphorés présentaient des propriétés thérapeutiques tout à fait inattendues⁽²¹⁾. Ils suscitent un accroissement remarquable des défenses immunitaires contre les cellules cancéreuses en favorisant le développement des « Natural Killers » (NK) qui sont l'équivalent de globules blancs et dont le rôle consiste à phagocyter les cellules cancéreuses malignes. Cette découverte absolument imprévisible montre combien le pouvoir créateur de la chimie peut réserver de surprises. Dans le cas présent les mécanismes biologiques qui suscitent l'accroissement des NK sont totalement inconnus.

Ces quelques exemples permettent d'affirmer que la chimie possède actuellement les outils qui lui permettront de jouer un rôle important dans le domaine de la création de nouvelles formes de la matière et de nouveaux nanomatériaux.

4 Fibres de carbone et fibres céramiques : les « ancêtres » des nanomatériaux

Les fibres de carbone et les fibres céramiques correspondent à la définition des nanomatériaux. En effet ces fibres douées de propriétés mécaniques remarquables ont été obtenues à partir d'un **précurseur moléculaire unique**, assemblées puis mises en forme au cours d'une série d'étapes chimiquement contrôlées. Les fibres de

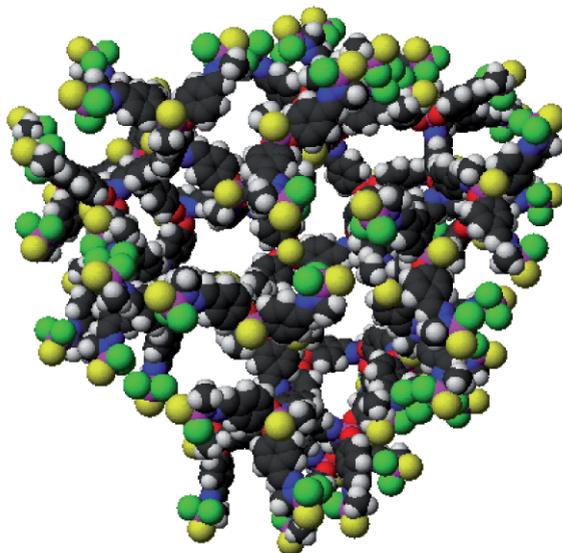


FIG. 1.7: Modélisation moléculaire d'un dendrimère phosphoré comportant en surface 48 groupements $-P(S)Cl_2$.

carbone ont été préparées dans le courant des années soixante, les fibres de céramiques l'ont été en 1975. Ces nouveaux matériaux sont inaccessibles par les voies thermiques classiques. Dans les deux cas, des démarches très novatrices ont ouvert de larges horizons de recherche. Cependant seules les fibres de carbone ont connu un succès industriel et commercial pour des raisons liées au coût de production et à une large gamme d'utilisation. Les fibres céramiques présentent des propriétés hors du commun. Malheureusement leur coût n'a incité aucun industriel à tenter l'expérience d'une production de gros tonnage.

4.1 Fibres de carbone

Nous allons donner simplement les lignes directrices de la fabrication d'une de ces fibres, celle obtenue à partir du polyacrylonitrile (PAN).

Son origine se situe au début des années 60 avec la découverte des propriétés inattendues observées sur les solides issus de la pyrolyse du PAN. La Figure 1.8 donne le principe des réactions qui se produisent lors des pyrolyses successives effectuées à des températures allant de 200 à 1300°C sous atmosphère inerte (He) et sous diverses contraintes d'orientation. Dans un premier stade, ce polymère se transforme en poly-

condensats à base d'hétérocycles. Dans une deuxième étape, après déshydratation et désazotation, le solide se transforme en un assemblage d'unités polyaromatiques sous forme de rubans de taille nanométrique. Sous l'effet des contraintes auxquelles ils sont soumis, ces rubans s'enroulent et s'enchevêtrent pour donner des fibres plus larges à la manière dont les fils de jute s'entortillent pour donner un brin puis une ficelle et enfin une corde.

