

Systèmes hybrides en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett

Gemma Romualdo Torres

▶ **To cite this version:**

Gemma Romualdo Torres. Systèmes hybrides en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett. Autre. Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 2002. Français. NNT : . tel-00815388

HAL Id: tel-00815388

https://theses.hal.science/tel-00815388

Submitted on 18 Apr 2013

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.

N° d'ordre : **2498**

THÈSE

PRESENTÉE À

L'UNIVERSITÉ BORDEAUX 1

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES

Par **Gemma ROMUALDO TORRES**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialité: Chimie-physique

Systèmes hybrides en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett

Soutenue le: 21 mars 2002

Après avis de: M. M. DRILLON — Rapporteurs

M. R. M. METZGER

Devant la commission d'examen formée de:

M. P. DELHAES	Directeur de Recherche, CNRS	Président
M. A. KUHN	Professeur, Université Bordeaux I	Rapporteur
M. E. CORONADO	Professeur, Université Valence	Examinateurs
M. M. DRILLON	Directeur de Recherche, CNRS	
M. C. GÓMEZ-GARCÍA	Maître de Conférence, Université Valence	
M. R. M. METZGER	Professeur, Université Alabama	
M. C. MINGOTAUD	Chargé de Recherche, CNRS	

-2002-

À mes parents et ma sœur

Ce manuscrit est le fruit de trois années de travail au sein du Centre de Recherche Paul Pascal (Université de Bordeaux 1) en collaboration avec le Departament de Química Inorgànica (Universitat de València). Ceci n'aurait pas été possible sans la présence et l'aide de nombreuses personnes que je tiens à remercier.

Je remercie Pierre Delhaes pour son accueil au CRPP, son aide et sa patience lors de l'élaboration de ce manuscrit, nos discussions scientifiques ainsi que pour m'avoir fait l'honneur de présider le jury de thèse.

Je remercie Eugenio Coronado de m'avoir donné l'opportunité de venir à Bordeaux ainsi que pour sa disponibilité et son accueil dans le laboratoire de l'Université de Valence.

Je remercie Marc Drillon et Robert M. Metzger d'avoir rapporté mon travail et de m'avoir conseillée de manière efficace. Je remercie également Alexander Kuhn d'avoir accepté de faire partie du jury de thèse ainsi que d'être le rapporteur de la Commission d'examen.

Je remercie Carlos Gómez García pour sa présence au jury et aussi pour sa disponibilité et sa précieuse collaboration pour les mesures magnétiques.

Je remercie Christophe Mingotaud d'avoir donné plein d'idées pour réaliser ce travail, pour ses connaissances scientifiques et son humour particulier. Il m'a appris de nouveaux concepts et techniques avec patience et charisme et je lui dois une grande partie de ce travail.

Je remercie Béatrice Agricole pour son aide et sa contribution à ce travail. J'ai beaucoup apprécié son amitié, sa sincérité (parfois excessive!) et tout le temps passé ensemble dans la salle LB, la salle IR, dans les bureaux, prenant le café le matin, corrigeant les fautes de français, ainsi qu'en dehors du laboratoire. Je ne pourrai pas repenser à ces trois années sans penser à elle.

Je remercie Cristina et Archana pour toutes les discussions sur la recherche et sur la vie de tous les jours. Leur amitié a signifié beaucoup pour moi.

Je remercie Marcelo pour son amitié dans les premiers mois de mon stage en France. Nous avons fait pas mal de visites autour de Bordeaux et j'espère qu'on pourra se retrouver un jour en Patagonie, par exemple.

Je remercie Stéphane pour avoir été un très bon "compañero" pendant cette dernière année. J'ai beaucoup apprécié nos discussions scientifiques, linguistiques, sportives, musicales,…

Je remercie Wilfrid d'avoir été un très bon collègue de bureau.

Je remercie Antoine, Antonio et Gilles pour les moments qu'on a passés ensemble, notamment pour regarder les matches de football. Allez Bordeaux! Amunt València! et Hala Madrid!

Je remercie tous les gens du CRPP avec qui j'ai eu la change de discuter, travailler ou passer quelques moments: Eliane, Jacques (Santiago), Céline, Serge, Chrystel, Hitoshi, Pascale, Hélène, Mme. Bertrand, Maryse, Guy, Marie-France, Bill, Jean-Philippe, Raphaël,

Mark, Laura, Véronique, Nadine, Béatrice, Marilyne, Jean-Louis, Jean-Luc, Philippe, Alain, Lionel, Juan, Carlos, Lollita, David, Chantal… et tous ceux que j'ai pu oublier du laboratoire! Je remercie également Elizabeth du CREMEM.

Je remercie la troupe de "La Compagnie du Père Paul" pour les moments passés au théâtre.

Je remercie Silvia pour le temps pendant lequel nous avons cohabité et pour son amitié. Je pense qu'elle comprend maintenant les circonstances qui nous ont empêché de passer plus de temps ensemble! Je remercie également d'autres membres de l'ICMCB avec qui j'ai partagé des expériences au laboratoire ainsi que quelques soirées: Oscar, Matthias, Ted, Alexander, Dany (et Pascal), Niclas, Marco, Nathalie, Philippe, Imma, Esther, Inhar, Jose, Olivier, Guillaume et Jean-François.

Je remercie mes collègues Siegfried, Christian, Florian, Markus et Attila avec qui j'ai travaillé à l'Universität Erlangen-Nürnberg en Allemagne et qui, grâce aux bons moments de travail et de la bonne ambiance dans le laboratoire, m'ont donné l'envie de faire une thèse.

Je remercie le réseau TOSS (Thermal and Optical Switching of Molecular Spin States) pour le financement et notamment Epiphane Codjovi de l'Université de Versailles pour son aide administrative constante.

Je remercie les gens du Departament de Química Inorgànica (Universitat de València) pour m'avoir aidée à bien mener la thèse en cotutelle et spécialement Eugenia et Alicia qui ont toujours été présentes dans les moments importants de cette thèse.

Je remercie ma grand-mère et ma tante, ma famille à Tarragona et mes amis à Sagunto et Valencia qui se sont préoccupés pour mon travail et ont rendu ces trois années plus faciles. Je remercie ceux qui m'ont rendu visite et auxquels j'ai fait découvrir Bordeaux et ses environs. Je remercie Victor Torres Mestre pour m'avoir laissé habiter dans son "château" en face du Jardin Public.

Je remercie mes parents, ma sœur, Baltasar et Balta pour m'avoir toujours soutenue à distance. J'en profite également pour remercier le groupe Telefónica pour le forfait "Europa 15" qui m'a permis de discuter avec eux pendant quinze minutes chaque jour.

Je remercie Maurizio pour beaucoup de choses… Il a toujours su me conseiller et être à mes côtés pendant tous les moments de cette thèse.

MUCHAS GRACIAS A TODOS!!!

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GÉNÉRALE……1

Références……...15

CHAPITRE 1: CONSTRUCTION DE FILMS LB ORGANIQUES-INORGANIQUES À L'AIDE DE LA STRATÉGIE SEMI-AMPHIPHILE.

1.1.- Organisation d'une molécule géante……..……...22

1.2.- Organisation d'un borane…… 31

1.3.- Organisation de cyanométallates……...…..34

1.3.1.- Isothermes de compression……..……35

1.3.2.- Diffraction de rayons X aux angles rasants...……..…… 37

1.3.3.- Caractérisations des films LB par IR……..…….39

1.3.4.- Caractérisation des films LB par diffraction de rayons X et magnétisme…...…43

1.4.- Conclusion……...……46

Références…….……...47

CHAPITRE 2: FILMS DE LANGMUIR ET LANGMUIR-BLODGETT À BASE DE BLEU DE PRUSSE.

2.1.- Introduction……...……...……52

2.2.- Rôle des molécules amphiphiles dans les films contenant du Bleu de Prusse…… 56

2.3.- Influence de la concentration de Bleu de Prusse en sous-phase.

2.3.1.- Isothermes de compression et formation des films LB……..60

2.3.2.- Caractérisation par spectroscopie infrarouge ……62

a) Analyse des bandes C-H des chaînes aliphatiques……63

b) Analyse des bandes cyanures du BP……..66

c) Analyse des bandes de l'eau……..69

d) Analyse de la bande de perchlorate…….. 71

e) Récapitulation…….……..71

2.3.3.- Influence du facteur temps sur ces films……..…….……72

a) Films LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M……73

b) Films LB Rub^{2+} / BP à partir de différentes concentrations de BP en sous-phase……....75

2.3.4.- Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET)……. 78

2.3.5.- Diffusion statique de la lumière……..……80

2.3.6.- Caractérisation par diffraction des rayons X……. 82

2.4.- Conclusion……...……...……...……85

Références……..…….…….……...87

CHAPITRE 3: PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS LB CONTENANT DU BLEU DE PRUSSE.

3.1.- Introduction…….92

3.2.- Propriétés magnétiques et photomagnétiques. Extinction de luminescence……... 95
3.2.1.- Susceptibilité magnétique…….…..……..…….95
3.2.2.- Aimantation à basse température ($T < T_c$).
a) Effet de la température: "Zero field cooling-field-cooling" (ZFC-FC) et mesures en champ alternatif (AC)…….97
b) Effet du champ: Aimantation à saturation et cycle d'hystérésis……..…..99
3.2.3.- Extinction de la lumière……..…….…….……...102
3.2.4.- Photomagnétisme…….……104

3.3.- Electrochimie et photoélectrochimie.
3.3.1.- Electrochimie……..……...106
3.3.2.- Photoélectrochimie…….. 108

3.4.- Conclusion……...……..110

Références……..112

CHAPITRE 4: FORMATION À L'INTERFACE DU BLEU DE PRUSSE ET ANALOGUES À PARTIR DES IONS PRÉCURSEURS EN SOUS-PHASE.

4.1.- Introduction……116

4.2.- Formation des cyanures bimétalliques à partir des ions précurseurs en sous-phase..118
4.2.1.- Bleu de Prusse: solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ ou $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$…….118
4.2.2.- Analogues de Bleu de Prusse……..…...120
a) Solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + A^{2+}\}$ (A = Cu, Ni, Co, Mn)…..…..……..120
b) Solutions $\{M(CN)_6^{n-} + A^{2+}\}$ (M = Co^{3+}, Cr^{3+}, Ru^{2+}; A = Cu, Ni).…….…...128
4.2.3.- Composé du type Hofmann. Solution $\{Ni(CN)_4^{2-} + Cu^{2+}\}$……..…….....132
4.2.4.- Récapitulation……...134

4.3.- Rôle de la couche de Langmuir……..…135

4.4.- Microscopie Electronique à Transmission……...……..139

4.5.- Conclusion……..……...……..……144

Planche I……...……..145

Références……..146

CHAPITRE 5: VERS DES SYSTEMES BIDIMENSIONNELS.

5.1.- Introduction……150

5.2.- Films de $M[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ (M = Ru ou Fe). Introduction des ions Cu^{2+} et Ni^{2+}.
5.2.1.- Isothermes de compression et formation des films LB……153
a) Films de $M[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$. ……..…….……153
b) Introduction de $Cu(ClO_4)_2$ et $Ni(ClO_4)_2$ en sous-phase……..…155
5.2.2.- Diffraction des rayons X……..……165
5.2.3.- Propriétés magnétiques……..…..…….……168
a) Films RubCN / $A(ClO_4)_2$…….……168
b) Films FebCN / $A(ClO_4)_2$. ……...……173
5.2.4.- Récapitulation…….……..…….174

5.3.- Films de Ni[cyclam(CH_2-CH_2-$COOC_{18}H_{37}$)](ClO_4)$_2$ avec $K_3Fe(CN)_6$.
5.3.1.- Isothermes de compression et diffraction de rayons X aux angles rasants..…175
5.3.2.- Formation des films LB……..……..177
5.3.3.- Diffraction de rayons X……..……...…..……..179
5.3.3.- Propriétés magnétiques……..…….…….....179
5.4.- Conclusion……...……..……..……..181

Références……..183

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES…….185

ANNEXES.

I.- Technique de Langmuir-Blodgett……...…….....194

II.- Infrarouge et dichroïsme linéaire……..…….200

III.- Diffraction des rayons X……..……..204

VI.- Magnétisme……..…..…….208

V.- Microscopie Electronique à Transmission……..……...…215

VI.- Electrochimie et photoélectrochimie……..……...217

VII.- Synthèses chimiques……..…..……..220

Références……..223

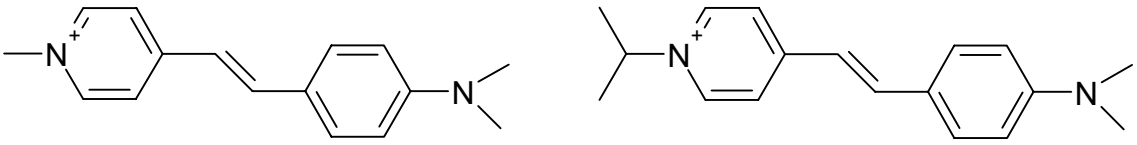
INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les matériaux hybrides organiques-inorganiques constituent l'interface naturelle entre deux champs de la chimie qui, séparés, ont contribué de façon significative au progrès de la science des matériaux.

A l'origine, le domaine des matériaux hybrides était centré sur le développement de phases, moitié verre moitié matière plastique, formées par des chaînes de polymères carbo-siliciées (matériaux à base de polysiloxanes)[1,2]. Depuis, le concept de matériaux hybrides est appliqué au développement de matériaux fonctionnels, dans lesquels on exploite la réactivité chimique et, par extension, les propriétés électrochimiques, magnétiques, optiques ou de transport[3].

Ainsi, l'élaboration de systèmes organiques-inorganiques peut donner un matériau dans lequel les deux entités participent différemment à la structure et aux caractéristiques de l'édifice supramoléculaire. Pour obtenir les propriétés souhaitées, il est nécessaire de contrôler la nature chimique des phases organiques et inorganiques, la taille et la morphologie de ces domaines, ainsi que la nature des interactions à l'interface.

De nombreux travaux ont déjà été développés pour combiner diverses propriétés[4-10] et concevoir des matériaux moléculaires aux propriétés multiples. Ainsi peut-on envisager une forte efficacité en optique non-linéaire (ONL) avec une réponse magnétique (en l'associant par exemple avec une magnétisation spontanée au-dessus d'une température critique raisonnable). Une stratégie basée sur la chimie d'intercalation a conduit en 1994 à un aimant optiquement actif, le $Mn_{0,86}PS_3(DAMS)_{0,28}$, où le DAMS est le 4-[4-(dimethylamine)-α-styryl]-N-methylpyridinium (Fig. 1(a))[4].



DAMS (a) DAPS (b)

Fig. 1. Deux exemples d'ions cationiques chromophores.

Dans ces composés d'intercalation formant des couches alternées, le réseau inorganique de $MnPS_3$ présente une magnétisation spontanée au-dessus de 35 K, et les chromophores organiques de DAMS insérés s'organisent spontanément de façon non-centrosymétrique, en formant des agrégats étendus de type J avec une grande polarisabilité électrique favorable à une génération de seconde harmonique. Malgré son intérêt, ce matériau

présentant un faible magnétisme, d'autres familles de composés ont été développées pour obtenir des magnétisations plus fortes.

Parmi les matériaux hybrides organiques-inorganiques 2D, les trioxalates bimétalliques, $A[M^{II}M^{III}(ox)_3]$ (où A est un cation organique monovalent) sont remarquables dans le domaine des aimants moléculaires avec des caractéristiques ferro- ou ferrimagnétiques aux basses températures[5,6]. Les ions divalents M^{II} sont reliés par $[M^{III}(C_2O_4)_3]^{3-}$ qui jouent le rôle de ligands pontant, induisant un réseau en nid d'abeilles (*honeycomb*). Les composés inorganiques sont séparés par des couches de cations organiques, ammonium ou phosphonium $[XR_4]^+$ (X = N, P ; R = Ph, Pr^n, Bu^n, Pn^n). Des propriétés en ONL peuvent être conférées à ces matériaux par remplacement du cation organique par des espèces polarisables, de telle façon que leur organisation soit non-symètrique. Ainsi, le DAMS, le DAPS (Fig. 1(b)) et d'autres séries de chromophores organiques ont été introduites pour obtenir une nouvelle famille de composés actifs en ONL et présentant des propriétés ferromagnétiques[7]. La Fig. 2 détaille la structure lamellaire de ces matériaux.

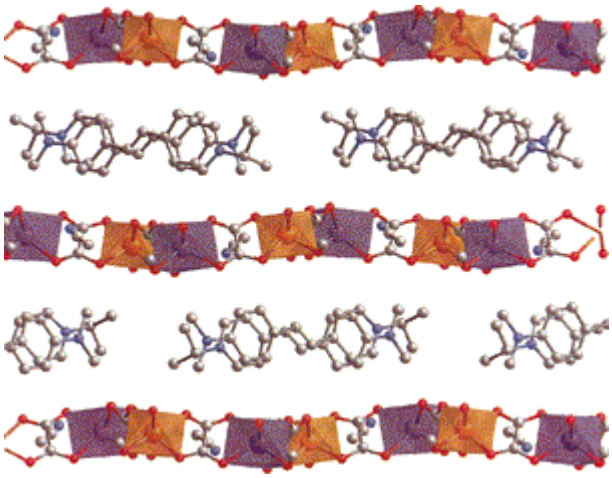


Fig. 2. Vue de la structure de $DAPS[MnCr(ox)_3]\cdot CH_3CN$ dans la direction d'empilement[7].

D'autres cations organiques ont été intercalés entre les couches inorganiques des oxalates bimétalliques, comme le complexe de décamethylferricenium[8]. De cette façon, Coronado *et al.* ont obtenu les premières couches magnétiques dans lesquelles coexistent ferromagnétisme et paramagnétisme.

Le groupe de P. Day[9] a synthétisé une série de sels à transfert de charge conducteurs et semiconducteurs de formule générale $[BEDT\text{-}TTF]_4[A^IM^{III}(ox)_3]\cdot PhCN$, où le composant organique est le donneur bis(éthylèneditio)tétratiofulvalène (Fig. 3), $A^I = NH_4^+$, K^+ ou H_3O^+ et M^{III} = Cr, Fe, Co ou Al.

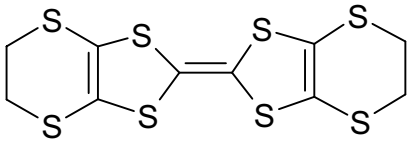


Fig. 3. Structure du donneur organique BEDT-TTF.

Le composé obtenu avec A^{I} = H_3O^+ et M^{III} = Cr est le premier exemple de polymorphisme (orthorhombique et monoclinique), relié à différentes distributions spatiales d'énantiomères chiraux dans un cristal racémique. Dans ces composés les ions métalliques sont isolés les uns des autres et ce sont les composés préparés à partir de BEDT-TTF avec des trioxalates bimétalliques qui présentent le plus grand intérêt. En effet, dans ce matériau coexistent du ferromagnétisme et une conductivité électronique appréciable. Le groupe de Coronado *et al.* a ainsi élaboré des cristaux de $[BEDT\text{-}TTF]_3[MnCr(ox)_3]$[10] (Fig. 4): ce composé est métallique jusqu'à 0,1 K et ferromagnétique au-dessus de 5,5 K.

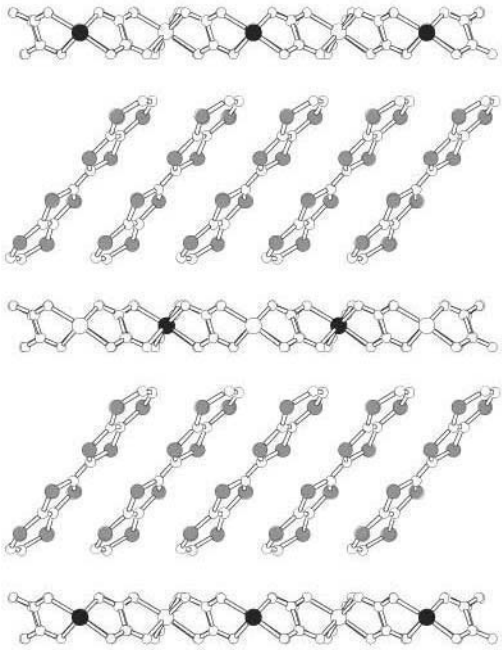


Fig. 4. Structure en couches de $[BEDT\text{-}TTF]_3[MnCr(ox)_3]$[10].

Toujours avec les oxalates, de nombreux composés hybrides ont été obtenus par Decurtins *et al.*[11]. Les structures à réseau 3D métal-tris-oxalate avec des $M(bpy)_3^{2+}$ (M = Co, Cr, Rh, Ru, Zn) comme contre-ions ont des propriétés structurelles, magnétiques et photophysiques intéressantes[12]. Dans cette série de composés, de nouveaux matériaux viennent d'être également obtenus par les groupes de Coronado et Verdaguer de formules $\{[Ru(bpy)_3]^{2+}, ClO_4^-, [Mn^{II}Cr^{III}(ox)_3]^-\}_n$ et $\{[Ru(bpy)_2ppy]^+, [M^{II}Cr^{III}(ox)_3]^-\}_n$, où bpy = bipyridine, ppy = phénylpyridine et M = Mn, Ni, Fe, Co, Cu, Zn[13]. Ces composés 3D

présentent des propriétés magnétiques et optiques intéressantes et ouvrent une nouvelle voie de recherche vers des matériaux moléculaires polyfonctionnels.

En parallèle avec la chimie des ligands oxalates a été développée la chimie des cyanométallates. Les hexacyanométallates sont très souvent utilisés comme briques moléculaires pour l'élaboration des matériaux magnétiques bimétalliques. Deux types de composés bimétalliques sont dérivés de $[M(CN)_6]^{n-}$:

1.- la famille du Bleu de Prusse construite avec un ion simple, de formule générale $A_n[M(CN)_6]_p \cdot xH_2O$, où A et M sont des ions métalliques. La présence d'ions alcalins C, est aussi connue dans ces composés, $C_pA_{n-p}[M(CN)_6]_p \cdot xH_2O$[14].

Le Bleu de Prusse (BP) fut découvert de façon accidentelle en 1704 par l'artiste Diesbach de Berlin[15] et il est considéré comme le premier composé de coordination synthétisé. L'intensité extraordinaire et la dureté de sa couleur bleue conduisirent à son utilisation dans l'industrie des peintures, encres pour imprimantes, teintures pour le linge et autres utilisations reliées à la couleur. Bien que la substance soit utilisée depuis 250 ans, les chimistes n'ont réussi que dernièrement à une compréhension de sa complexité et nature variée. Le BP a pour formule $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14H_2O$ et sa structure fut déterminée par rayons X en 1936[16] par Keggin et Miles: c'est une structure cubique de paramètre de maille 5,1 Å (voir Fig. 5(a)).

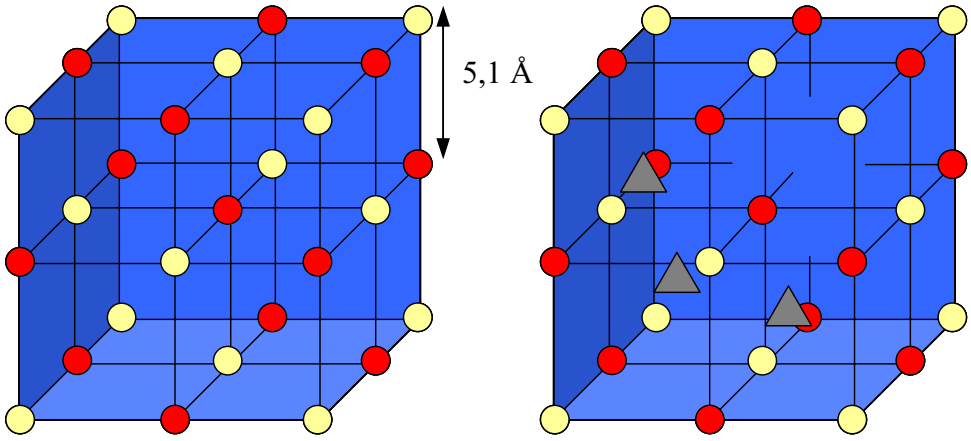


Fig. 5. Structure de Bleu de Prusse et analogues (a) *idéale* et (b) avec des lacunes et des ions alcalins.

Les atomes de fer (ferreux et ferriques) sont ordonnés de façon alternée et connectés entre eux par les groupes cyanures. En présence d'atomes alcalins, comme pour le BP dit soluble de formule $KFe[Fe(CN)_6] \cdot 5H_2O$[17], ils se trouvent dans les sites interstitiels (Fig. 5(b)). Les molécules d'eau non représentées ici font également partie de ces réseaux.

Le BP et ses analogues forment une large famille de systèmes cubiques et la combinaison des différents ions métalliques a conduit à des nouveaux matériaux. Les groupes de Verdaguer[18] et de Girolami[19] ont obtenu une série d'analogues de Bleu de Prusse chromium-vanadium, $C_pV[Cr(CN)_6]_p \cdot xH_2O$, avec des températures de Curie (voir définition annexe IV) qui varient entre 295 et 330 K. D'un autre côté, Hashimoto *et al.* ont synthétisé le premier analogue de BP présentant des propriétés photomagnétiques, le $K_{0,2}Co_{1,4}[Fe(CN)_6] \cdot 6H_2O$[20].

2.- les assemblages bimétalliques construits avec des complexes cationiques comme $[Ni(L)]^{2+}$ (L = dérivés de éthylènediamine)[21] et $[M(salen)]^{+}$ (M = Fe ou Mn; salen = N, N'-éthylènebis(salicylidèneaminate) dianion)[22].

Tous les composés vus jusqu'à présent (à l'exception des Bleus de Prusse de la Fig. 5) sont quelques exemples parmi d'autres de matériaux hybrides et de nombreux travaux ont conduit à l'obtention de nouveaux systèmes présentant des propriétés combinées intéressantes[3].

Principales méthodes d'élaboration.

Des méthodes très diverses peuvent conduire à l'obtention des systèmes hybrides organiques-inorganiques:

1.- Une des plus simples est celle de la *co-cristallisation*. Après dissolution de chaque composé dans le solvant correspondant, les solutions sont mélangées selon certaines conditions pour obtenir le produit souhaité.

De cette façon, les organophosphonates de métaux divalents de type $M(O_3PR) \cdot H_2O$ (M = Mg, Mn, Zn, Ca, Cd; R = groupe n-alkyle ou, aryle) sont obtenus sous forme de couches[23].

2.- Une autre méthode très utilisée est le procédé *sol-gel*. Il consiste à disperser dans un solvant un composé inorganique pouvant subir une polycondensation[1]. Les alcoxydes de métaux [$M(OR)_z$, où M = Si, Sn, Ti, Zr, Al, Mo, V, W, Ce,... et R un groupe alkyl C_nH_{2n+1}] sont ainsi des précurseurs moléculaires qui conduisent à la formation de polymères oxo-métalliques après des réactions d'hydrolyse et de condensation. La réactivité chimique des alcoxydes de métaux pour l'hydrolyse est conditionnée par la nature du métal et l'empêchement stérique des groupes alkoxydes. Ainsi, le composant organique peut jouer un rôle important dans la microstructure des oxydes inorganiques[24].

3.- L'obtention des matériaux hybrides par *insertion* est utilisée dans des domaines très divers. Par exemple, pour les composés déjà cités[4,7,8], l'intercalation de molécules

organiques dans des couches de complexes comme des hydroxydes de métaux (Cu, Co) permet d'obtenir des nouveaux systèmes hybrides présentant un magnétisme coopératif 2D[25].

Des molécules organiques peuvent être également insérées dans des zéolites[26], aluminosilicates avec une structure englobant des cavités occupées par des grands ions et des molécules d'eau, qui ont tous les deux une liberté de mouvement et permettent à la fois l'échange des ions et une déshydratation réversible. En fonction de la structure de la zéolite, la géométrie du pore varie, toujours avec des dimensions de taille moléculaire. L'incorporation d'espèces organiques permet de préparer de nouveaux matériaux hybrides avec des propriétés spécifiques de conduction par exemple, des senseurs, des matériaux électroluminescents ou photocatalytiques, différentes de celles des composés de départ[27].

Une extension des travaux sur les zéolites est le MCM-41[28], qui appartient à la famille des aluminosilicates amorphes avec une distribution de pores très uniforme dans le domaine des mésopores (2-50 nm). L'encapsulation des polymères conducteurs a permis aussi d'obtenir des matériaux avec de meilleures performances chimiques, thermiques et mécaniques par rapport aux polymères purs[29].

D'un autre côté, les composés inorganiques peuvent être ceux qui s'insèrent dans des réseaux organiques pour constituer le matériau hybride. Ainsi, Kunitake *et al.* ont formé des bicouches bidimensionnelles comme membranes synthétiques en introduisant ensuite des composés inorganiques, tels les particules CdS[30] ou les cyanures bimétalliques[31].

4.- Pour obtenir des systèmes organisés et de dimensionnalité contrôlée par interactions dans les interfaces, les techniques d'*auto-assemblage* ont été étudiées. Les monocouches auto-assemblées (SAMs: Self-assembled Monolayers) sont définies comme des films monomoléculaires de tensioactifs formés spontanément sur un substrat par l'exposition d'une solution de tensioactifs (Fig. 6)[32]. Ce domaine a été développé pendant les vingt dernières années et continue à augmenter les connaissances fondamentales sur l'auto-organisation, associées aux relations structure-propriété et les phénomènes d'interface[33].

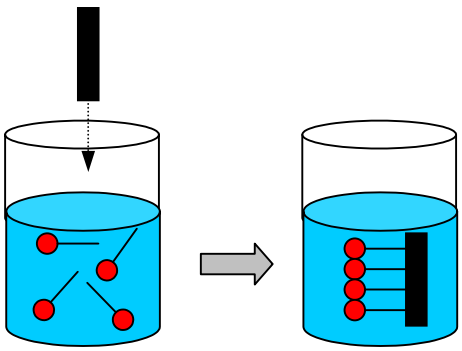


Fig. 6. Représentation schématique de l'exposition d'un substrat dans une solution de tensioactif pour former une monocouche auto-assemblée.

Une technique plus récente des auto-assemblages est la technique appelée "couche par couche" (LbL, layer-by-layer) ou auto-assemblage électrostatique[34,35], qui consiste en la physisorption alternée de polyélectrolytes de charge opposée (Fig. 7). Son développement est dû, entre autre, à la versatilité de nanoobjets chargés qui peuvent être insérés, comme des agrégats moléculaires ou des colloïdes.

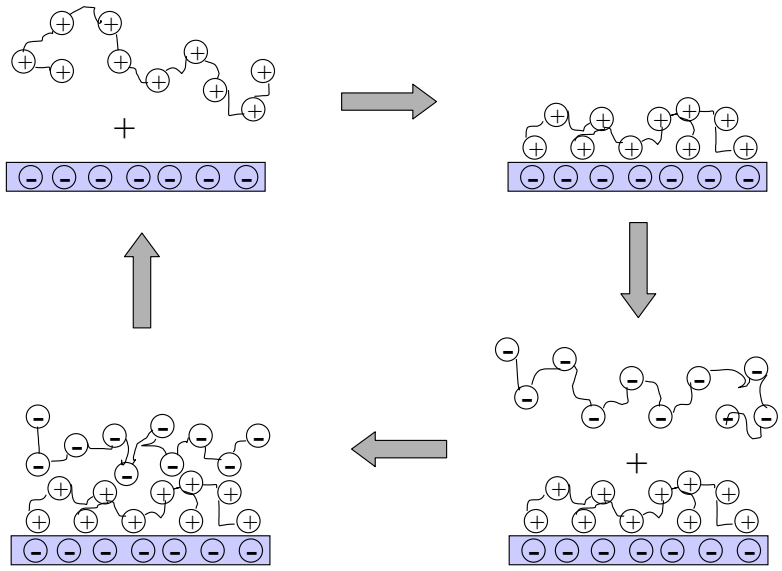


Fig. 7. Représentation schématique de la technique d'auto-assemblage couche par couche (LbL).

Son avantage essentiel est la simplicité et la vitesse de la technique. Par contre il n'y a pas, à priori, un contrôle de l'arrangement des molécules à l'intérieur de la couche, à la différence d'autres techniques d'auto-organisation, comme la technique de *Langmuir-Blodgett*.

Dans tous les cas, les systèmes hybrides organiques-inorganiques peuvent être classés selon les interactions qui les associent:

- Classe I: les composés organiques et inorganiques sont unis par des interactions faibles (van der Waals, ioniques, liaison hydrogène, interactions hydrophobes-hydrophiles)

- Classe II: ils sont unis par des liaisons chimiques covalentes ou iono-covalentes, plus fortes.

Films de Langmuir et Langmuir-Blodgett

Dans ce travail, nous allons utiliser la technique de Langmuir et Langmuir-Blodgett, car c'est une méthode élégante pour construire des multicouches homogènes, ordonnées et d'épaisseur contrôlée. Comme on l'a vu auparavant, l'organisation structurale à l'interface

organique-inorganique a un rôle crucial pour la formation des matériaux hybrides et ceci pourrait être maîtrisé grâce à cette technique.

L'histoire de la technique de Langmuir-Blodgett remonte à 1774, quand Benjamin Franklin publia les premières expériences des effets de l'huile sur l'eau. Puis, la nature des phénomènes de surface commença à être comprise grâce aux études faites par Young, Laplace, Plateau etc... En 1878, Gibbs publia ses analyses thermodynamiques des effets d'adsorption sur la tension de surface[36]. En 1891, Agnes Pockels décrivit une méthode pour faire des mesures quantitatives sur les films d'huile sur l'eau à l'aide d'une *barrière*[37]. Quelques années plus tard, Rayleigh proposa que ces films aient une épaisseur correspondant à une molécule[38]. En 1917, Irving Langmuir développa les concepts théoriques et expérimentaux qui sont la base de nos connaissances actuelles du comportement des molécules en monocouche[39]. Pour réaliser des mesures, il conçut une cuve qui porte maintenant son nom avec une plaque qui sépare la surface de l'eau pure de celle couverte par le film (Fig. 8).

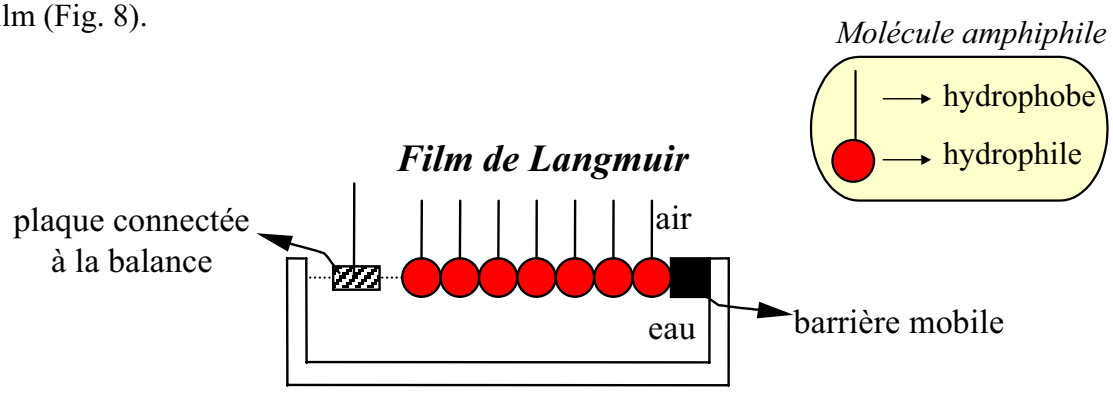


Fig. 8. Représentation du film dans une cuve de Langmuir.

Les molécules qui forment le film de Langmuir ont les têtes polaires orientées vers la phase aqueuse, tandis que les chaînes d'hydrocarbonées hydrophobes sont dirigées vers la phase gazeuse.

En 1919, Katherine Blodgett montra comment construire, à partir de cette couche monomoléculaire et par dépositions successives, des multicouches sur un substrat solide connues maintenant sous le nom de Langmuir-Blodgett[40]. La technique de préparation des films de Langmuir et Langmuir-Blodgett est expliquée dans l'annexe I.

Les molécules amphiphiles qui peuvent s'organiser à l'interface air-eau ne sont pas restreintes aux acides gras, mais comprennent une grande gamme de molécules, allant des phospholipides, polymères, composés macrocycliques et inorganiques jusqu'aux produits naturels[41].

Pour introduire les composés inorganiques ou organo-métalliques en films de Langmuir, il faut synthétiser des composés avec des chaînes aliphatiques pour leur donner le caractère amphiphile qui permet de former les films à l'interface air-eau.

La Fig. 9 montre deux exemples de composés inorganiques utilisables en films de Langmuir. Ces molécules sont également très diverses, des dérivés de ferrocene[42] (Fig. 9(a)), cuivre-cyclam[43] (Fig. 9(b)), phtalocyanines[44] jusqu'aux composés de fer(II) à transition de spin[45].

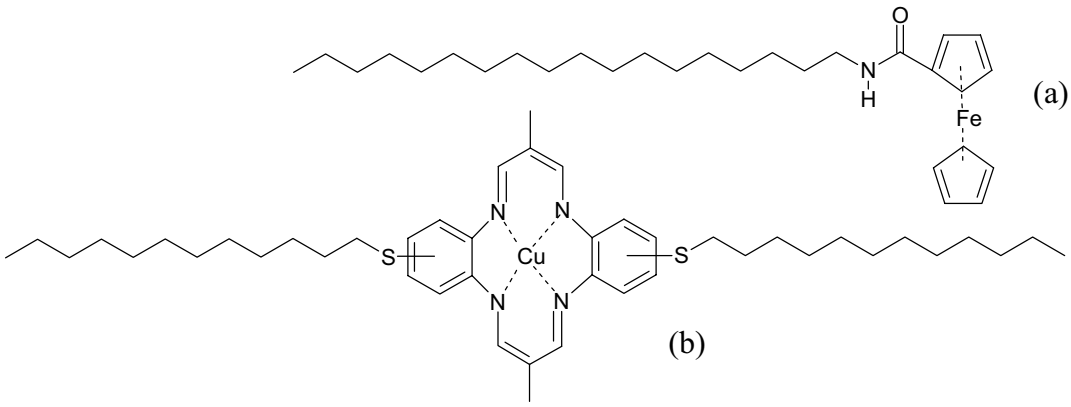


Fig. 9. Structure moléculaire de (a) N-n-octadecylferrocencarboxamide et (b) di(dodecylthiobenzo) 3,10-dimethyl-1,5,8,12-tetraaza-2,4,9,11-cyclotetradecatetraene cuivre(II).

En ce qui concerne les molécules organiques, beaucoup d'efforts ont été consacrés à l'obtention de films LB organiques conducteurs[46], en particulier à partir de dérivés de BEDT-TTF avec des chaînes aliphatiques[47], ainsi que des chaînes semifluorées[48]. Le groupe de Metzger *et al.* a également fait de nombreux travaux dans le cadre de l'électronique moléculaire[49].

Cependant la synthèse des dérivés amphiphiles n'est pas toujours facile et d'autres stratégies ont été développées[50].

Une approche est de dissoudre le composé inorganique dans l'eau en sous-phase pour le faire interagir avec les molécules amphiphiles dispersées à l'interface air-eau. Ces interactions peuvent être de type covalent ou non-covalent.

Pomerantz *et al.* ont dispersé une solution d'acide stéarique sur une solution aqueuse d'ions métalliques comme le manganèse(II) ou le fer(III), de façon que le stéarate de l'ion métallique se forme à l'interface[51]. Les premières multicouches avec des ions paramagnétiques ont ainsi été obtenues et étudiées.

