

AGRÉGATS COMME PRÉCURSEURS DES NANO-OBJETS *CLUSTERS AS PRECURSORS OF NANO-OBJECTS*

Foreword

Since long ago man has used the properties of particulate materials in an empirical manner; clusters have always existed in their natural state. Pigmented minerals have been used since prehistory to colour cave paintings, which have survived through the ages. In the VIIIth century the Chinese discovered the “black powder”, which later gave birth to fireworks, then to military uses about the year 1000, well before it was understood that the speed of combustion was inversely proportional to the grain size. In the Middle Ages master glassmakers made stained-glass for cathedrals, adding minerals to the melt. The origin of these colours, due to pigmented grains which are insoluble in their surroundings, was discovered by Michael Faraday in 1853; their analysis was made by Gustave Mie in 1907, and it is only recently that the grain sizes, measured by Electron Microscopy have been shown to be of the order of a nanometre. Even more recently, the process of silver photography and the formation of the latent image based on the photosensitivity of the minute crystals of silver halides, have been understood. In fact, it is only over the years that the idea has emerged of an object whose size, less than the length scale characteristic to a physical phenomenon, gives it its original and unique properties. This concept has given birth, about 15 years ago, to the term ‘nano-object’.

It has turned out to be fundamental to develop methods of synthesising small particles in the laboratory. These methods have quickly progressed and are now fully mature. They allow us to prepare all types of clusters, even the most refractories, and even complex systems such as heterogeneous aggregates (bimetallic, covalent, semi-conductors, oxides, . . .). They are made up from a few atoms to several thousand atoms, from one to several tens of nanometres in diameter. Among the best controlled and most used preparation methods we give three principle groups:

- Techniques producing clusters in the gas phase (molecular beams) from sources combining the vaporisation of the material with its condensation by an inert gas. These methods use a very high quenching speed, allowing non-equilibrium thermodynamic conditions, particularly interesting for producing new materials. The free clusters produced using these techniques, make possible to study their intrinsic properties and thus to contribute, in a highly significant way, to the advance of nano-physics.
- Techniques producing nano-particles from the liquid phase by chemical methods (colloidal solutions, inverted micelles), from which recent progress has allowed the preparation of calibrated nano-objects of diverse materials in large quantities. These methods form aggregates encapsulated in molecular films (surfactants) which, even if they present an advantage at the level of protecting themselves with respect to their high reactivity, can become less attractive as they may introduce perturbations for some of their intrinsic properties. On the other hand, the synthesis of colloidal particles formed with an active core surrounded by an inert shell of variable thickness opens the perspective of new applications for ordered networks.
- Techniques of nucleation–growth of nano-objects on substrates, by atomic or molecular deposition are less new. At present they are being reused to make organised assemblies of quantum dots of various materials on functionalised substrates.

These techniques, based on agglomerating atoms or molecules, form objects whose size is comparable to the nano-structures obtained by sculpting the material microscopically, by nano-lithography or nano-engraving, for example.

The elaboration of materials, devices or systems by controlling the material at the nanometre scale is in full expansion, and the stakes are high; on the one hand, miniaturisation is one of the key driving forces for science and technology on the nanometre scale. On the other, research on clusters presents a more conceptual approach. When isolated, the cluster can be considered as the prototype of a small finite system, and ideal object for research on scaling laws. When interacting, it offers the possibility of use as an elementary building block for more complex structures. In this dossier for *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences* (C. R. Physique) we have chosen several examples, characteristic of this field.

Production techniques coupled to mass spectrometry are well adapted for the study of their geometric and electronic structures by the use of their relative stability from mass spectra. One can mention here geometric structures for which the arrangement of atoms differs from that of the solid, and give a 5-fold symmetry (icosahedron) or cage-like structures. The latter have been shown to be particularly stable structures, with, for example, the famous C_{60} and its derivatives, fullerenes and nano-tubes. This research continues at present with the elaboration of artificial structures of clusters made of carbon and metal atoms, the *Met-Cars*, and also hybrid structures, *hetero-fullerenes* made of carbon and silicon atoms. *Soft-landing* of preformed and *size-selected* clusters on a surface offers the possibility of using them as elementary building blocks for more complex objects. If it can be shown that, at a deposition energy much less than the bonding energy, the integrity of the cluster is preserved, its interaction with the surface becomes the determining factor after deposition.

The technique of forming free clusters presents a notable advantage in the possibility of adding an interaction zone in the flight path. Thus the interaction of the neutral cluster with an electrostatic field is one very general method for the study of *polarisability and dipole moments*, which reflects both the structural and electronic properties. A similar method, using a magnetic field has been developed to measure the magnetic moments of cold clusters, with temperature down to few kelvin.

