

Réactivité et taille des agrégats

En 1973, une équipe du Laboratoire de physico-chimie des rayonnements, à Orsay, observait, pour la première fois, que les propriétés d'agrégats de quelques atomes métalliques sont différentes de celles du métal massif. Dans les agrégats, la force des liaisons chimiques entre les atomes dépend beaucoup de leur nombre, surtout quand celui-ci est faible. Ce nombre d'atomes gouverne toutes les propriétés physiques et chimiques des agrégats.

Depuis cette date, nous

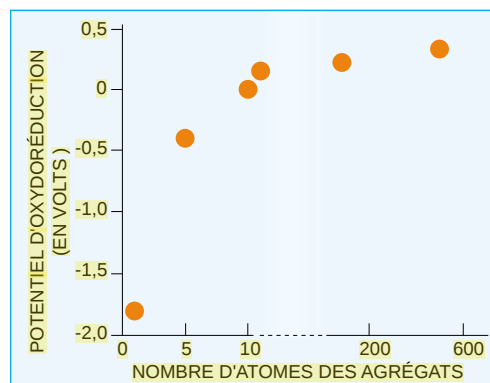
synthétisons des petits agrégats en solution, en transformant des ions métalliques en atomes neutres à l'aide de rayonnements ionisants (gamma, X ou faisceau de particules). Les atomes, formés isolément, s'agrègent progressivement. La taille finale des agrégats varie de quelques atomes à quelques centaines d'atomes. Elle est ajustée par le réglage de la dose de rayonnement et par l'ajout de molécules tensioactives qui forment une enveloppe autour de chaque agrégat et le stabilisent. Pour des conditions données, tous les agrégats croissent à la même vitesse et atteignent donc des tailles très proches. On observe directement, comme dans un film au ralenti, les différentes étapes, de la formation des atomes isolés à la coalescence des agrégats, en associant l'irradiation par des impulsions brèves (fournies par un faisceau de particules) à une détection spectroscopique en fonction du temps.

Les agrégats formés en solution par synthèse radiolytique peuvent être déposés à la surface de divers matériaux (oxydes, électrodes métalliques ou semi-conductrices, fibres de carbone), ou insérés dans les pores d'un matériau (membrane polymère, zéolithe). Des agrégats bimétalliques sont produits avec la même méthode, à partir d'une solution qui contient des ions de deux métaux : selon les conditions d'irradiation, on conduit la synthèse soit vers des structures où le cœur est formé du métal le plus noble et l'enveloppe du moins noble, soit vers un véritable alliage, comme dans une solution solide, avec parfois même des arrangements ordonnés des deux types d'atomes.

Plusieurs sociétés industrielles se sont intéressées à ces agrégats synthétisés par voie radiolytique, afin d'en exploiter les propriétés. Diverses applications sont utilisées ou en cours de développement : en catalyse, en électronique, en optique non linéaire et dans les processus photographiques.

La principale propriété thermodynamique d'un agrégat est sa capacité à perdre ou à gagner un électron en réagissant avec un autre système chimique, capacité caractérisée par une grandeur mesurable nommée potentiel d'oxydoréduction. La variation de ce potentiel d'oxydoréduction en fonction du nombre d'atomes des agrégats a été établie (voir la figure) : on introduit en solution une molécule référence, qui peut échanger des électrons avec les agrégats, et dont on connaît le potentiel d'oxydoréduction. Les agrégats les plus petits perdent des électrons et se dissolvent : leur potentiel est inférieur à celui de la référence. En revanche, les agrégats de potentiel supérieur à celui de la référence gagnent des électrons et, par la réduction successive d'ions métalliques à leur surface, leur taille augmente. Grâce à ces études, le mécanisme du développement photographique, employé empiriquement depuis plus d'un siècle, est enfin complètement expliqué. Ces travaux permettront d'améliorer la qualité des émulsions photographiques.

Jacqueline BELLONI, URA 75 du CNRS et Université Paris Sud



Plus un agrégat métallique est petit, plus son potentiel d'oxydoréduction est faible : les plus petits agrégats s'oxydent beaucoup plus facilement que le métal massif. Le potentiel est ici rapporté à l'électrode normale à hydrogène