Talham *et al.* ont suivi la même stratégie pour que la formation d'un réseau inorganique étendu provoque l'apparition d'un phénomène magnétique coopératif. Des organophosphonates avec des chaînes aliphatiques forment une monocouche à l'interface air-

eau et des ions métalliques dissous dans l'eau en sous-phase vont se coordonner. Dans le cas de Mn^{2+}, les monocouches magnétiques montrent en dessus de 13,5 K un ferromagnétisme faible dû à un ordre antiferromagnétique avec annulation incomplète des spins à cause d'un "spin canting" comme à l'état solide[52]. Le désavantage de ce système est que le transfert sur substrat solide n'est pas très bon à cause d'entrecroisements des groupes phosphonates par les ions manganèse à l'interface air-eau. A ce sujet, ils ont montré récemment d'autres organophosphonates qui forment des films LB stables avec des ions de transition, améliorant la déposition de bicouches phospholipides par la technique LB[53] (Fig. 10).

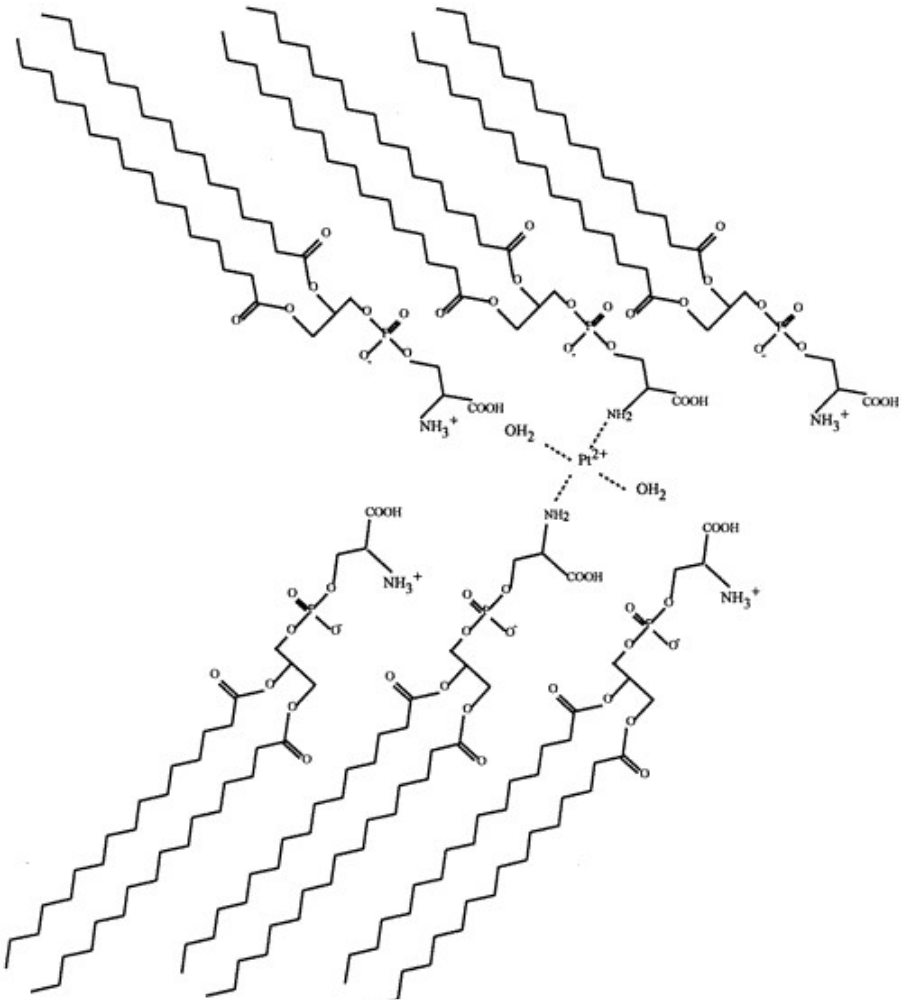


Fig. 10. Représentation idéalisée de la structure d'une bicouche de DPPS (dipalmitoïque-DL-α-phophatidile-L-serine)-Pt[53].

Dans ces exemples les interactions sont de type covalent, avec la formation de liaisons chimiques à l'interface air-eau entre les molécules amphiphiles et les ions métalliques provenant de la sous-phase. Mais un autre type de liaison possible est via les interactions électrostatiques.

La stratégie semi-amphiphile

Le groupe de Palacin[54] a été le premier à dissoudre un composé métallique (dérivé de porphyrine de cobalt) dans l'eau en sous-phase et à disperser une molécule amphiphile de charge opposée à l'interface air-eau, de façon que le composé en sous-phase s'adsorbe à l'interface air-eau par des *interactions électrostatiques* avec les molécules amphiphiles. Quand le film de Langmuir est transféré sur le substrat solide, le film LB est composé de couches du composé organo-métallique intercalées entre des couches de molécules organiques (Fig. 11).

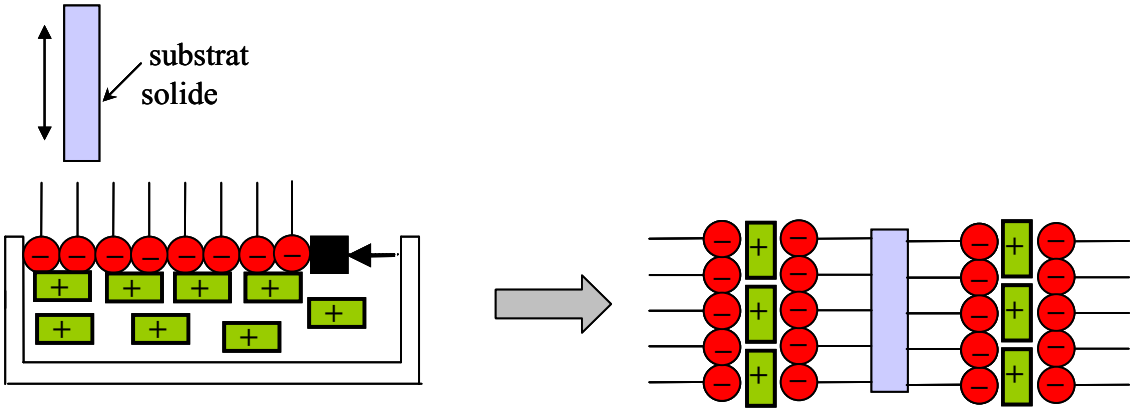


Fig. 11. Représentation de la formation de films LB par la technique semi-amphiphile.

Cette stratégie est connue comme semi-amphiphile et selon la nature anionique ou cationique du composé inorganique, on doit choisir la nature ionique des molécules amphiphiles[55].

Par cette stratégie semi-amphiphile, différents polyoxométallates (Keggin, Dawson-Wells et dérivés[56]) ont été organisés en films de Langmuir. Les polyoxométallates (POM) sont des clusters d'oxydes de métaux de transition ayant une formule et une taille bien définies. Ils sont formés d'octaèdres métalliques MO_6 (M = V, Mo, W), ou de tétraèdres dans quelques cas, qui partagent côtés et sommets, chacun ayant un ou deux sommets non partagés (oxygène terminal). Les POM présentent de nombreuses propriétés (photochromisme, électrochromisme,…) souvent associées à des processus redox: ils font donc l'objet de nombreuses études dans des domaines très divers[57,58]. Ainsi, des films de Langmuir ont été étudiés par les isothermes de compression et par microscopie à l'angle de Brewster[59,60]. Une fois le film LB formé (Fig. 12(a)), la caractérisation a été suivie par infrarouge, UV-visible et rayons X, ainsi que par des mesures de susceptibilité magnétique, RPE (Résonance Paramagnétique Electronique) et en électrochimie.

Avec ces matériaux hybrides, c'était la première fois que des mesures de susceptibilité magnétique étaient faites sur des films LB démontrant que le comportement magnétique de

ces matériaux ultrafins peut être caractérisé par un magnétomètre SQUID. Ainsi, quelques complexes d'oxalate[61] (Fig. 12(b)) et d'autres molécules et agrégats[62] ont formé des films LB caractérisés par des mesures magnétiques.

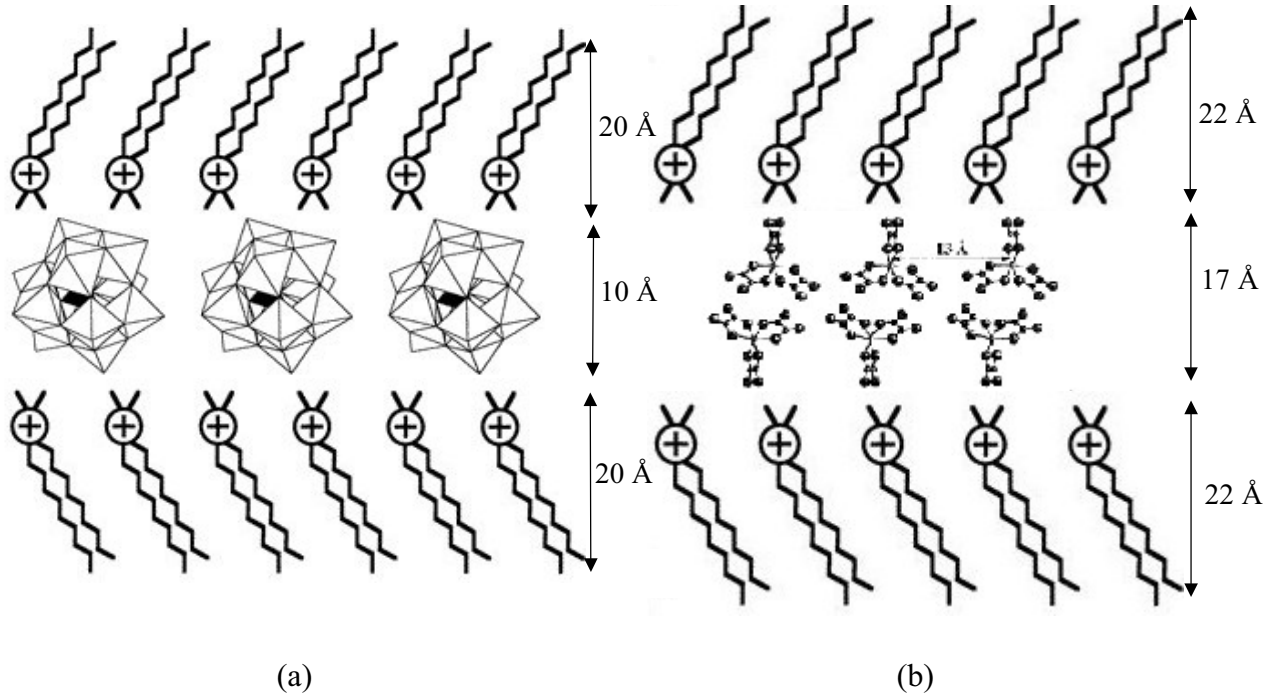


Fig. 12. Représentation schématique des films LB avec (a) de POM de Keggin[59] et (b) oxalates formés par la technique semi-amphiphile[61].

Dernièrement, l'organisation de POM en films LB hybrides avec des molécules organiques donneurs de BEDT-TTF conduit vers la préparation de matériaux moléculaires multifonctionnels[63].

Le développement de cette stratégie semi-amphiphile pour la formation de films LB hybrides organiques-inorganiques, est important pour l'obtention de nouveaux matériaux avec une organisation supramoléculaire qui peut être déterminante pour leurs propriétés.

Présentation du mémoire

L'approche qui a été choisie est de décrire les différentes applications de la technique LB semi-amphiphile en allant d'une situation simple vers des cas de plus en plus complexes à l'interface gaz-liquide. Pour ce faire, il est nécessaire de jouer sur les paramètres relatifs de la composante amphiphile, ainsi que du système inorganique introduit en sous-phase (ce dernier facteur est celui que nous avons le plus étudié).

Dans le *premier chapitre* de ce travail, l'introduction des molécules inorganiques ou complexes de coordination de différentes taille et nature en sous-phase permet de connaître quelles sont les conditions-limites pour la construction des films hybrides de Langmuir-

Blodgett par cette stratégie. Dans tous ces cas, la partie inorganique forme un réseau 0D (les molécules ne sont pas connectées entre elles, comme on l'a vu sur la Fig. 12).

Pour obtenir des systèmes inorganiques plus étendus, le Bleu de Prusse a été pris comme premier exemple. Le *deuxième chapitre* montre une étude complète des films LB obtenus à partir de concentrations variables de BP en sous-phase, ainsi que de leur évolution avec le temps. La partie amphiphile a été également étudiée par l'organisation de différentes molécules à l'interface entre l'air et la solution de BP en sous-phase. Une fois les films LB caractérisés, le *troisième chapitre* illustre leurs propriétés spécifiques provenant de la participation des deux entités qui forment le système hybride.

Une autre voie pour l'obtention de Bleu de Prusse et de ses analogues en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett est menée à partir d'ions précurseurs en sous-phase. Ces expériences seront développées dans le *quatrième chapitre*, où le rôle de la chimie à l'interface avec la couche de Langmuir est spécialement étudiée.

Enfin, pour l'obtention des nouveaux matériaux hybrides vers un meilleur contrôle de l'extension dimensionnelle, une approche complémentaire a été développée basée sur la synthèse de molécules organométalliques amphiphiles avec des ligands capables de coordonner des ions ou molécules introduits en sous-phase. Elle est montrée au *cinquième chapitre* de ce mémoire.

Dans ce contexte, les *annexes* sont présentées à la fin de ce travail car ce sont les outils dont nous avons eu besoin: elles montrent la technique de Langmuir et de Langmuir-Blodgett, les différentes méthodes de caractérisations physiques et structurales des films obtenus, ainsi que les synthèses chimiques des différentes molécules amphiphiles.

Références

[1] Judeinstein, P.; Sanchez, C. *J. Mat. Chem.* **1996**, 6, 511.

[2] Allcock, H. R. *Adv. Mater.* **1994**, 6, 106.

[3] Gómez-Romero, P. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 36.

[4] (a) Lacroix, P. G.; Clément, R.; Nakatani, K.; Zyss, J.; Ledoux, I. *Science* **1994**, 263, 658. (b) Coradin, T.; Clément, R.; Lacroix, P. G.; Nakatani, K. *Chem. Mat.* **1996**, 8, 2153.

[5] Tamaki, H.; Zhong, Z. J.; Matsumoto, N.; Kida, S.; Koikawa, M.; Achiva, N.; Hashimoto, Y.; Okawa, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 6974.

[6] Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Ensling, J.; Gütlich, P. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9521.

[7] Bénard, S.; Yu, P.; Audière, J. P.; Rivière, E.; Clément, R.; Guilhem, J.; Tchertanov, L.; Nakatani, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 9444.

[8] (a) Clemente-León, M.; Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1997**, 1727. (b) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 558. (c) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Ensling, J.; Gütlich, P. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 552.

[9] Martin, L.; Turner, S. S.; Day, P.; Guionneau, P.; Howard, J. A. K.; Hibbs, D. E.; Light, M. E.; Hursthouse, M. B.; Uruichi, M.; Yakushi, K. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 1363.

[10] Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Laukhin, V. *Nature* **2000**, 408, 447.

[11] (a) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Oswald, H. R.; Linden, A.; Ensling, J.; Gütlich, P.; Hauser, A. *Inorg. Chim. Acta* **1994**, 216, 65. (b) Pellaux, R.; Schmalle, H. W.; Huber, R.; Fischer, P.; Hauss, T.; Ouladdiaf, B.; Decurtins, S. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 2301.

[12] (a) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Schneuwly, P.; Ensling, J.; Gütlich, P. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 116, 9521. (b) Decurtins, S.; Schmalle, H. W.; Pellaux, R.; Schneuwly, P.; Hauser, A. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1451. (c) Sieber, R.; Decurtins, S.; Stoeckli-Evans, H.; Wilson, C.; Yufit, D.; Howard, J. A. K.; Capelli, S. C.; Hauser, A. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 361. (d) von Arx, M. E.; Burattini, E.; Hauser, A.; van Pieterson, L.; Pellaux, R.; Decurtins, S. *J. Phys. Chem. A* **2000**, 104, 883.

[13] (a) Coronado, E.; Galán-Mascarós, J. R.; Gómez-García, C. J.; Martínez-Agudo, J. M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 113. (b) Andrés, R.; Brissard, M.; Gruselle, M.; Train, C.; Vaissermann, J.; Malézieux, B.; Jamet, J. P.; Verdaguer, M. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4633.

[14] (a) Kahn, O. *Nature* **1995**, 378, 667. (b) Verdaguer, M.; Bleuzen, A.; Marvaud, V.; Vaissermann, J.; Seuleiman, M.; Desplanches, C.; Scuiller, A.; Train, C.; Garde, R.; Gelly, G.; Lomenech, C.; Rosenman, I.; Veillet, P.; Cartier, C.; Villain, F. *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190-192, 1023.

[15] Powell, H. M. *Proc. Chem. Soc.* **1959**, 73.

[16] Keggin, J. F.; Miles, F. D. *Nature* **1936**, 577.

[17] (a) Ito, A.; Suenaga, M.; Ono, K. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 3597. (b) Wilde, R. E.; Ghosh, S. N.; Marshall, B. J. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2512.

[18] Ferlay, S.; Mallah, T.; Ouahès, R.; Veillet, P.; Verdaguer, M. *Nature* **1995**, 378, 701.

[19] Entley, W. R.; Girolami, G. S. *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5165.

[20] (a) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, 272, 704. (b) Verdaguer, M. *Science* **1996**, 272, 698.

[21] (a) Ohba, M.; Okawa, H.; Fukita, N.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1011. (b) Fukita, N.; Ohba, M.; Okawa, H.; Matsuda, K.; Iwamura, H. *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 842. (c) Kou, H. Z.; Tang, J. K.; Liao, D. Z.; Gao, S.; Cheng, P.; Jiang, Z. H.; Yan, S. P.; Wang, G. L.; Chansou, B.; Tuchagues, J. P. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4839.

[22] (a) Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1446. (b) Miyasaka, H.; Matsumoto, N.; Okawa, H.; Re, N.; Gallo, E.; Floriani, C. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 981.

[23] (a) Cao, G.; Lee, H.; Lynch, V. M.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 2781. (b) Cao, G.; Lynch, V. M.; Swinnea, J. S.; Mallouk, T. E. *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2112.

[24] Hagrman, P. J.; Hagrman, D.; Zubieta, J. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2638. (b) Caruso, F. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 11.

[25] (a) Rabu, P.; Drillon, M.; Awaga, K.; Fujita, W.; Sekine, T. *Magnétisme: Molecules to Materials II* **2001**, 357, J. S. Miller and M. Drillon (eds.), Wiley-VCH, Weinheim. (b) Awaga, K.; Coronado, E.; Drillon, M. *MRS Bulletin* **2000**, 11, 52.

[26] Smith, J. V. *Chem. Rev.* **1988**, 88, 149.

[27] Ruiz-Hitzky, E.; Aranda, P. *An. Quim., Int. Ed.* **1997**, 93, 197.

[28] Kresge, C. T.; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; Vartuli, J. C.; Beck, J. S. *Nature* **1992**, 359, 710.

[29] Cardin, D. J.; Constantine, S. P.; Gilbert, A.; Lay, A. K.; Alvaro, M.; Galletero, M. S.; García, H.; Márquez, F. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 3141.

[30] Kunitake, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1994**, 255, 7.

[31] (a) Kimizuka, N.; Handa, T.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2483. (b) Kimizuka, N.; Handa, T.; Kunitake, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 277, 189.

[32] Chechik, V.; Crooks, R. M.; Stirling, C. J. M. *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1161.

[33] (a) Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films* **1991**, Academic Press, Boston. (b) Ulman, A. *Chem. Rev.* **1996**, 96, 1533.

[34] (a) Decher, G., Schmitt, J. *Thin Solid Films* **1992**, 210/211, 831. (b) Lvov, Y., Decher, G., Möhwald, H. *Langmuir* **1993**, 9, 481.

[35] Bertrand, P.; Jonas, A.; Laschewsky, A.; Legras, R. *Macromol. Rapid. Commun.* **2000**, 21, 319.

[36] Gibbs, J. W. *Collected Works*, **1948**, 1, 219, Yale University Press, New Haven.

[37] Pockels, A. *Nature* **1891**, 43, 437.

[38] Rayleigh, L. *Phil. Mag.* **1899**, 48, 337.

[39] Langmuir, I. *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1848.

[40] Blodgett, K. A.; Langmuir, I. *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964.

[41] Mingotaud, A. F.; Mingotaud, C.; Patterson, L. K. *Handbook of Monolayers* **1993**, Academic Press, San Diego.

[42] (a) Nakahara, H.; Katoh, T.; Sato, M.; Fukuda, K. *Thin Solid Films* **1988**, 160, 153. (b) Nakahara, H.; Fukuda, K.; Sato, M. *Thin Solid Films* **1985**, 133, 1.

[43] (a) Tieke, B.; Wegmann, A. *Thin Solid Films* **1989**, 179, 109. (b) Wegmann, A.; Hunziker, M.; Tieke, B. *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 16, 1179.

[44] (a) Pfeiffer, S.; Mingotaud, C.; Garrigou-Lagrange, C.; Delhaes, P.; Sastre, A.; Torres, T. *Langmuir* **1995**, 11, 7, 2705. (b) Martínez-Díaz, M. V.; Del Rey, B.; Tomás, T.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Cuvillier, N.; Rojo, G.; Agulló-López, F. *J. Mat. Chem.* **1999**, 9, 1521.

[45] Soyer, H.; Dupart, E.; Gómez-García, C. J.; Mingotaud, C.; Delhaes, P. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 382.

[46] (a) Bryce, M. R.; Petty, M. C. *Nature* **1995**, 374, 771. (b) Bjørnholm, T.; Hassenkam, T.; Reitzel, N. *J. Mat. Chem.* **1999**, 9, 9, 1975. (c) Izumi, M.; Yartsev, V. M.; Ohnuki, H.; Vignau, L.; Delhaes, P. *Recent Res. Devel. Physical Chem.* **2001**, 5, 37. (d) Metzger, R. M.; Chen, B.; Höpfner, U.; Lakshmikantham, M. V.; Vuillaume, D.; Kawai, T.; Wu, X.; Tachibana, H.; Hugues, T. V.; Sakurai, H.; Baldwin, J. W.; Hosch, C.; Cava, M. P.; Brehmer, L.; Ashwell, G. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 10455.

[47] Izumi, M.; Dourthe-Lalanne, C.; Dupart, E.; Flandrois, S.; Morand, J. P.; Delhaes, P. *J. Phys. D: Appl. Phys.* **1991**, 24, 1141.

[48] Mingotaud, C.; Agricole, B.; Nozdryn, T.; Cousseau, J.; Gorgues, A.; Delhaes, P. *Thin Solid Films* **1997**, 300, 229.

[49] Metzger, R. M. *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 950.

[50] Kuhn, H. *Thin Solid Films* **1989**, 178, 1.

[51] Pomerantz, M.; Dacol, F. H.; Segmüller, A. *Phys. Rev. Let.* **1978**, 40, 246.

[52] (a) Byrd, H.; Pike, J. K.; Talham, D. R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7903. (b) Petruska, M. A.; Talham, D. R. *Chem. Mat.* **1998**, 10, 3672.

[53] Fanucci, G. E.; Backov, R.; Fu, R.; Talham, D. R. *Langmuir* **2001**, 17, 1660.

[54] Palacin, S.; Barraud, A. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1989**, 45.

[55] Coronado, E.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **1999**, 11, 869.

[56] Pope, M. T. *Heteropoly and Isopoly Oxometalates* **1983,** Springer-Verlag, Berlin.

[57] Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273.

[58] Clemente-León, M *Thèse de l'Université de Valence* **1999**.

[59] (a) Clemente-León, M.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Langmuir* **1997**, 13, 2340. (b) Clemente-León, M.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C. J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 439.

[60] Cuvillier, N.; Bernon, R.; Doux, J. C.; Merzeau, P.; Mingotaud, C.; Delhaes, P. *Langmuir* **1998**, 14, 5573.

[61] Aiai, M.; Ramos, J.; Mingotaud, C.; Amiell, J.; Delhaes, P.; Jaiswal, A.; Singh, R. A.; Singh, B.; Singh, B. P. *Chem. Mater.* **1998**, 10, 728.

[62] Mingotaud, C.; Delhaes, P.; Meisel, M. W.; Talham, D. R. *Magnétisme: Molecules to Materials II* **2001**, 457, J. S. Miller and M. Drillon (eds.), Wiley-VCH, Weinheim.

[63] Clemente-León, M.; Coronado, E.; Delhaes, P.; Gómez-García, C. J.; Mingotaud, C. *Adv. Mater.* **2001**, 13, 574.

CHAPITRE 1

CONSTRUCTION DE FILMS LB ORGANIQUES-INORGANIQUES À L'AIDE DE LA STRATÉGIE SEMI-AMPHIPHILE

On sait que la stratégie semi-amphiphile est efficace pour deux types d'ions déjà testés: polyoxométallates et oxalates. En général, la première condition expérimentale est la solubilité des systèmes inorganiques dans l'eau pour constituer la solution en sous-phase.

Dans ce premier chapitre, nous allons étudier l'influence de la partie inorganique sur la formation des films hybrides de Langmuir-Blodgett par la stratégie semi-amphiphile et allons démontrer la généralisation aisée de ce concept en nous appuyant sur les techniques présentées en annexes.

Trois types complémentaires de systèmes inorganiques ont été choisis:

- Une molécule géante dérivée des polyoxométallates pour étudier l'influence de la taille des anions sur les films de Langmuir et LB.

- Un cluster borane polyédrique, ce qui introduit pour la première fois les boranes en films moléculaires. De cette façon, est étudiée l'influence de la nature chimique du système inorganique utilisé et en particulier l'importance ou non de la répartition de charges sur ces composés.

- Divers cyanométallates comme entités inorganiques simples, ce qui pourrait ouvrir la voie à l'emploi de la vaste famille des composés de coordination issus de ces entités.

Dans tous les cas précédents, les ions inorganiques sont chargés négativement. Puisque la stratégie est basée sur les interactions électrostatiques, la molécule amphiphile pour former la monocouche à l'interface doit être chargée positivement, tel est le cas du bromure de dioctadécyldimethylamonium (DODA) (Fig. 1.1).

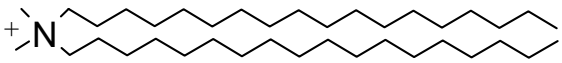


Fig. 1.1. Structure moléculaire du DODA $\{[CH_3(CH_2)_{17}]_2N(CH_3)_2Br\}$.

Cette molécule a été choisie parce qu'elle est déjà connue pour former une monocouche parfaitement stable à l'interface air-eau en présence ou non d'ions inorganiques dissous dans la sous-phase aqueuse[1], ainsi que pour être transférée en films LB[2].

1.1.- Organisation d'une molécule géante.

L'adsorption des hétéropolyanions de Keggin sur une monocouche de molécules amphiphiles comme le DODA permet la construction de systèmes hybrides, aux structures lamellaires bien définies. Indépendamment de la charge (variant de -3 à -6) et de

l'hétéroatome inclus dans la structure de Keggin, les polyanions peuvent s'organiser dans des monocouches et former des films LB[3-5].

Dans le domaine de la chimie inorganique, de grands efforts sont consacrés à la connexion des *briques* de différentes façons pour synthétiser une grande variété de substances remarquables[6]. S'il existe des difficultés pour analyser la structure des assemblages moléculaires à une échelle nanométrique par diffraction des rayons X, il y a eu beaucoup de progrès dans la chimie des polyoxométallates (POM)[7]. Ce sont des candidats attractifs pour leur structure et leurs applications dans les domaines variés de la catalyse, l'électronique moléculaire et la médecine[6]. Les progrès en synthèse des POM n'ont pas été associés à un développement parallèle en chimie des surfaces et interfaces. Ainsi, la modification de leurs propriétés chimiques de surface ouvre de nouvelles voies pour mesurer leur compatibilité avec les matériaux organiques et les tissus biologiques.

Nous allons nous intéresser à la formation d'un film LB par la technique semi-amphiphile du $[Na_3(NH_4)_{12}][Mo_{57}Fe_6(NO)_6O_{174}(OH)_3(H_2O)_{24}]\cdot 76H_2O$ **(1)**, une molécule géante à base de POM, synthétisée en 1994[8] par Müller et al. L'anion $[Mo_{57}Fe_6(NO)_6O_{174}(OH)_3(H_2O)_{24}]^{15-}$ est composé de trois unités chargées négativement $\{Mo_{15}^{VI}(MoNO)_2O_{58}(H_2O)_2\}^{20-}$ ($\{Mo_{17}\}$) qui font un pont entre les centres cationiques, six $\{Fe(H_2O)_2\}^{3+}$ et trois entités dinucléaires $\{Mo^{V}(\mu\text{-}H_2O)_2(\mu\text{-}OH)Mo^{V}\}^{9+}$ (Fig. 1.2).

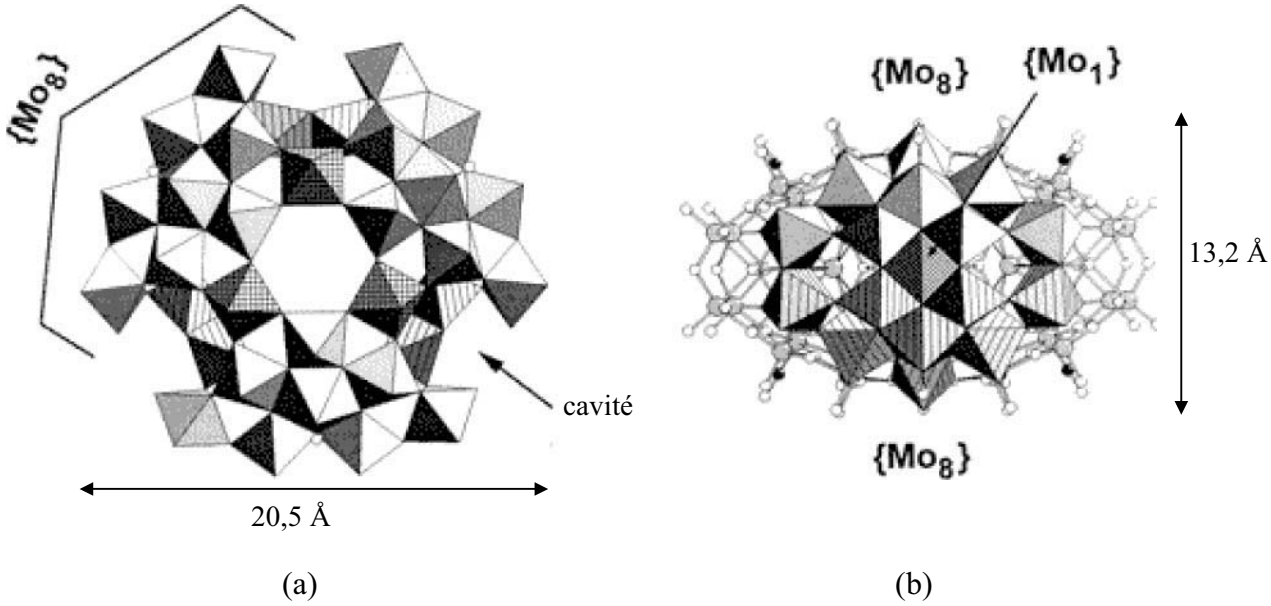


Fig. 1.2. Représentation polyédrique du cluster anionique **1**[9]. (a) Vue le long de l'axe S_3 qui montre les trois unités $\{Mo_{17}\}$ formées par deux $\{Mo_8\}$ et un groupe $\{Mo_1\}$, en représentation polyédrique (les octaèdres $FeO_4(OH)_2$ sont désignés avec des carrés et les unités $\{Mo(\mu\text{-}H_2O)_2(\mu\text{-}OH)Mo\}$ avec des tirets formant des ponts entre les trois unités de$\{Mo_{17}\}$). Dans cette vue, un $\{Mo_8\}$ des $\{Mo_{17}\}$ et un $\{Mo_1\}$ sont cachés derrière le premier plan. (b) Vue perpendiculaire à l'axe S_3 avec l'identification claire d'une unité $\{Mo_{17}\}$ en représentation polyédrique.

La caractérisation de la molécule **1** a été effectuée par analyse structurale de rayons X, ainsi que d'autres investigations spectroscopiques[8,9]. A partir de ces données on peut assimiler ce POM à une disque de diamètre 20,5 Å et d'épaisseur 13,2 Å (à ces valeurs doit être éventuellement ajouté le rayon de van der Waals des oxygènes terminaux de 1,4 Å).

En suivant les méthodes de la littérature[8], la molécule **1** a été synthétisée à l'Université de Valence par Eugenia Martínez Ferrero. Pour l'organiser en couche, la même procédure que pour les sels de Keggin a été adoptée. Une solution 10^{-6} M de **1** constitue la sous-phase dans la cuve de Langmuir et une monocouche de DODA (fourni par Kodak sans purification ultérieure) est épandue à l'interface air-eau (voir annexe I).

L'isotherme de compression du film de Langmuir (Fig. 1.3) démontre que cette faible concentration de POM suffit pour modifier les propriétés de la monocouche. L'isotherme de compression de DODA sur l'eau pure a été largement étudiée en fonction des différents paramètres comme la température[10], le pH, ou la variation de concentration des contre-ions ou molécules en sous-phase[2,11], et elle consiste à une phase liquide-expansé (LE) qui commence à augmenter la pression superficielle dés que l'aire par molécule est en-dessous de 140 $Å^2$. En présence des anions en sous-phase il y a une modification de la phase liquide-expansée vers une phase liquide-condensé (LC). Ce phénomène a déjà été observé pour diverses sous-phases[12] et s'explique par l'interaction des anions introduits en sous-phase avec la monocouche cationique à l'interface. Les POM compensent plus que les bromures les répulsions inhérentes entre les groupes polaires des molécules amphiphiles, ainsi l'aire par molécule est plus petite.

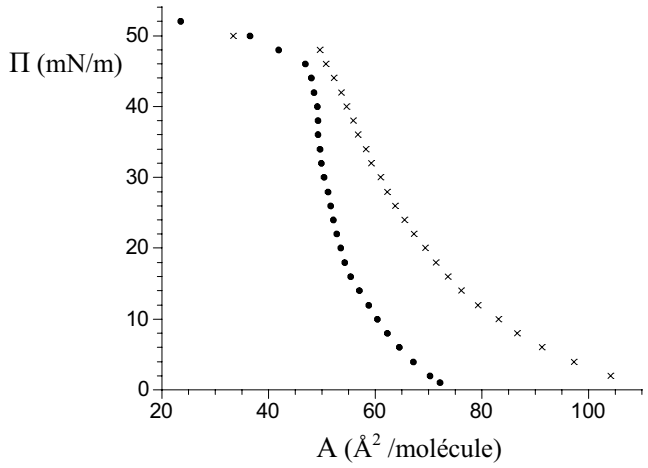


Fig. 1.3. Isothermes de compression du DODA sur une solution de **1** à 10^{-6} M (points) et sur eau pure (croix).

Ce changement de phase en présence des POM est très important puisqu'il permet le transfert sur un substrat solide afin de former des multicouches, ce qui n'est pas possible

quand la monocouche de DODA est dans la phase liquide-expansé. Ainsi, le film de Langmuir de DODA avec les POM a été transféré sur un substrat solide à une pression de 30 mN m^{-1}, avec une vitesse de 1 cm·min^{-1} à la descente et de 0,5 cm·min^{-1} pendant la montée. Le taux de transfert est de l'ordre de l'unité, donc le substrat est recouvert entièrement par des molécules provenant de l'interface.

Pour identifier les molécules présentes, le spectre d'absorption IR a été étudié.

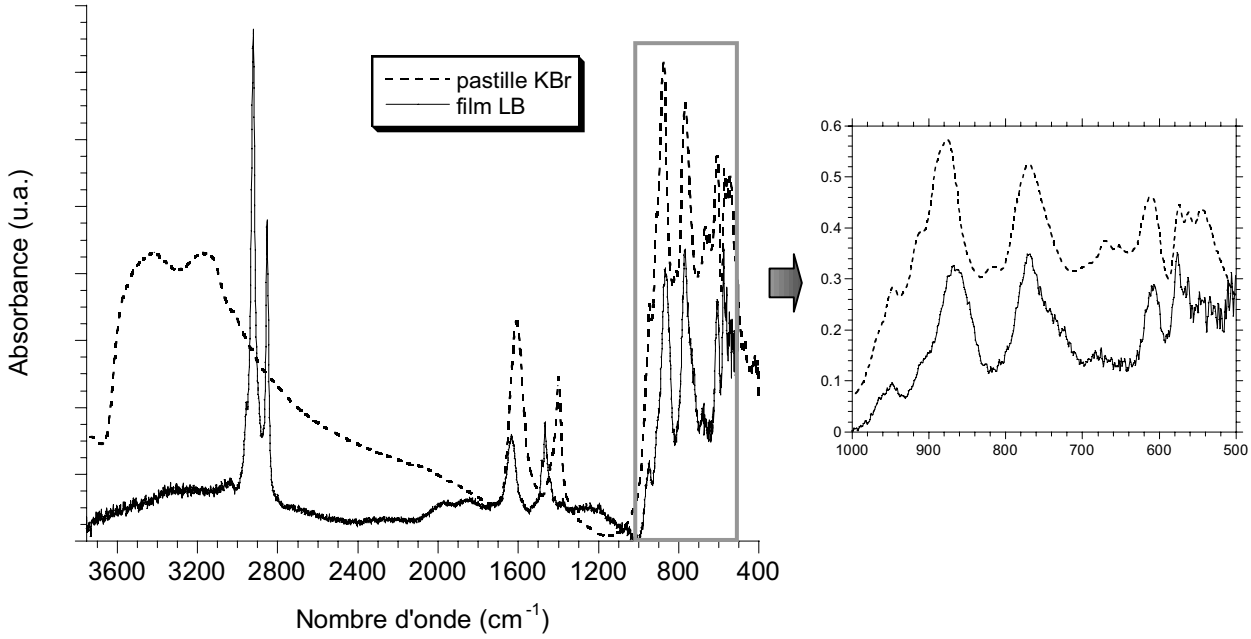


Fig. 1.4. Spectre IR de **1** dans KBr et du film LB DODA / **1** 10^{-6} M (20 couches sur ZnSe).

Le spectre IR du film LB DODA / **1** 10^{-6} M (Fig. 1.4) montre les bandes associées aux différents modes de vibration C-H des chaînes aliphatiques de la molécule amphiphile, présentés sur le Tableau 1.1, où elles sont comparées à celles de la littérature.

Vibration	Littérature (cm^{-1})[13]	Film LB (cm^{-1})
CH_3 : élongation antisymétrique	2972-2952, vs	2954, s
élongation symétrique	2882-2862, vs	2850, s
torsion antisymétrique	1470-1440, ms	--
torsion symétrique $-C(CH_3)$	1380-1370, m	--
CH_2 : élongation antisymétrique	2936-2916, vs	2919, vs
élongation symétrique	2863-2843, vs	2850, vs
torsion antisymétrique	1475-1445, ms	1468, s
squelette $-(CH_2)_n-$, n>3	726-720, m	723, w

Tableau 1.1. Principales bandes de vibration IR de C-H en poudre et du film LB DODA / **1** 10^{-6} M. Les intensités des pics sont attribuées avec les lettres en anglais, vw: very weak (très faible), w: weak (faible), m: medium (moyen), s: strong (fort), vs: very strong (très fort).

Les bandes C-H du film LB sont un peu déplacées vers des nombres d'ondes plus grands par rapport à celles trouvées pour d'autres films LB avec DODA[5]. Ceci indique que les molécules amphiphiles sont moins bien organisées.

En ce qui concerne la partie inorganique, le spectre IR du film LB est comparé avec celui enregistré en pastille de KBr, qui est conforme à celui répertorié dans la littérature[8].