Looking at the dynamics of finite systems, in particular the growing influence of fluctuations in the internal structure when the cluster size is reduced is of fundamental interest for controlling the matter at nano-scale. For *solid–liquid transitions*, the interface between the two phases disappears when the size of the system decreases, and the co-existence of the two phases in a finite volume is based on time fluctuations between liquid and solid phases in the whole volume. The gas–liquid transition is even more complex, but of fundamental interest for its analogy with nuclear material. This field of study needs a strong coupling between theory and experiment. Here, the experimental principle uses the raising of the energy of the cluster: when it absorbs a photon, by collisions when it propagates in a thermal bath, or during the *fusion* of two clusters during a collision. The inverse procedure of fusion is the fragmentation, one of the universal ways of investigating the properties governing the stability of the object. It is induced by an excess of internal energy, either in the form of vibrational energy (temperature) or electrostatic energy (an excess of charges), which can lead to a Coulomb explosion of *multicharged clusters* in the Rayleigh limit. Finally, the dynamic properties at the femtosecond scale start to be investigated, in order to look at *electron–electron and electron–phonon coupling* in small-size finite systems.

To conclude, it is interesting to note that in the current context of nano-sciences the ‘cluster’ approach has a specificity completely its own. This opens the possibility to build more complicated, artificial structures from objects we well understand; the following stage consists of functionalising the substrate to allow the deposition of clusters as particles in organised networks. The deposition of aggregates thus opens a new field of research on the chemical reactivity of small systems, having selectivity according to their size. Finally, in the near future, it is foreseeable to build bio-materials where the clusters will serve as anchor points for biological molecules and vice versa.

Avant-propos

Depuis fort longtemps l'homme utilise de manière empirique la matière divisée pour ses propriétés particulières ; les agrégats ont existé de tout temps à l'état naturel. Ceux des minéraux pigmentés sont utilisés depuis la préhistoire pour leur coloration dans les peintures rupestres qui ont traversé les âges. Au VIII^{ème} siècle, le peuple chinois découvre la poudre noire, qui donnera plus tard naissance aux feux d'artifices puis sera utilisée à des fins militaires vers l'an mille de notre ère, bien avant de comprendre que la vitesse de combustion est inversement proportionnelle à la grosseur des grains. Au moyen âge les maîtres-verriers fabriquent des vitraux pour les cathédrales en ajoutant au verre des minéraux. L'origine de ces couleurs, due à la présence de grains pigmentés, insolubles dans le milieu qui les contient fut découverte par Michael Faraday en 1853, l'analyse a été réalisée par Gustave Mie en 1907, et ce n'est que récemment que la grosseur de ces grains, mesurée par microscopie électronique, révèle une taille à l'échelle du nanomètre. Plus récente encore est la compréhension de la photographie argentique et de la formation de l'image latente basée sur la photosensibilité de petits cristaux d'halogénure d'argent. En fait, c'est au cours du temps qu'émersa le concept d'un objet dont la taille, inférieure à la portée des interactions, lui confère des propriétés originales et uniques. Ce concept a donné, il y a une quinzaine d'années, naissance au terme « nano-objet ».

Il s'est avéré fondamental d'élaborer des méthodes de synthèse pour fabriquer des petites particules en laboratoire. Ces méthodes ont très vite progressé et sont arrivées actuellement à maturité. Elles permettent de préparer tous les types d'agrégats, même les plus réfractaires, voire des systèmes complexes tels que les agrégats mixtes (bimétalliques, covalents, semi-conducteurs, oxydes, etc.). Ils sont formés de quelques atomes à quelques dizaines de milliers d'atomes, soit de un à quelques dizaines de nanomètres en terme de diamètre. Parmi les techniques d'élaboration bien maîtrisées et couramment utilisées, signalons principalement trois grandes familles :

- Les techniques de production d'agrégats en phase gazeuse, sous forme de jets intenses, à partir de sources combinant la vaporisation du matériau avec la condensation par gaz inerte. Ces méthodes mettent en jeu des vitesses de trempe de la vapeur très élevées, et offrent des conditions de synthèse hors équilibre thermodynamique, particulièrement intéressantes pour produire des édifices nouveaux. Les agrégats ainsi obtenus sont libres de tout support rendant possible l'étude de leurs propriétés intrinsèques et contribuant ainsi de façon très significative aux avancées de la nano-physique.
- Les techniques de production de nano-particules en phase liquide par des méthodes chimiques (solutions colloïdales, micelles inverses), dont les progrès récents permettent de préparer, en grandes quantités, des nano-objets calibrés de divers matériaux. Ces méthodes engendrent des agrégats en capsulés dans des films moléculaires (surfactants) qui, s'ils présentent un avantage au niveau de leur protection en regard de leur grande réactivité, peuvent devenir un inconvénient lorsqu'ils induisent des effets parasites pour certaines de leurs propriétés intrinsèques. En revanche la synthèse de particules colloïdales formées d'un cœur actif entouré d'une couronne inerte d'épaisseur ajustable ouvre des perspectives nouvelles pour les applications aux réseaux ordonnés.
- Les techniques de nucléation–croissance de nano-objets sur des substrats, par dépôts d'atomes ou de molécules sont plus anciennes. Actuellement elles présentent un renouveau pour la réalisation d'assemblées organisées de plots quantiques de nature variable, sur des substrats fonctionnalisés.