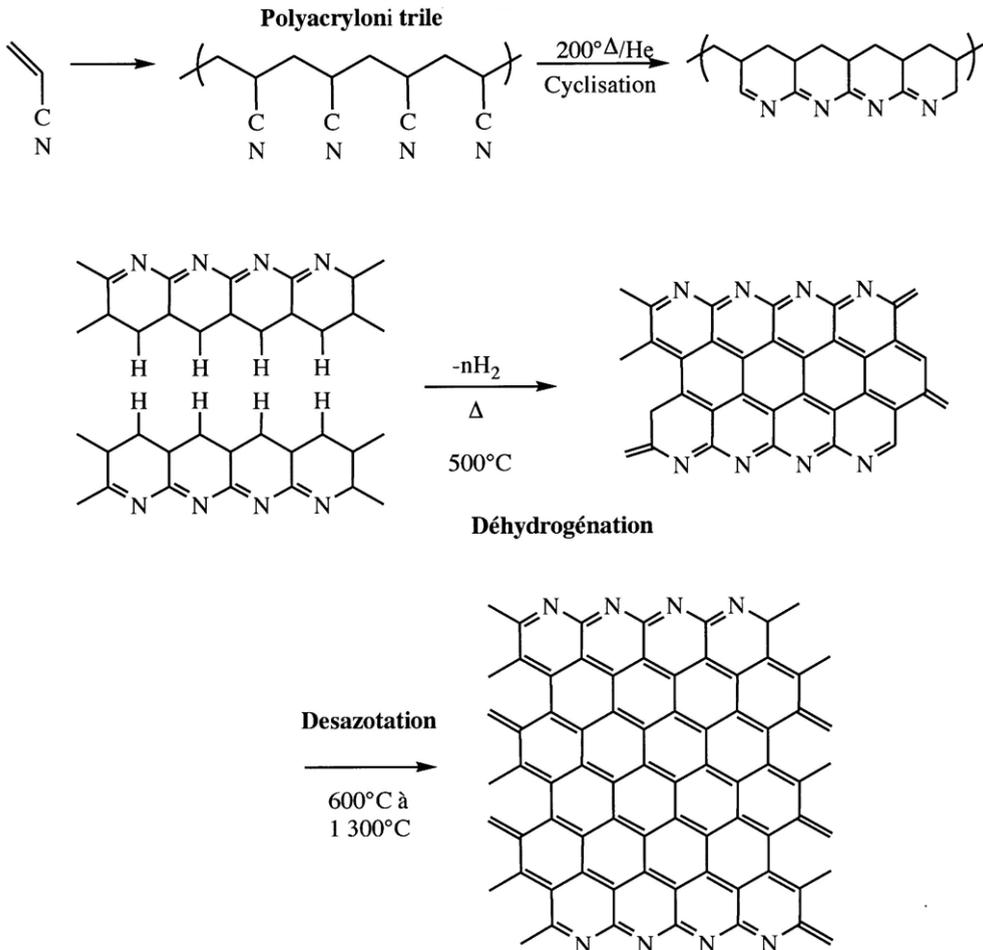


FIG. 1.8: Représentation schématique de l'obtention des fibres de carbone à partir de polyacrylonitrile (PAN) par polycondensations successives d'atomes de carbone.

Ces fibres sont susceptibles d'être filées sur de grandes longueurs par des méthodes industrielles. Dans les matériaux composites, elles peuvent jouer le rôle dévolu à la

structure métallique d'un béton armé. Leur inclusion dans une matrice polymère permettra d'obtenir des matériaux d'une remarquable tenue mécanique à l'étirement et à la déformation.

À l'heure actuelle, il existe toute une série de fibres de carbone. Celles à faibles propriétés mécaniques sont utilisées pour la filtration, l'isolation thermique, l'adsorption des gaz et la dissipation de chaleur dans les organes de freinage. Celles à haute tenue mécanique sont utilisées dans les matériaux composites destinés aux applications plus exigeantes comme par exemple celles relevant de l'aéronautique. Ces matériaux incorporant les fibres de carbone dans des matrices adaptées représentent, par unité de poids, les meilleures propriétés de résistance aux contraintes mécaniques exigées par un avion en vol. Les fibres PAN ont été présentées à titre d'exemple : beaucoup d'autres fibres ont pu être préparées à partir d'autres polymères (polyesters, polyamides, etc.). Chacune d'elles présente des caractéristiques particulières et des applications différentes.