Les bandes caractéristiques de ν_{as}(Mo-O-Mo) et ν(Mo=O) de l'unité $\{Mo_{17}\}$ apparaissent entre 1000 et 500 cm^{-1} (cadre Fig. 1.4), montrant la présence des POM dans le film LB. La bande à 867 cm^{-1} est un peu déplacée vers les plus petits nombres d'ondes par rapport à celle de la poudre, 876 cm^{-1}, et la bande à ~770 cm^{-1} est un peu plus large. Cette dernière variation peut être expliquée en partie par la bande de vibration -CH_2- qui apparaît vers 720 cm^{-1} (Tableau 1.1). Les petites bandes entre 670-650 cm^{-1} du spectre IR de la poudre sont noyées dans le bruit de fond pour le film LB. Le décalage des bandes a été également observé pour les polyanions Keggin et montre l'entourage différent des molécules inorganiques dans les films LB.

La bande qui apparaît à ~1611 cm^{-1} pour la poudre est associée à la vibration d'élongation ν(NO) de $\{MoNO\}^{3+}$, ainsi que la vibration O-H des molécules d'eau. Pour le film LB, cette bande est plus fine et déplacée à 1635 cm^{-1}. Les deux bandes larges à 3420 et 3173 cm^{-1} sur le spectre de la poudre correspondent aux bandes de vibration de l'eau; on les retrouve éventuellement sous la forme d'une bande faible et large centrée vers 2900 cm^{-1}. Tout ceci indique une modification de l'environnement des POM et une perte d'eau, ce qui diffère légèrement du cas des polyoxométallates de Keggin, où les molécules d'eau sont absentes.

La bande correspondant au contre-ion NH_4^+ ~1400 cm^{-1} du cluster inorganique en poudre n'est pas présente dans le film LB.

Le transfert sur support solide induit donc une "déshydratation" par rapport à la poudre et une substitution des NH_4^+ par le DODA qui structure les multicouches. Quant à l'organisation au sein de ce film, les premières informations peuvent être déduites du dichroïsme linéaire en IR (voir annexe II). Les chaînes aliphatiques de DODA sont inclinées par rapport à la normale au substrat avec un angle moyen de 26° (± 5). Cette valeur est intermédiaire par rapport à celles obtenues pour d'autres POM, comme les polyanions Keggin, de 30°[3] et 20°[4], et semble donc reliée principalement à l'organisation dense des chaînes de DODA.

Les bandes caractéristiques de la molécule géante (Fig. 1.5) présentent aussi un dichroïsme linéaire hors plan. Quand l'angle d'incidence i de la normale au substrat par

rapport au faisceau IR polarisé est augmenté à 60°, le pic à 947 cm^{-1} croit en intensité et il apparaît une bande à 909 cm^{-1} qui n'était au préalable visible que sous la forme d'un faible épaulement (la bande vers 770 cm^{-1} diminue légèrement). Ce résultat indique que certains dipôles de transition associés aux vibrations des polyanions présentent une orientation non isotrope au sein du film. Ceci démontre que la molécule géante basée sur POM a une organisation ou au moins une distorsion dans les multicouches imposée par les charges des molécules amphiphiles. Ce phénomène, qui a été déjà observé avec les différents polyanions Keggin étudiés en film LB[3,4], semble donc être une conséquence de la structure induite par la stratégie semi-amphiphile.

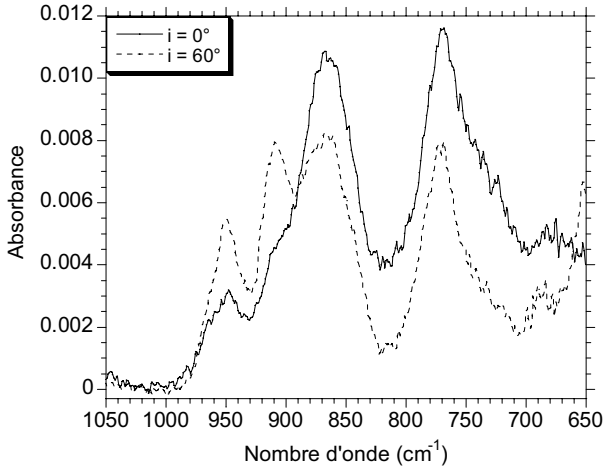


Fig. 1.5. Dichroïsme linéaire IR hors plan des polyanions pour le film LB DODA / **1** 10^{-6} M (20 couches sur CaF_2).

Si DODA et POM sont localement orientés, il faut vérifier que le film présente une organisation globale de type lamellaire. Pour ce faire, on a réalisé des expériences de diffraction de rayons X (annexe III).

Le diffractogramme obtenu (Fig. 1.6) montre deux pics de Bragg, dont un beaucoup plus intense pour le vecteur d'onde q = 0,14 $Å^{-1}$, confirmant une structure lamellaire bien définie.

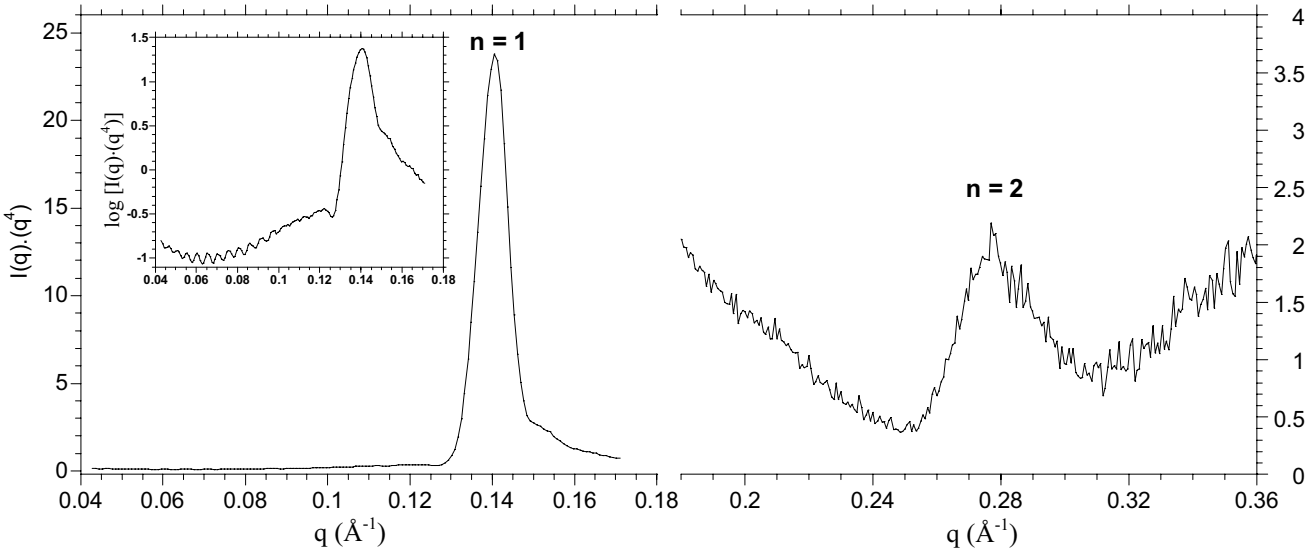


Fig. 1.6. Diagramme de diffraction de rayons X du film LB DODA / **1** à 10^{-6} M (50 couches sur lame du verre silanisée).

La périodicité caractéristique de ce film est de 44,9 Å, calculée à partir des deux pics de Bragg (voir annexe III).

Bien que le film LB soit assez épais, on peut voir la présence de franges de Kiessig (encadré de la Fig. 1.6) pour q < 0,10 $Å^{-1}$, qui permettent d'évaluer l'épaisseur globale du film (D). En effet, leur périodicité est directement reliée à 1 / D (Fig. 1.7). Ainsi, la pente de la droite construite en portant le vecteur d'onde en fonction de leur rang permet de calculer cette épaisseur.

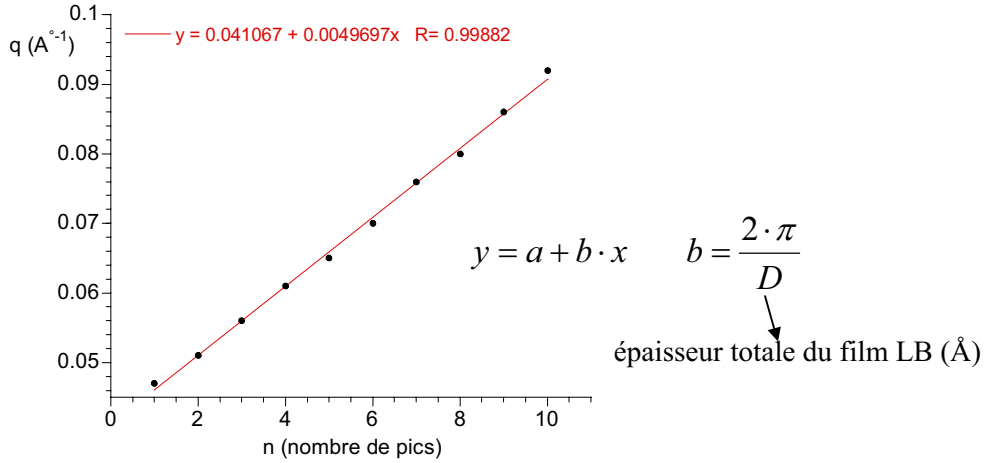


Fig. 1.7. Représentation de q ($Å^{-1}$) en fonction du nombre de franges de Kiessig du diagramme de diffraction du film LB DODA / **1** 10^{-6} M.

Le film LB de 50 couches a ainsi une épaisseur globale d'environ 1260 Å.

Comme on sait que la longueur d'une molécule de DODA est de ~21 Å[14], la périodicité de 44 Å ne peut correspondre à une couche, mais plutôt à une bicouche comme le laisse supposer le dépôt symétrique (type Y).

Cependant, si on considère les 25 bicouches du film LB on obtient une épaisseur totale de 1100 Å, plus faible que la valeur déduite des franges de Kiessig. Les précisions sur les franges de Kiessig sont un peu faibles compte tenu de leur basse modulation en intensité, et une différence due à la sous-couche qui donne le caractère hydrophobe.

Quoiqu'il en soit, cette périodicité doit correspondre à la bicouche organique plus les couches inorganiques intercalées. En considérant la longueur des molécules de DODA et son angle d'inclinaison par rapport à la normale au substrat, l'épaisseur de la couche inorganique est évaluée entre 6-13 Å. Cette valeur indique qu'il ne peut y avoir qu'une seule couche inorganique comprise entre la bicouche organique. Ainsi, les POM de forme ellipsoïdale doivent être avec leur grand axe S_3 plutôt perpendiculaires à la normale au substrat (Fig. 1.2(b)), pour bien occuper la place disponible.

Comme il a déjà été observé pour d'autres polyoxométallates plus petits, il doit y avoir une réorganisation lors du transfert du film de Langmuir sur substrat solide, de façon que l'unité répétitive en film LB soit formée par un monocouche inorganique entre deux couches organiques.

Les analyses vues jusqu'à présent nous ont informé sur les molécules et leur organisation dans le film LB, mais aucune donnée n'a été obtenue sur la quantité d'anions piégés dans la structure.

Puisque les ions Fe(III) des POM présentent des propriétés magnétiques, les études correspondantes ont été menées afin de les quantifier.

Le moment magnétique a été mesuré en fonction de la température pour la poudre et pour le film LB avec un magnétomètre SQUID (cf. annexe IV). Les courbes obtenues du produit χT en fonction de la température sont présentées sur la Fig. 1.8.

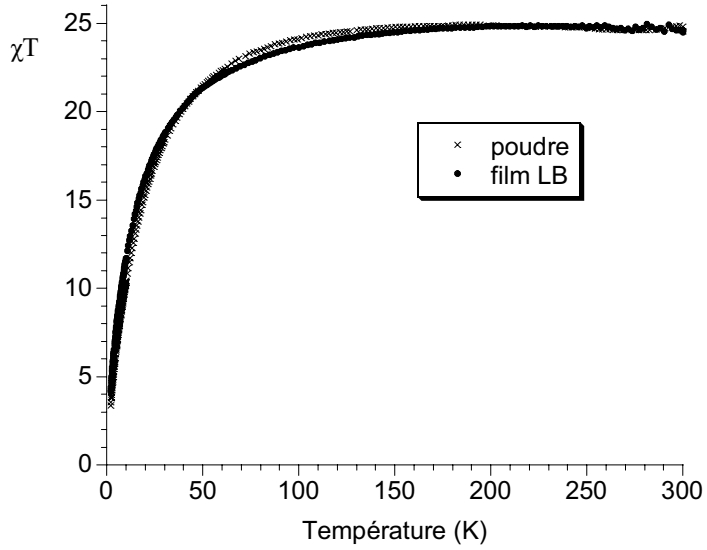


Fig. 1.8. Courbes de χT en fonction de la température du composé **1** en poudre, mesurées sous 1000 G, et du film LB DODA / **1** 10^{-6} M (360 couches sur mylar), mesuré sous 10000 G. Pour la comparaison, la courbe du film LB est ajustée.

Le moment magnétique effectif à température ambiante obtenu à partir des mesures de susceptibilité magnétique faites sur la poudre est μ_{eff} = 14,1 μ_B. Cette valeur est assez proche de celle attendue, 14,5 μ_B, pour 6 Fe(III) haut spin non corrélés, calculée à partir de la relation:

$$\mu_{eff} = \sqrt{N} \cdot \sqrt{n \cdot (n+2)} \mu_B$$

où N est le nombre de centres métalliques et n le nombre d'électrons non appariés[8,9]. Les molybdènes (VI) et les unités $(MoNO)^{3+}$ sont diamagnétiques, et les dimères de molybdène (V) également, à cause des fortes interactions antiferromagnétiques[9] dans l'unité $\{Mo^{V}(\mu\text{-}H_2O)_2(\mu\text{-}OH)Mo^{V}\}^{9+}$. Ainsi χT diminue avec la température lentement au dessous de 100 K et plus rapidement ensuite. Gatteschi *et al.* ont effectué un paramétrage des données magnétiques en utilisant une énergie d'échange isotrope et les deux paramètres d'échange, J pour un couplage dans un triangle et J' pour le couplage entre triangles[9]. Ce paramétrage, en considérant g = 2,05, J = 1,2 cm^{-1} et J' = 0,05 cm^{-1}, est très satisfaisant par rapport à la courbe expérimentale. En fait, seule la valeur de J peut être obtenue de manière significative, car l'influence de J' n'est visible qu'en dessous d'une température de 4 K. Enfin, la faible valeur de J n'est pas surprenante pour deux ions d^5 qui sont situés loin l'un de l'autre.

La courbe χT en fonction de la température du film LB suit le même comportement que celle obtenue pour la poudre (Fig. 1.8). Ceci est une preuve supplémentaire de l'intégrité du POM lors du transfert. En comparant la valeur de χT de la poudre à température ambiante et celle du film LB (uem·K·mol^{-1}), on peut connaître le nombre N d'anions par cm^2 dans une monocouche inorganique grâce à la relation[15]:

$$N = \frac{\chi T_{filmLB}}{\chi T_{poudre}} N_A$$

où χT_{filmLB} est en unités (uem·K / cm^2·monocouche) et N_A est le nombre d'Avogadro.

Comme à partir de l'isotherme du film de Langmuir on connaît aussi le nombre de DODA par cm^2, on peut calculer le rapport des entités organiques/inorganiques de notre système. Le résultat est de 16 ± 2 molécules de DODA par anion inorganique. Avec ce résultat et en considérant l'absence de signal IR du NH_4^+, on peut conclure que tous les cations qui neutralisent la charge négative (-15) du polyanion géant sont à priori les molécules amphiphiles des couches organiques entre lesquelles s'intercale une couche inorganique.

Parallèlement à nos travaux, Müller *et al.* ont élaboré des "clusters" encapsulés de surfactants (SECs) qu'ils ont organisés en film de Langmuir puis en film LB[16,17]. Un

analogue à la molécule géante **1**, $(NH_4)_{21}[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]\cdot 65H_2O$ (**2**), a été étudié, ainsi qu'une autre molécule encore plus grande, de formule $(NH_4)_{42}[(H_2O)_{50}Mo_{132}O_{372}(CH_3CO_2)_{30}(H_2O)_{72}]\cdot 250H_2O\cdot 10CH_3CO_2NH_4$. Pour le premier cas, le mélange de DODA avec une solution de **2** dans un solvant adéquat conduit à la formation de $(DODA)_{20}(NH_4)[H_3Mo_{57}V_6(NO)_6O_{183}(H_2O)_{18}]$. Par ellipsomètrie l'épaisseur de la couche a été calculée, sa valeur moyenne de 2,3 nm est en accord avec la périodicité obtenue pour les films LB DODA / **1** (4,5 nm pour la bicouche organique avec une monocouche inorganique intercalée, sachant que l'épaisseur de ces clusters est similaire à celle utilisée dans nos travaux). Ceci indique que la stratégie semi-amphiphile conduit dans ce cas à des résultats proches de ceux basés sur un cluster rendu amphiphile par échange de contre-ions.

Ainsi, par différentes techniques, le film LB hybride organique-inorganique avec les molécules géantes inorganiques a été caractérisé. Les spectres IR confirment la présence des molécules inorganiques dans le film LB bien que l'environnement soit un peu différent de celui de la poudre. Grâce au résultat de diffraction des rayons X on sait que le film LB est un système lamellaire et avec les mesures magnétiques on a déterminé le rapport DODA / POM. L'obtention de ces systèmes mixtes avec des polyoxométallates géants démontre que la taille du système inorganique n'est pas un empêchement a priori pour former des films LB. Il pourrait cependant être responsable des défauts d'organisation lamellaire qui sont observés.

1.2.- Organisation d'un borane.

Si la taille des clusters inorganiques ne semble pas importer quant à la possibilité d'organiser ces systèmes en films LB, deux autres paramètres peuvent avoir une influence sur ces processus: la charge globale des ions et leur localisation.

Le paramètre charge globale-taille ne paraît pas être un paramètre très important comme l'indique les études déjà effectuées sur les ions Keggin.

Par contre, aucune expérience n'avait été testée pour évaluer cette influence éventuelle de la localisation des charges. D'où l'idée de tester d'autres systèmes: notre choix s'est porté sur les boranes puis les cyanométallates.

Nous avons ainsi essayé de former des films LB par la technique semi-amphiphile en utilisant un borane polyédrique particulier de formule $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$.

Les boranes polyédriques ont été largement étudiés pour leurs propriétés et leur réactivité[18]. L'un des plus connus est le $B_{10}H_{14}$: ce décaborane a été préparé en grandes quantités pour les réactions de fusées, par pyrolyse du B_2H_6 à 150°C en présence de diméthyl éther. Il est facilement halogéné ainsi qu'alkylanisé (avec $AlCl_3$ ou des halogénures d'alkyle)

pour former divers dérivés substitués (par attaque électrophile des atomes de bore). Le composé $B_{10}H_{14}$ forme des adduits avec des donneurs neutres, comme $B_{10}H_{12}(CH_3CN)_2$[19,20], ou avec des anions, comme $B_{10}H_{12}CN^-$.

Les anions de boranes polyédriques, $B_nH_n^{x-}$, sont également connus depuis longtemps[21,22] et fort bien caractérisés. C'est en particulier le cas de l'anion $B_{10}H_{10}^{2-}$ (Fig. 1.9), stable en solution aqueuse et qui permet d'obtenir une grande quantité d'espèces chimiques par substitution, comme l'halogénation[23], à l'image de la chimie des hydrocarbures aromatiques. Plus récemment, l'ion $B_{20}H_{18}^{4-}$, formé par deux polyèdres de $B_{10}H_{10}^{2-}$ connectés par deux liaisons B-B-B, présente un intérêt pour son application pour la thérapie contre le cancer[24].

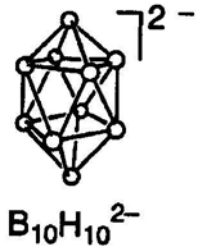


Fig. 1.9. Structure polyédrique triangulaire de l'espèce $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Ainsi, une solution 10^{-6} M de $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ (synthétisé par Carlos Giménez à Valence) a été utilisée comme sous-phase sur laquelle une solution de DODA a été épandue.

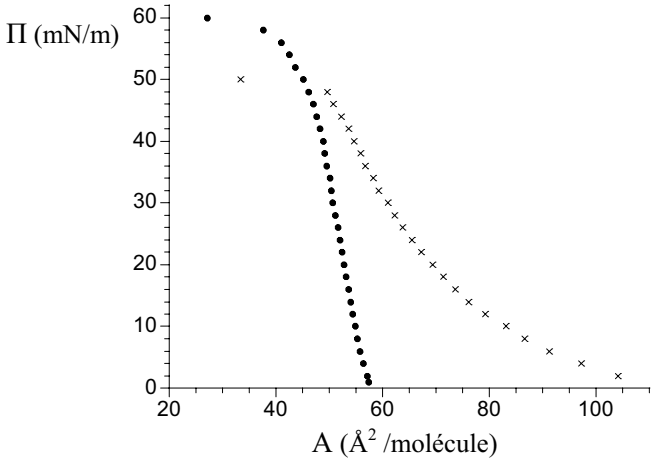


Fig. 1.10. Isothermes de DODA sur une solution aqueuse 10^{-6}M de $(Et_3NH)_2B_{10}H_{10}$ (points) et sur eau pure (croix).

L'isotherme de compression du film de Langmuir obtenu (Fig. 1.10) est déplacée vers des aires par molécule plus petites que celle du bromure de DODA sur l'eau pure mais le collapse se situe toujours à une compacité maximale des chaînes. L'augmentation de la pente suggère que l'ion a induit le passage d'un état LE à LC de la monocouche. Comme

précédemment, cet effet montre l'interaction des anions de bore avec les molécules de DODA à l'interface, même aux très basses pressions.

A 30 $mN \cdot m^{-1}$ de pression de surface, le film de Langmuir a pu être transféré sur un substrat solide pour former le film de Langmuir-Blodgett à une vitesse de 1 / 0,5 $cm \cdot min^{-1}$. Le taux de transfert est de l'ordre de l'unité.

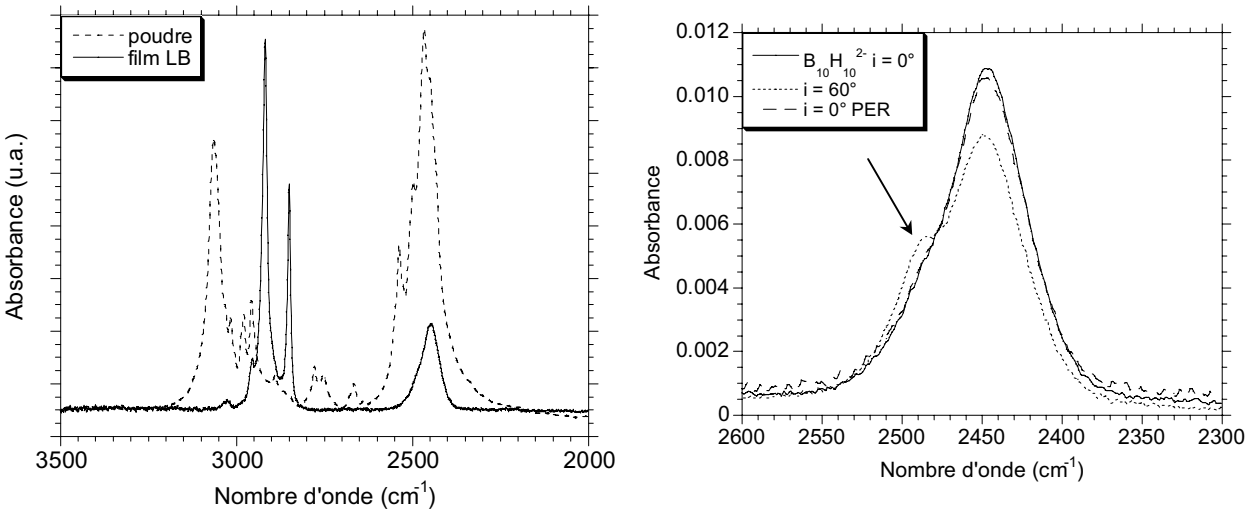


Fig. 1.11. (a) Spectre IR du composé **3** dans KBr et du film LB DODA/ **3** 10^{-6} M (20 couches sur ZnSe). (b) Dichroïsme linéaire IR hors plan de la vibration B-H (20 couches sur CaF_2 + AB).

Le spectre IR du film LB DODA / **3** 10^{-6} M (Fig. 1.11(a)) présente les bandes associées aux molécules amphiphiles (2955, 2918, 2850 et 1468 cm^{-1}), et les bandes de vibration caractéristiques des groupes B-H terminaux, à 2445 cm^{-1} [25,26].

Les bandes d'absorption caractéristiques de la triéthylamine (les bandes associées à la vibration C-H, la bande vers 3100 cm^{-1} de la vibration N-H et les bandes de C-N à environ 1300 cm^{-1}) ne sont pas détectables dans le spectre IR du film LB; ce sont bien les molécules amphiphiles de DODA qui neutralisent la charge négative du borane.

Le dichroïsme linéaire des chaînes aliphatiques nous donne un résultat comparable à celui obtenu avec les POM quant à l'angle d'inclinaison par rapport à la normale au substrat (α = 30°). La bande de vibration d'élongation du B-H terminal présente également du dichroïsme hors plan (Fig. 1.11(b)). Quand le film est incliné par rapport au faisceau irradié, la bande de vibration B-H montre un épaulement vers les nombres d'onde plus grands. C'est l'indice d'une certaine orientation des anions polyédriques dans la couche inorganique. Malheureusement les bandes à ~2500 et 2450 cm^{-1} sont trop proches l'une de l'autre pour faire une analyse fine quant à l'orientation des dipôles associés et donc des anions $B_{10}H_{10}^{2-}$.

Les mesures de diffraction de rayons X confirment la structure lamellaire du film LB. A partir des deux pics de Bragg on obtient une périodicité de 43,4 ± 1,5 Å et des franges de Kiessig la bicouche est estimée à 44,4 ± 0,4 Å. Le bon accord entre les deux valeurs indique une bonne qualité du film. Un calcul similaire au cas de la molécule de POM permet d'obtenir que la couche inorganique a un épaisseur de ~5 Å. Cette couche est donc ici encore une monocouche de borane comprise entre les deux couches organiques (le borane fait ~4,1 Å plus les rayons de van der Waals des hydrogènes 1,2 Å). La faible anisotropie de forme du borane ne permet pas cependant d'estimer une orientation au sein de cette couche.

1.3.- Organisation de cyanométallates.

Les complexes à base de cyanure et de métaux de transition sont parmi les plus stables qui soient même si certains ligands, tels CO, NO^+, 2,2'-bipyridine et 1,10-phénantroline[27], peuvent se substituer aux CN^- sous conditions douces. La charge négative de CN^- est répartie équitablement entre les deux atomes de carbone et azote, bien qu'il soit considéré que les ligands cyanure monodentade sont liés par l'atome de carbone à l'ion métallique[28]. Puisque le cyanure lié au carbone est à la fin de la série spectrochimique des ligands, le cyanure forme toujours des complexes bas-spin. Par sa nature anionique, CN^- est un fort donneur sigma et un faible accepteur π, et il peut stabiliser les métaux à des états d'oxydations plus élevés que NO^+ ou CO.

Le développement de la chimie des métaux de transition a donné un grand nombre de cyanométallates de type $K_xM(CN)_n$ où n = 2-8, et x = 1-5. Les géométries observées sont très variées et on peut trouver des tétraèdres, des plans carrés, des octaèdres, ainsi que des carrés antiprismatiques ou même des dodécaèdres. Les distances NC-M-CN sont de l'ordre de 8,0 Å et dépendent de la nature de l'ion métallique[29].

Les cyanométallates choisis pour essayer de former des films LB ont des géométries simples de type octaédrique et plan carré, illustrées sur la Fig. 1.12.



(a) (b)

Fig. 1.12. Structures de cyanométallates (a) octaédrique, $M(CN)_6^{x-}$ et (b) plan carré, $M(CN)_4^{x-}$.

Les anions cyanométallates choisis possèdent aussi différentes charges qui peuvent influencer l'adsorption sur la monocouche de l'amphiphile.

La présentation des résultats va commencer avec l'étude des films de Langmuir par l'intermédiaire des isothermes de compression en présence des différentes solutions de cyanométallates en sous-phase, ainsi que par diffraction des rayons X aux angles rasants, suivie par les caractérisations des films LB obtenus.

1.3.1.- Isothermes de compression.

Des solutions aqueuses à $5 \cdot 10^{-6}$ M de cyanométallates commerciaux constituent la sous-phase sur laquelle une solution de DODA est épandue à l'interface air-eau.

Les isothermes de compression avec des sels $K_3M(CN)_6$ des métaux trivalents, (M = Fe, Co, Cr) en sous-phase sont montrées sur la Fig. 1.13.

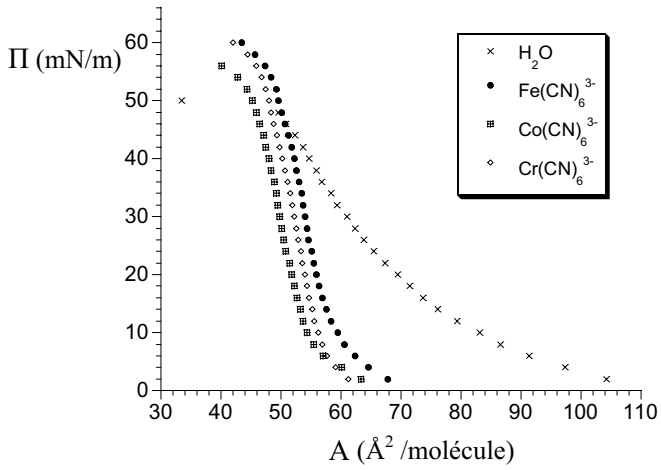


Fig. 1.13. Isothermes de compression de DODA sur eau pure (croix) et pour différentes solutions de $M(CN)_6^{3-}$ (M = Fe, Co, Cr) à $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Les isothermes sont déplacées vers des aires moléculaires plus petites en présence des cyanométallates en sous-phase par rapport à celle obtenue avec l'eau pure, comme publié pour le $K_3Fe(CN)_6$ par notre groupe[30]. Ce phénomène, déjà observé dans les deux cas précédents, confirme l'adsorption des cyanométallates à l'interface, qui semble imposer un changement de phase de la monocouche allant vers une organisation plus condensée.

Pour étudier l'effet de la charge, des anions cyanométallates de même structure et plus chargés négativement de type $K_4M(CN)_6$ (M = Fe, Ru) ont été mis en sous-phase.

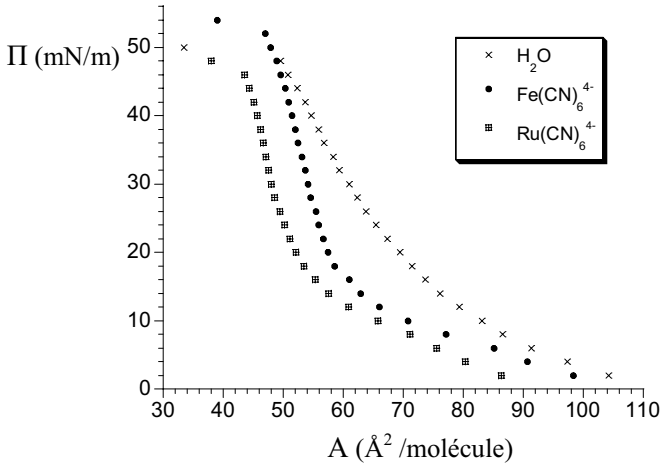


Fig. 1.14. Isothermes de compression de DODA sur l'eau pure (croix) et pour différentes solutions de $M(CN)_6^{4-}$ (M = Fe, Ru) à $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Les isothermes de compression (Fig. 1.14) sont également déplacées vers des aires par molécule plus petites à la fin de la compression, mais la forme est différente de celles obtenues pour DODA / $M(CN)_6^{3-}$. Dans ce cas, il y a un changement de pente vers ~15 $mN \cdot m^{-1}$, qui peut être dû au changement de phase de type liquide-expansé à liquide-condensé. Cette variation lorsque la charge des ions augmente n'est pas facile à expliquer. On aurait en effet imaginé que l'augmentation de la charge totale des hexacyanométallates permettrait une meilleure compensation des répulsions entre les têtes polaires. Une hypothèse envisageable est que lorsque cette charge augmente elle entraîne une répulsion plus importante entre anions adsorbés, limitant la stabilisation de la phase LC par rapport à LE.

Le changement de pente de l'isotherme du DODA est aussi clairement visible lorsque la charge du cyanométallate est moindre (-2), tel le cas du $K_2Ni(CN)_4$ (Fig. 1.15). Cependant, le changement de pente est vers 10 $mN \cdot m^{-1}$ et le phénomène de collapse arrive aussi à des pressions plus basses (~ 40 $mN \cdot m^{-1}$). Ce fait peut être expliqué par la charge négative plus petite qui compense moins les répulsions entre les têtes polaires ammonium que les autres cyanométallates.

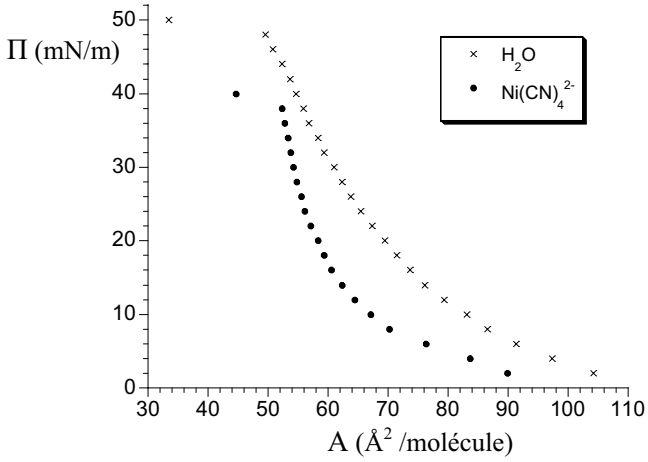


Fig. 1.15. Isothermes de compression de DODA sur l'eau pure (croix) et sur une solution $Ni(CN)_4^{2-}$ à $5 \cdot 10^{-6}$ M.

Ainsi, ces isothermes de compression de DODA épandu sur des solutions de divers cyanométallates, montrent que l'interaction de ces anions avec la monocouche à l'interface semble correspondre à une stabilisation plus ou moins grande de la phase liquide-condensé par rapport à celle liquide-expansé, qu'il convient de caractériser structurellement.

1.3.2.- Diffraction de rayons X aux angles rasants.

La diffraction de rayons X fournis par une source synchrotron, permet d'analyser la structure de la monocouche de Langmuir directement sur la surface de l'eau et au niveau intermoléculaire (comme l'ont montré Kaerj *et al.*[31] et Dutta *et al.*[32]). La technique de dispersion dans le plan de la monocouche est connue comme diffraction de rayons X aux angles rasants (GIXD) et quelques notions sont rappelées dans l'annexe III.

Dans un premier temps, une monocouche de DODA épandue sur l'eau a été étudiée. La monocouche est comprimée à 40 $mN \cdot m^{-1}$, puis décomprimée à 30 $mN \cdot m^{-1}$. Ensuite, la monocouche a été étudiée sur une solution de $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$ M pour différentes pressions. A titre d'exemple, des diagrammes de contours d'intensité obtenus par des mesures de GIXD sont illustrés sur la Fig. 1.16.

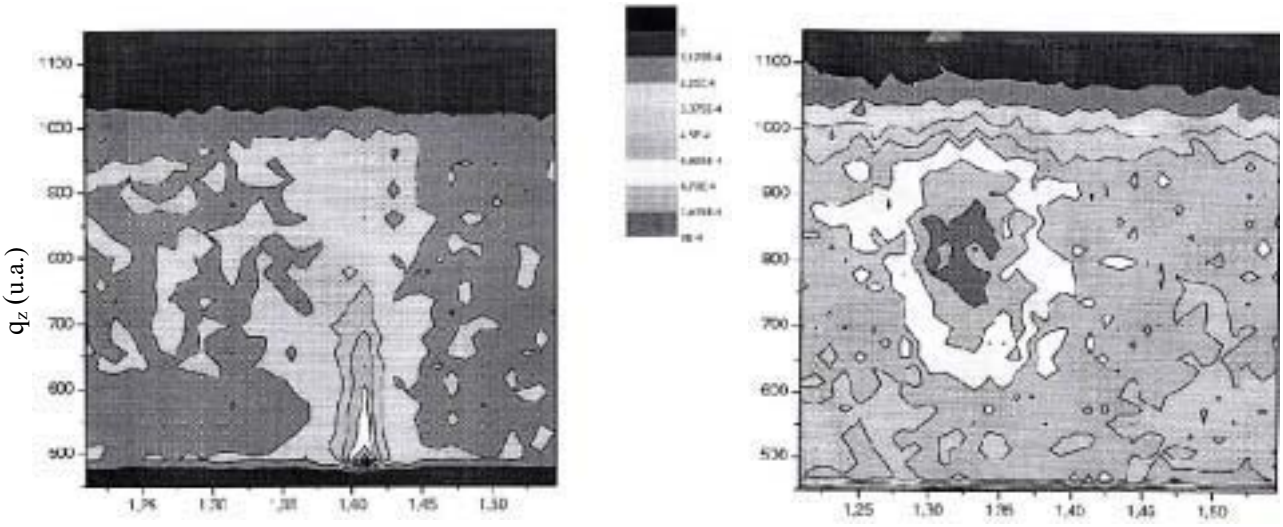


Fig. 1.16. Contour d'intensité en fonction des vecteurs (a) dans et (b) hors-plan de DODA sur une solution de $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$ M à 22 $mN \cdot m^{-1}$.

L'obtention de deux pics pour tous les cas, dont un hors plan (Fig. 1.16(b)), signifie que les molécules sont inclinées par rapport à la normale à la surface et que le réseau est rectangulaire.

Les valeurs déduites des expériences de DODA sur eau pure sont répertoriées dans le Tableau 1.2.

Π ($mN \cdot m^{-1}$)	Pic dans le plan q_{xy} ($Å^{-1}$)	q_z	Pic hors plan q_{xy} ($Å^{-1}$)	q_z	a (Å)	b (Å)	Angle t (°)
30	1,429	0	1,336	0,876	5,57	8,80	38
40	1,428	0	1,358	0,787	5,44	8,80	34

Tableau 1.2

Pour des pressions inférieures à 30 $mN \cdot m^{-1}$, le faisceau diffracté est très faible: ceci est à relier directement à la faible teneur de domaine LC de la monocouche dont la phase est principalement LE (qui ne diffracte pas). Ces expériences ne permettent en effet de caractériser que la phase LC présente dans le film de DODA sur eau pure.

Pour des pressions supérieures, on observe une diminution du paramètre de maille a, le paramètre b restant invariant. La compressibilité du film correspond donc à la diminution de cette longueur qui est reliée à la direction d'inclinaison des chaînes; cette inclinaison diminue expérimentalement lors de la compression, comme attendu.

Notons que le produit a × b donne l'aire par molécule. Cette valeur de l'ordre de 50 $Å^2$ est légèrement inférieure à la valeur déduite de l'isotherme de compression (~ 55 $Å^2$), montrant la présence prépondérante de la phase liquide-condensé.

En ce qui concerne les expériences de DODA sur une solution de $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$ M, des pics de diffraction sont clairement observables dès les faibles pressions (voir Fig.1.17). La monocouche est bien dans un état LC pour des pressions superficielles plus faibles que sur l'eau pure. Ceci correspond aux variantes d'isotherme observées.