Ces techniques basées sur l'accrétion d'atomes ou de molécules élaborent des édifices dont la taille rejoint celle des nano-structures obtenues en sculptant la matière macroscopique par nano-lithographie ou nano-gravure par exemple.

L'élaboration de matériaux, dispositifs ou systèmes par le contrôle de la matière à l'échelle nanométrique est en pleine expansion et constitue un enjeu considérable. En aval, les nanotechnologies ont pour but de répondre aux défis liés à une réduction ultime des dimensions des dispositifs formés. En amont, la recherche sur les agrégats présente une approche plus conceptuelle. Isolé, l'agrégat peut être considéré

comme le prototype du petit système fini, objet idéal pour rechercher les lois d'échelle. En interaction, il offre la possibilité d'être utilisé comme la brique élémentaire d'édifices plus complexes. Dans ce dossier des Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (C. R. Physique) nous avons sélectionné quelques exemples caractéristiques du domaine.

Les techniques de préparation, couplées à la spectrométrie de masse, sont principalement adaptées pour aborder, par le biais de la stabilité des édifices dans les spectres de masse, leurs structures géométriques et électroniques. On peut citer ici, les structures géométriques pour lesquelles l'arrangement des atomes peut différer de celle du solide et conduire à une symétrie d'ordre 5 (icosahédre) ou des structures en cage. Ces dernières ont mis en évidence des structures atomiques particulièrement stables, avec comme exemple célèbre le C_{60} et ses dérivés, les fullerènes et les nano-tubes. Elles se poursuivent actuellement avec l'élaboration de structures artificielles d'agrégats constitués d'atomes de carbone et de métal, les Met-Cars, mais aussi des structures hybrides, les hétéro-fullerènes constitués d'atomes de carbone et de silicium. La déposition en douceur, sur une surface, de ces agrégats préformés et sélectionnés en taille offre la possibilité de les utiliser comme les briques élémentaires d'édifices plus complexes. S'il a été montré qu'à énergie de déposition très inférieure à l'énergie de liaison, l'intégrité de l'agrégat projectile est préservée, son interaction avec la surface devient déterminante après dépôt.

Les techniques de formation d'agrégats en jets libres présentent pour l'étude des propriétés de ces édifices un avantage notable qui réside dans la possibilité d'adjoindre dans la zone de vol une région d'interaction. Ainsi, l'interaction d'un agrégat neutre avec un gradient de champ électrostatique est une méthode très générale pour la mesure des polarisabilités et des moments dipolaires, grandeurs qui reflètent à la fois les propriétés structurelles et électroniques de ces édifices. Une méthode équivalente mais impliquant un champ magnétique à du reste été développée pour la mesure des moments magnétiques d'agrégats dont on sait faire varier la température à partir de quelque degrés Kelvin.

Un autre volet relatif aux agrégats libres concerne la dynamique des systèmes finis, en particulier l'influence croissante des fluctuations sur la structure interne des agrégats lorsque leur taille décroît. Pour les transitions de phase solide–liquide, l'interface entre les deux phases disparaît lorsque la taille du système devient petite et la coexistence des deux phases dans un volume fini se transforme en une fluctuation temporelle des phases liquide et solide dans ce même volume. La transition liquide–gaz est encore plus complexe mais d'un intérêt fondamental pour son analogie avec la matière nucléaire. Ce domaine nécessite un fort couplage entre théorie et expérience. Le principe expérimental met en jeu un apport d'énergie à l'agrégat sous différentes formes : par absorption de photon, par collision lors de la traversée d'un bain thermique, ou lors de la fusion de deux agrégats par collision. Le processus inverse de la fusion, la fragmentation, est l'une des voies universelles qui permet de remonter aux propriétés qui gouvernent la stabilité de l'objet. Elle est induite par un excès d'énergie interne, soit sous forme vibrationnelle (température), soit sous forme électrostatique (excès de charges) qui peut conduire à une explosion coulombienne des agrégats multichargés approchant la limite de Rayleigh. Enfin, les propriétés dynamiques à l'échelle de la femtoseconde commencent à être abordées, pour atteindre par exemple, les couplages électron–électrons et électron–phonon dans les systèmes finis de très petites tailles.

Pour conclure il est intéressant de remarquer que dans le contexte actuel des nano-sciences l'approche « agrégat » a une spécificité qui lui est propre. Elle permet à partir de la maîtrise d'objets dont on connaît les propriétés de construire des structures artificielles encore plus complexes, l'étape suivante consistant à fonctionnaliser le support pour réaliser par déposition d'agrégats des réseaux de particules organisés. La déposition d'agrégats ouvre aussi un champ nouveau concernant la réactivité chimique des petits systèmes mettant en jeu une sélectivité avec la taille. Enfin dans un avenir proche il est envisageable de construire des assemblages mixtes de biomatériaux où les agrégats serviraient de points d'ancrage pour les molécules biologiques et réciproquement.

Catherine Bréchnignac, Philippe Cahuzac
Laboratoire Aime Cotton – CNRS, Université Paris-Sud