

nanosciences & innovation

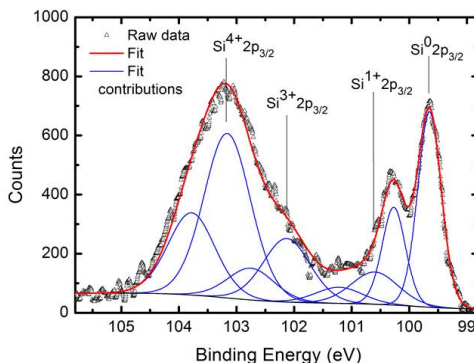
nimbe

Spectroscopie de photoélectrons X sur des nanoparticules libres

Olivier SUBLEMONTIER : T : 01.69.08.77.91, olivier.sublemontier@cea.fr

La spectrométrie conventionnelle de photoélectrons à l'aide de rayons X (XPS) est la technique la plus utilisée pour analyser la composition chimique d'un matériau sur une fine épaisseur à partir de sa surface. Pour étudier des nanoparticules, il est courant de les déposer sur un substrat. Cependant, les interactions entre les nanoparticules et ce substrat, couplées à des effets de charge de l'échantillon, rendent souvent l'interprétation des données XPS difficile. Pour s'affranchir de ces perturbations, nous avons, en collaboration avec des équipes du synchrotron SOLEIL, de l'Institut Lavoisier (Versailles) et de l'Institut de Physique de Rennes, développé un nouveau dispositif expérimental. Des nanoparticules de silicium (14 nm) ont été synthétisées par pyrolyse laser au NIMBE/LEDNA et préalablement oxydées à l'air ambiant avant leur caractérisation auprès du synchrotron. Nous avons produit un jet bien collimaté de ces nanoparti-

cules de silicium à l'aide d'une lentille aérodynamique. Sous un vide poussé, le faisceau de nanoparticules croise un faisceau de rayons X de la ligne de lumière Pléiades du synchrotron SOLEIL. La zone d'interaction entre le jet de nanoparticules libres et le faisceau de rayons X est parfaitement définie spatialement et temporellement. La méthode proposée permet de discriminer les effets uniquement dus à la nanostructuration de la matière en s'affranchissant des effets parasites. Ainsi une transition continue de l'interface Si/SiO₂ a pu être mise en évidence sur une épaisseur inférieure à 1 nm (figure). Cette technique est très sensible à toute modification intervenant à la surface des nano-objets. Elle ouvre ainsi de nouvelles possibilités pour mieux comprendre la chimie de surface d'objets complexes, comme les particules d'intérêt atmosphérique et les nano-objets fonctionnalisés.



Spectre XPS de nanoparticules de Si oxydées de 14 nm. L'interface Si/SiO₂ apparaît non-abrupte avec une contribution importante des états intermédiaires d'oxydation (Si¹⁺ - Si³⁺) par rapport aux états non-oxydés Si⁰ et totalement oxydés Si⁴⁺.



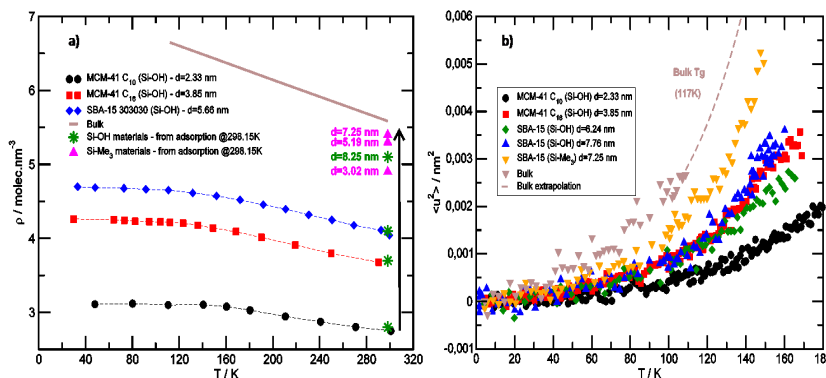
De la condensation capillaire à la transition vitreuse d'un liquide moléculaire confiné à l'échelle nanoscopique : cas du toluène.

Fabrice AUDONNET : T : 04.73.40.78.17, fabrice.audonnet@cea.fr

Christiane ALBA-SIMIONESCO : T : 01.69.08.32.54, christiane.alba-simionesco@cea.fr

En raison de leur dimensionnalité réduite et des effets de surface importants, les matériaux confinés à l'échelle de quelques nanomètres possèdent des propriétés (thermodynamiques, dynamiques, structurales, ...) qui diffèrent des phases correspondantes en volume. Dans le cas de pores de diamètre inférieur de 7 à 10 fois le diamètre de la molécule du fluide confiné, le comportement de celui-ci est fortement influencé par les interactions avec la surface, contrôlant la mobilité et la densité interne ainsi que les transitions de phases condensées liquide vs cristal et/ou verre. Nous avons étudié, par isothermes d'adsorption et par diffusion de neutrons, l'influence de la taille du pore ainsi que la nature des interactions de surface (hydrophile / hydrophobe) sur les propriétés du toluène en fonction de la

température. Grâce aux isothermes d'adsorption à température ambiante, nous avons suivi l'entrée des molécules à l'intérieur des pores et mesuré la densité moyenne du fluide confiné après la condensation capillaire. Par diffusion élastique de neutrons, nous avons déterminé la densité de ce fluide, par des méthodes de variation de contraste, jusqu'à sa transition vitreuse et son évolution dans l'état vitreux avec un accord remarquable avec les isothermes d'adsorption. Enfin, des mesures de déplacement carré moyen des atomes (MSD) ont permis de mettre en évidence un exemple où la plus faible mobilité est associée à la plus faible densité, illustrant comment la dynamique contrôle l'organisation locale du fluide confiné.



a) Densité du toluène en fonction de la température pour 3 matrices poreuses hydrophiles de taille de pore différente et en volume. Les données à température ambiante correspondent remarquablement à la densité obtenue par isothermes d'adsorption (étoiles vertes : matériaux hydrophiles et triangles magenta : matériaux hydrophobes). La flèche noire montre que la densité augmente avec la taille des pores et son hydrophobicité. b) MSD du toluène en fonction de la température en volume et pour 5 conditions de confinement différentes (3 hydrophiles et 2 hydrophobes) : la dynamique est accélérée lorsque les pores sont plus grands et les fluides plus denses.