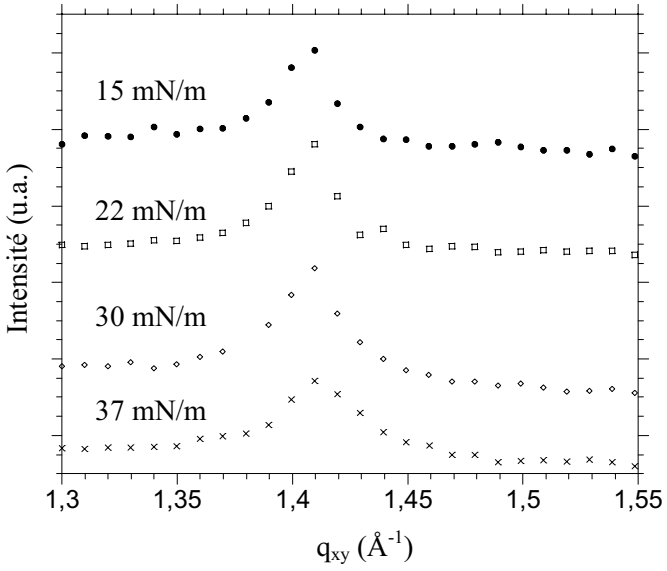


Fig. 1.17. Données de GIXD dans le plan horizontal de DODA sur une solution $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$ M à différentes pressions.

Un pic hors plan est également observé pour ces films (comme montre l'exemple de la Fig. 1.16) et tous les paramètres obtenus sont rassemblés sur le Tableau 1.3.

Π ($mN \cdot m^{-1}$)	Pic dans le plan		Pic hors plan		a (Å)	b (Å)	Angle t (°)
	q_{xy} ($Å^{-1}$)	q_z	q_{xy} ($Å^{-1}$)	q_z			
15	1,420	0	1,293	0,825	5,81	8,85	37
22	1,400	0	1,334	0,854	5,53	8,98	37
30	1,419	0	1,316	0,874	5,67	8,86	38
37	1,420	0	1,358	0,772	5,43	8,85	34

Tableau 1.3

Le paramètre de maille b reste constant, alors que le paramètre a et l'angle d'inclinaison diminuent lorsque la pression superficielle augmente. Cependant, les angles d'inclinaison sont identiques à ceux de DODA sur eau pure. Par contre, le produit a × b est très proche des valeurs mesurées sur l'isotherme démontrant que la monocouche est principalement (voir totalement) sous un état LC.

Ces paramètres de mailles sont identiques à ceux sur eau pure. Donc l'effet des anions adsorbés n'entraîne pas une modification de la compacité des tensioactifs mais uniquement une stabilisation de la phase dense liquide-condensé au dépend de la phase liquide-expansé.

1.3.3.- Caractérisations des films LB par IR.

A une pression de 30 $mN \cdot m^{-1}$, les films de Langmuir ont été transférés sur des substrats solides. Les taux de transfert sont toujours de l'ordre de l'unité avec une vitesse de transfert de 1 / 0,5 $cm \cdot min^{-1}$ et l'aire occupée par molécule de DODA au moment du transfert est en moyenne de 50 ± 3 $Å^2$.

Les propriétés vibrationnelles des cyanures ont été très importantes pour leur étude structurale, notamment par le passé, alors que beaucoup de techniques de caractérisation n'étaient pas disponibles. Le CN^- libre présente une bande d'étirement $\upsilon(C \equiv N)$ à 2080 cm^{-1} en solution aqueuse[26]. Les complexes M-CN terminaux donnent des bandes fines et intenses entre 2000 et 2200 cm^{-1}. Grâce à la bande caractéristique de C≡N dans l'infrarouge, nous avons identifié les cyanométallates qui font partie du film LB, ainsi que par la suite, le Bleu de Prusse et ses analogues bimétalliques (chapitres 2 et 4) et d'autres complexes synthétisés (chapitre 5).

Comme premier exemple, le spectre IR du film LB DODA / $Fe(CN)_6^{3-}$, est montré sur la Fig. 1.18.

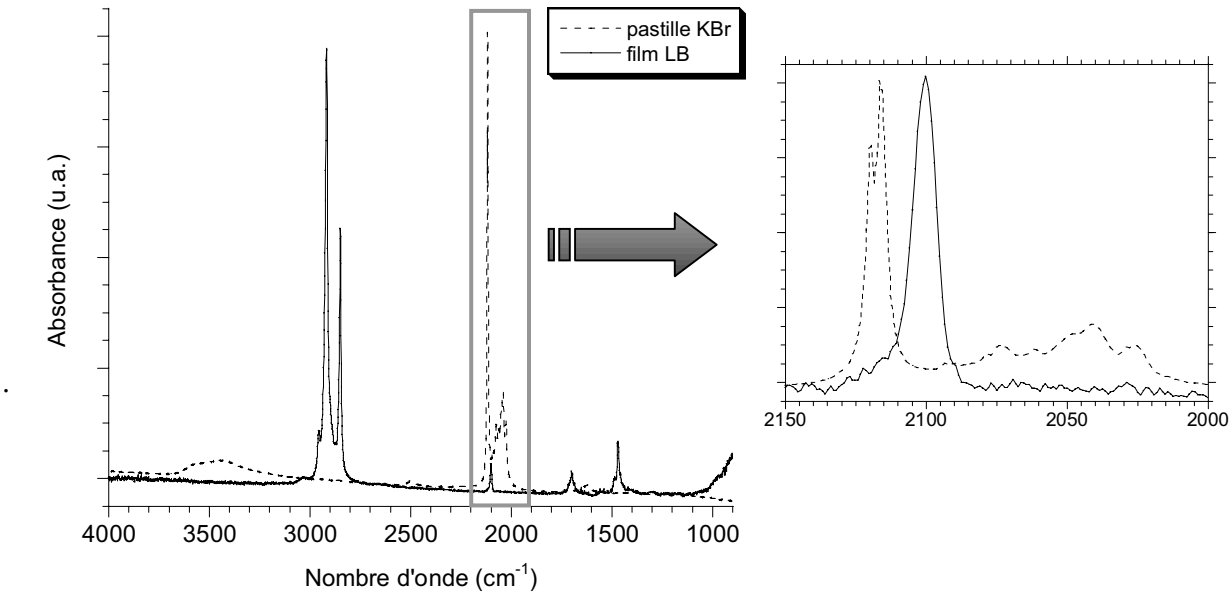


Fig. 1.18. Spectre IR de $K_3Fe(CN)_6$ en pastille de KBr et du film LB DODA/ $Fe(CN)_6^{3-}$ $5{\cdot}10^{-6}$ M (20 couches sur CaF_2 + AB)

Le spectre IR du film montre les bandes vibrationnelles correspondantes aux chaînes aliphatiques de DODA situées à 2955, 2918, 2850 et 1468 cm^{-1} (Tableau 1.1). Le pic à 1700 cm^{-1} correspond à la vibration C=O de l'acide béhénique (AB), qui donne le caractère hydrophobe à la lame de fluorine.

La bande à 2100 cm^{-1} du spectre IR confirme la présence du Fe^{III}-CN. Sur la Fig. 1.18 est montré aussi le spectre IR de $K_3Fe(CN)_6$ dans KBr. Par comparaison, la bande du film LB est déplacée vers les nombres d'onde plus petits. Celle de la poudre présente deux maxima vers 2120 et 2117 cm^{-1}, ainsi que des petites bandes entre 2100-2000 cm^{-1}. Ces dernières bandes, qui doivent être dues à des impuretés du produit (elles ne sont pas répertoriées dans la littérature), ne sont plus présentes dans le film LB. L'organisation de $Fe(CN)_6^{3-}$ en couches par adsorption aux molécules amphiphiles à l'interface air-eau permet d'éliminer quelques impuretés du produit de départ. En plus, l'absence de bandes attribuées à l'eau vers 3500 cm^{-1} dans le film LB prouve également que l'environnement de $Fe(CN)_6^{3-}$ dans le film LB est différent de celui de la poudre. Ce changement d'environnement explique le déplacement de la bande de 2120 à 2100 cm^{-1} dans le film.

Le dichroïsme linéaire mesuré sur les bandes caractéristiques des chaînes aliphatiques permet de calculer un angle d'inclinaison moyen des chaînes par rapport à la normale au substrat qui est de 23°. Cette valeur est faiblement affectée par les chaînes aliphatiques de l'acide béhénique (3 couches déposées au départ sur le substrat) qui contribuent également aux pics de vibration C-H du film LB.

La bande CN présente aussi un dichroïsme linéaire (Fig. 1.19).

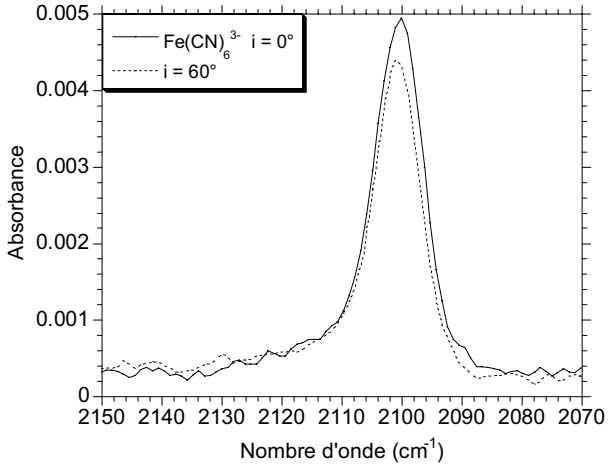


Fig. 1.19. Dichroïsme linéaire IR hors plan de la bande de vibration CN du film LB DODA / $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$M (20 couches sur CaF_2 + AB).

Malheureusement, ce dichroïsme ne peut pas permettre de remonter simplement au calcul de l'orientation du complexe $Fe(CN)_6^{3-}$ dans le film.

Les autres spectres IR des films LB DODA / cyanométallates montrent les vibrations des chaînes aliphatiques aux nombres d'onde du même ordre que le film de ferricyanure. Le dichroïsme linéaire de ces bandes permet de déduire un angle d'inclinaison moyen des chaînes aliphatiques par rapport à la normale au substrat de 23 ± 3° pour tous ces films. L'organisation des chaînes est donc indépendante du type de cyanométallate utilisé.

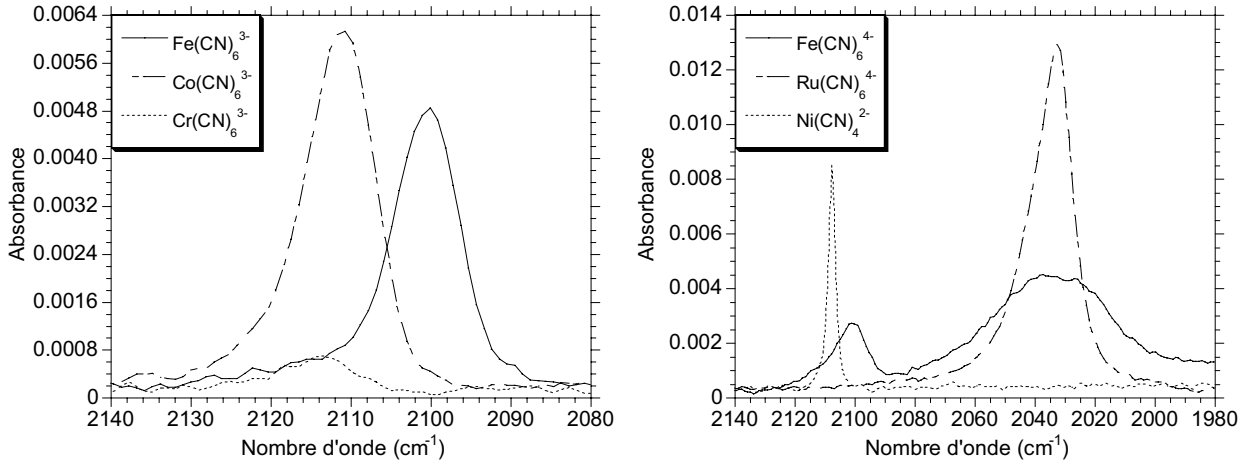
Les résultats obtenus pour les vibrations cyanures des films LB sont rassemblés dans le Tableau 1.2, et comparés avec ceux des bandes de vibration des poudres de cyanométallates en pastilles de KBr.

	$K_3Co(CN)_6$	$K_3Cr(CN)_6$	$K_3Fe(CN)_6$	$K_4Fe(CN)_6$	$K_4Ru(CN)_6$	$K_2Ni(CN)_4$
Pastille KBr (cm^{-1})	2129	2128	2120	2043	2048	2124
Film LB (cm^{-1})	2111	2113	2100	2038, 2100	2034	2108

Tableau 1.4. Bandes de vibration CN du spectre IR des $K_xM(CN)_n$ en pastille KBr[26] et des films LB DODA / $M(CN)_n^{x-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M (20 couches sur CaF_2+ AB).

En comparant les fréquences des maxima des bandes CN des films LB avec ceux des pastilles de KBr, on observe qu'il y a toujours un déplacement vers les plus basses fréquences pour les bandes des films LB par rapport à la poudre. C'est une confirmation que l'environnement des cyanométallates est différent dans le film LB et en poudre. De plus, les

films LB ne présentent pas de trace d'eau détectable, tandis que les poudres en contiennent toujours.



(a) (b)

Fig. 1.20. Bandes du spectre IR de la vibration CN du film LB (a) DODA / $M(CN)_6^{3-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M et (b) DODA / $M(CN)_6^{4-}$ et DODA / $Ni(CN)_4^{2-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M (20 monocouches sur CaF_2+ AB).

Notons que le cas de $K_4Fe(CN)_6$ est particulier. A la différence de la poudre, la vibration CN du film DODA / $Fe(CN)_6^{4-}$ montre deux bandes: une plus fine à 2100 cm^{-1} et une autre plus large centrée vers ~2032 cm^{-1}. La bande qui apparaît à 2100 cm^{-1} est attribuée à la vibration Fe^{III}-CN, tandis que celle de la bande ~2032 cm^{-1} est la vibration Fe^{II}-CN (Tableau 1.4). Ainsi, le $Fe(CN)_6^{4-}$ doit être partiellement oxydé à $Fe(CN)_6^{3-}$ dans le film LB.

Les intensités des bandes d'absorption des cyanures pour chaque film LB sont montrées sur la Fig. 1.20, où un comportement différent selon l'ion métallique est observé.

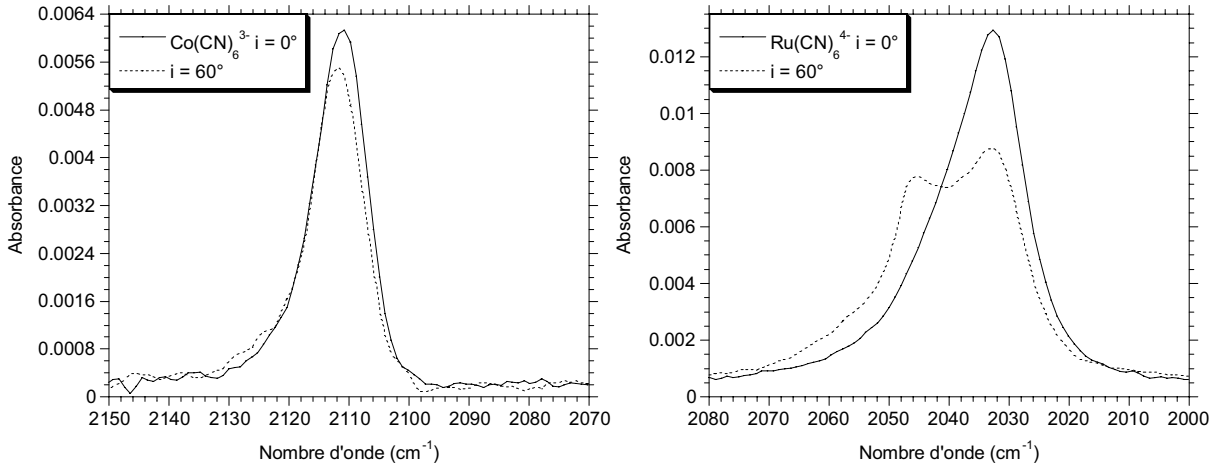
Pour les films LB DODA / $M(CN)_6^{3-}$ la bande de Cr^{III}-CN est très petite (Fig. 1.20(a)). Il est vrai que cette vibration est en général de faible intensité, mais on peut aussi expliquer ce résultat par la non-stabilité de $K_3Cr(CN)_6$ dans l'eau. En effet, l'hexacyanochromate(III) est stable à l'état solide à l'abri de la lumière et de l'humidité, mais en solution aqueuse, il s'hydrolyse et peut précipiter sous forme de $Cr(OH)_3$. Cette décomposition est nettement accélérée par la lumière et la chaleur[33]. Même si cette réaction se produit dans la sous-phase, elle n'empêche cependant pas l'adsorption de $Cr(CN)_6^{3-}$ sur la monocouche organique puisque le transfert sur substrat solide a pu être réalisé.

D'un autre côté, la bande d'absorption pour le composé Ru^{II}-CN est nettement plus intense que les autres composés M-CN (Fig. 1.20(b)), ce qui est caractéristique de ce dérivé du ruthénium.

La bande détectée pour le composé Ni^{II}-CN (Fig. 1.20(b)) est la plus fine de tous les cyanométallates, ce qui est en accord avec un seul type de liaisons M-CN dans le tétraèdre.

L'entourage des hexacyanométallates dans les couches inorganiques peut provoquer la distorsion de l'octaèdre de coordination de sorte que l'on aurait deux types de positions, équatoriale et axiale avec des distances M-CN différentes qui contribueraient à élargir la bande.

Comme dans le cas de $Fe(CN)_6^{3-}$, les bandes de vibration cyanure de tous ces systèmes présentent du dichroïsme hors plan, indiquant une certaine orientation. Dans quelques cas (Co, Cr, Fe^{II}) le comportement est identique à celui de Fe^{III}: à 60° la bande diminue en intensité, montrant une orientation globalement plus parallèle à la surface (quatre cyanures dans le plan et deux hors du plan). D'autres cas présentent clairement deux bandes à 60° (Fig. 1.21(a)) ce qui peut être associé à deux types de cyanures et deux types d'orientation moyenne.



(a) (b)

Fig. 1.21. Dichroïsme linéaire hors plan des bandes de vibration CN du spectre IR pour les films LB DODA / $Co(CN)_6^{3-}$ $5\cdot10^{-6}$ M et (b) DODA / $Ru(CN)_6^{4-}$ $5\cdot10^{-6}$ M (20 couches sur CaF_2+ AB).

1.3.4.- Caractérisation des films LB par diffraction de rayons X et magnétisme.

Pour mieux connaître la structure des ces films LB, la diffraction de rayons X a été utilisée. La Fig. 1.23 nous montre les résultats obtenus pour un film LB DODA / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5\cdot10^{-6}$ M.

Le pic de Bragg (Fig. 1.22) permet d'évaluer la périodicité du film à 45,5 ± 0,6 Å. Si, comme dans les cas précédents, on estime le largeur des couches organiques à 19 Å (en tenant en compte de l'angle d'inclinaison déjà calculé à partir des spectres IR), on obtient une valeur de ~8 Å pour la couche inorganique. Cette valeur est très proche du diamètre des cyanométallates soit environ 8-9 Å[34]. La couche inorganique est donc constituée d'une monocouche d'anions.

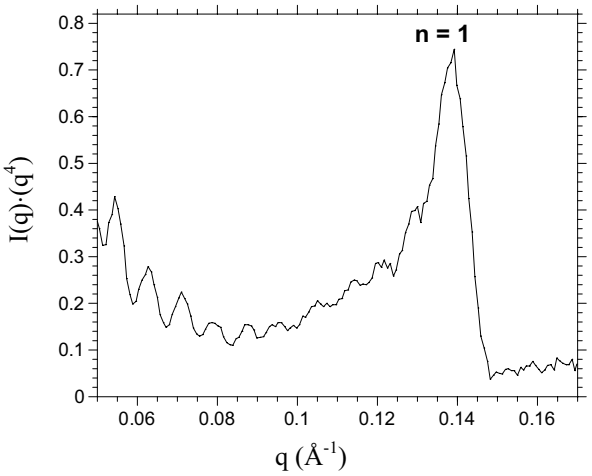


Fig. 1.22. Diagramme de diffraction de rayons X du film LB DODA / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M (32 couches sur lame de verre silanisée).

A partir des franges de Kiessig, on obtient une épaisseur de bicouche de 46,7 ± 0,3 Å, en accord avec l'information obtenue des pics de Bragg.

De même, les mesures de rayons X ont été effectuées également pour un film de DODA / $Ru(CN)_6^{4-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M.

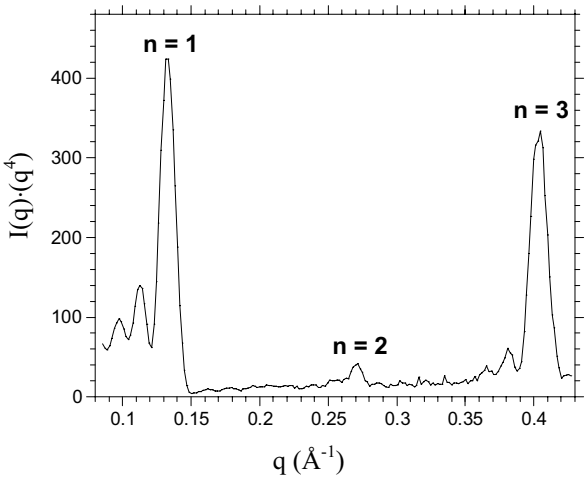


Fig. 1.23. Diagramme de diffraction de rayons X du film LB DODA / $Ru(CN)_6^{4-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M (20
e de verre silanisée).

Les deux pics de Bragg clairement observés aux extrémités du diagramme (Fig. 1.23), et un troisième moins intense entre les deux, permettent d'évaluer la périodicité du film à 46,8 ± 0,5 Å. Par le même raisonnement que pour le $Fe(CN)_6^{3-}$, cette périodicité démontre encore une fois la présence de monocouches inorganiques entre les couches organiques.

Pour estimer les nombres d'ions $Fe(CN)_6^{3-}$, les propriétés magnétiques du film LB DODA / $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$ M ont été mesurées (Fig. 1.24). La courbe montre une diminution de χT aux plus basses températures en raison du couplage spin-orbite: Fe^{III} bas spin, s = ½, $^2T_{2g}$.

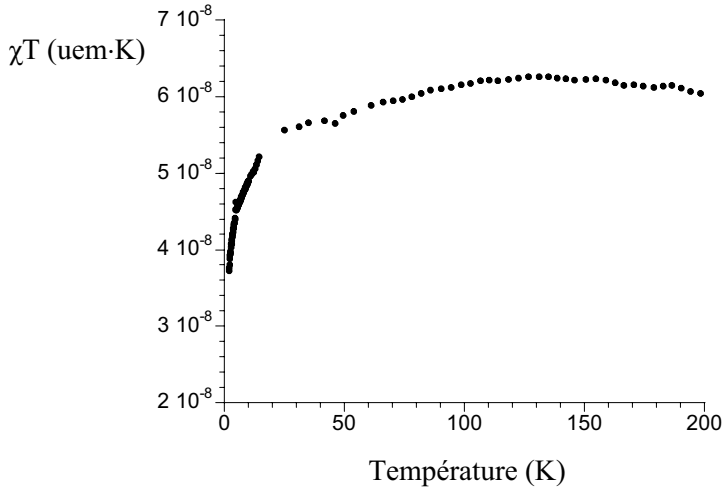


Fig. 1.24. Courbe de χT en fonction de la température du film LB DODA / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5 \cdot 10^{-6}$ M (860 couches sur mylar) à 10000 G.

Au-dessus de ~ 50 K, χT est constant selon la loi de Curie. En considérant le spin du Fe^{3+} on peut calculer le nombre de $Fe(CN)_6^{3-}$ dans le film et comparer avec le nombre de molécules de DODA estimé à partir de l'isotherme de compression. Il faut préciser que la mesure est très proche des limites expérimentales à cause du faible signal: le produit χT n'est donc que relativement constant à haute température. Cependant, les calculs donnent un rapport DODA / $Fe(CN)_6^{3-}$ de 2,9, ce qui serait en accord avec la neutralité du film LB: les charges positives de DODA sont compensées par les charges négatives des hexacyanométallates.

L'ensemble de ces résultats nous laisse imaginer les systèmes lamellaires hybrides DODA / cyanométallates comme celui représenté sur la Fig. 1.25, avec une monocouche d'anions inorganiques comprise entre deux monocouches de DODA.

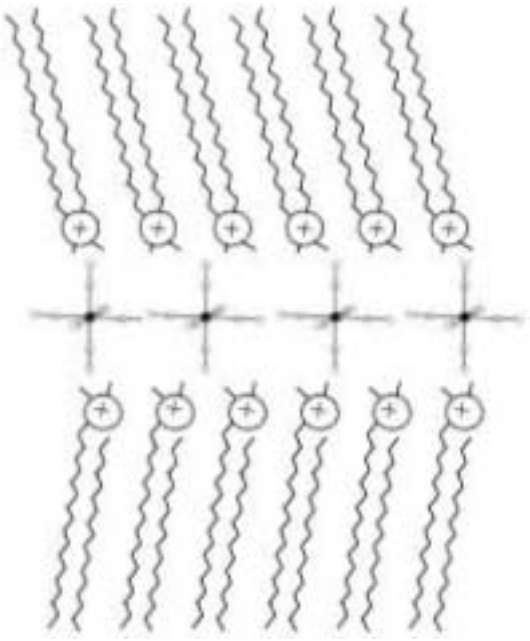


Fig. 1.25. Représentation schématique des films LB DODA / $M(CN)_6^{x-}$.

En partant de solutions de cyanométallates en sous-phase, des nouveaux films LB hybrides ont été obtenus montrant la généralité de la stratégie semi-amphiphile.

1.4.- Conclusion.

Jusqu'à présent, nous avons construit des films LB hybrides organiques-inorganiques par la technique semi-amphiphile avec le DODA comme molécule amphiphile et différents systèmes inorganiques dissous dans l'eau en sous-phase. A priori, les conditions requises pour cette expérience sont la solubilité et la stabilité des molécules inorganiques dans l'eau.

Les anions (POM, boranes, cyanométallates) s'adsorbent sous la monocouche de DODA par des interactions électrostatiques induisant la transition de phase liquide-expansé à phase condensée et, en conséquence, le transfert sur substrat solide en formant des multicouches. Ainsi, les mesures de diffraction de rayons X aux angles rasants (GIXD) ont montré qu'en présence de l'eau pure en sous-phase, la monocouche de DODA présente quelques domaines en phase condensée, coexistants avec une phase liquide-expansé. D'après nos résultats obtenus avec l'ion $[Fe(CN)_6]^{3-}$ en sous-phase, l'effet de cet anion ne consiste pas en une modification de la compacité, mais en une stabilisation à peu près complète de la phase condensée. Ce point est généralisé par l'examen quantitatif de la compressibilité de l'isotherme (proportionnelle à la pente) qui montre dans tous les cas une plus petite compressibilité de cette phase liée à un renforcement des interactions électrostatiques et une plus grande cohésion des films formés.

Notre étude a d'ailleurs montré que quelles que soient la taille et la nature chimique de ces polyanions, ce processus d'échange a lieu. En effet, le mécanisme d'adsorption à l'interface est complexe, fonction à la fois des forces électrostatiques et des effets de volume pour une surface amphiphile avec une densité de charge donnée[35]. Ainsi, il se forme à l'interface une double couche électrostatique qui peut être transférée sur un substrat en mode Y. Dans tous les cas, les films LB obtenus présentent une monocouche inorganique entre deux couches amphiphiles ce qui implique une réorganisation, sans doute au moment du transfert, liée encore aux interactions électrostatiques présentes. Cet effet de stabilisation du film LB démontre que les mécanismes à élucider dans ces systèmes lamellaires sont complexes.

Enfin, dans les couches inorganiques, les différentes entités sont "isolées" les unes des autres et, en conséquence, sans interaction notable. Ainsi, la prochaine étape envisagée est d'obtenir des systèmes inorganiques étendus, où il puisse y avoir des interactions donnant lieu à des phénomènes coopératifs. Pour cela, le premier système choisi a été le Bleu de Prusse.

Références

[1] Mingotaud, A.-F.; Mingotaud, C.; Patterson, L. K. *Handbook of Monolayers* **1993**, Academic Press, San Diego.

[2] Marra, J. *J. Phys. Chem.* **1986**, 90, 2145.

[3] Clemente-León, M; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Delhaès, P. *Langmuir* **1997**, 13, 2340.

[4] Clemente-León, M; Mingotaud, C.; Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Delhaès, P. *Thin Solid Films* **1998**, 327-329, 439.

[5] Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 273.

[6] Müller, A.; Peters, F.; Pope, M.-T.; Gatteschi, D. *Chem. Rev.* **1998**, 98, 239.

[7] Gatteschi, D.; Pardi, L.; Barra, A.-L.; Müller, A., Döring, J. *Nature* **1991**, 354, 463.

[8] Müller, A.; Plass, W. *J. Mol. Struct*. **1994**, 215-223.

[9] Gatteschi, D.; Sessoli, R.; Plass, W.; Müller, A., Krickemeyer, E.; Meyer, J.; Sölter, D.; Adler, P. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1923.

[10] Eriksson, L. G. T.; Claesson, P. M.; Ohnishi, S.; Hato, M. *Thin Solid Films* **1997**, 300, 240.

[11] Ahuja, R. C.; Caruso, P. L.; Möbius, D. *Thin Solid Films* **1994**, 242, 195.

[12] Vandevyver, M.; Barraud, A.; Ruaudel-Teixier, A.; Maillard, P.; Gianotti, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 571.

[13] Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, **1991**, Academic Press, Inc.

[14] Lvov, Y.; Essler, F.; Decher, G. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 13773.

[15] Clemente-León, M; Mingotaud, C.; Agricole, B.; Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Delhaès, P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1114.

[16] Kurth, D. G.; Lehmann, P.; Volkmer, D.; Cölfen, H.; Koop, M. J.; Müller, A.; Du Chesne, A. *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 2.

[17] Volkmer, D.; Du Chesne, A.; Kurth, D. G.; Schnablegger, H.; Lehmann, P.; Koop. M. J.; Müller, A. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1995.

[18] Cotton, F. A.; Wilkinson, G. *Advanced Inorganic Chemistry* **1988**, New York, J. Wiley and Sons.

[19] Schaeffer, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, 79, 1006.

[20] Hawthorne, M. F.; Pitochelli, A. *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, 80, 6685.

[21] van der Maas Reddy, J.; Lipscomb, W. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 754.

[22] Lipscomb, W. N.; Pitochelli, A.; Hawthorne, M. F. *J. Am. Chem. Soc*. **1959**, 81, 5833.

[23] Knoth, W. H.; Miller, H. C.; Sauer, J.C.; Balthis, J. H.; Chia, Y. T.; Muetterties, E. L. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 2, 159.

[24] (a) Georgiev, E. M.; Shelly, K.; Feakes, D. A.; Kuniyoshi, J.; Romano, S.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5412-5416. (b) Watson-Clark, R. A.; Hawthorne, M. F. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5419. (c) Hawthorne, M. F.; Maderna, A. *Chem. Rev.* **1999**, 99, 3421.

[25] Keller, W. E.; Johnston, H. L. *J. Chem. Phys.* **1952**, 20, 1749.

[26] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, 4ème ed., J. Wiley and Sons.

[27] Wilkinson, G., *Comprehensive Coordination Chemistry*, **1987**, Pergamon Press.

[28] Boncarsi, R.; Petronglo, C.; Scrocco, E.; Tomasi, J. *J. Chem. Phys.*, **1968**, 48, 1500.

[29] Dunbar, K. R.; Heinzt, R. A. *Progress Inorg. Chem.* **1997**, 45, J. Wiley and Sons.

[30] Lafuente, C.; Soyer, H.; Ravaine, S.; Mingotaud, C.; Delhaès, P. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 322, 91.

[31] Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Helm, C. A.; Laxhuber, L. A.; Möhwald, H. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 21, 2224.

[32] Dutta, P.; Peng, J. B.; Lin, B.; Ketterson, J. B.; Prakash, M.; Georgopoulos, P.; Ehrlich, S. *Phys. Rev. Lett.* **1987**, 58, 21, 2228.

[33] Gadet, V. *Thèse Doctorale de l' Université Paris VI* **1992**.

[34] Brown, D. B.; Schriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 1, 37.

[35] Cuvillier, N. *Thèse Doctorale de l' Université Paris VI* **1997**.

CHAPITRE 2

FILMS DE LANGMUIR ET LANGMUIR-BLODGETT À BASE DE BLEU DE PRUSSE

2.1.- Introduction.

Le Bleu de Prusse (BP), composé de valence mixte de classe II selon la classification de Robin et Day[1], a été largement étudié et un grand nombre de travaux lui sont encore actuellement consacrés. Sa composition correspond à du ferrocyanure ferrique [ou hexacyanoferrate(II) de fer(III)], mais il y a une grande variété de «Bleus de Fer» avec différentes compositions, dépendant de leur méthode précise de préparation[2]. Les Bleus de Fer sont constitués de Bleus de Prusse (ferrocyanure ferrique) «soluble» ou «insoluble» et du Bleu de Turnbull (ferricyanure ferreux) qui est équivalent. En effet, différentes études ont démontré que le BP insoluble et le Bleu de Turnbull sont identiques[3], ce qui signifie qu'il faut considérer soit le transfert de charge de Fe^{2+} haut spin au Fe^{3+} bas spin, soit une rotation de 180° du ligand CN à l'instant de la formation de Fe^{II}-CN-Fe^{III}[4,5]. Le BP soluble a pour formule $KFe[Fe(CN)_6]\cdot 5H_2O$ et l'insoluble $Fe_4[Fe(CN)_6]_3\cdot$14-15 H_2O , mais toutes les formes de BP sont en réalité plus ou moins insolubles dans l'eau. La "solubilité", dans ce cas, est une illusion causée par la facilité de dispersion sous forme de petites particules colloïdales qui donnent une suspension bleue semblable à une vraie solution.

Le BP présente une structure cubique face centrée (voir Fig. 5 de l'introduction générale) avec les Fe^{2+} et Fe^{3+} connectés par des ligands cyanures. Des études de localisation différente des molécules d'eau par diffraction de neutrons ont été menées sur le Bleu de Prusse en poudre[6]. Bhattacharya et al.[7] ont également étudié par analyse thermique différentielle et résonance magnétique nucléaire les types de molécules d'eau liées au Bleu de Prusse. Ils ont conclu à l'existence de trois types d'eau dans le réseau cristallin qui diffèrent par la force des liaisons impliquées. Les molécules de type zéolithique occupent les trous interstitiels de la structure et elles n'interagissent que très faiblement avec les atomes du réseau. Les deux autres types font intervenir des liaisons plus fortes. Ainsi, différencie-t-on les molécules liées au réseau cristallin par liaisons hydrogène ou par liaisons ioniques avec le métal, voire les deux (type "réseau"), et les molécules d'eau liées aux métaux par liaisons partiellement covalentes (type coordonné)[8]. Pour une molécule d'eau liée au fer (de type coordonné), il y aurait deux molécules de type réseau et 3,5 de type zéolithique[7].

Les propriétés magnétiques et oxydo-réductrices du Bleu de Prusse ont été particulièrement étudiées.

Ainsi, son comportement magnétique fut en premier décrit par Davidson et Welo[9] en 1928, mais ce n'est qu'après avoir déterminé sa structure[10] que les propriétés magnétiques sont devenues plus compréhensibles avec notamment l'apparition d'un état ferromagnétique à

basses températures: les mesures effectuées sur la poudre commerciale de BP utilisée dans ces expériences sont illustrées dans l'annexe IV.

Le comportement électrochimique du Bleu de Prusse a conduit à l'obtention d'électrodes modifiées. Le premier film mince a été formé sur une électrode de platine par introduction dans une solution de $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ et $K_3Fe(CN)_6$[11]. Plus tard, une autre méthode a été proposée par Itaya et al. impliquant aussi la réduction d'une solution ferrique-ferricyanure[12]. La distinction entre les formes BP soluble et insoluble a également été étudiée par électroréduction du dépôt en absence ou en présence de K^+[13,14]. Les réactions d'équilibre correspondant à ces processus électrochimiques ont été décrites par Itaya comme étant:

$$\underset{BP}{Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3} + 4K^+ + 4e^- \rightleftharpoons \underset{ES}{K_4Fe_4^{II}[Fe^{II}(CN)_6]_3}$$

$$\underset{BP}{Fe_4^{III}[Fe^{II}(CN)_6]_3} + 3Cl^- - 3e^- \rightleftharpoons \underset{PY}{Fe_4^{III}[Fe^{III}(CN)_6]_3\,Cl_3}$$

où ES (Everitt's Salt ou White Salt) est la forme réduite du BP et PY ("Prussian Yellow" ou "Berlin Green") est la forme oxydée.

La stabilité chimique, les réactions bichromiques mises en jeu, la facilité de préparation et le faible coût des électrodes modifiées par le BP en font des candidats pour des applications en affichage électrochromique[15]. Une limitation importante est toutefois la facilité des formes oxydée et réduite à revenir à l'état Bleu de Prusse.

La formation du BP sur un film de Nafion (membrane perfluorée à échange de cations) donne une bonne adhérence du dépôt inorganique à l'électrode et permet d'envisager des applications dans le domaine des batteries rechargeables[16]. Le Nafion permet le transport de contre-ions et augmente la stabilité des films de BP pendant les cycles successifs de charge et de décharge.

Des tensioactifs cationiques avec des ammoniums quaternaires ont été utilisés pour dissoudre des colloïdes de BP dans des solvants organiques avant la déposition sur électrodes ITO. Les films de BP ainsi obtenus (avec $LiClO_4$ ajouté pour améliorer la conductivité) sont stables et montrent une oxydation plus facile que celle du BP déposé électrochimiquement[17].

Le Bleu de Prusse a été combiné avec des dérivés de $Ru(bpy)_3^{2+}$ montrant de nouvelles propriétés, comme on le verra plus en détail dans le chapitre 3. Il a également été associé à d'autres composés pour former de nouveaux systèmes hybrides. Ainsi, des composites sol-gel avec le BP ont été élaborés[18], en partant des films sol-gel de bis[3-(triethoxysilyl)propyl]tétrasulfide (SIS) recouvrant des surfaces solides (ITO). L'oxydation de

ce film permet l'adsorption des ions du fer qui vont se complexer ultérieurement avec des hexacyanoferrates (Fig. 2.1).

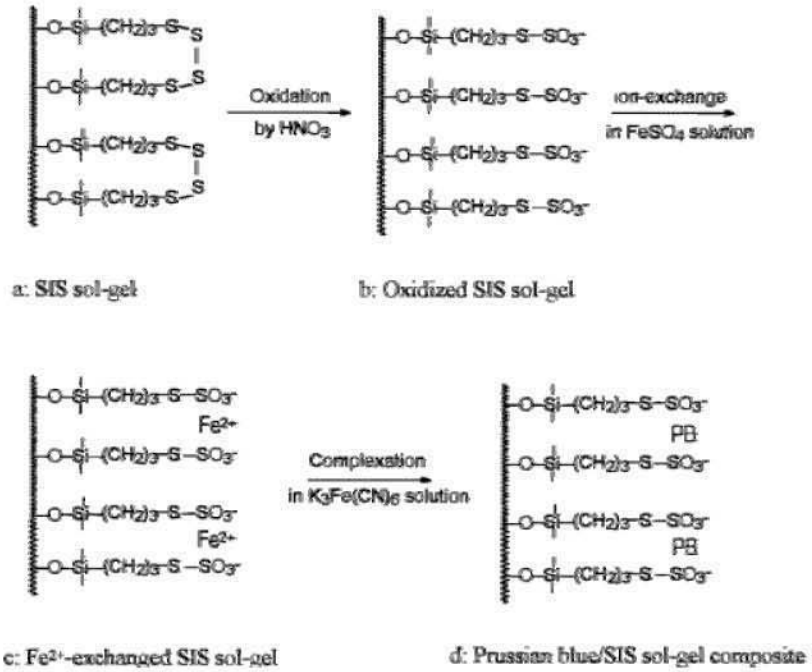


Fig. 2.1. Mécanisme proposé pour la formation des composites BP sol-gel[18].