Terminons en disant que les fibres de carbone ont constitué une étape importante non seulement sur le plan technologique mais également sur le plan fondamental pour la conception de nouveaux matériaux. En effet, des polymères organiques destinés au textile ont été transformés par simple traitement thermo-chimique en matériaux susceptibles de concurrencer avantageusement les métaux pour certaines applications. Ils apportent en outre d'autres avantages tels qu'une mise en forme très commode et une légèreté bien supérieure.

Il est peut-être un peu abusif de présenter ces fibres comme des matériaux conçus à partir de l'échelon moléculaire car le polyacrylonitrile existait depuis longtemps. Il est clair cependant que la découverte des premières fibres PAN n'aurait pas eu lieu si des chimistes n'avaient pas su observer l'évolution de la polycondensation du polymère et « flairer » la possibilité d'obtenir des matériaux aux propriétés complètement différentes de celles du polymère initial. Les fibres de carbone ont servi de modèle aux fibres céramiques dont nous allons parler.

4.2 Fibres céramiques SiC, Si₃N₄

Si l'on peut considérer les fibres de carbone comme l'ancêtre lointain des nanomatériaux, « l'homo erectus » du nanomatériau en quelque sorte, les fibres céramiques de SiC et Si₃N₄ correspondent, quant à elles, aux « premiers » nanomatériaux. Considérons-les comme « l'homme de Cro-Magnon » des nanomatériaux.

Dans le cas des fibres de carbone, l'observation était à la base de la découverte et le flair à la base de la réussite industrielle. En somme, un bel exemple de « sérendipité ». Par contre, l'invention des fibres céramiques ne devait rien au hasard. La recherche spatiale a suscité des besoins en matériaux aux propriétés mécaniques

exceptionnelles susceptibles de se maintenir à des températures dépassant 1000°C. Cette performance est impossible avec un matériau tel que le carbone, très sensible à l'oxydation. Les chercheurs se sont alors tourné vers des matériaux céramiques tels que SiC ou Si₃N₄ dont les tenues mécaniques se conservent à haute température même en milieu oxydant.

Ces matériaux représentent l'exemple le plus ancien de préparation d'un nanomatériau, puisque la propriété finale a été conçue et projetée à partir de l'échelon moléculaire et que sa réalisation s'est effectuée étape par étape à partir d'une molécule. **L'ensemble du schéma synthétique a été pensé en fonction de la propriété cherchée : réussir la mise en forme d'une fibre céramique de SiC (ou Si₃N₄).**

Bien avant que le concept de nanosciences ait été formulé, VERBEEK⁽²²⁾ (ALLEMAGNE) en 1974 et YAJIMA^{(23), (24)} (JAPON) en 1975 ont mis au point, de manière indépendante, une méthodologie de préparation de fibres céramiques à propriétés thermomécaniques élevées. L'une était constituée de carbure de silicium SiC (YAJIMA) et l'autre de nitrure de silicium Si₃N₄ (VERBEEK).

Nous traiterons ici le cas de SiC, beaucoup plus connu que celui de Si₃N₄, car YAJIMA, universitaire, a largement publié ses travaux tandis que VERBEEK, travaillant dans l'industrie, s'est limité à la prise de brevets. Le carbure de silicium est un matériau constitué de liaisons covalentes. Il possède des propriétés mécaniques remarquables du fait de sa résistance aux différentes contraintes : abrasion, traction ou torsion. Il représente l'un des matériaux les plus performants de ce point de vue. En outre sa stabilité chimique et mécanique à haute température (environ 1500°C) est remarquable.

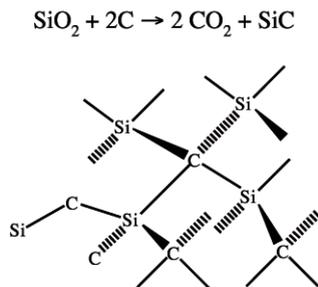


FIG. 1.9 : Représentation de la carboréduction de la silice.