La caractérisation de ces films composites a été faite par électrochimie et par des techniques spectroscopiques et microscopiques. Des applications comme détecteur d'ions potassium ont été démontrées.

Un complexe de valence mixte μ-cyanure Fe(II)-Fe(III) a été également préparé en films par diffusion d'ions au milieu d'une bicouche de molécules amphiphiles[19] (Fig. 2.2).

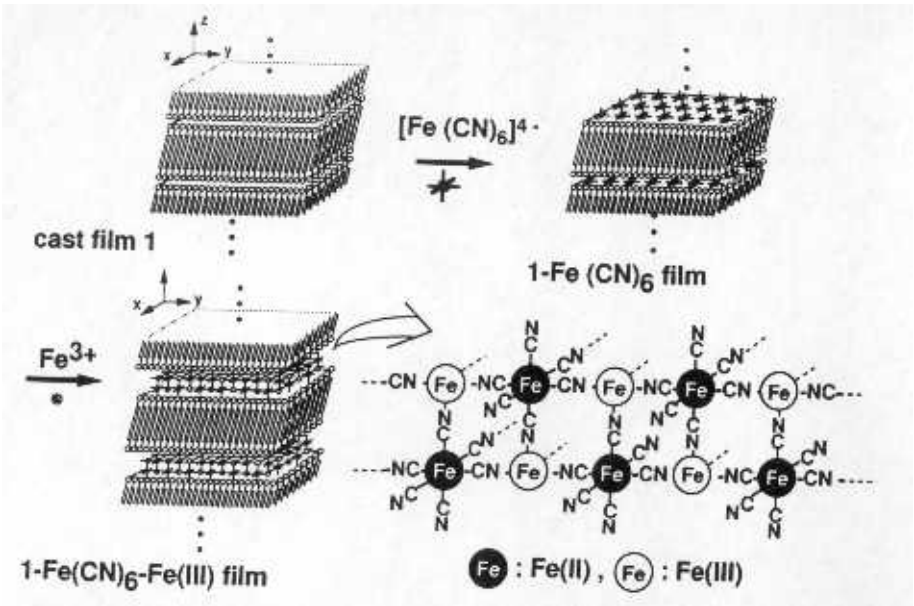


Fig. 2.2. Illustration schématique de la synthèse du complexe bimétallique à valence mixte par l'utilisation du film multibicouches[19].

L'effet des couches organiques est de permettre la formation de composés de valence mixte Fe^{II}-CN-Fe^{III} avec des structures différentes de celle de la poudre de BP. L'épaisseur des bicouches bidimensionnelles entre lesquelles est formé le composé de valence mixte est de 42,2 Å.

La même molécule amphiphile cationique a été organisée en film de Langmuir. Le complexe de valence mixte a été alors formé le long de cette surface par photo-irradiation de la solution aqueuse en sous-phase (qui contient les ions de Fe^{3+} et $Fe(CN)_6^{3-}$)[20], comme le montre la Fig. 2.3.

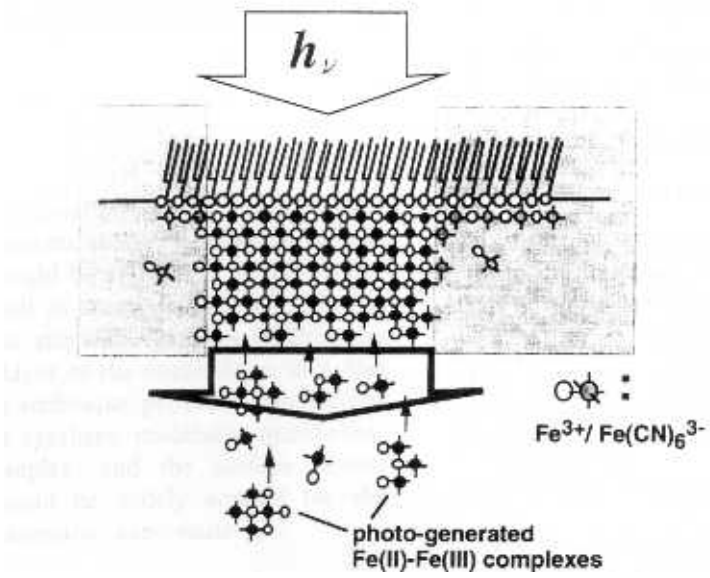


Fig. 2.3. Illustration schématique du processus de photodéposition à l'interface air-eau[20].

Le processus de photodéposition conduit par une monocouche en surface est ainsi démontré. Dans ce cas, à la différence du système présenté auparavant, il n'y a pas de contrôle de la dimensionnalité du système inorganique formé.

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du Bleu de Prusse pour l'obtention des films LB. Comme on vient de le voir, le BP présente des particules colloïdales en solution aqueuse: ces colloïdes chargés négativement peuvent être organisés en dessous d'une monocouche organique par interactions électrostatiques en utilisant la stratégie semi-amphiphile. Ainsi, notre étude a essayé de corréler la structure et les propriétés des films hybrides avec différents paramètres expérimentaux:

- l'effet de la concentration de la solution de Bleu de Prusse en sous-phase, afin de mieux comprendre le comportement de la partie inorganique lors de l'adsorption en dessous de la couche amphiphile ainsi que lors de la formation des films LB correspondants.

- une étude cinétique de l'adsorption a été suivie grâce à des films LB faits à différents intervalles de temps pour connaître leur stabilité.

- la partie organique a été modifiée afin d'étudier l'influence des molécules amphiphiles avec différentes densités de charge et diverses caractéristiques sur la formation des films avec BP. Parmi les molécules amphiphiles choisies, un dérivé de $Ru(bpy)_3^{2+}$, le $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$, a été synthétisé (voir Annexe VII) en raison de ses multiples propriétés (cf. chapitre 3).

2.2.- Rôle des molécules amphiphiles dans les films contenant du Bleu de Prusse.

Comme on l'a vu au chapitre 1, la molécule de DODA est le prototype d'amphiphile formant des films de Langmuir et Langmuir-Blodgett stables avec des systèmes inorganiques par des interactions électrostatiques. Pour étudier l'influence de la partie amphiphile avec différents rapports charge-taille et propriétés, trois autres types de molécules amphiphiles ont été sélectionnés pour former des films LB avec Bleu de Prusse (Fig. 2.4):

- $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$ (appelé Rub^{2+}), qui vient d'être introduit.

- Un composé cristal liquide de type pyridilium (synthétisé par M. Veber du Laboratoire de Physique des Solides à Orsay).

- Un tensioactif gemini portant deux chaînes alkyles (Gem) (fourni par R. Oda de l'IECB à Bordeaux).

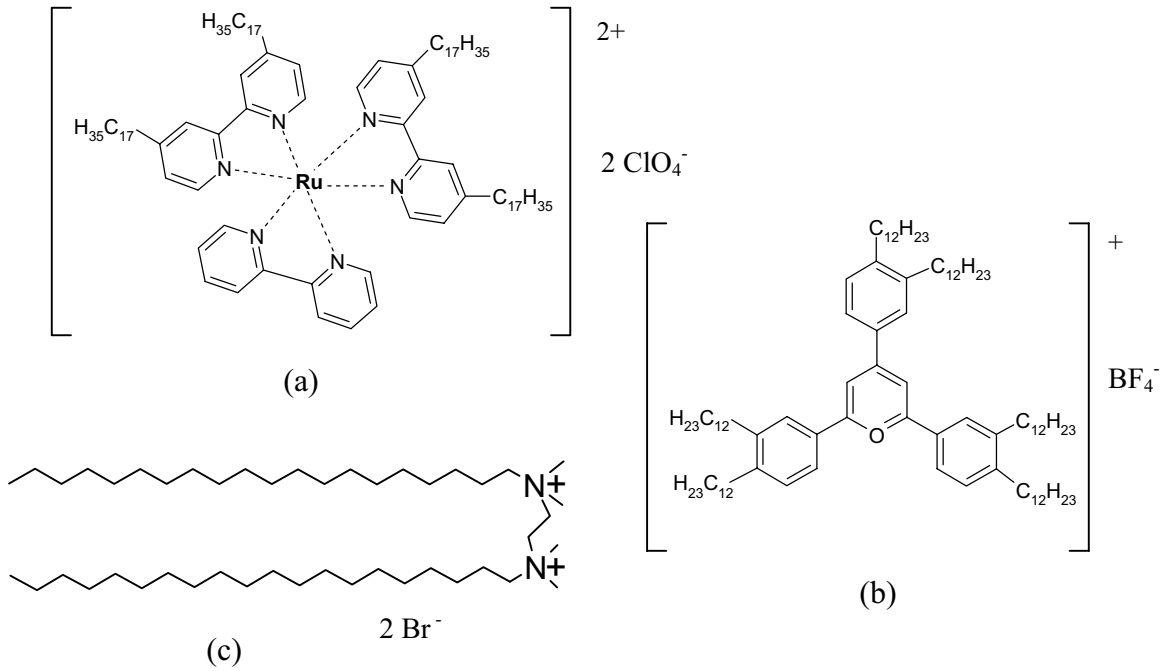


Fig. 2.4. Structures moléculaires des amphiphiles (a) Rub^{2+} (b) Ar3 et (c) Gem.

L'isotherme de compression de ces molécules sur une sous-phase d'eau pure ou d'une solution du Bleu de Prusse à 10^{-6} M (Fig. 2.5) montre que chacune d'entre elles permet d'obtenir des organisations et des densités surfaciques de charges différentes.

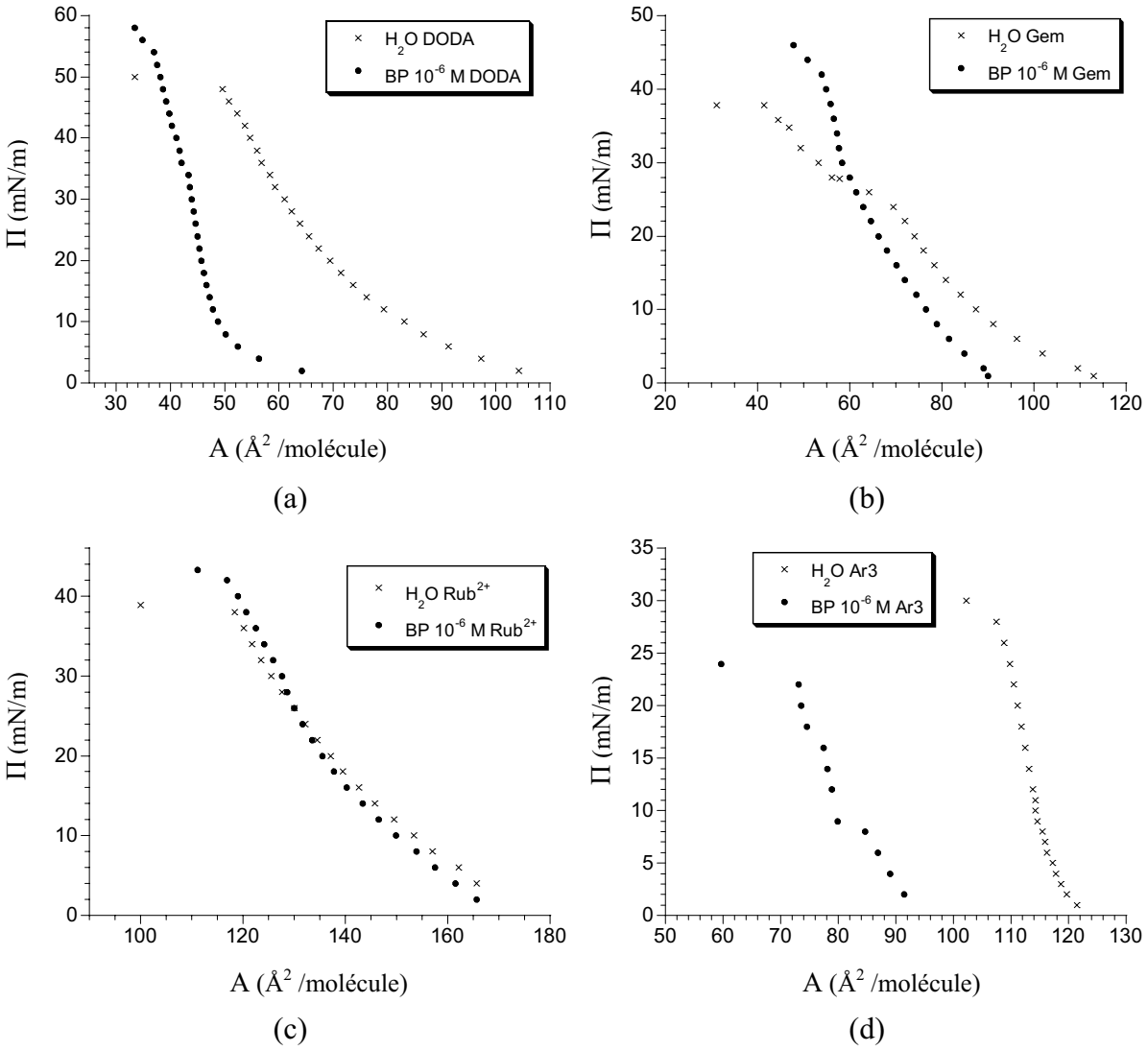


Fig. 2.5. Isothermes de compression de (a) DODA (b) Gem (c) Rub^{2+} et (d) Ar3 sur une solution de BP 10^{-6} M (points) et sur l'eau pure (croix).

L'isotherme de DODA sur une solution de Bleu de Prusse en sous-phase (Fig. 2.5(a)) montre des aires par molécule plus petites que sur l'eau pure, et une pente supérieure. Ce comportement est à rapprocher de celui décrit dans le chapitre 1 pour des ions "simples". Il indique clairement une interaction entre les entités inorganiques de la sous-phase et la monocouche, qui doit induire une phase liquide-condensée.

Dans le cas du tensioactif Gem (Fig. 2.5(b)) on observe une isotherme dont la montée commence à des aires plus petites pour les solutions de BP que sur l'eau pure avec une pente plus élevée et une pression de collapse plus grande. Ceci semble également indiquer un

processus d'adsorption modifiant l'état de la monocouche (le quasi- plateau observé sur l'eau pure peut correspondre à une transition progressive LE → LC, zone de transition que disparaît en présence de BP).

Dans le cas de Rub^{2+} (Fig. 2.5(c)), les modifications sont relativement faibles au niveau de l'isotherme ce qui peut s'expliquer par l'absence d'une phase LC complète dans ce type de système.

Finalement, dans le cas de Ar3 (Fig. 2.5(d)), le film obtenu est très peu stable dans le temps (d'où l'isotherme d'allure erratique) et avec des aires très petites par rapport à la taille de la molécule: il ne sera donc pas utilisé par la suite.

Pour une pression donnée (Tableau 2.1) les films de Langmuir sur solutions de BP à 10^{-6} M sont transférés sur un substrat solide pour former les films LB.

Molécule amphiphile	*Pression du transfert ($mN \cdot m^{-1}$)*	*Taux de transfert, τ*	*Aire ($Å^2$) par molécule au moment du transfert*	*Charge par molécule*	*Densité de charge, ρ ($1/Å^2$)*
DODA	28-30	1,0	47 ± 4	1	0,021
Rub^{2+}	28-30	1,0	128 ± 9	2	0,016
Gem	28-30	0,7	56 ± 4	2	0,036

Tableau 2.1. Paramètres déduits des isothermes de compression des films de Langmuir *molécule amphiphile / BP*.

Les taux de transfert des films LB *molécule amphiphile / BP 10^{-6} M* sont de l'ordre de l'unité sauf pour la molécule Gem, qui ne se transfère pas très bien sur le substrat solide (Tableau 2.1).

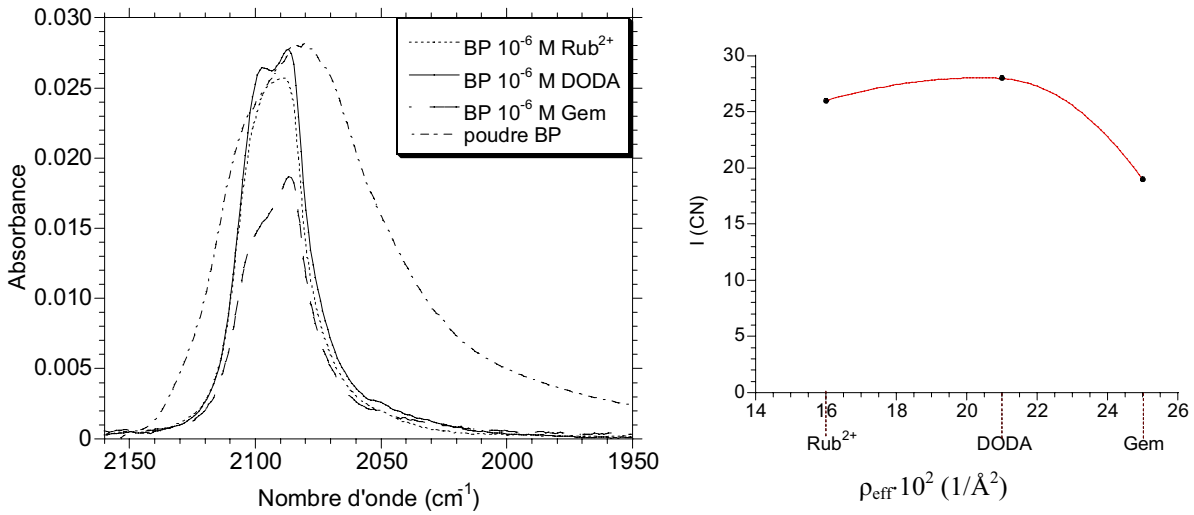
La densité de charge surfacique (ρ) d'une molécule amphiphile permet d'estimer l'attraction aux ions de charge opposée par interactions électrostatiques:

$$\rho = \frac{n}{A} \quad (1 / Å^2) \qquad [2.1]$$

où n est le nombre de charges par molécule amphiphile et A est l'aire moléculaire.

Les densités de charge calculées à partir des résultats expérimentaux (Tableau 2.1) nous montrent, comme attendu, que Rub^{2+} présente la densité de charge la plus petite, et le Gem une densité de charge beaucoup plus grande que les autres amphiphiles. On peut ainsi évaluer l'influence de ce paramètre sur l'adsorption interfaciale de BP. En supposant que la quantité adsorbée est proportionnelle à celle organisée dans le film LB final, il est possible de relier la densité de charge au spectre IR des films LB, spectre qui permet éventuellement de remonter à la quantité de BP présente dans les multicouches.

Les spectres IR ont été enregistrés pour les quatre films LB obtenus dans les meilleures conditions expérimentales.



(a) (b)

Fig. 2.6. (a) Bandes de vibration CN des spectres IR des films LB *molécule amphiphile / BP* 10^{-6} M (20 couches sur CaF_2 + AB) comparées à celles de BP en pastille KBr. (b) Représentation de l'intensité des bandes CN en fonction de la densité de charge effective des molécules amphiphiles.

Les spectres sur la Fig. 2.6(a) montrent toutes les bandes vibrationnelles caractéristiques de ponts Fe^{II}-CN-Fe^{III}[8]. Des entités inorganiques sont donc bien adsorbées quel que soit le tensioactif utilisé puis transférées sur le substrat pour former le film LB.

La courbe de l'intensité de la bande cyanure en fonction de la densité de charge effective, $\rho_{eff} = \rho \times \tau$ (Fig. 2.6(b)), montre qu'il n'y a pas une dépendance claire entre la quantité de BP piégé dans le film LB et la densité de charge à la surface. Le processus d'adsorption ne résulte donc pas d'un simple équilibre des charges entre la surface et la sous-phase mais pourrait faire intervenir des processus plus complexes. Ceci est confirmé par une analyse plus fine de cette bande d'absorption des CN liés.

En effet, alors que cette bande observée en pastille KBr ne présente pas de structure clairement discernable, en film LB deux bandes sont détectées: l'une vers 2100 cm^{-1} et l'autre ~2080 cm^{-1}. La première bande pourrait correspondre à la vibration Fe^{III}-CN (par analogie aux résultats du chapitre 1), tandis que la seconde correspondrait plutôt à Fe^{II}-CN-Fe^{III}. Dans le cas de Rub^{2+} on observerait aussi les deux bandes mais leurs maxima ne sont pas si visibles. Par contre, pour Gem le pic situé à 2080 cm^{-1} semble le plus intense.

Cette différence entre ces spectres montre clairement que les entités inorganiques organisées dans le film LB ne sont pas identiques aux particules colloïdales issues de la poudre initiale de BP. L'adsorption de BP en film qui devrait faire intervenir un processus

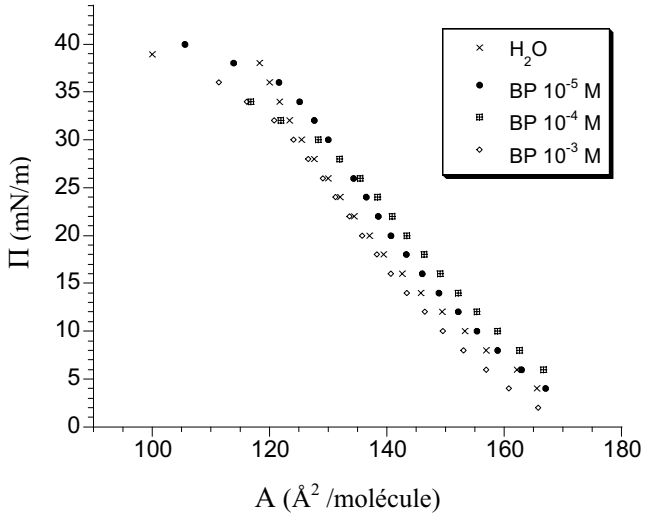
attractif des particules vers la surface semble donc mettre en jeu des processus chimiques modifiant les particules de Bleu de Prusse.

Pour essayer d'obtenir quelques informations supplémentaires sur ces phénomènes, nous avons évalué l'influence de la concentration de BP en sous-phase sur les films LB obtenus. Afin d'éviter de compliquer les interprétations par l'existence ou non de transition de phase (DODA, Gem), nous avons concentré nos efforts sur Rub^{2+}.

2.3.- Influence de la concentration de Bleu de Prusse en sous-phase.

2.3.1.- Isothermes de compression et formation des films LB.

Comme il a été vu précédemment, l'isotherme de compression de Rub^{2+} est faiblement modifiée par la présence de BP dans la sous-phase (Fig. 2.7).



[BP] (M)	*Π collapse (mN·m^{-1})*
0	38
10^{-6}	44
10^{-5}	38
10^{-4}	32
10^{-3}	34

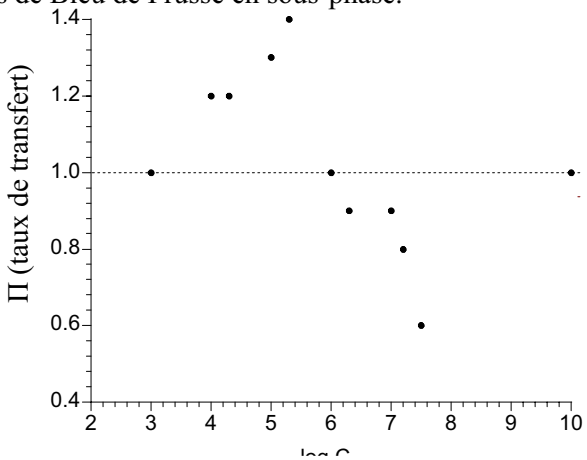
Fig. 2.7. Isothermes de compression de Rub^{2+} sur des solutions de BP à différentes concentrations et sur l'eau pure (croix).

Ainsi, les aires par molécule des isothermes de compression de Rub^{2+} ne varient pas substantiellement avec la concentration de BP en sous-phase. Une légère différence est par contre observée pour les pressions de collapse (Tableau à côté de la Fig. 2.7). Sur eau pure et sur [BP] inférieure ou égale à 10^{-5} M, le collapse est proche de 40 mN·m^{-1}, tandis que pour une concentration de BP supérieure à 10^{-5} M le collapse survient à des pressions plus petites proches de 30 mN·m^{-1}. Une concentration importante en BP en sous-phase semble déstabiliser le film. Des variations importantes de la pression de collapse avaient déjà été observées dans le cas d'ions Keggin[21]: lorsque la solution d'hétéropolyanion est plus concentrée, la pression de collapse devient plus petite, à cause de l'instabilité de la monocouche.

A une pression de 30 mN·m^{-1}, les films de Langmuir sont transférés sur des substrats solides (CaF_2 + AB) avec des taux de transfert montrés dans le Tableau 2.2.

[BP] (M)	*τ (taux de transfert) (± 0,2)*	*[BP] (M)*	*τ (taux de transfert) (± 0,2)*
0	1,0	$5 \cdot 10^{-6}$	1,4
$3 \cdot 10^{-8}$	0,6	10^{-5}	1,3
$7 \cdot 10^{-8}$	0,8	$5 \cdot 10^{-5}$	1,2
10^{-7}	0,9	10^{-4}	1,2
$5 \cdot 10^{-7}$	0,9	10^{-3}	1,0
10^{-6}	1,0		

Tableau 2.2. Taux de transfert des films LB Rub^{2+} / BP (20 couches sur CaF_2 + AB) faits à partir de différentes concentrations de Bleu de Prusse en sous-phase.



Le taux de transfert en fonction de la concentration est un facteur non monotone de la concentration (Fig. 2.8). Si pour des basses concentrations (< 10^{-7} M) il semble être relativement faible, il approche l'unité pour des valeurs de [BP] de 10^{-6}-10^{-7} M pour atteindre ensuite des valeurs maximales légèrement supérieures à 1 lorsque les concentrations sont élevées.

Si les valeurs de $\tau < 1$ s'expliquent classiquement par des réorganisations lors du transfert sur support solide, les valeurs supérieures à 1 ne peuvent correspondre qu'à une rugosité importante du substrat, ce qui pourrait bien indiquer l'adsorption de larges colloïdes de BP qui augmenterait la quantité de tensioactifs nécessaire pour recouvrir la surface totale de l'échantillon (par repliements de la couche amphiphile).

* *Pour tous ces graphiques, les données (taux de transfert, aire du pic, angle d'inclinaison, position de pic,…) correspondant au film LB de complexe de ruthénium sans BP (la solution en sous-phase est de l'eau pure) sont indiquées pour une concentration arbitraire de 10^{-10} M, à titre de référence et de comparaison. La présentation en échelle logarithmique de la concentration en BP est une question de simplicité*.

Ces variantes du taux de transfert montrent encore une fois que le processus d'adsorption n'est pas si simple et semble indiquer une différence de comportement entre les basses et les hautes concentrations en BP.

2.3.2.- Caractérisation par spectroscopie infrarouge.

Les bandes observées dans le spectre IR sont résumées dans le Tableau 2.3.

Type de vibration	*Groupe chimique*	*Nombre d'onde(cm^{-1}), intensité pastille KBr*	*Nombre d'onde(cm^{-1}), intensité film LB*
C-H, élongation	bipyridine	3076, vw	3068, vw
C-H, élongation asymétrique	CH_2,CH_3	2922, 2851, vs	2918, 2850, vs
C-C, cycle	bipyridine	1616, s	1617, w
C=C, élongation	bipyridine	1545, vw	1550, vw
C-H, torsion	CH_2	1463-1420, s	1467-1417, s
ClO, élongation	ClO_4	1093, vs	1090, vw

Tableau 2.3. Principales bandes de vibration IR de la poudre $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$ en pastille KBr et du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M.

La comparaison des spectres obtenus en film et en poudre montre quelques différences (Fig. 2.9).

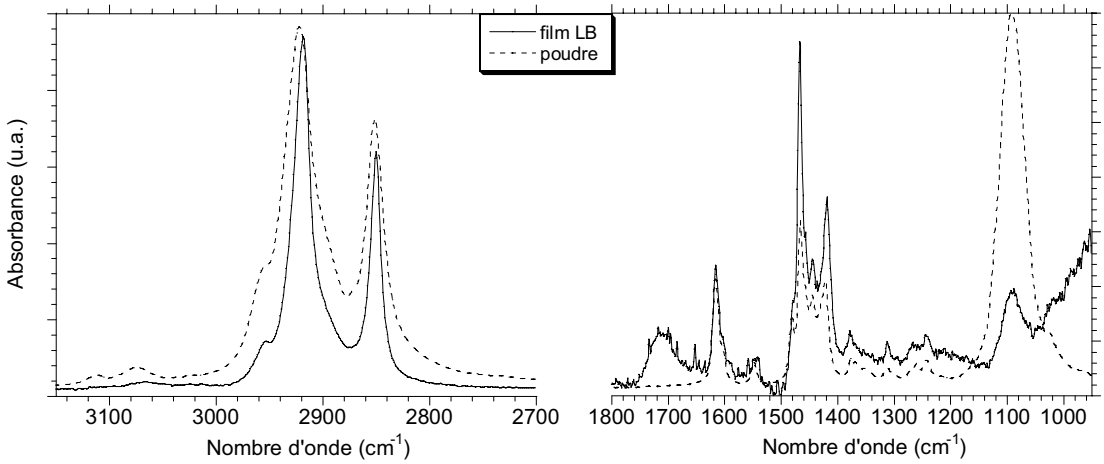


Fig. 2.9. Différents domaines de vibration des spectres IR de $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$ en pastille KBr et du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (20 couches sur CaF_2+AB).

Les bandes des vibrations d'élongation C-H du complexe de ruthénium dans le film LB sont plus fines que celles du complexe en poudre et sont déplacées vers des nombres d'onde plus petits (Fig. 2.9(a)). Ce phénomène déjà observé pour d'autres systèmes[22], indique que les chaînes aliphatiques sont plus organisées dans le film LB que dans la poudre.

Toutes ces bandes sont également caractéristiques des chaînes aliphatiques de l'acide béhénique, dont la présence est confirmée par la bande de C=O à 1700 cm^{-1}.

La deuxième différence importante entre la poudre et le film est la bande d'élongation du perchlorate, contre-ion de la molécule de ruthénium. Cette bande à ~1093 cm^{-1} est beaucoup moins intense dans le film LB que dans la poudre, ce qui doit correspondre dans le film aux remplacements des ions perchlorate de la poudre par les espèces anioniques de BP de la sous-phase.

En ce qui concerne la partie inorganique, on a déjà vu la présence de Bleu de Prusse dans le film LB, démontrée par la bande caractéristique de la vibration cyanure.

Vers 3260 cm^{-1} une petite bande a été observée sur le spectre du film Rub^{2+}/ BP 10^{-6} M, qui correspond aux molécules d'eau.

a) Analyse des bandes C-H des chaînes aliphatiques.

Les bandes de vibration des chaînes aliphatiques des films LB ont été quantifiées en intégrant les aires de bandes dans l'intervalle 2990-2800 cm^{-1} (Fig. 2.10).

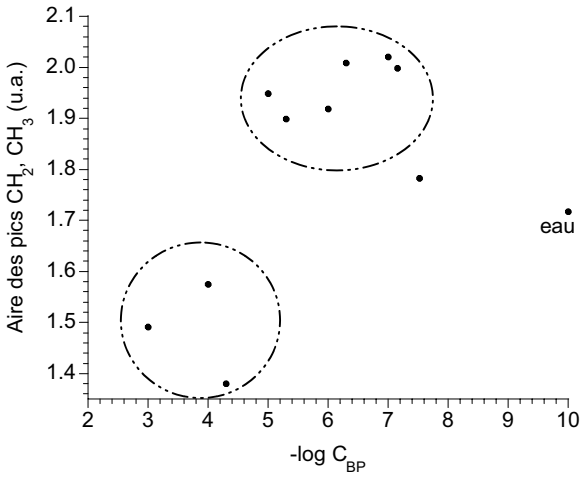
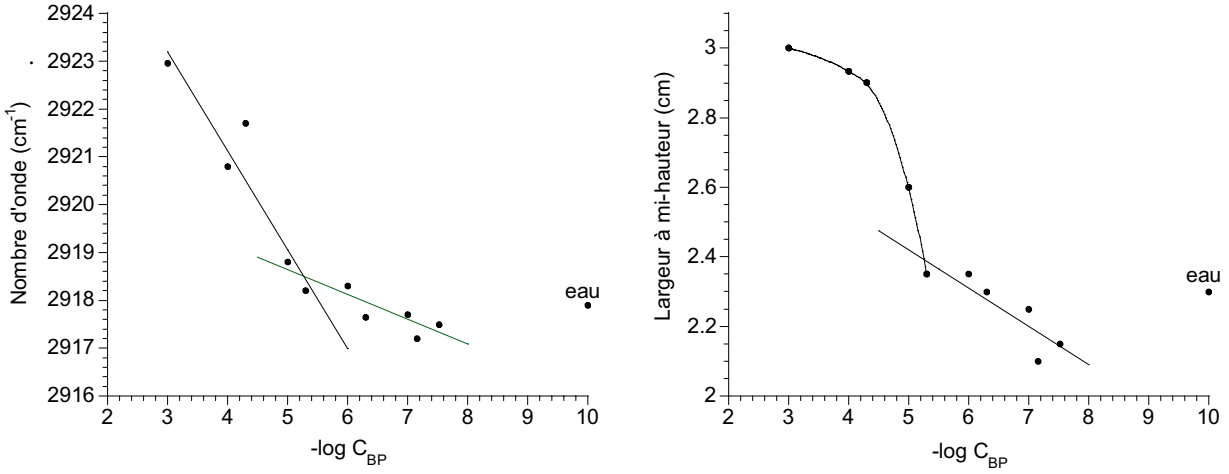


Fig. 2.10. Aire intégrée des deux bandes de vibration d'élongation C-H (2990-2800 cm^{-1}) des films Rub^{2+} / BP en fonction de la concentration initiale de BP en sous-phase.

Aux grandes concentrations de BP en sous-phase, [BP] $>10^{-5}$ M, l'aire des chaînes aliphatiques du spectre IR est plus petite comparée aux autres concentrations, où les aires des chaînes aliphatiques sont plus grandes qu'en absence de BP. Pour une [BP] = $3 \cdot 10^{-8}$ M en sous-phase, l'aire des chaînes aliphatiques est plus petite, ce qui est en accord avec le bas taux de transfert. A part le cas de cette concentration, il n'y a pas de corrélation directe entre la quantité de Rub^{2+} transférée (indiquée par le taux de transfert, voir Tableau 2.2) et l'aire du pic des chaînes.

Ceci ne peut indiquer que de fortes variations dans l'organisation et l'orientation des chaînes en fonction de la concentration[23]. Pour vérifier ce point, la position des pics des chaînes aliphatiques, ainsi que la largeur à mi-hauteur ont été également analysées pour les différents films LB (Fig. 2.11). Ces analyses sont ici montrées pour les bandes de vibration C-H ~2918 cm^{-1}, et les études des bandes situées à ~2850 cm^{-1} donnent un comportement similaire.



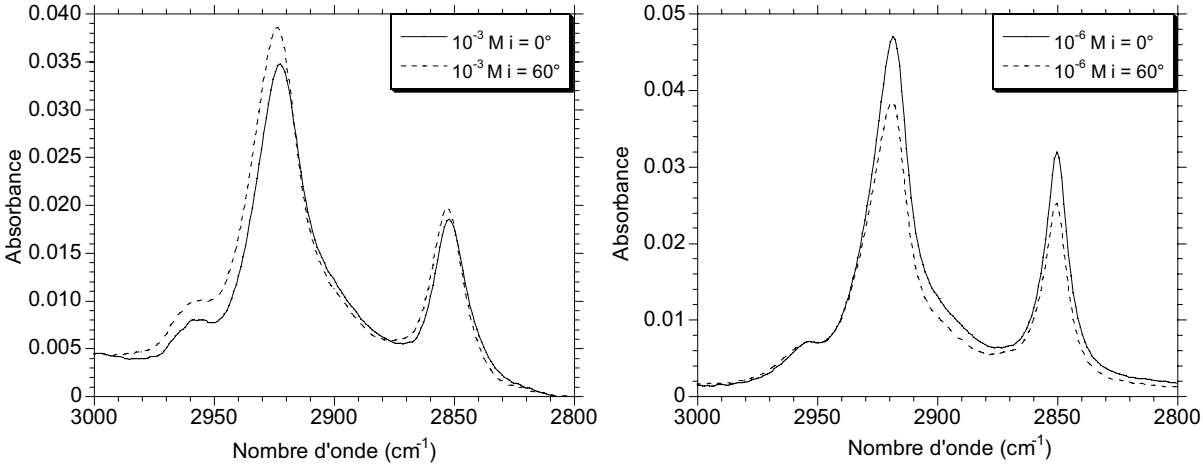
(a) (b)

Fig. 2.11. Position du pic (a) et largeur à mi-hauteur (b) de la bande d'élongation C-H des films Rub^{2+} / BP en fonction de la concentration de BP en sous-phase.

Quand la concentration en sous-phase augmente, les bandes sont déplacées vers les nombres d'onde plus grands et leur largeur à mi-hauteur augmente. Ces variations se font selon deux modes. Pour des concentrations faibles, [BP] $\leq 10^{-6}$ M, on observe seulement une faible augmentation du nombre d'onde du pic $\nu_{as}(CH_2)$, ainsi que de sa largeur à mi-hauteur. Pour des concentrations supérieures, les variations sont beaucoup plus fortes, indiquant un désordre de plus en plus important. En effet, la fréquence des bandes d'élongation CH_2 est très sensible à la conformation des chaînes d'alcanes[24]: le décalage vers des fréquences plus hautes est une indication d'un désordre conformationnel induit par un nombre plus important de défauts de type cis.

On a donc deux régimes différents. Pour les concentrations de Bleu de Prusse élevées, [BP] > 10^{-5} M, les chaînes aliphatiques du dérivé de ruthénium sont relativement désorganisées dans le film LB. En-dessous de 10^{-5} M, ces chaînes sont par contre bien organisées, comme le montrent les bandes plus fines situées à des nombres d'onde plus petits. Il existe donc une certaine concentration critique, C_c, de l'ordre de $4 \cdot 10^{-6}$ M, qui sépare ces deux types d'organisation. Notons que cette concentration semble correspondre à celle où apparaissent des taux de transfert supérieurs à l'unité.

Le rapport d'absorbance des ces bandes polarisées des chaînes aliphatiques $A_{//}(60) / A_{//}(0)$ varie également en fonction de la concentration. Quand les concentrations sont basses, [BP] $\leq 10^{-5}$ M (Fig. 2.12(b)), le rapport est supérieur à l'unité, tandis que pour les hautes concentrations (Fig. 2.12(a)) il est inférieur à l'unité (la bande correspondante à i = 60° est la plus grande). Ce résultat est à rapprocher des variations d'aires observées pour la vibration C-H (Fig. 2.10).



(a) (b)

Fig. 2.12. Dichroïsme linéaire hors plan des bandes des vibration d'élongation C-H des films LB (a) Rub^{2+} / BP 10^{-3} M et (b) Rub^{2+} / BP 10^{-6} M.

Enfin, les valeurs de α, l'angle moyen d'inclinaison des molécules amphiphiles par rapport à la normale du substrat, dépendent de la concentration de BP dans la sous-phase (Fig. 2.13).

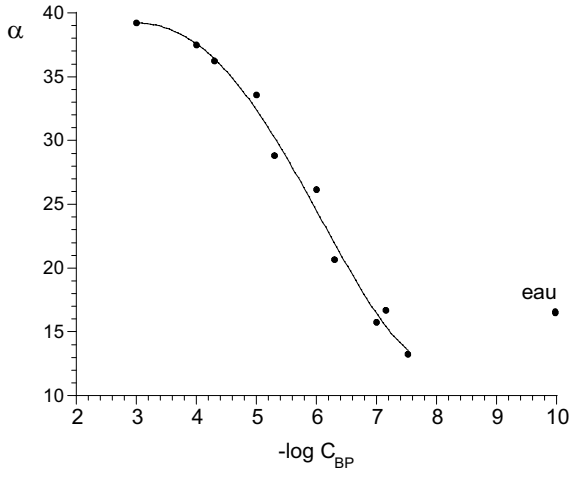


Fig. 2.13. Angle d'inclinaison moyen des chaînes aliphatiques pour les films Rub^{2+} / BP en fonction de la concentration de Bleu de Prusse en sous-phase.

Ainsi, les chaînes aliphatiques dans le film LB sont plus inclinées quand la concentration de BP en sous-phase est plus élevée: ce comportement est comparable à celui montré pour la position et la largeur du pic (Fig. 2.11). Notons néanmoins que pour les

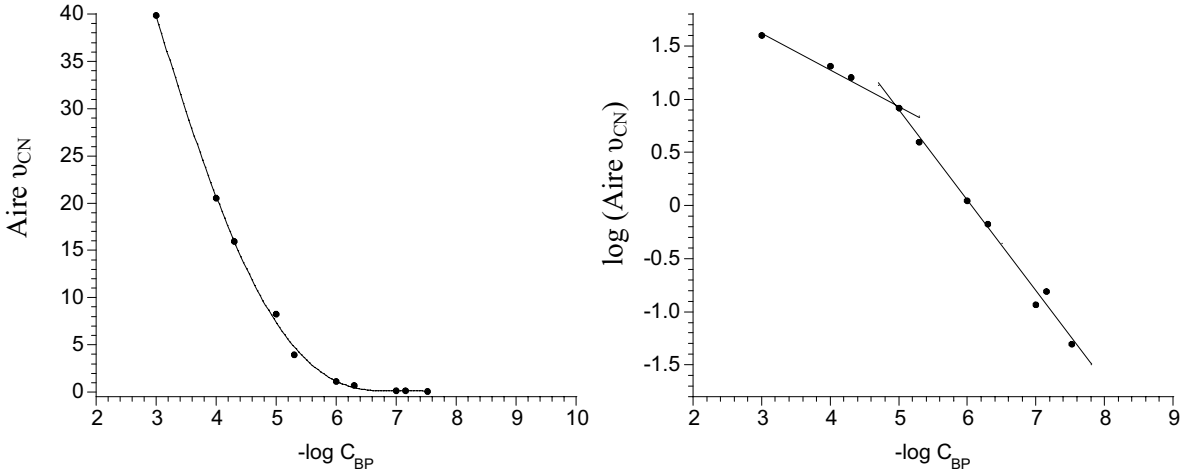
concentrations supérieures à C_c, l'angle calculé α n'a plus de signification. Il ne correspond à un angle d'inclinaison des chaînes que si celles-ci sont en conformation trans-trans, ce qui n'est plus le cas au delà d'une certaine concentration. Ainsi, cette analyse des pics en IR associés aux chaînes alkyles démontre deux types de régimes selon leur concentration:

- Pour [BP] < C_c, les chaînes sont fortement organisées, en conformation trans-trans et un angle moyen d'inclinaison proche de 15-20°.

- Pour [BP] > C_c, les chaînes alkyles sont plus ou moins désorganisées, d'autant plus que la concentration est importante.

b) Analyse des bandes cyanure du BP.

L'aire de la bande 2150-2000 cm^{-1} a permis d'évaluer la quantité de BP adsorbée dans le film LB (Fig. 2.14(a)).



(a) (b)

Fig. 2.14. (a) Aire intégrée de la vibration du cyanure (2150-2000 cm^{-1}) des films Rub^{2+} / BP en fonction de la concentration de Bleu de Prusse en sous-phase. (b) Même représentation avec l'aire en coordonnée logarithme.

Comme prévu, quand la concentration en sous-phase est plus grande, la quantité de BP adsorbée à l'interface et celle transférée en film LB sont plus élevées, ainsi que le montre le rapport des intensités avec les bandes des chaînes aliphatiques: l'adsorption à l'interface dépend de la concentration de la solution de BP en sous-phase. Comme on l'observe sur la Fig. 2.14(b) on retrouve les deux régimes remarqués dans l'analyse des chaînes aliphatiques.

Cependant, la forme de la bande de cyanure est différente selon la concentration initiale en sous-phase, c'est à dire, selon la quantité de BP dans les films LB (Fig. 2.15).

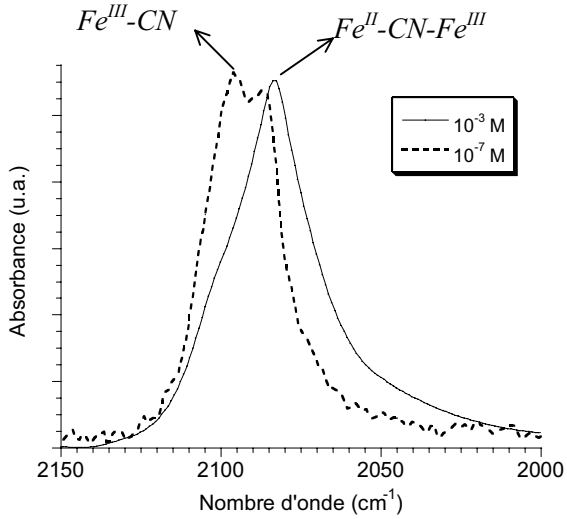


Fig. 2.15. Bandes de vibration cyanure des spectres IR des films LB Rub^{2+} / BP 10^{-7} M et 10^{-3} M.

Les maxima des bandes cyanure des hexacyanoferrates(II) et (III) en poudre et des films LB sont rassemblés à titre de comparaison (expériences montrées au chapitre 1) au Tableau 2.4-Fig. 2.16.

C≡N, élongation	*Composé chimique*	*Nombre d'onde (cm^{-1}), intensité pastille KBr*	*Nombre d'onde (cm^{-1}), intensité film LB*
Fe^{III}-CN	$K_3Fe(CN)_6$	2119, 2116, vs 2042, 2078, w	2100, vs
Fe^{II}-CN	$K_4Fe(CN)_6$	2044, vs	~2101, w; 2037, vs
Fe^{II}-CN-Fe^{III}	Bleu de Prusse	~2085, vs	2088, vs

Tableau 2.4. Principales bandes de vibration cyanure des spectres IR en pastille KBr et des films LB DODA / $K_3Fe(CN)_6$ $5{\cdot}10^{-6}$ M, DODA / $K_4Fe(CN)_6$ $5{\cdot}10^{-6}$ M, et Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (20 couches sur CaF_2+AB).

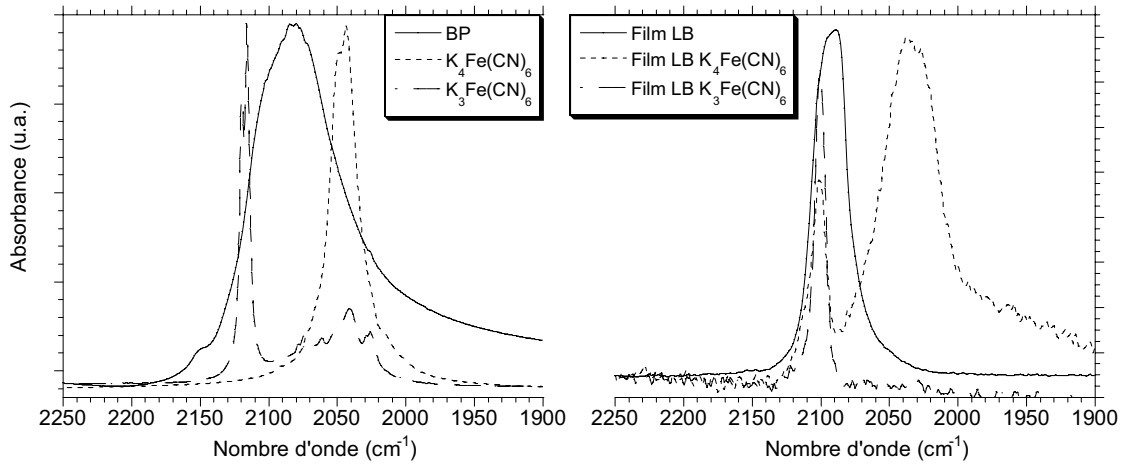


Fig. 2.16. Spectres IR de (a) Bleu de Prusse, $K_4Fe(CN)_6$ et $K_3Fe(CN)_6$ en pastille KBr, et (b) des films LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M, DODA / $K_4Fe(CN)_6$ $5{\cdot}10^{-6}$ M et DODA / $K_3Fe(CN)_6$ $5{\cdot}10^{-6}$ M (20 couches sur CaF_2+AB).

La bande cyanure du BP en poudre est assez large, comparée aux bandes cyanure des hexacyanoferrates (Fig. 2.16(a)). Cette bande qui correspond à la vibration Fe^{II}-CN-Fe^{III} peut inclure les vibrations des cyanures terminaux (Fe^{II}-CN ou Fe^{III}-CN). La bande attribuée à la vibration Fe^{III}-CN de l'hexacyanoferrate(III) est la plus fine avec quelques bandes beaucoup moins intenses vers des nombres d'onde plus petits, qui peuvent correspondre au Fe^{II}-CN, puisqu'elles sont aux mêmes fréquences que la bande de vibration du cyanure de l'hexacyanoferrate(II)[25].

Pour les films LB, les bandes cyanures montrent un comportement différent. La bande du BP en film LB est beaucoup plus fine que celle de la poudre (Fig. 2.16(a)-(b)) et elle peut être assignée aux vibrations Fe^{III}-CN et Fe^{II}-CN-Fe^{III} par comparaison avec les bandes des hexacyanoferrates en films LB (Fig. 2.16(b)).

Comme pour les hexacyanométallates étudiés au chapitre 1, l'environnement du BP dans le film LB n'est pas le même que dans la poudre, ce qui semble être évident puisqu'il est combiné avec les molécules amphiphiles cationiques.

Pour les faibles quantités dans le film, la bande cyanure est beaucoup plus fine que dans le cas des hautes concentrations: l'environnement des ligands CN est plus homogène que dans le cas de la poudre. Mais on voit de plus que cette bande cyanure présente deux maxima, l'un à 2096 cm^{-1} et l'autre vers 2086 cm^{-1} (Fig. 2.15). Dans ce cas, il y a plus de liaisons Fe^{III}-CN terminales que pour des concentrations élevées où il n'y a plus qu'un maximum vers 2083 cm^{-1}, caractéristique des liaisons Fe^{II}-CN-Fe^{III}. Ceci démontre clairement que les entités inorganiques dans le film LB ne sont pas identiques quelle que soit la concentration en BP. Ce résultat est à rapprocher de l'effet du tensioactif qui avait montré également une modification de la partie inorganique par rapport à la poudre. Plus précisément, plus la concentration est faible plus il y a de liaisons Fe^{III}-CN composant la partie inorganique du film LB. On constate de plus que ces deux types de groupements Fe^{III}-CN et Fe^{II}-CN-Fe^{III} n'ont globalement pas la même orientation dans le film LB. En effet, le dichroïsme linéaire hors plan est différent selon la bande que l'on observe (Fig. 2.17).

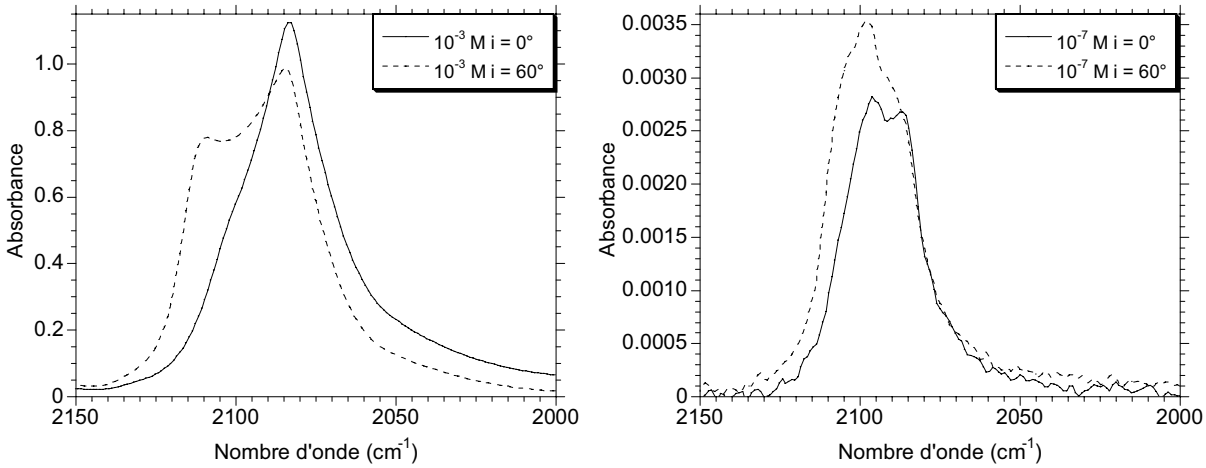


Fig. 2.17. Dichroïsme linéaire hors plan de la bande de vibration cyanure des spectres IR des films LB (a) Rub^{2+} / BP 10^{-3} M et (b) Rub^{2+} / BP 10^{-7} M.

La bande vers 2100 cm^{-1} (2110 cm^{-1} à 10^{-3} M) augmente lorsque l'échantillon est incliné par rapport au faisceau infrarouge: les liaisons Fe^{III}-CN associées à cette bande auraient donc une orientation plutôt perpendiculaire au substrat. Au contraire, la bande vers 2088 cm^{-1} ne peut plus augmenter voire diminuer (pour [BP] élevée) lorsque l'échantillon est incliné. Ce comportement correspond plus à une orientation parallèle au substrat (voir annexe II).

c) Analyse des bandes de l'eau.

Dans la zone de 3700-3000 cm^{-1} l'apparition de différentes bandes est observée dès que la concentration de BP en sous-phase est élevée. Ces pics correspondent à la vibration d'élongation O-H des molécules d'eau, et sont semblables à ceux obtenus sur le spectre IR de Bleu de Prusse en poudre (Fig. 2.18).

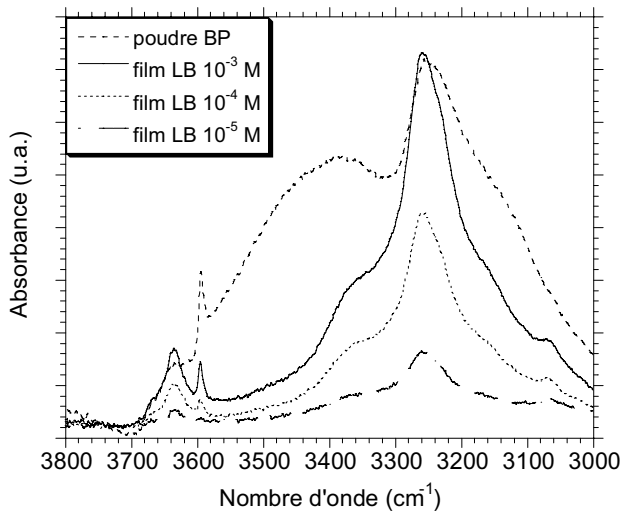


Fig. 2.18. Bandes de vibration O-H observées sur BP en poudre et des films LB Rub^{2+} / BP.

Les films LB faits à partir de [BP] = 10^{-3} M en sous-phase montrent bien les trois types de bandes d'eau situées à 3638, 3595 et 3260 cm^{-1}. Par analogie, on pourrait associer les trois types d'eau détectés pour la poudre de BP (cf. introduction du chapitre) à ces trois bandes. Ainsi, la bande à 3638 cm^{-1} correspondrait à l'eau de type "réseau", la bande à 3595 cm^{-1} à l'eau coordonnée au fer(III) (cette bande étant la mieux définie) et celle à 3260 cm^{-1} de type "zéolithique" (la plus large car la plus abondante).

Quand la concentration en sous-phase diminue à 10^{-4} M, les trois bandes décroient également en intensité, ainsi que pour 10^{-5} M, où on ne voit plus le pic à 3595 cm^{-1}. A [BP] = 10^{-6} M on n'observe qu'une petite bande vers 3260 cm^{-1} cachée dans le bruit du fond.

L'aire totale des bandes ν(OH) dans le domaine de 3700-3000 cm^{-1} a été également évaluée en fonction de la concentration en BP (Fig. 2.19(a)). Cette représentation montre un comportement semblable à celui des aires de la bande d'absorption des cyanures: plus la concentration en BP est élevée, plus la quantité d'eau emprisonnée dans le film LB est importante.

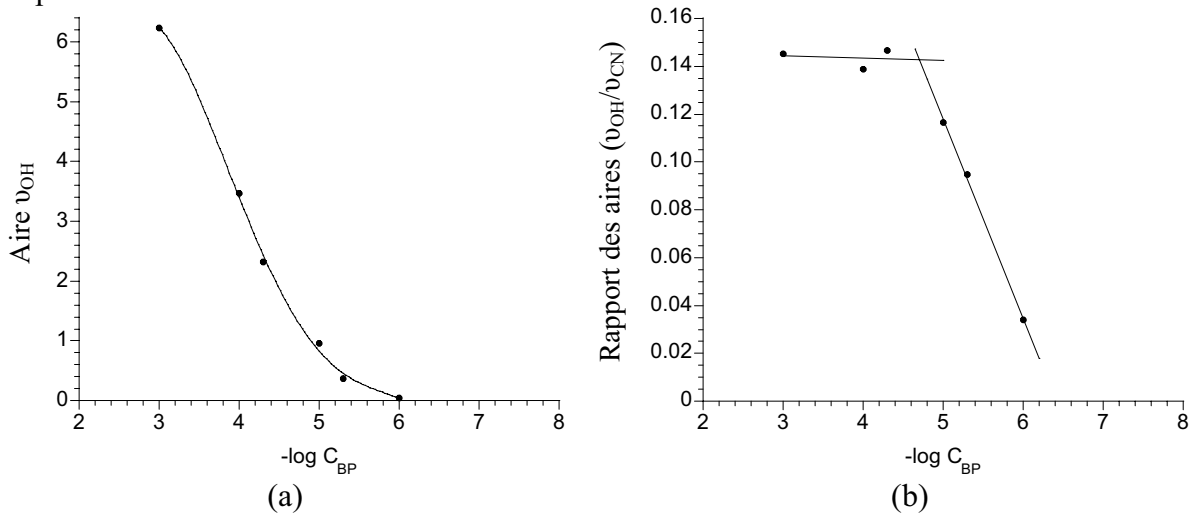


Fig. 2.19. Aire intégrée des bandes d'eau (3700-3000 cm^{-1}) en fonction de la concentration de BP initiale en sous-phase (a) pour les films Rub^{2+} / BP. (b) Rapport de ces valeurs avec les aires intégrées de la bande cyanure (2150-2000 cm^{-1}).

Cependant, si l'on porte le rapport des intensités des bandes OH sur celle de la bande CN, on observe très clairement deux types de comportement selon la concentration (Fig. 2.19(b)):

- Pour [BP] > 10^{-5} M, le rapport est plus ou moins constant: le BP emprisonné dans le film contient une composition en eau fixe (et inférieure d'un facteur ~ 3 à celui obtenu pour spectre avec KBr de la poudre initiale).

- Pour [BP] ≤ 10^{-5} M, le rapport des aires diminue avec la concentration de BP en sous-phase. La partie inorganique du film LB présente une teneur en eau qui chute fortement avec la concentration en BP de la sous-phase.

Ainsi, il est possible d'imaginer que la structure et la composition varient en dessus d'une concentration critique dont la valeur ~10^{-5} M est encore proche des valeurs évaluées précédemment.

Pour une concentration de 10^{-7} M, il n'y a plus de molécule d'eau détectable par infrarouge accompagnant la petite quantité de Bleu de Prusse dans le film LB.

Si cette variation de structure correspond à une perte d'eau de type "zéolithique" entre autre, cela laisse supposer que les entités inorganiques adsorbées sont "moins poreuses" ou/et de tailles plus petites.

d) Analyse de la bande de perchlorate.

L'anion perchlorate, contre-ion de la molécule amphiphile de ruthénium, est la dernière bande analysée des spectres infrarouge. Cette bande apparaît dans les films LB en absence de BP en sous-phase mais également pour des concentrations très faibles, comme pour [BP] ≤ 10^{-7} M. Elles ont la même forme (un peu plus fines) que la bande de la poudre (Fig. 2.20).

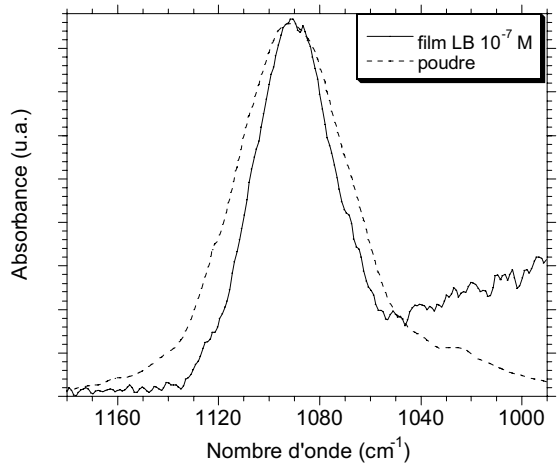


Fig. 2.20. Bandes de vibration de la liaison Cl-O de $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$ en poudre et du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-7} M.

Dès que la concentration en BP est assez grande, le spectre IR ne présente plus ce pic attribué aux perchlorates. Ceux-ci restent donc en sous-phase: ils ont été échangés par les entités inorganiques provenant du Bleu de Prusse.

e) Récapitulation.

L'ensemble de ces études montre qu'il existe une concentration critique C_c (d'environ 10^{-5} M) qui correspond à un changement profond dans la structure et la composition chimique des films hybrides obtenus. Des résultats similaires ont été trouvés avec le DODA qui, comme

nous l'avons vu au paragraphe 2.2, fournit des films LB stables. Cette étude, non présentée ici, montre également l'existence des deux régimes.

Au dessus de la concentration critique, les chaînes alkyles des molécules amphiphiles sont de plus en plus désorganisées et en nombre plus important que prévu par rapport à l'aire occupée sur les substrats. La partie inorganique des films semble être principalement formée de liaisons Fe^{II}-CN-Fe^{III} et possède une teneur en eau constante. On peut donc imaginer que ce type de film est obtenu par adsorption des colloïdes de BP présents dans la sous-phase.

En dessous de C_c les chaînes alkyles des molécules amphiphiles sont bien organisées au sein du film LB. Le taux de transfert proche de 1 (sauf à très faible concentration) n'indique plus l'adsorption majoritaire des colloïdes de BP tels que ceux obtenus à hautes concentrations en BP. La structure des entités inorganiques est alors différente du cas précédent: moins d'eau et présence de liaisons Fe^{III}-CN. On peut alors supposer qu'il y a pour ces faibles concentrations une dissociation (partielle) du Bleu de Prusse libérant des ions $Fe^{3+/\,2+}$ et $Fe(CN)_6^{4-\,/\,3-}$ (et conduisant éventuellement à des colloïdes de BP plus petits avec un rapport surface / volume plus important). L'équilibre de ces ions en solution (1) est déplacé vers Fe^{2+} + $Fe(CN)_6^{3-}$ (à partir de l'équation de Nernst on peut calculer la constante d'équilibre $K = 10^{-7}$), ce qui expliquerait la bande de vibration Fe^{III}-CN observée en IR au lieu de celle attribuée à Fe^{II}-CN.

$$Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} \underset{\longleftarrow}{\overset{K}{\longrightarrow}} Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \qquad (1)$$

L'adsorption des ions libérés pourrait alors se faire et entrer en concurrence avec celle des colloïdes de BP. Notons de plus que cette adsorption à l'interface d'ions $Fe(CN)_6^{x-}$ pourrait conduire à une formation in situ de BP suite aux modifications de concentrations locales. Cette hypothèse sera vérifiée dans le chapitre suivant.

Ainsi, le processus d'adsorption de BP à l'interface s'accompagne d'une réaction d'échange d'ions, l'amphiphile cationique intervenant dans l'équilibre de charges. Dans le cas des fortes concentrations la composition de la partie inorganique devrait être plus voisine de celle de la poudre initiale, par contre elle serait modifiée dans le régime des faibles concentrations où l'on s'attend à une décomposition partielle des colloïdes présents.

Nous allons examiner maintenant s'il y a un effet d'adsorption des ions/colloïdes avec le temps.

2.3.3.- Influence du facteur temps sur les films.

Une étude de l'adsorption à l'interface air-eau a été suivie en fonction du *temps* par l'intermédiaire des films Langmuir-Blodgett résultants. Pour ce faire, après compression et transfert (soit ~2h10), un temps d'attente était fixé avant de transférer un second film LB et

ainsi de suite (ces délais entre dépôts ont été généralement pris égaux à 1 h, 2 h et 2 jours).

Le taux de transfert de ces films LB obtenus après attente est du même ordre que ceux du premier film, sauf dans le cas de concentrations de BP en sous-phase de $5 \cdot 10^{-6}$ M et 10^{-5} M, où les taux de transfert à partir du deuxième film sont de l'ordre de l'unité.

Pour suivre les changements dans les différents films, les mêmes bandes d'absorption IR observées pour l'étude en fonction de la concentration ont été analysées.

Par souci de clarté, les résultats du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M seront en premier lieu présentés, puis comparés à l'ensemble des résultats obtenus en fonction de la concentration dans la sous-phase.

a) Films LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M.

Les bandes caractéristiques des chaînes aliphatiques ne varient pas pour les différents films LB (Fig. 2.21(a)), tandis que les intensités de la bande cyanure et des bandes d'eau (Fig. 2.21(b)-(c)) augmentent considérablement avec le temps.

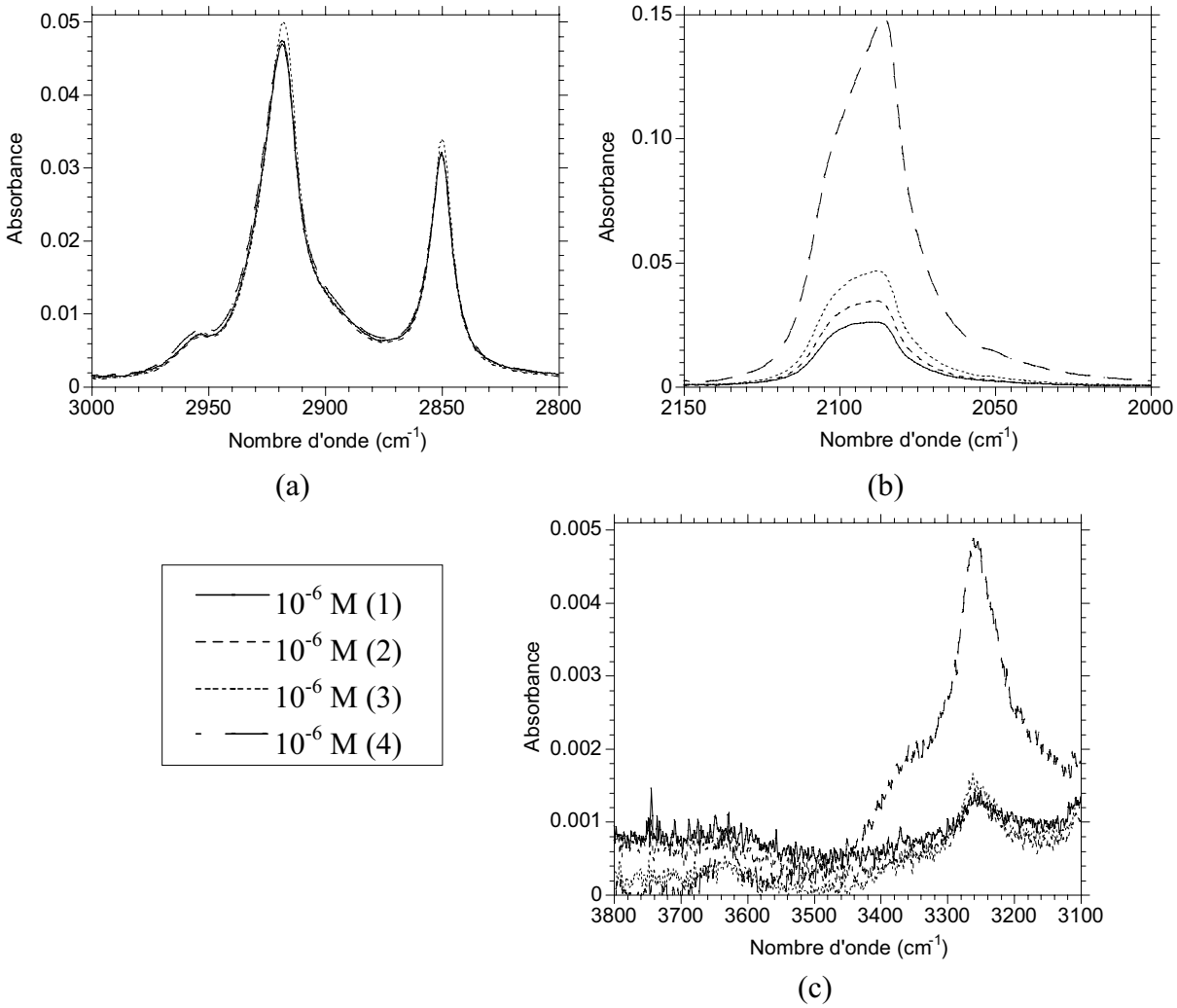


Fig. 2.21. Bandes de vibration caractéristiques des (a) chaînes aliphatiques, (b) cyanure et (c) eau des spectres IR des films LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M obtenus à différents temps après la compression.
(1) juste après la compression – film LB 1 (2) après1heure – film LB 2
(3) après 2 heures – film LB 3 (4) après 2 jours – film LB 4

Le nombre de chaînes aliphatiques du complexe de ruthénium transférées sur le substrat est ainsi plus ou moins constant pour les films LB préparés à différents temps, tandis que la quantité de BP augmente considérablement (Fig. 2.21(a)). Le premier film LB ne contient presqu'aucune molécule d'eau, tandis que les suivantes commencent à en avoir notablement (Fig. 2.21(b)).

Cependant, si l'absorbance des bandes de chaînes aliphatiques ne varie pas avec le temps, leur dichroïsme linéaire est légèrement modifié. L'angle d'inclinaison moyen par rapport à la normale du substrat passe de $\alpha = 26°$ pour le film LB (1) à $\alpha = 32°$ pour le film LB (4). Cette valeur correspond à celle obtenue pour un film LB transféré sans attente sur un sous-phase de concentration environ 10^{-5} M (voir Fig. 2.13). Au niveau des chaînes aliphatiques, l'organisation du film Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (4) obtenue après deux jours de compression du film de Langmuir est semblable à celui de Rub^{2+} / BP 10^{-5} M obtenu juste après la compression.

La bande cyanure montre également des différences en forme et en dichroïsme linéaire hors plan entre les films LB déposés à différents intervalles de temps (Fig. 2.22).

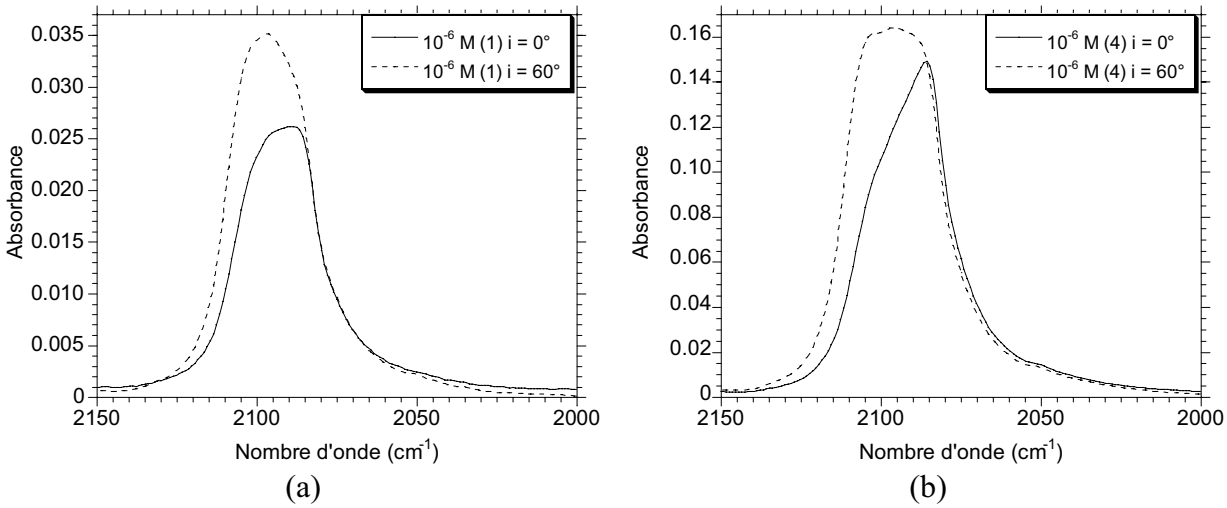


Fig. 2.22. Dichroïsme linéaire IR hors plan de la bande CN des films LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (a) juste après la compression – film LB 1 et (b) après 2 jours – film LB 4.

L'intensité du pic cyanure devient d'autant plus importante que le délai entre épandage et transfert est important. Notons que pour le film LB (4) (obtenu après deux jours), cette intensité est comparable à celle obtenue dans le film LB transféré rapidement après épandage sur une sous-phase de concentration de BP 10^{-5} M.

Sans temps d'attente, la bande cyanure est large et correspond à deux pics d'intensité proche (un vers 2100 cm^{-1} et l'autre vers 2080 cm^{-1}). Après un temps d'attente important,

l'allure de cette bande est plutôt caractéristique des films obtenus sur fortes concentrations avec un pic important à 2080 cm^{-1} et un épaulement à 2100 cm^{-1}.

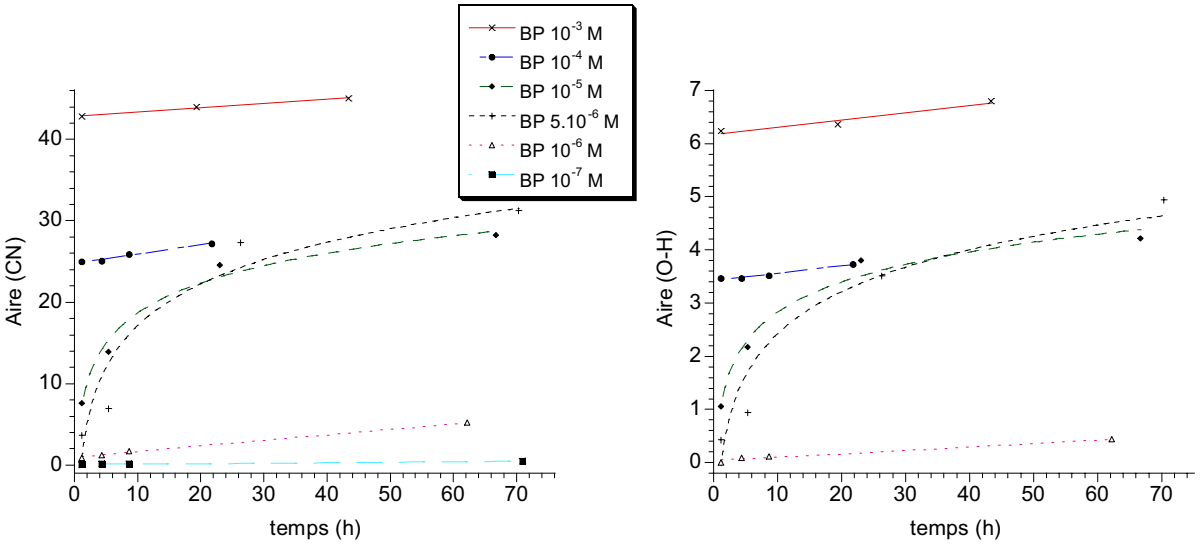
Quant aux pics d'eau, on constate également que le film LB 4 est comparable aux films LB obtenus initialement avec une concentration de BP en sous-phase plus élevée.

En résumé, les effets cinétiques pour les films LB obtenus à partir de ce film de Langmuir sont comparables à un effet de la concentration en sous-phase: un temps d'attente entre épandage et transfert semble revenir à travailler avec une concentration en sous-phase de BP plus élevée.

Ce résultat est confirmé par l'étude en fonction de la concentration en BP dans la sous-phase.

b) Films LB Rub^{2+} / BP à partir de différentes concentrations de BP en sous-phase.

Les variations en fonction du temps d'attente dans la cuve pour les principales bandes d'absorption du spectre IR sont montrées sur la Fig. 2.23.



(a) (b)

Fig. 2.23. Aires intégrées des bandes de (a) cyanure (CN) et (b) eau (H_2O) des spectres IR des films LB Rub^{2+} / BP obtenus pour différents temps à partir de plusieurs concentrations initiales de BP en sous-phase.

Les comportements avec le temps sont différents selon la concentration initiale de BP en sous-phase.

A très grandes concentrations, 10^{-3}-10^{-4} M, il n'y a pas de modification profonde du spectre IR des films LB transférés pour différents temps. Les aires des chaînes aliphatiques, du cyanure (Fig. 2.23(a)) et des bandes d'eau (Fig. 2.23(b)) augmentent un peu avec le temps,

mais sans grands changements. Pour ces concentrations la couche est presque saturée dès le départ.

Pour des concentrations égales ou inférieures à 10^{-6} M, l'augmentation des intensités des bandes dans le temps est plus petite que pour des [BP] = 10^{-5} M et $5 \cdot 10^{-6}$ M, où les bandes du cyanure et de l'eau augmentent fortement. Dans ce dernier cas, les valeurs des intensités atteignent celles obtenues pour une concentration 10^{-4} M initiale en sous-phase. La quantité de BP et des molécules d'eau dans les films LB obtenus deux jours après la compression est beaucoup plus grande que pour les films précédents. Il y a donc un processus lent mais clairement détectable pour ces concentrations intermédiaires. Ce processus pourrait correspondre à l'adsorption des colloïdes de BP comme le suggère la Fig. 2.24.

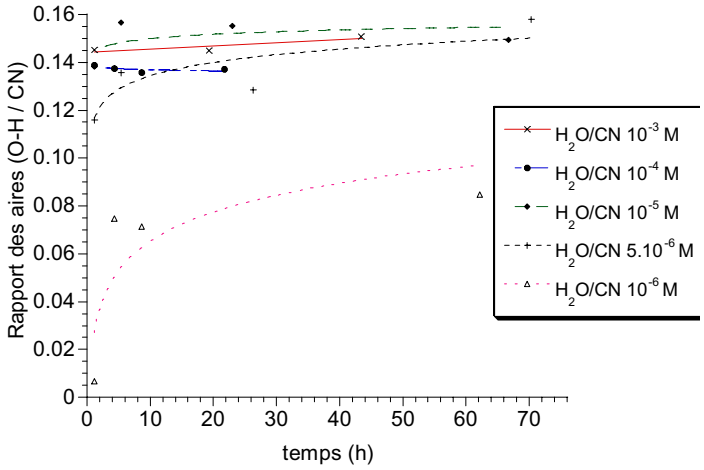


Fig. 2.24. Rapport des aires intégrées des différentes bandes des films LB Rub^{2+} / BP obtenus à partir de plusieurs concentrations des solutions de BP en sous-phase.

En effet, le rapport des aires des bandes ν_{OH}/ν_{CN} approche des valeurs caractéristiques des colloïdes (~0,15, voir Fig. 2.19(b)) dans le cas des concentrations intermédiaires.

En outre pour les films LB obtenus à partir de [BP] = 10^{-7} M, la bande de vibration du perchlorate diminue avec le temps, de la même façon que la bande cyanure augmente (Fig. 2.25).