L'obtention de SiC sous forme de poudres ou de matériaux massifs est connue depuis très longtemps. Le procédé le plus simple correspond à la carboréduction totale de SiO₂. Toutefois la mise en forme à partir du matériau solide ainsi obtenu

est impossible car il est trop résistant pour que l'on puisse envisager de l'étirer sous forme de fibres, de le mouler ou de l'utiliser comme un revêtement. Par ailleurs le compactage des poudres céramiques de SiC (ou Si_3N_4) ne permettait pas non plus d'aboutir à ce résultat. VERBEEK et YAJIMA ont alors inventé indépendamment l'un à Munich, l'autre à Sendai **une méthode de fabrication de céramique entièrement nouvelle**. L'idée directrice était d'élaborer la céramique en passant par un **état assez visqueux pour permettre la mise en forme du matériau et en particulier l'étirage de fibres**. À l'évidence cette étape devait précéder l'étape ultime de céramisation. Ainsi ont-ils conçu un schéma général dans lequel on retrouve les étapes du procédé sol-gel (cf. chapitre 3). Notons cependant que les procédés sol-gel s'effectuent à température ambiante, tandis que la céramisation finale selon YAJIMA ou VERBEEK demande une température élevée.

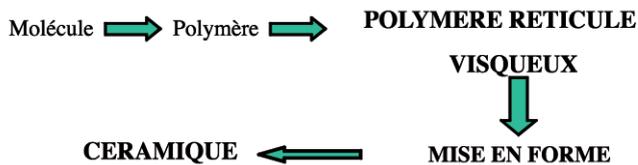


FIG. 1.10 : Représentation schématique de la mise en forme du carbure de silicium.

Le détail des différentes étapes chimiques du processus mis en œuvre par YAJIMA (Figure 1.11) est basé sur la polymérisation du diméthylchlorosilane $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$, produit industriel de gros tonnage de l'industrie des silicones.

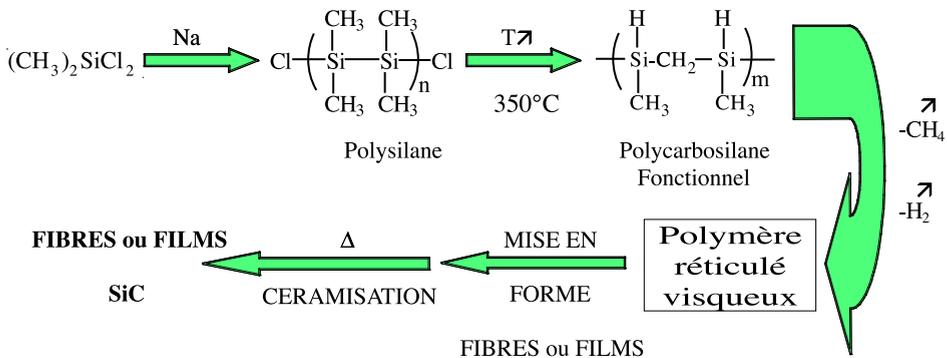


FIG. 1.11: Schématisation des transformations chimiques nécessaires à la mise en forme de SiC.

La polymérisation de $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ en présence de sodium métallique donne un polysilane qui est constitué de liaisons Si-Si. Ce polymère est ensuite soumis à une

réaction thermique à 350°C correspondant à un **réarrangement** du squelette linéaire appelé « réarrangement de KUMADA »⁽²⁵⁾ (Figure 1.12).

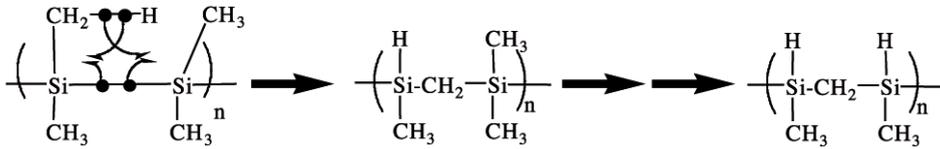
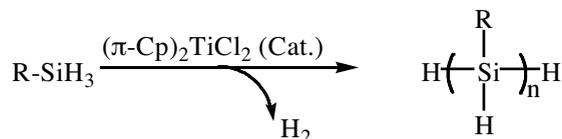


FIG. 1.12 : Mécanisme du réarrangement de KUMADA.