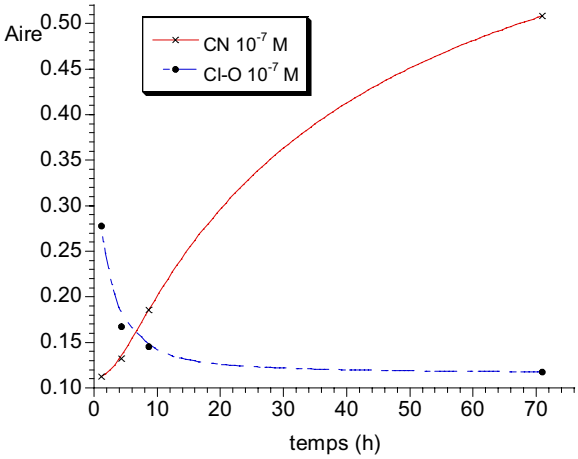


Fig. 2.25. Aires intégrées des bandes cyanure et perchlorate des films LB Rub^{2+} / BP 10^{-7} M obtenus à différents temps.

Dans ce cas, il y a un échange d'ions en dessous de la monocouche des molécules amphiphiles à l'interface air-eau. Les perchlorates qui neutralisent la charge positive du dérivé du ruthénium quand la concentration de BP en sous-phase est petite sont déplacés par ces entités inorganiques qui arrivent à l'interface progressivement.

Ces évolutions en fonction du temps sont corroborées par les variations observées dans la partie du spectre IR correspondant aux chaînes aliphatiques (Fig. 2.26).

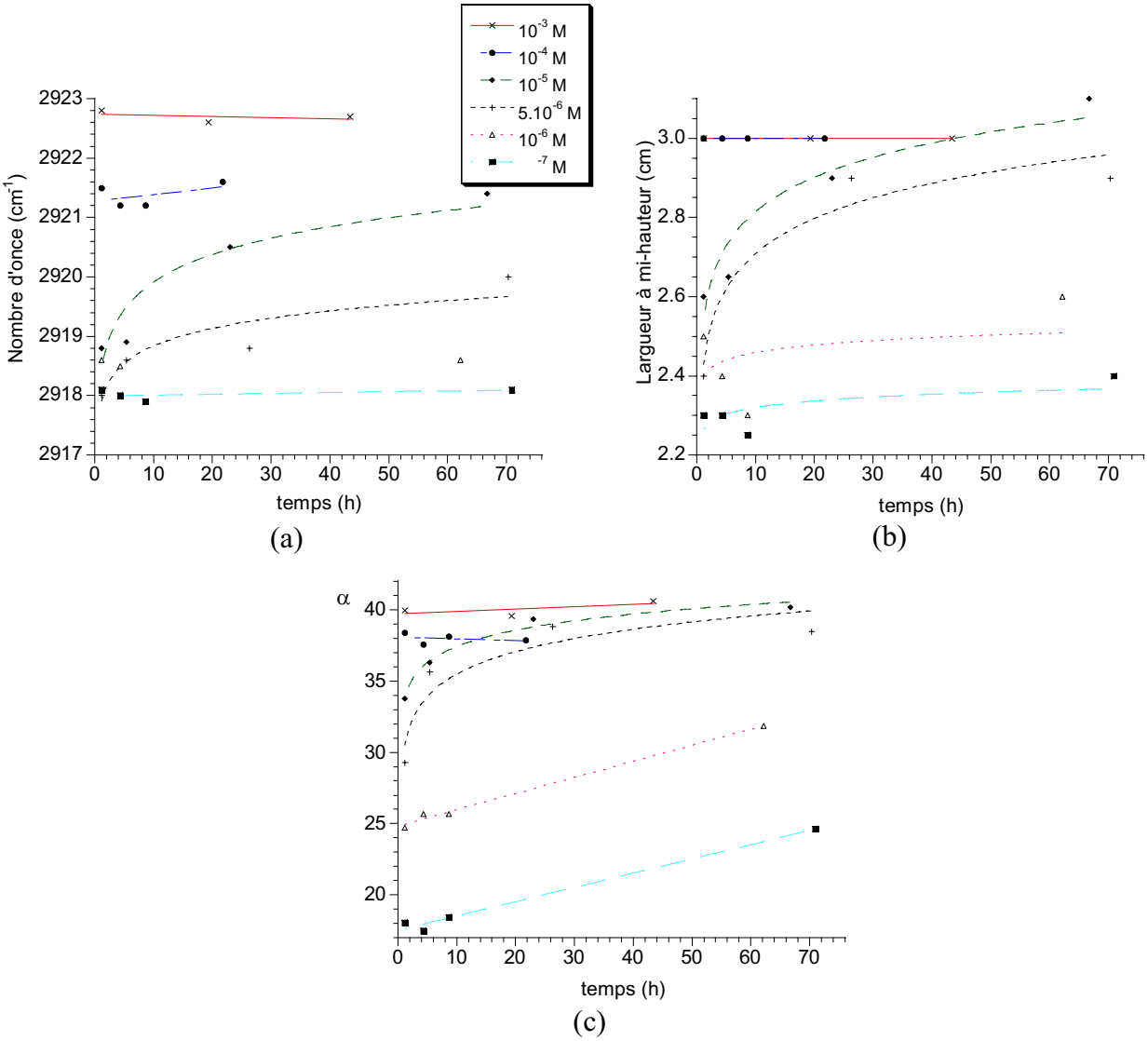


Fig. 2.26. (a) Position du pic (b) largeur à mi-hauteur des bandes C-H et (c) angle d'inclinaison moyen des chaînes aliphatiques par rapport à la normale au substrat des spectres IR des films de Rub^{2+} / BP obtenus à différents temps à partir de plusieurs concentrations de BP en sous-phase.

Aux hautes concentrations, 10^{-3}-10^{-4} M, la vibration $\nu_{as}(CH_2)$ reste à la même position avec une largeur à mi-hauteur quasi constante qui est associée à un désordre important des chaînes.

Pour [BP] de l'ordre de $5{\cdot}10^{-6}$ M-10^{-5} M, il y a une forte variation de l'organisation des chaînes dans le film LB; en fonction du temps, les pics des chaînes aliphatiques sont déplacés

vers les nombres d'onde plus grands, leur largeur à mi-hauteur augmente et l'angle d'inclinaison moyen croit. Ce comportement montre une désorganisation de plus en plus grande des molécules amphiphiles dans la couche LB, lorsque l'on augmente le délai entre l'épandage et le transfert.

Finalement, pour les faibles concentrations, [BP] $\leq 10^{-6}$ M, l'évolution observée est plus lente mais correspond toujours à une augmentation du désordre des couches.

L'ensemble de ces résultats semble démontrer l'existence du phénomène d'adsorption le long de l'interface des colloïdes de BP pour des concentrations supérieures à 10^{-6} M. A ces concentrations, au bout de quelque temps, les films LB sont équivalents à ceux obtenus pour des concentrations plus élevées.

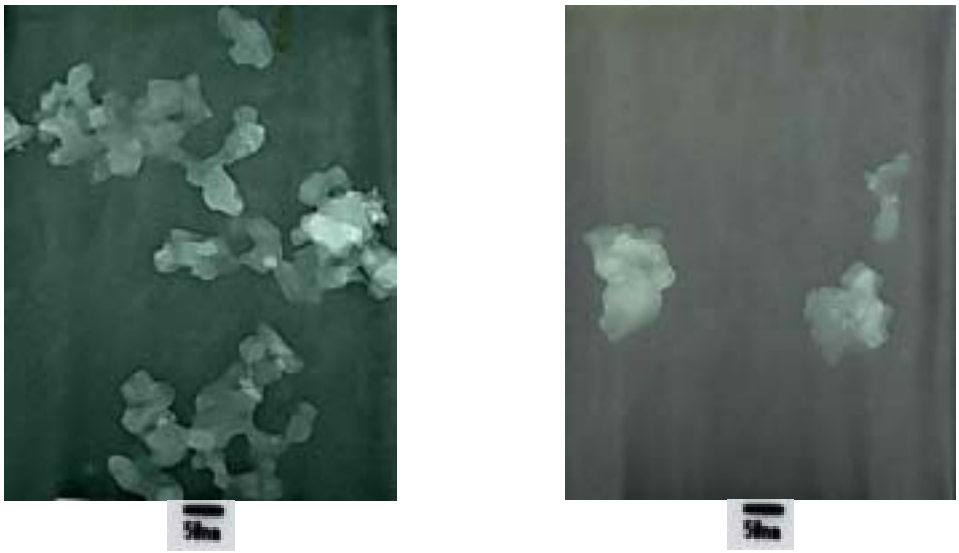
Aux plus faibles concentrations, un processus plus lent (peut être différent) qui tend à désorganiser le film est également présent.

Ainsi, augmenter le temps d'attente revient à augmenter la concentration en sous-phase en BP, même si dans ce cas on n'atteint pas un état stationnaire.

Pour confirmer l'adsorption du BP à l'interface, nous avons alors utilisé le MET (Microscopie Electronique à Transmission) pour caractériser la morphologie du film (annexe V).

2.3.4.- Caractérisation par Microscopie Electronique à Transmission (MET).

Une grille de cuivre avec un film de carbone est déposée sur la surface puis reprise délicatement; après séchage avec un courant d'azote elle est prête pour l'analyse au MET.

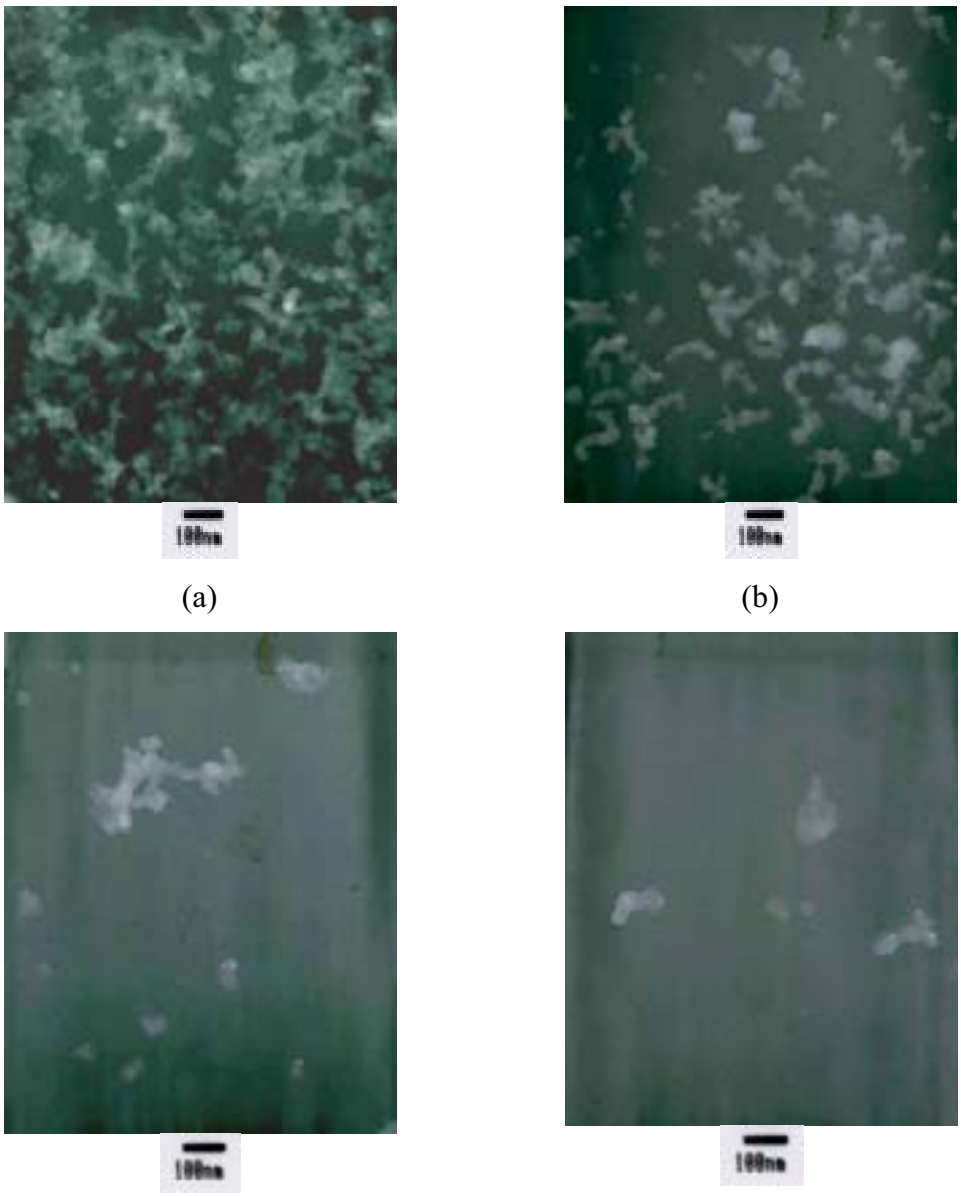


(a) (b)

Fig. 2.27. Images de MET obtenues sur des films de Langmuir Rub^{2+} / BP à partir de solutions de différentes concentrations de BP en sous-phase: (a) 10^{-5} M et (b) 10^{-6} M.

Les images obtenues au MET (Fig. 2.27(a)) pour des films Rub^{2+} / BP 10^{-5} M montrent des agglomérats de différentes tailles, dans lesquels on peut observer de petites particules d'environ ~30 nm. Pour [BP] = 10^{-6} M il y a moins d'agglomérats, qui apparaissent ainsi plus isolés (Fig. 2.27(b)).

Des images ont été également enregistrées pour les films de Langmuir avec DODA pour différentes concentrations de Bleu de Prusse en sous-phase.



(a) (b)

(c) (d)

Fig. 2.28. Images du MET des films de Langmuir DODA / BP obtenus à partir de solutions de différentes concentrations de BP en sous-phase: (a) 10^{-3} M, (b) 10^{-4} M, (c) 10^{-5} M et (d) 10^{-6} M.

Comme on le savait déjà, l'adsorption de colloïdes à l'interface varie selon la concentration. Pour 10^{-3} M (Fig. 2.28(a)) il y a une grande densité des particules d'environ

~20-30 nm qui forment des agglomérats. Quand la concentration diminue jusqu'à 10^{-4} M (Fig. 2.28(b)) la densité de particules décroît et elles sont moins connectées entre elles. Pour les plus basses concentrations il y a des particules isolées avec quelques agglomérats (Fig. 2.28(c) et (d)), montrant clairement une adsorption plus petite des colloïdes de BP.

Il faut tenir compte d'un possible inconvénient pendant la prise d'échantillon en ce qui concerne le séchage, puisqu'il pourrait y avoir une cristallisation dans la goutte déposée sur la grille. Cet aspect sera abordé dans le chapitre 4.

Pour les nanoparticules observées au MET du film DODA / BP 10^{-3} M on a obtenu un diagramme de diffraction (Fig. 2.29).

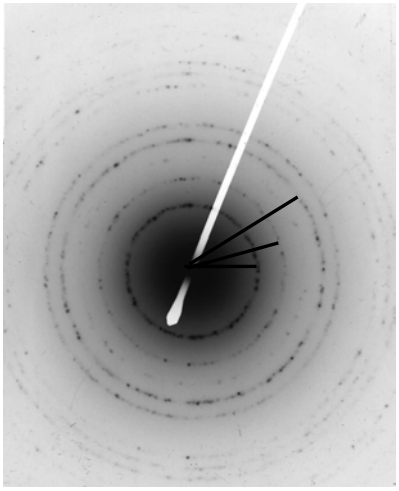


Fig. 2.29. Diagramme de diffraction obtenu du film DODA / BP 10^{-3} M.

Ce diagramme est un exemple de matériau polycristallin[26]. Les anneaux de diffraction autour du spot transmis sont presque continus, ce qui indique une petite taille de grain. Les distances de ces anneaux correspondant aux points diffractés au spot transmis permettent d'estimer les distances inter-réticulaires, mais comme dans ce cas, les cristaux ne sont pas orientés, on ne peut pas faire une indexation fiable.

Les résultats de MET ont confirmé la densité de colloïdes en BP adsorbés en dessous de la monocouche en fonction de la concentration en sous-phase.

2.3.5.- Diffusion statique de la lumière.

Pour démontrer la présence des colloïdes (indiqué au long du chapitre) dans la solution de Bleu de Prusse, des expériences complémentaires de diffusion de la lumière ont été menées pour les différentes concentrations utilisées.

Rappelons que l'intensité diffusée par une solution de N particules sphériques soumise à un rayonnement électromagnétique non polarisé de longueur d'onde λ a pour expression[27]:

$$I(q)=K\cdot V\cdot\phi\cdot(1+\cos^2\theta)\cdot S(q)\cdot P(q) \qquad \text{avec } K=\frac{2\cdot\pi^2}{\lambda^4}\cdot n^2\cdot\left(\frac{dn}{d\phi}\right)^2 \qquad [2.2]$$

où V est le volume de la particule diffusante, n l'indice de réfraction de la solution, ϕ la fraction volumique des particules, S(q) le facteur de structure de chaque particule, P(q) le facteur de phase intraparticulaire (dans notre cas P(q) ≈ 1 car on peut négliger les effets de concentration entre particules), θ l'angle de diffusion et q le vecteur d'onde de diffusion défini comme

$$q=\frac{4\cdot\pi\cdot n}{\lambda}\cdot\sin\frac{\theta}{2} \qquad [2.3]$$

Le dispositif expérimental est disponible au laboratoire[28] et permet d'obtenir des spectres de l'intensité diffusée en fonction du vecteur d'onde q. Les paramètres utilisés sont les suivants: λ = 528,7 nm, n = 1,33 et θ variant de 20° jusqu'à 140°.

A partir des intensités enregistrées pour nos solutions centrifugées, l'inverse de l'intensité expérimentale (I·sinθ) ≅ I(q) est représenté en fonction du carré du vecteur d'onde sur la Fig. 2.30.

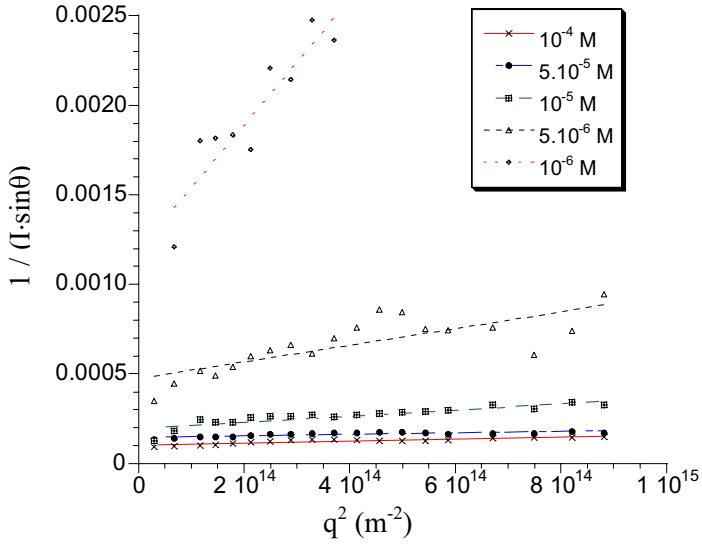


Fig. 2.30. Représentation de 1 / (I·sinθ) en fonction du carré du vecteur d'onde pour les solutions aqueuses de BP à différentes concentrations.

La réponse du système constitué d'un ensemble de particules indépendantes est donné par la loi d'Ornstein-Zernicke [Eq. 2.4]. A partir de cette équation de type lorentzienne on peut connaître la taille moyenne des particules dans la solution, qui correspond à la longueur de corrélation des fluctuations de densité (ξ) dans le cas d'un point critique liquide/gaz[29].

$$I(q)=\frac{I(q=0)}{1+q^2\cdot\xi^2} \qquad [2.4]$$

En appliquant cette équation aux résultats expérimentaux de la Fig. 2.30, on obtient l'intensité à q = 0, ainsi que la taille moyenne des particules. Les valeurs obtenues pour les différentes solutions sont résumées dans le Tableau 2.5.

	10^{-4} M	$5\cdot10^{-5}$ M	10^{-5} M	$5\cdot10^{-6}$ M	10^{-6} M
I_0 (u.a.)	9926	6779	5081	2107	838
ξ (nm)	20	20	30	30	50

Tableau 2.5. Intensités diffusées à q = 0 et tailles moyennes des particules colloïdales de BP à différentes concentrations.

La taille moyenne des colloïdes se situe entre 20-30 nm pour les différentes concentrations sauf pour 10^{-6} M (50 nm) où on est à la limite de détection de l'intensité diffusée (la poussière résiduelle après centrifugation interfère avec la signal). Ces dimensions sont en accord avec les quelques données de la littérature sur les colloïdes de BP[30,31].

Ainsi, on confirme bien que les colloïdes de BP sous les films sont présents dans les solutions initiales de BP notamment aux fortes concentrations. Cependant, le fait que les liaisons entre les colloïdes varient légèrement selon la concentration de BP (images MET) indique qu'il pourrait y avoir également des phénomènes de cristallisation à l'interface associés à l'adsorption des colloïdes.

Pour connaître l'effet des différents colloïdes dans l'organisation totale des films LB hybrides des mesures de diffraction de rayons X aux petits angles ont été réalisées.

2.3.6.- Caractérisation par diffraction des rayons X.

Le film de Rub^{2+} en absence de Bleu de Prusse présente un diagramme de diffraction avec un pic de Bragg intense et des franges de Kiessig (Fig. 2.31), qui traduisent une structure lamellaire du film.

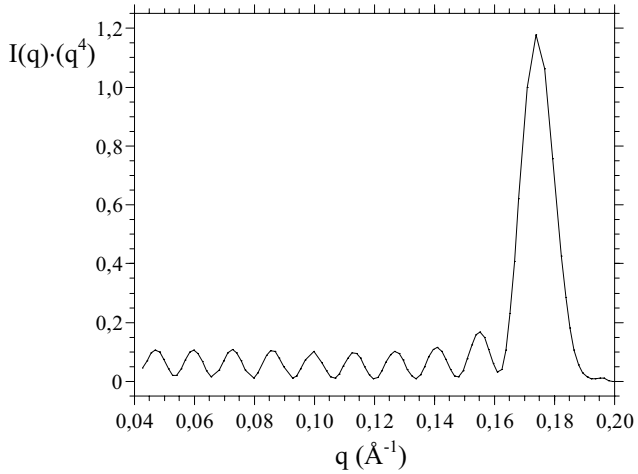


Fig. 2.31. Diagramme de diffraction de rayons X du film LB $Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)(ClO_4)_2$ (26 couches sur lame de verre).

La périodicité calculée à partir du pic de Bragg est de 36 Å, du même ordre de grandeur que celle obtenue (37 Å) à partir des franges de Kiessig. Le bon accord entre ces deux valeurs démontre la régularité de l'organisation de ce film LB. Compte tenu de la structure chimique de Rub^{2+} (complexe contenant deux bipyridines substituées), il est assez difficile de calculer précisément la taille en fonction de la projection de cette molécule sur le plan de l'interface. Si l'on considère les chaînes aliphatiques avec 17 carbones inclinées d'environ 20° par rapport à la normale, l'épaisseur d'une couche est de ~ 19 Å, donc une bicouche de 38 Å d'épaisseur, ce qui est du même ordre de grandeur que la périodicité obtenue. Cependant, il faut tenir compte de la présence des ions perchlorate (~ 5 Å) entre les bicouches qui neutralisent la charge des Rub^{2+}. Ainsi, pour pouvoir justifier cette périodicité on peut penser à une possible interdigitation des chaînes des différentes couches qui se partagent les espaces disponibles.

Les diagrammes de diffraction des films Rub^{2+} / BP ont été également enregistrés.

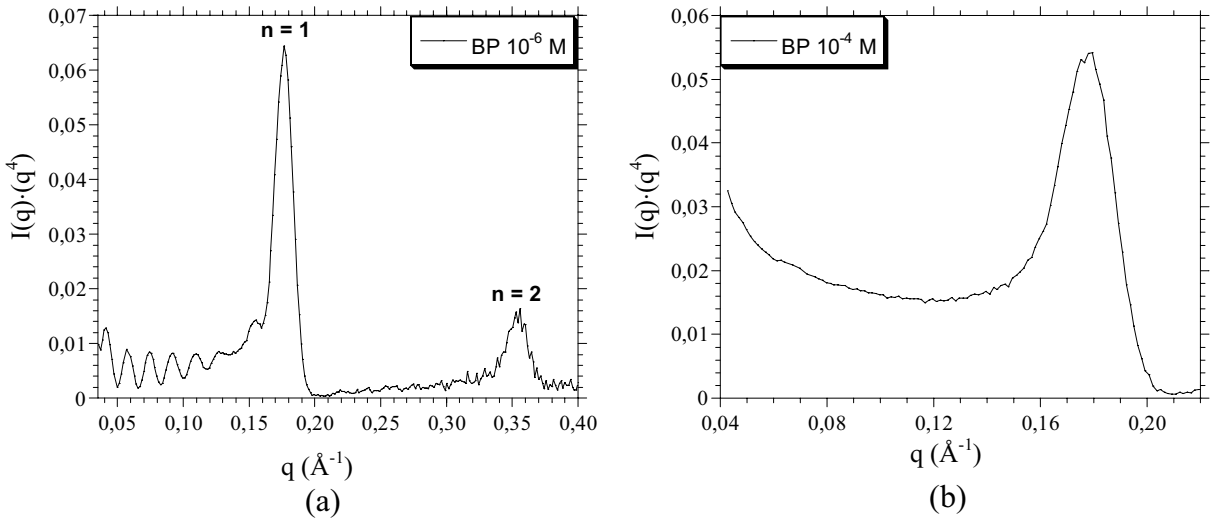


Fig. 2.32. Diagrammes de diffraction de rayons X des films LB Rub^{2+} / BP (a) 10^{-6} M et (b) 10^{-4} M (20 couches sur lame de verre).

Pour [BP] = 10^{-6} M, le film LB possède également une structure lamellaire, comme le montrent les pics de Bragg et les franges de Kiessig de son diagramme de diffraction (Fig. 2.32(a)). Quand la concentration atteint 10^{-4} M (Fig. 2. 32(b)), le diffractogramme montre un pic de Bragg plus large et ne présente pas de franges de Kiessig. Certes, le caractère lamellaire persiste mais la largeur de cohérence diminue et la rugosité finale du film augmente.

Les périodicités des films LB Rub^{2+} / BP obtenus à différentes concentrations de BP en sous-phase sont peu modifiées (Tableau 2.6). Les différences observées concernent surtout

les largeurs à mi-hauteur des pics de Bragg (Tableau 2.6- Fig. 2.33), qui indiquent les longueurs de cohérence intercouches.

[BP] (M)	*(Kiessig) - d(Å)*	*Bragg - d(Å)*	*Largeur à mi-hauteur(Å-1)*
0	37	36	0,013
10^{-7}		37	0,017
10^{-6}	38	35	0,017
10^{-5}	35	34	0,019
10^{-4}	--	35	0,027
10^{-3}	--	37	0,051

Tableau 2.6. Principaux paramètres obtenus des diagrammes de diffraction de rayons X des films LB Rub^{2+} (26 couches sur lame de verre) et Rub^{2+} / BP (20 couches) à différentes concentrations de BP en sous-phase.

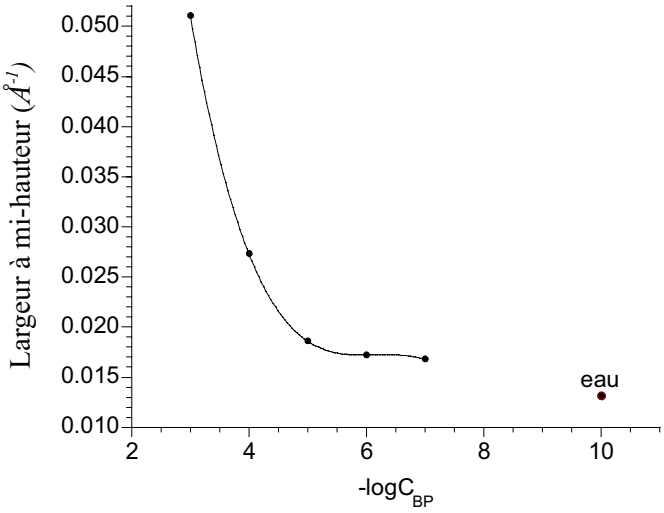


Fig. 2.33. Représentation de la largeur à mi-hauteur des pics de Bragg obtenus des diagrammes de diffraction des films LB Rub^{2+} / BP (20 couches sur lame de verre) en fonction de la concentration de BP en sous-phase.

La largeur à mi-hauteur augmente avec la concentration de BP indiquant bien que lorsque la concentration en sous-phase est très grande (10^{-3}-10^{-4} M) la structure du film LB hybride est moins lamellaire et inhomogène. Ce comportement est parfaitement explicable par le fait que la cohérence des couches diminue à cause de la présence des colloïdes dans le film. Ainsi, la périodicité calculée à partir des pics de Bragg pour les hautes concentrations correspond à des endroits où il n'y a pas de grands colloïdes de BP. Comme ces films ne présentent pas de perchlorates (vu en IR), il doit s'agir de cyanométallates liés éventuellement

à des ions métalliques (avec des tailles similaires) qui sont entre les deux couches des molécules de Rub^{2+}. Cette hypothèse explique la diminution observée de l'intensité du pic de Bragg, puisque plus de colloïdes de BP adsorbés moins des "endroits" organisées.

Quelques mesures de diffraction de rayons X ont été également effectuées pour les films LB de type DODA / BP. Les résultats obtenus sont comparables et évoluent avec la concentration de BP dans la sous-phase. Les périodicités obtenues sont un peu plus grandes (d = 42 Å pour [BP] = 10^{-6} M), ce qui peut être expliqué par une meilleure organisation des multicouches de DODA, comme on l'a vu auparavant. Cette augmentation peut être reliée en partie à la présence d'un carbone de plus dans la chaîne aliphatique présentant une inclinaison un peu plus petite par rapport à la normale du substrat.

Pour une même concentration de BP en sous-phase, les couches de Rub^{2+} / BP peuvent être moins organisées que les couches de DODA / BP, mais les propriétés peuvent être plus intéressantes, comme on va le voir dans le chapitre suivant.

Les études de MET et de rayons X confirment les deux types de comportements déduits des caractérisations en spectroscopie IR. Pour les basses concentrations, les films LB sont lamellaires et mieux organisés, tandis que pour les hautes concentrations les colloïdes emprisonnés entre les couches organiques forment des systèmes moins lamellaires et moins homogènes.

2.4.- Conclusion.

Grâce à la technique semi-amphiphile, il est possible d'élaborer des films LB hybrides par adsorption de Bleu de Prusse en-dessous d'un film de molécules amphiphiles chargées positivement.

La caractérisation des films LB Rub^{2+} / BP et DODA / BP a montré une forte dépendance de leurs organisations et structures avec la concentration de Bleu de Prusse en sous-phase, ce qui permet de conclure à deux types de comportement largement nommés au long du chapitre:

- Pour des concentrations supérieures à la concentration critique C_c (d'environ 10^{-5} M), les colloïdes de BP présents dans la sous-phase s'adsorbent à l'interface par interactions électrostatiques: les films LB résultants présentent des couches organiques relativement désorganisées conduisant à des systèmes moins lamellaires (Fig. 2.34).

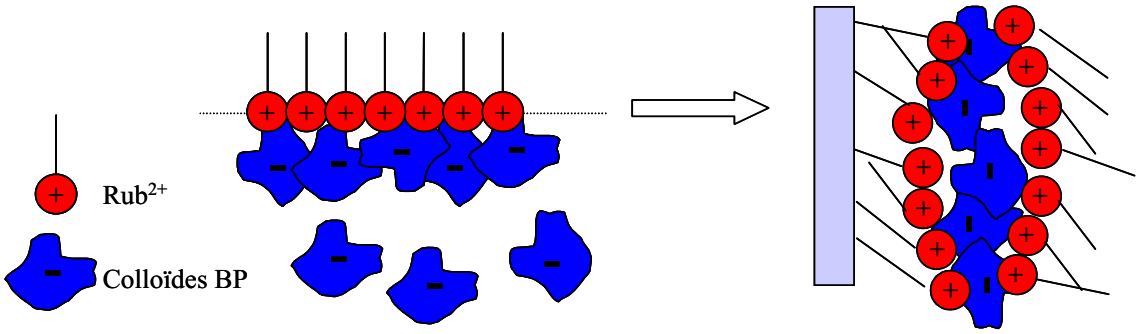


Fig. 2.34. Représentation schématique de la formation des films LB Rub^{2+} / BP à partir des hautes concentrations de BP en sous-phase ([BP] ≥ 10^{-5} M).

- Au dessous de C_c les colloïdes de BP sont moins présents dans la solution en sous-phase et il peut y avoir une dissociation partielle du Bleu de Prusse libérant des ions de fer et d'hexacyanométallates qui peuvent venir s'adsorber à l'interface et reconstruire éventuellement des liaisons Fe^{II}-CN-Fe^{III} (Fig. 2.35). Dans ce cas il y aurait compétition entre les deux processus. Finalement, il faut rappeler pour ces systèmes que les chaînes aliphatiques des molécules amphiphiles sont bien organisées et les films LB résultants présentent de bonnes structures lamellaires.

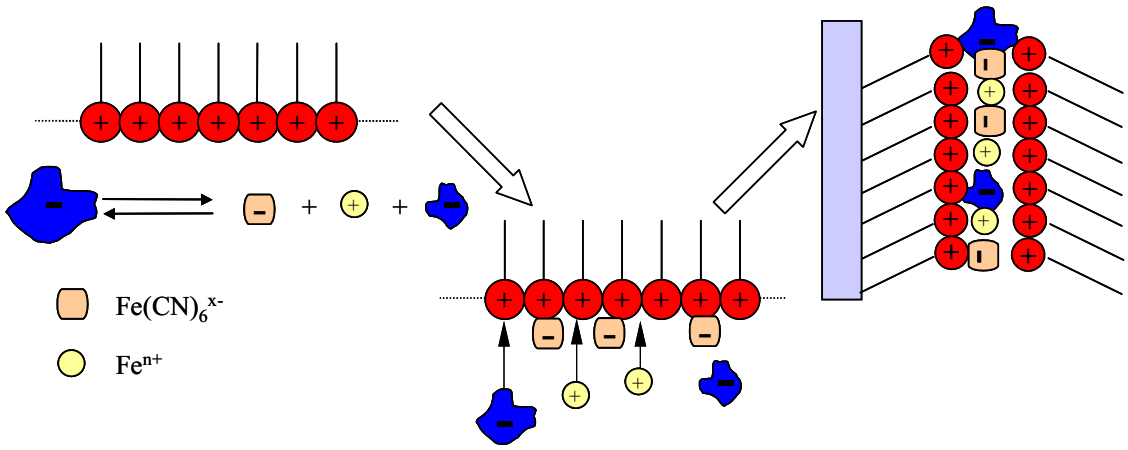


Fig. 2.35. Représentation schématique de la formation des films LB Rub^{2+} / BP à partir des concentrations de BP en sous-phase de l'ordre de 10^{-6} M.

Dans ce type de système il y a encore une cinétique d'adsorption préférentielle du Bleu de Prusse à l'interface, ce qui conduit à des films LB de caractéristiques semblables à ceux obtenus avec une concentration plus grande en sous-phase, c'est-à-dire, du premier type.

Références

[1] Robin, M. B.; Day, P. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247.

[2] Davidson, D. *J. Chem. Educ.* **1937**, 277.

[3] Wilde, R.E.; Ghosh, S. N.; Marshall, B. J. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2512.

[4] Ito, A.; Suenaga, M.; Ono, K. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 3597.

[5] Robinette, R.; Collins, R.L. *J. Coord. Chem.* **1974**, 4, 65.

[6] Herren, F.; Fischer, P.; Ludi, A.; Hälg, W. *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 956.

[7] (a) Bhattacharya, M.; Ganguli, S. J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1 **1983**, 79, 1513. (b) Bal, B.; Ganguli, S.; Bhattacharya, M., J. Phys. Chem. **1984**, 88, 4575.

[8] Nakamoto, K. *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, 4ème ed., J. Wiley and Sons, New York.

[9] Davidson, D.; Welo, L. A. *J. Phys. Chem.* **1928**, 32, 1191.

[10] Neff, V. D. *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 886.

[11] Itaya, K.; Ataka, T.; Toshima, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 4767.

[12] Mortimer, R. J.; Rosseinsky, D. R. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2059.

[13] Lundgren, C. A.; Murray, R. W. *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 933.

[14] Itaya, K.; Uchida, I.; Neff, V. D. *Acc. Chem. Res.* **1986**, 19, 162.

[15] Honda, K.; Ochiai, J.; Hayashi, H. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 168.

[16] García-Jareño, J. J.; Navarro-Laboulais, J.; Vicente, F. *Electrochimica Acta* **1996**, 41, 2675.

[17] Toshima, N.; Lin, R.; Kaneko, M. *Chem. Letters* **1990**, 485.

[18] Guo, Y.; Guadalupe, A. R.; Resto, O.; Fonseca, L.F.; Weisz, S. Z. *Chem. Mater.* **1999**, 11, 135.

[19] Kimizuka, N.; Handa, T.; Kunitake, T. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1996**, 277, 189.

[20] Kimizuka, N.; Asai, T.; Ohno, S.; Fujiyoshi, K.; Kunitake, T. *Surface Science* **1997**, 245.

[21] Clemente-León, M; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Delhaès, P. *Langmuir* **1997**, 13, 2340.

[22] Soyer, H.; Mingotaud, C.; Boillot, M.-L.; Delhaès, P. *Langmuir* **1998**, 14, 5890.

[23] Rabe, J. P.; Rabolt, J. F.; Brown, C. A.; Swalen, J. D. *J. Chem. Phys.* **1986**, 84, 7, 4096.

[24] (a) Katayama, N.; Enomoto, S.; Sato, T.; Ozaki, Y.; Kuramoto, N. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 6880. (b) Terashita, S.; Ozaki, Y.; Iriyama, K. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10445 (c) Zhang, Z.; Liang, Y.; Tian, Y.; Jiang, Y. Spectrosc. *Lett.* **1996**, 29(2), 321.

[25] Tosi, L.; Danon, J. *Inorg. Chem.* **1964**, 3, 150.

[26] Reimer, L., Transmission electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis, **1997**, 4ème ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

[27] Kerker, M. *The scattering of light and other electromagnetic radiations*, **1969**, Acad. Press.

[28] Alibert, I. *Thèse Doctorale de l'Université Bordeaux I* **1997**.

[29] Vinches, C. *Thèse Doctorale de l'Université Bordeaux I* **1994**.

[30] Kaneko, M.; Takabayashi, N.; Yamauchi, Y.; Yamada, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 156.

[31] Buser, H. J.; Ludi, A.; Petter, W.; Schwarzenbach, D. *Chem. Commun.* **1972**, 1299.

CHAPITRE 3

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES FILMS LB HYBRIDES CONTENANT DU BLEU DE PRUSSE

3.1.- Introduction.

Dans le chapitre précédent, les films LB hybrides avec le Bleu de Prusse ont été caractérisés au niveau de leur composition et leur structure. Nous allons à présent étudier les différentes propriétés de ces systèmes organisés réalisés avec les amphiphiles cationiques DODA et Rub^{2+}.

Pour ce faire, nous allons tout d'abord rappeler les exemples de propriétés croisées associées à ces matériaux hybrides telles que nous les avons décrites dans l'introduction générale. Ces exemples viennent compléter la présentation faite au début du précédent chapitre.

Ainsi, récemment, le BP a été formé entre des molécules organiques présentant une photoréponse (dérivés d'azobenzène (**Azo)**) par diffusion tout d'abord des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ (pendant un jour) puis des ions Fe^{2+}[1]. L'aspect intéressant de ce système est le contrôle par photoillumination des propriétés magnétiques de BP, déjà cité dans l'introduction du chapitre 2. La température de Curie obtenue pour le film de **Azo**-Fe^{II}-CN-Fe^{III} est de 4,2 K, presque identique à celle de la poudre de BP[2] selon l'auteur. Sous illumination UV, l'azobenzène est à l'état cis et sous illumination dans le visible, l'azobenzène est dans l'état trans (Fig. 3.1). La magnétisation du film **Azo**-Fe^{II}-CN-Fe^{III} trans augmente très légèrement par rapport à celle du cis et même après l'arrêt de l'illumination, cette magnétisation demeure stable pendant deux heures.