Ce réarrangement permet la formation des enchaînements de polycarbosilane contenant les liaisons « Si-C-Si » qui constituent les maillons élémentaires de la céramique. Les liaisons fonctionnelles Si-H qui se forment de manière concomitante vont permettre la réticulation des chaînes linéaires de polycarbosilane permettant ainsi d'obtenir le système tridimensionnel. Cet ensemble de réactions s'effectue au cours d'une pyrolyse contrôlée, aboutissant à la formation, aux environs de 450°C, d'un « réticulat » visqueux qui permet la mise en forme du matériau. Il est possible d'étirer une fibre sur de grandes longueurs ou d'effectuer des revêtements de surface protégeant et renforçant certains matériaux. Il est aussi possible d'obtenir des composites dans lesquelles SiC ou Si₃N₄ jouent le rôle de matrice en incorporant des fibres d'un autre matériau ou des charges de renforcement. La dernière étape est la céramisation du matériau par élimination des éléments résiduels (essentiellement CH₄ et H₂).

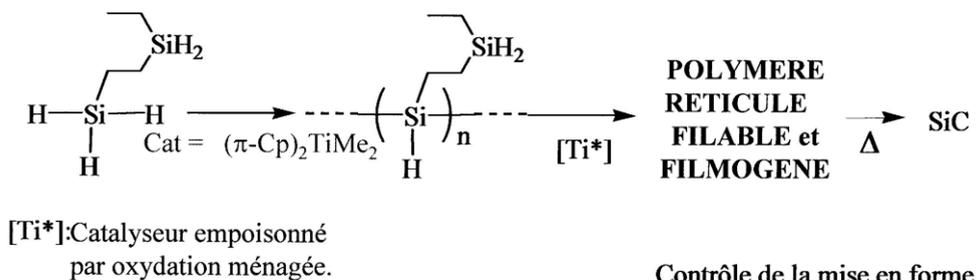
Les différentes étapes du schéma réactionnel précédent ont pu être optimisées pour augmenter les rendements en fibres et minimiser le taux d'oxycarbures résultant d'une oxydation parasite mais difficile à contrôler dans la gamme des températures utilisées⁽²⁶⁾.

Les procédés YAJIMA et VERBEEK constituent une avancée conceptuelle remarquable, largement en avance sur leur temps. Le principal inconvénient du procédé YAJIMA est l'emploi d'un métal alcalin en quantité stoechiométrique. Nous allons décrire un procédé basé sur la découverte par HARROD et SAMUEL⁽²⁷⁾,⁽²⁸⁾ d'un catalyseur permettant la préparation d'un polysilane par une voie bien plus commode. La réaction représentée dans l'équation 1.1 permet de polymériser un hydrosilane directement en polysilane dans des conditions douces.



ÉQUATION 1.1 : Représentation de la polymérisation catalytique des polyhydrosilanes.

Le polycarbosilane s'obtient en une étape à partir d'un précurseur moléculaire (Figure 1.13)⁽²⁹⁾. Le précurseur est le pentahydrodisila-1,4-hexane qui est directement polymérisé et polycondensé en solution en présence du catalyseur $(\pi\text{-Cp})_2\text{TiMe}_2$. Le mécanisme proposé pour cette réaction implique la réduction du catalyseur par les liaisons Si-H générant un complexe de type $[\text{Cp}_2\text{Ti}]$. Ce complexe est susceptible de catalyser la formation des liaisons Si-Si par addition oxydante et élimination réductrice. En procédant à un empoisonnement oxydant du catalyseur par une entrée d'air soigneusement contrôlée, il a été possible de réguler la vitesse de réticulation du polycondensat, et par conséquent sa viscosité. Au moment où le réticulat possède la viscosité adéquate, on peut procéder à la mise en forme puis à la céramisation du matériau. Le catalyseur empoisonné $[\text{Ti}^*]$ se régénère régulièrement in situ par réaction sur les liaisons Si-H réductrices. Cet exemple illustre parfaitement la souplesse de la chimie moléculaire : l'accès aux fibres ou aux revêtements céramiques peut-être effectué en une seule étape se réduisant à un seul acte catalytique conduisant directement au matériau visqueux susceptible d'être mis en forme.



FILMS, FIBRES, MATRICES

FIG. 1.13: Représentation de la mise en forme de SiC par un processus catalytique impliquant un empoisonnement contrôlé du catalyseur.

5 Conclusions

Il est intéressant de noter que les travaux de YAJIMA et VERBEEK, très représentatifs de l'approche BOTTOM UP, ont été réalisés bien avant que le concept de nanosciences n'ait été formulé par les physiciens. L'évolution des travaux sur les matériaux céramiques montre aussi que la chimie moderne est largement unifiée, puisqu'il est possible d'utiliser les méthodes de la chimie organique et de la chimie des poly-

mères pour maîtriser la mise en forme d'un matériau céramique purement minéral, par la mise en œuvre d'un processus catalytique.

En conclusion, il apparaît que la chimie détient actuellement l'essentiel des outils lui permettant d'aborder les nanosciences avec la certitude de contribuer efficacement à l'avancement de ce domaine interdisciplinaire.

Références

- (1) Nanosciences : au cœur des molécules, Pour la Science **déc. 2001**, *n° spécial*.
- (2) M.L. Guillemot, C. Saout, R. Tardivel, C. Arnaud, A. Robin, J. Eur. Hydrol. **2002**, *33*, 1.
- (3) R. Guillard, B. Roux-Fouillet, G. Lagrange, M. Meyer, A.T. Bucaille, Demande PCT WO 01 46202 **2001**.
- (4) F. Cuenot, M. Meyer, A. Bucaille, R. Guillard, J. Mol. Liq. **2005**, *118*, 89.
- (5) Y. Kishi, Org. Chem. **1988**, *1*, 253.
- (6) Y. Kishi, Pure and Applied Chem. **1989**, *61*, 313.
- (7) T. Yildirim, P.M. Gehring, D.A. Neumann, P.E. Eaton, T. Emrick, Carbon, **1998**, *36*, 809.
- (8) F. Richter, H. Vahrenkamp, Angew. Chem. **1980**, *19*, 65.
- (9) H. Matsumoto, IXth International symposium on organosilicon Chem. **1990**, *I 21*, 35.
- (10) W. Siebert, Angew. Chem. **1985**, *97*, 924.
- (11) W. Siebert, Pure and Appl. Chem. **1988**, *60*, 1345.
- (12) J.J. Capponi, C. Chaillout, A.W. Hewat, P. Lejay, M. Marezio, N. Nguyen, B. Raveau, J.L. Tholence, R. Tournier, Europhysics Lett. **1987**, *3(12)*, 1301.
- (13) B. Chevalier, B. Buffat, G. Demazeau, B. Lloret, J. Etourneau, M. Hervieu, C. Michel, B. Raveau, R. Tournier, J. Physique **1987**, *48*, 1619.
- (14) K. Ariga, A. Vinu, M. Miyahara, Current Nanoscience, **2006**, *2*, 197.
- (15) D. Jérôme, A. Mazaud, M. Ribault, K. Bechgaard, C.R. Acad. Sc. Paris Serie B **1980**, *290*, 27.
- (16) D. Jérôme, M. Ribault, K. Bechgaard, New Scientist **1980**, *87*, 1209.
- (17) Handbook organic conductive molecules and polymers, H.S. Nalwa (ed), John Wiley and Sons Ltd. **1997**.
- (18) R. West, Polysilanes, The Chemistry of organic silicon compounds, S. Patai, Z. Rappoport (eds), John Wiley and Sons Ltd. **1989**, *19*, 1207-1240.
- (19) B. Chaudret, Topics in Organomet Chem. **2005**, *16*, 233.

- (20) J-P Majoral, A-M Caminade, *Topics in Current Chem.* **2003**, *223*, 111.
- (21) L. Griffe, M. Poupot-Marsan, J.J Fournie, R. Poupot, C.O. Turrin, J-P Majoral, A-M Caminade, *Brevet Français*, 2873715, **2006**.
- (22) W. Verbeek, G. Winter, *German Patent* 2.236.078, **1974**.
- (23) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Japanese Appl.* 7550.223, **1975**.
- (24) S. Yajima, J. Hayashi, M. Omori, *Japanese Appl.* 7550.529, **1975**.
- (25) K. Shiina, M. Kumada, *J. Org. Chem.* **1958**, *23*, 139.
- (26) M. Birot, J-P. Pillot and J. Dunoguès, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 1443.
- (27) C.A. Aitken, J.F. Harrod, E. Samuel, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *C11*, 279.
- (28) J.F. Harrod, Y. Mu, E. Samuel, *Polyhedron* **1991**, *10*, 1239.
- (29) R. Corriu, M. Enders, S. Huille, J. Moreau, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 15.