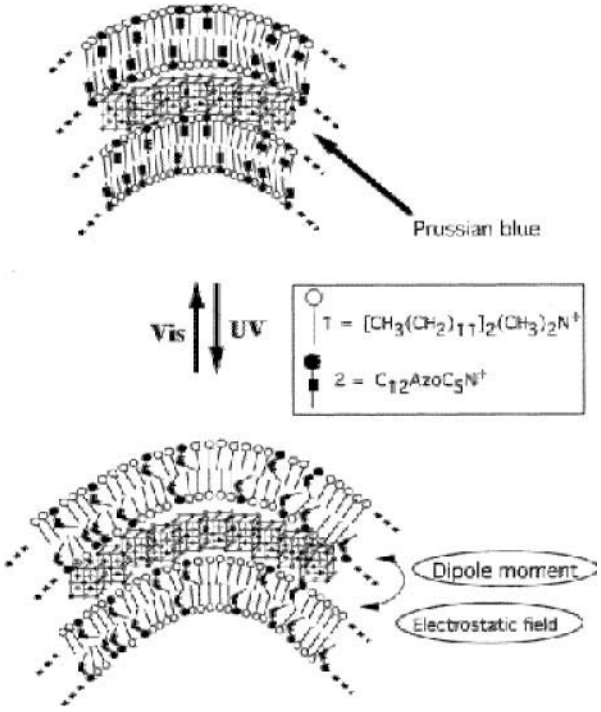


Fig. 3.1. Illustration schématique des transformations géométriques de structures induites par la photoillumination[1].

La variation des propriétés magnétiques du BP dépendrait de la structure induite par la photoisomérisation de l'azobenzène. Une explication donnée est que le petit changement de structure de la partie organique affecte les interactions électrostatiques entre le BP et la bicouche lipidique.

Ce travail ouvre donc de nouvelles perspectives pour la combinaison de l'assemblage des molécules organiques fonctionnelles et d'un matériau magnétique moléculaire.

Cependant, les premiers systèmes hybrides *organique-Bleu de Prusse* ont été obtenus par le groupe de Kaneko *et al.*[3]. Sur un polymère $Ru(bpy)_3^{2+}$ déposé au préalable sur graphite, le Bleu de Prusse est formé par électrochimie à partir d'une solution de $FeCl_3$ et $K_3Fe(CN)_6$, comme dans d'autres systèmes indiqués dans l'introduction du chapitre 2. Quand le système est irradié dans une solution aqueuse contenant H_2SO_4 et en appliquant un potentiel électrique, le BP induit la photolyse de l'eau qui dégage simultanément de l'hydrogène et de l'oxygène par combinaison avec $Ru(bpy)_3^{2+}$. L'ensemble du mécanisme proposé est représenté sur la Fig. 3.2.

$$[Ru(bpy)_3]^{2+} \xrightarrow{450\ nm} [Ru(bpy)_3]^{2+*} \quad (1)$$

$$[Ru(bpy)_3]^{2+*} + BP \longrightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+} + BP^- \quad (2)$$

$$[Ru(bpy)_3]^{3+} + BP^- \longrightarrow [Ru(bpy)_3]^{2+} + BP \quad (3)$$

$$[Ru(bpy)_3]^{2+*} + BP^- \longrightarrow [Ru(bpy)_3]^{3+} + BP^{2-} \quad (4)$$

$$BP^{2-} + 2H^+ \xrightarrow{700\ nm} BP + H_2\uparrow \quad (5)$$

$$2[Ru(bpy)_3]^{3+} + H_2O \longrightarrow 2[Ru(bpy)_3]^{2+} + 1/2O_2\uparrow + 2H^+ \quad (6)$$

Fig. 3.2. Mécanisme de la photolyse de l'eau par le système polymère-$Ru(bpy)_3^{2+}$-BP.

L'état excité de $Ru(bpy)_3^{2+}$ se désexcite avec le BP selon un processus statique. Une partie de la désexcitation s'opère par transfert d'électron de $Ru(bpy)_3^{2+*}$ au BP en présence de cations comme K^+ ou Rb^+ pour donner $Ru(bpy)_3^{3+}$ et BP^- (Eq. 2). Le transfert inverse d'un électron peut se produire (Eq. 3), mais la désexcitation par transfert d'électron du $Ru(bpy)_3^{2+*}$ vers BP^- aurait également lieu pour former $Ru(bpy)_3^{3+}$ et BP^{2-} (Eq. 4). Le BP^{2-} réduirait alors deux protons pour donner H_2 (Eq. 5). L'oxydation de l'eau, avec catalyse du BP, peut finalement conduire au dioxygène (Eq. 6). Le BP joue donc le rôle de médiateur ainsi que de catalyseur dans la formation de H_2 et O_2.

L'excitation du BP est responsable du photocourant anodique tandis que l'excitation du complexe de ruthénium induit principalement un photocourant cathodique faisant intervenir un mécanisme de transfert d'électron[3].

En effet, dans le cas du photocourant anodique, comme les réactions rédox du complexe de ruthénium ne peuvent pas servir d'intermédiaire pour le transfert d'électron de l'état excité du BP à l'électrode, il faut envisager l'injection directe de l'électron du BP excité vers l'électrode (mécanisme (a) de la Fig. 3.3). Pour le photocourant cathodique, le processus principal est l'excitation du $Ru(bpy)_3^{2+}$. Le transfert d'électron du complexe de ruthénium excité induit le photocourant cathodique (Fig. 3.3(b1)). Ce transfert d'électron, qui correspond à l'extinction de luminescence pour l'oxydation du complexe de Ru par BP, est expliqué par le système de photolyse de l'eau constitué de $Ru(bpy)_3^{2+}$ et BP. Un processus minoritaire pour le photocourant cathodique est finalement le transfert direct d'électron de l'électrode au BP excité (Fig. 3.3(b2)). Principalement, le système électrode/polymère-$Ru(bpy)_3^{2+}$ / BP donne un photocourant cathodique.

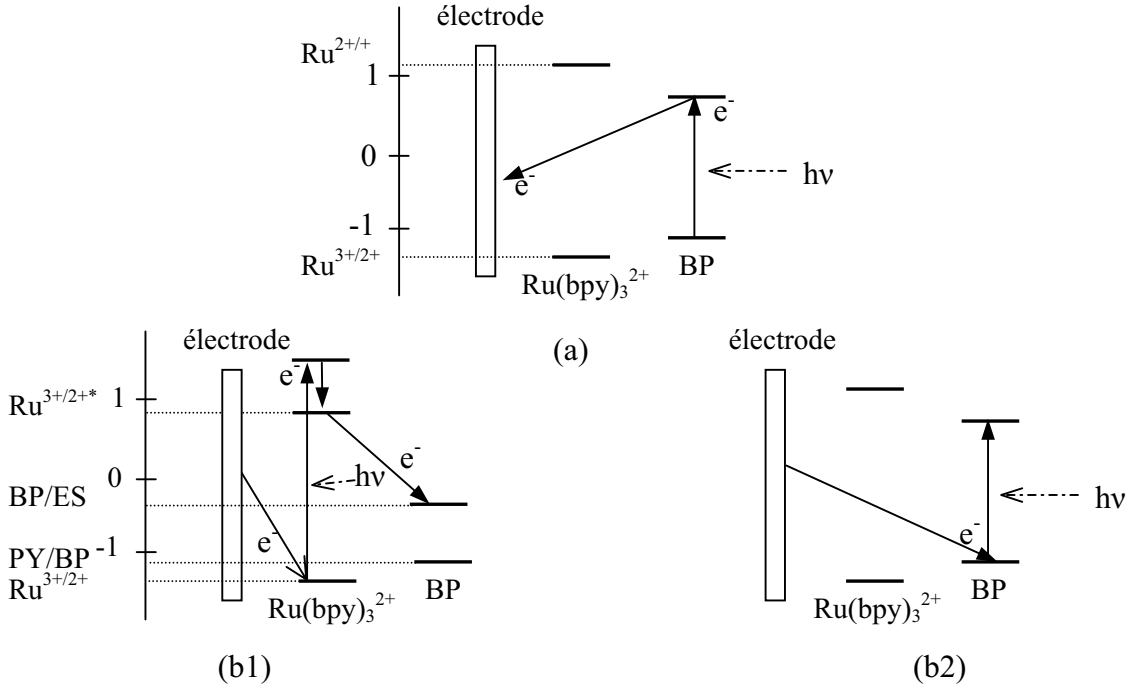


Fig. 3.3. Mécanismes pour le photocourant (a) anodique et (b1-b2) cathodiques [(b1) processus principal et (b2) processus minoritaire].

Différents copolymères de $Ru(bpy)_3^{2+}$ ont été synthétisés pour étudier l'extinction de photoluminescence par le Bleu de Prusse colloïdal en solution aqueuse et obtenir davantage d'informations sur leur interaction. Il a été démontré que le complexe de $Ru(bpy)_3^{2+}$ était absorbé sur les particules colloïdales et redistribué entre les colloïdes de BP en fonction de leur concentration[4].

Ainsi, les complexes de $Ru(bpy)_3^{2+}$ jouent un rôle important dans le développement de la photochimie, photophysique, photocatalyse, électrochimie, chimie- et électrochimie-

luminescence, et transferts d'électron et d'énergie[5]. En ce qui concerne les dérivés amphiphiles de $Ru(bpy)_3^{2+}$, de nombreux exemples concernent les films de Langmuir[6].

La déposition de surfactants dérivés de $Ru(bpy)_3^{2+}$ sur électrodes ITO a permis d'étudier la distribution des molécules à l'interface air-eau par mesures de voltampérométrie cyclique[7]. D'autres polymères dérivés de $Ru(bpy)_3^{2+}$ ont été organisés en films LB avec un dérivé du ferrocène[8]. De même, des films d'un polyester dérivé de $Ru(bpy)_3^{2+}$ formés sur ITO par la technique Layer-by-Layer avec des polyélectrolytes ont été construits pour obtenir de nouveaux dispositifs émettant de la lumière à l'état solide et qui sont de grande efficacité[9].

Ainsi, les différentes propriétés magnétiques et redox des films LB Rub^{2+} / BP seront présentées le long de ce chapitre, montrant l'avantage des systèmes hybrides dont les deux entités sont fonctionnelles par rapport à d'autres, comme le DODA / BP, où la partie amphiphile joue un rôle strictement structurel.

3.2.- Propriétés magnétiques et photomagnétiques. Extinction de luminescence.

Pour faire une comparaison entre les résultats sur la poudre et ceux obtenus avec les films LB, les propriétés magnétiques du Bleu de Prusse de départ ont été également mesurées (elles sont montrées dans l'annexe IV).

Par ces mesures de magnétisme, on peut connaître le type de comportement du matériau et quantifier le nombre d'ions magnétiques présents dans les couches. Les études ont été réalisées pour les différentes concentrations de BP en sous-phase aqueuse avec les deux types des molécules amphiphiles utilisées: le Rub^{2+} dont la présentation sera plus détaillée, et le DODA.

3.2.1.- Susceptibilité magnétique.

Les courbes du produit χT en fonction de la température sont obtenues à partir de la mesure de l'aimantation sous H = 1000 G pour les films LB Rub^{2+} / BP (Fig. 3.4). Elles montrent un comportement similaire à celui de la poudre avec l'apparition d'un état ferromagnétique à très basse température.

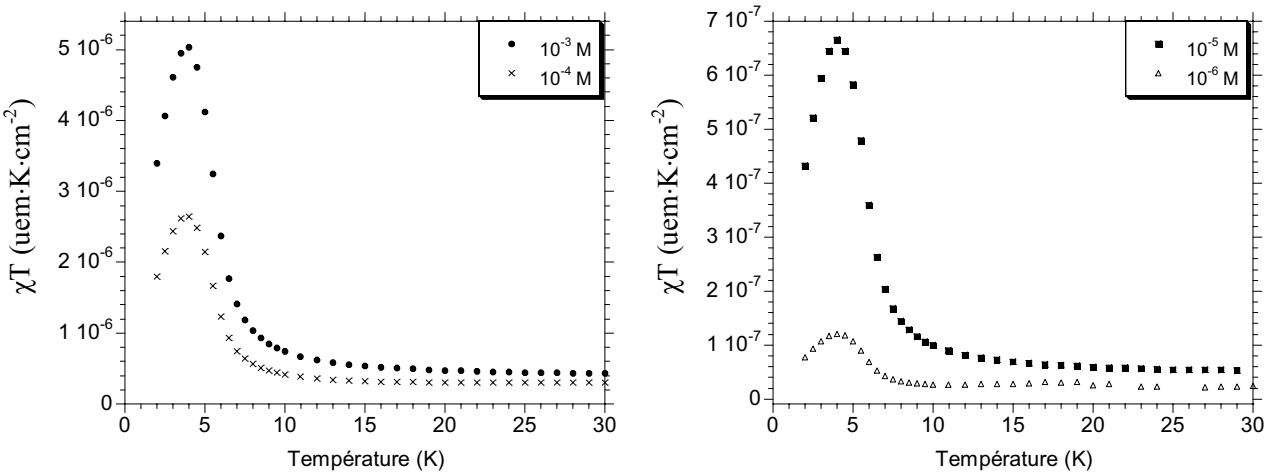


Fig. 3.4. Courbes de χT en fonction de la température des films LB Rub^{2+} / BP obtenus à partir de différentes concentrations de BP en sous-phase.

A partir des constantes de Curie (χT = C) obtenues pour chaque film LB à T >10 K dans l'état paramagnétique, le nombre de Fe(III) par cm^2 dans une monocouche est estimé (Tableau 3.1).

[BP] (M)	*χT (uem·K·cm^{-2}·couche^{-1})*	*$N_{Fe(III)}$ (cm^{-2}·couche^{-1})*	*A_{Rub2+} (Å^2)*	*Fe^{3+} / Rub^{2+}*
10^{-3}	$1{,}9\cdot10^{-8}$	$2{,}7\cdot10^{15}$	119	32
10^{-4}	$1{,}4\cdot10^{-8}$	$1{,}9\cdot10^{15}$	97	18
10^{-5}	$2{,}8\cdot10^{-9}$	$3{,}9\cdot10^{14}$	110	4
10^{-6}	$1{,}4\cdot10^{-9}$	$1{,}9\cdot10^{14}$	119	2

Tableau 3.1

Comme attendu, le nombre de Fe^{3+} dans les films LB augmente avec la concentration initiale en sous-phase. Cette variation est en accord avec les résultats observés en IR pour la bande de vibration cyanure. Ainsi, plus grande est la concentration de BP en sous-phase plus importante est la quantité de BP adsorbé et, ainsi, il y a plus de ponts cyanures et de Fe^{3+} dans le film LB (Fig. 3.5).

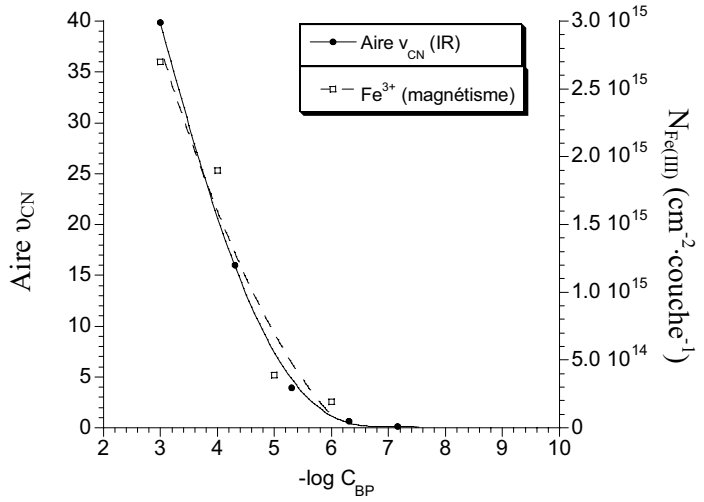


Fig. 3.5. Comparaison des aires de CN obtenues par IR et des nombres de Fe(III) calculés à partir des courbes de χT en fonction de la température des films LB Rub^{2+} / BP selon la concentration de BP en sous-phase.

A partir des isothermes de compression on connaît l'aire occupée par une molécule de Rub^{2+} à la pression de transfert. On peut alors estimer le rapport entre les molécules amphiphiles et Fe^{3+} (Tableau 3.1). Quand la concentration de BP est de l'ordre de 10^{-3}-10^{-4} M, le rapport Fe^{3+} / Rub^{2+} est très grand, confirmant l'adsorption importante des colloïdes en-dessous de la monocouche et leur transfert sur le substrat.

3.2.2.- Aimantation à basse température ($T < T_c$).

a) Effet de la température: "Zero field cooling-field-cooling" (ZFC-FC) et mesures en champ alternatif (AC).

Les courbes d'aimantation à basse température obtenues sous un champ magnétique de 5 G permettent de mettre en évidence l'aimantation spontanée et d'évaluer la température de Curie par extrapolation linéaire (Fig. 3.6). Comme attendu, la réponse magnétique augmente avec la quantité de BP dans les films LB.

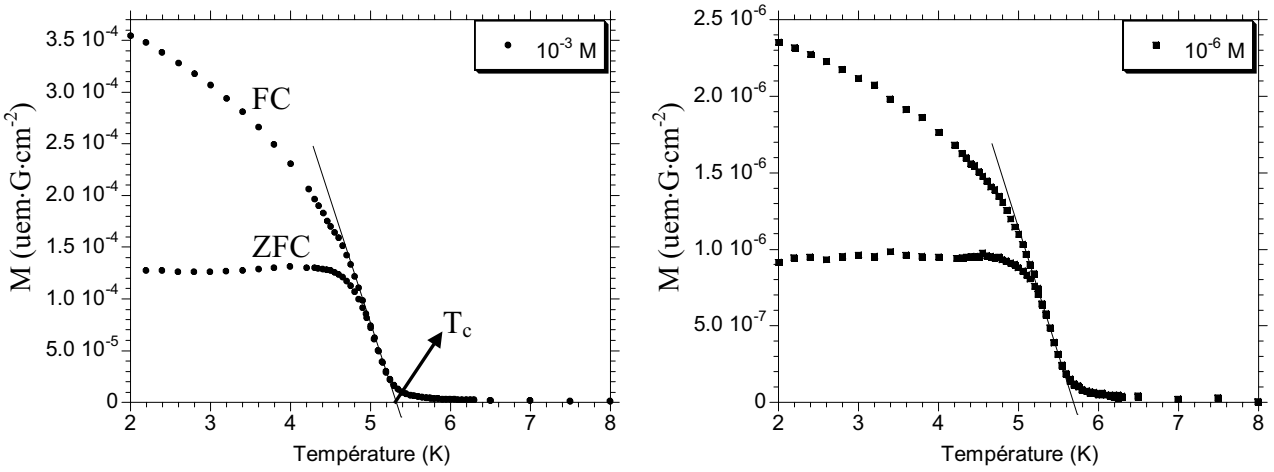


Fig. 3.6. Aimantations à basse température pour les films LB Rub^{2+} / BP pour deux concentrations typiques.

Ce qu'on observe en plus est une petite variation de la température de Curie avec la quantité de Bleu de Prusse dans les films LB (Fig. 3.7): la température de Curie est plus haute pour les films contenant le moins de Bleu de Prusse et correspondant aux concentrations les plus basses.

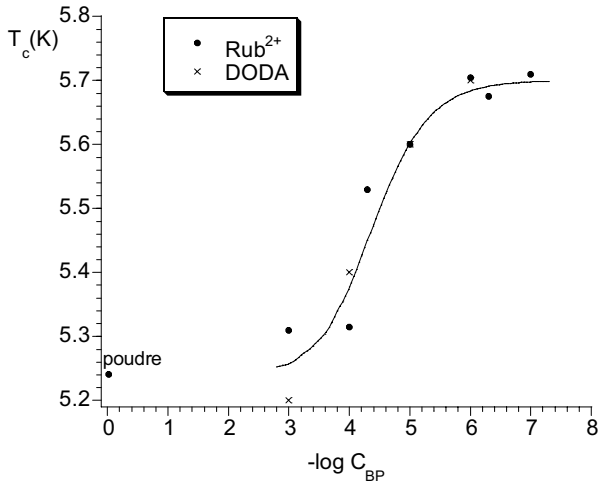


Fig. 3.7. Représentation de T_c obtenue à partir des courbes FC-ZFC Rub^{2+} / BP et DODA / BP en fonction de la concentration de BP dans la sous-phase.

Cette variation de T_c comparable pour les films avec Rub^{2+} et DODA ne peut être due qu'à la modification de la composition des entités inorganiques de Bleu de Prusse. En fait, l'absence d'une partie des molécules d'eau peut entraîner une variation du paramètre d'échange J conduisant à des températures de Curie plus hautes. Le phénomène d'augmentation de la T_C lié à la déshydratation a déjà été observé en magnétisme moléculaire pour des chaînes[10], y compris des dérivés de cyanométallates[11]. Dans le cas du Bleu de Prusse nous avons vu qu'il y a deux formes limites appelées respectivement formes soluble et insoluble (cf. paragraphe 2.1); cependant dans la littérature il n'y a pas d'évidence d'une variation de T_c avec la composition chimique et la teneur en eau[12].

Pour compléter cette étude nous avons réalisé quelques mesures AC qui sont rares en film LB du fait des problèmes de sensibilité. Elles ont été obtenues pour deux films similaires avec les deux amphiphiles sélectionnés (Fig. 3.8).

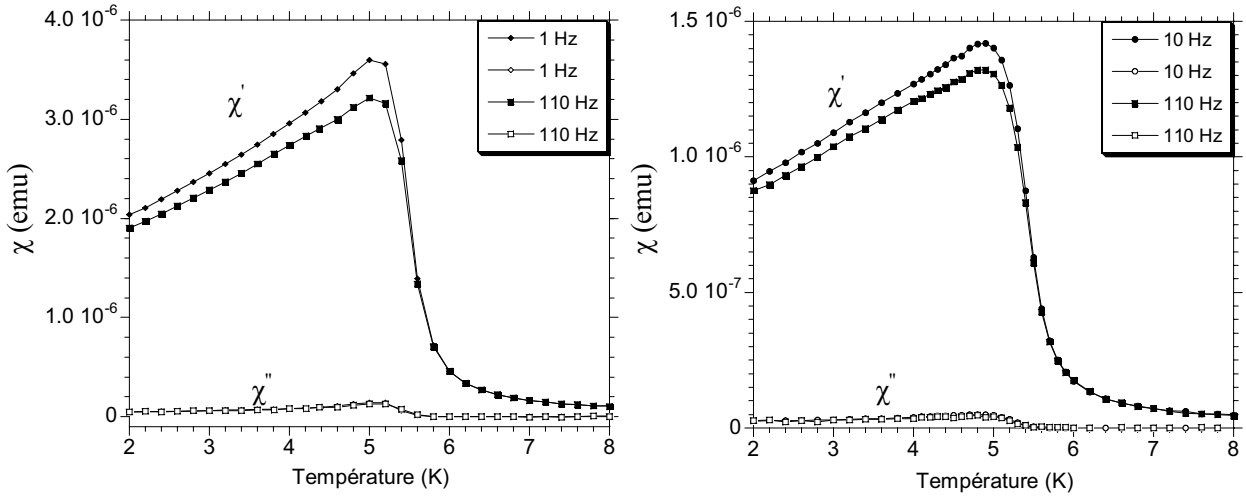
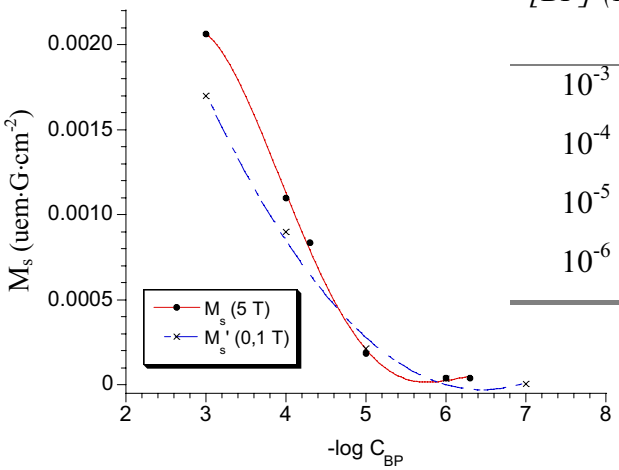


Fig. 3.8. Dépendance de la température des susceptibilités magnétiques AC à différentes fréquences pour les films LB (a) Rub^{2+} / BP et (b) DODA / BP 10^{-6} M (100 couches).

Ces mesures, ainsi que d'autres réalisées pour le film DODA / BP 10^{-6} M à fréquences variant de 0,1 Hz jusqu'à 997 Hz[13], ne présentent pas de variations significatives de la composante réelle χ' donc des températures de transition magnétique en fonction de la fréquence. Ceci ne va pas dans le sens d'une possibilité d'avoir un phénomène de superparamagnétisme[14] dans ces nanoparticules qui se comportent plutôt comme un ferroaimant.

b) Effet du champ: Aimantation à saturation et cycle d'hystérésis.

Il est évident que l'aimantation à saturation mesurée à 2 K des films LB varie en fonction de la concentration de Bleu de Prusse comme tous les paramètres étudiés jusqu'à présent (Fig. 3.9).



[BP] (M)	*M_s (5T, 2K) (uem·G·cm^{-2})*	*N_{FeIII} (cm^{-2}·couche^{-1})*	*R (N_{FeIII}) "ferro/para"*
10^{-3}	$2{,}06\cdot10^{-3}$	$2{,}2\cdot10^{15}$	0,82
10^{-4}	$1{,}10\cdot10^{-3}$	$1{,}2\cdot10^{15}$	0,63
10^{-5}	$1{,}86\cdot10^{-4}$	$2{,}0\cdot10^{14}$	0,51
10^{-6}	$3{,}87\cdot10^{-5}$	$4{,}2\cdot10^{13}$	0,22

Fig. 3.9. Aimantation à saturation (5 T) obtenue de la courbe d'aimantation en fonction du champ à 2 K et aimantation à 0,1 T des cycles d'hystérésis pour films LB Rub^{2+} / BP en fonction de la concentration de BP en sous-phase.

Le nombre de Fe^{3+} calculé à partir de l'aimantation à saturation est plus petit que celui calculé à partir des courbes de variations thermiques de χT. Ceci est en accord avec les résultats obtenus sur la poudre (voir annexe IV). Si on calcule maintenant le rapport $R(N_{FeIII})$ (présenté dans le Tableau joint à la Fig. 3.9) comme étant le nombre de Fe^{3+} estimé à partir des aimantations en fonction du champ à 2 K (état ferromagnétique) par rapport au nombre de Fe^{3+} calculé à partir de la constante de Curie (état paramagnétique); on observe ici qu'il y a également une dépendance avec la concentration de BP initiale (rappelons que cette valeur du rapport pour la poudre est de 0,67). Ainsi que nous l'avons vu au chapitre précédent il y a deux types de comportements séparés par une concentration critique $C_c \approx 5 \cdot 10^{-6}$ M. Pour les faibles concentrations, la quantité des ions paramagnétiques devient plus importante par rapport aux agrégats considérés comme ferromagnétiques. Il y a alors présence d'ions métalliques de fer ou des anions hexacyanoferrates entre les couches en plus des colloïdes qui apportent une contribution paramagnétique.

Une information supplémentaire peut être obtenue à partir des cycles d'hystérésis des films LB (M_s'(0,1 T), Fig. 3.10). En effet on sait que l'aimantation à 1000 G correspond à un état où tous les spins sont déjà presque ordonnés à 2 K car elle est comparable à celle mesurée sous 5 T (voir Fig. 3.9).

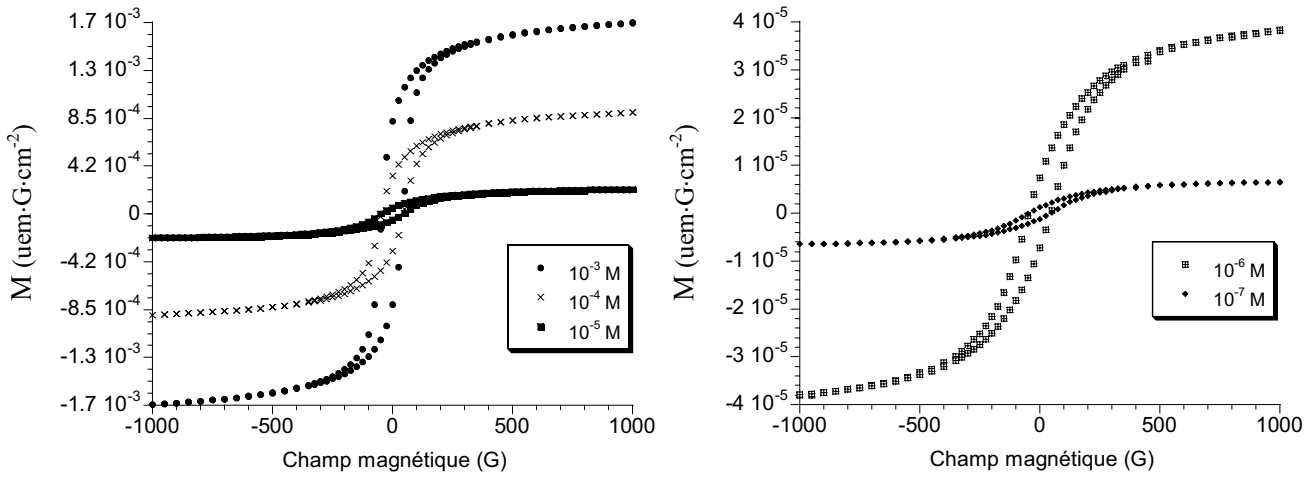


Fig. 3.10. Cycles d'hystérésis à 2 K des films LB Rub^{2+} / BP à partir de différentes concentrations de BP en sous-phase.

Les champs coercitifs (H_c) obtenus sur les films LB sont du même ordre que celui de la poudre (H_c = 48 G) et ils sont indépendants des variations de concentration (Tableau 3.2). Ces résultats sont similaires pour les deux molécules amphiphiles et caractéristiques d'un aimant doux.

[BP] (M)	*M_s' à 0,1 T (uem·G·cm^{-2})*		*M_r / M_s'*		*H_c (G)*	
	Rub^{2+}	*DODA*	*Rub^{2+}*	*DODA*	*Rub^{2+}*	*DODA*
10^{-3}	$1{,}7\cdot10^{-3}$	$1{,}4\cdot10^{-3}$	0,47	0,38	44	47
10^{-4}	$9{,}0\cdot10^{-4}$	$7{,}2\cdot10^{-4}$	0,33	0,37	47	46
10^{-5}	$2{,}2\cdot10^{-4}$	$1{,}3\cdot10^{-4}$	0,13	0,25	47	47
10^{-6}	$3{,}8\cdot10^{-5}$	$2{,}8\cdot10^{-5}$	0,10	0,18	46	45
10^{-7}	$6{,}45\cdot10^{-6}$	--	0,10	--	45	--

Tableau 3.2. Différents paramètres obtenus à partir des cycles d'hystérésis des films Rub^{2+} / BP et DODA / BP.

Par contre, il y a une dépendance du rapport entre l'aimantation rémanente (M_r) et l'aimantation à 1000 G (M_s') avec la concentration du BP (Tableau 3.2). Comme on peut le voir sur la Fig. 3.11, où les valeurs de aimantation ont été normalisées à 1000 Gauss, le rapport de ces aimantations diminue avec la concentration. Ceci pourrait être expliqué par les entités paramagnétiques présentes dans les films LB obtenus pour les plus basses concentrations de BP en sous-phase (inférieures à la concentration critique déjà établie). Ces parties paramagnétiques pourraient provoquer un effet de dilution des domaines ferromagnétiques qui existent dans ce composé moléculaire.

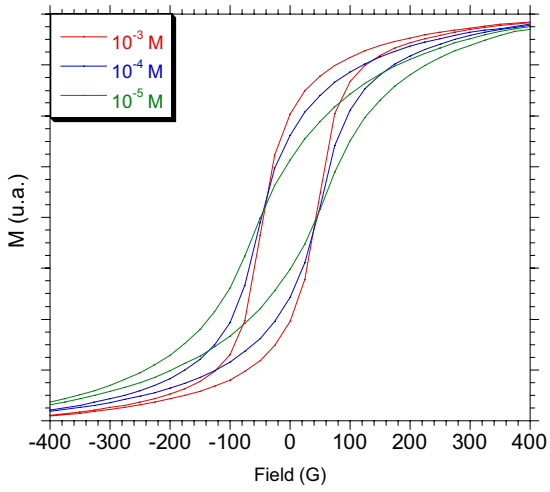


Fig. 3.11. Cycles d'hystérésis à 2 K des films LB Rub^{2+} / BP à partir de différentes concentrations de BP en sous-phase mis en unités normalisées à 1000 G afin de les comparer.

Ainsi, les films LB avec le Bleu de Prusse présentent un comportement ferromagnétique à $T < T_c$ avec quelques différences observées, qui peuvent être attribuées aux diverses compositions chimiques dépendantes de la concentration initiale en sous-phase (comme on l'a démontré au chapitre 2). Par conséquent, les propriétés magnétiques sont

apportées par le Bleu de Prusse indépendamment de la molécule amphiphile utilisée pour l'adsorber à l'interface par des interactions électrostatiques.

Par ailleurs, nous nous sommes également intéressés aux propriétés de luminescence puis photomagnétiques de ces films LB hybrides qui peuvent être intéressantes grâce à la présence du dérivé de $Ru(bpy)_3^{2+}$ qui est photosensible. Dans ce cas, l'étude n'a pas été menée pour toutes les concentrations mais pour une concentration initiale de 10^{-6} M.

3.2.3.- Extinction de luminescence.

D'abord il faut rappeler qu'aussi bien le Bleu de Prusse que le dérivé de ruthénium montrent des bandes d'absorption caractéristiques dans la région visible et ultraviolette du spectre électronique. Nous avons enregistré les spectres UV-visible pour les films LB déposés sur CaF_2 + AB (mêmes échantillons que pour l'étude IR).

La Fig. 3.12(a) montre le spectre UV-visible enregistré pour le film Rub^{2+} / BP 10^{-6} M, où la bande intense à ~ 700 nm correspond au transfert de charge de Fe^{II} à Fe^{III} à travers des orbitales π antiliantes des groupes CN^{-}[15] et une bande à 460 nm attribuée au transfert de charge métal-ligand du $Ru(bpy)_3^{2+}$[16] (du ruthénium vers les bipyridines).

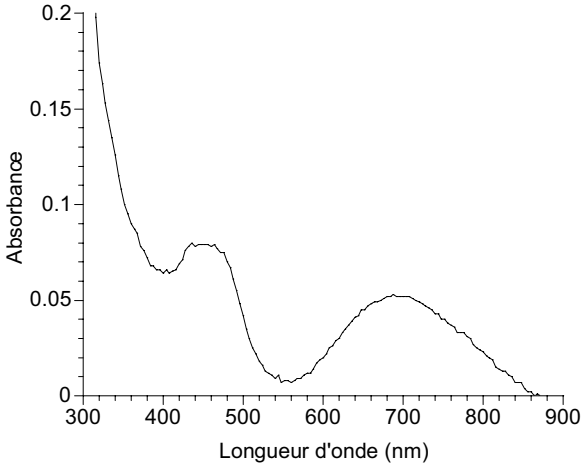


Fig. 3.12. Spectre UV-visible du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (20 couches sur CaF_2+AB).

Une étude complète pour les différentes concentrations a été suivie, montrant, comme il était attendu, les variations de l'intensité de la bande de transfert de charge Fe^{II}-Fe^{III} proportionnelle à la concentration de BP dans la sous-phase. Ce comportement est également comparable à celui déjà analysé à partir des études en IR comme le montre la Fig. 3.13.

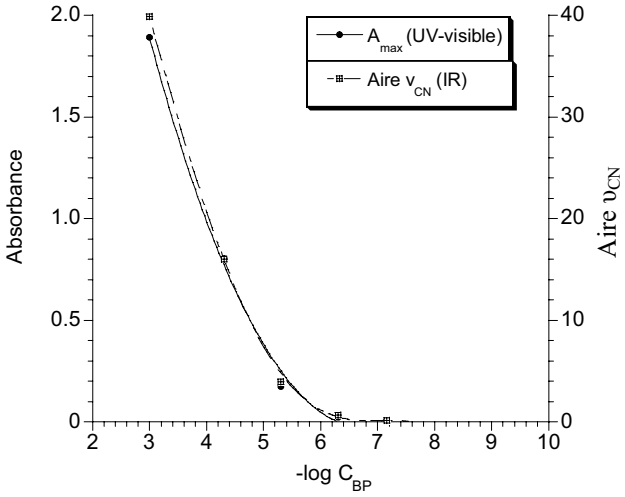


Fig. 3.13. Comparaison des résultats obtenus en UV-visible et IR pour les signaux correspondants de la vibration cyanure.

Ainsi, avant de présenter les expériences de photomagnétisme, nous allons nous intéresser aux mesures de fluorescence réalisées afin de connaître l'interaction entre les deux entités formant le film LB. On a vu dans l'introduction du chapitre, que le $Ru(bpy)_3^{2+}$ et ses dérivés ont des propriétés de fluorescence, mais en présence du Bleu de Prusse il y a extinction de cette fluorescence. Ainsi, des films LB de Rub^{2+} et Rub^{2+} / BP 10^{-6} M ont été irradiés avec une lumière à λ = 450 nm et les spectres d'émission ont été enregistrés en fonction du nombre de couches déposées sur le substrat. Ces expériences ont été faites à l'ICMCB (Bordeaux) en utilisant un instrument Edinburgh avec l'aide de Jean-François Létard.

Comme on observe dans la Fig. 3.14(a), le Rub^{2+} émet de la lumière à une longueur d'onde de 645 nm, de façon proportionnelle au nombre de monocouches (Fig. 3.14(b)). Le comportement linéaire montre encore une fois que la déposition des couches est reproductible.

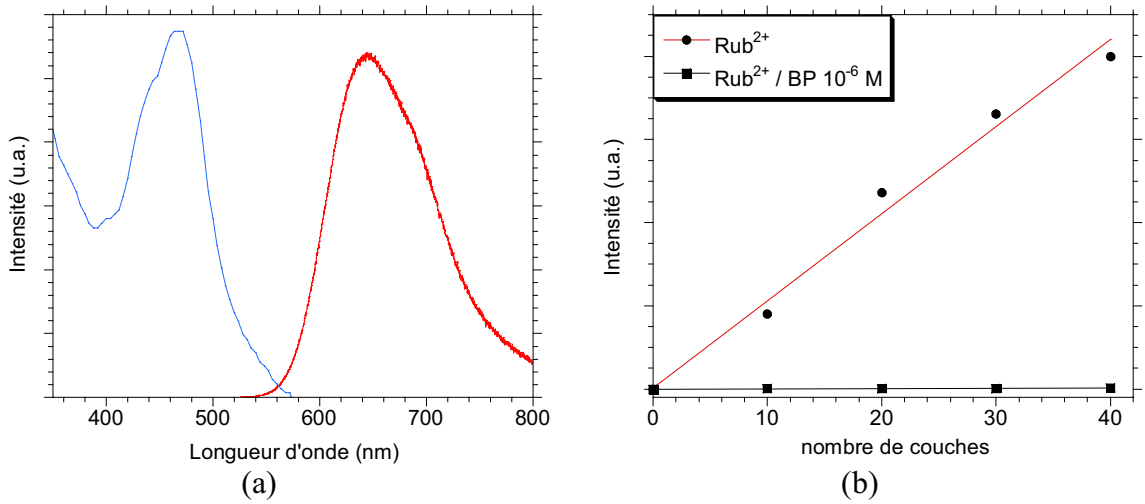


Fig. 3.14. (a) Spectres d'absorption (bleu) et d'émission (rouge) du film LB Rub^{2+} (20 couches sur CaF_2) et (b) Intensité de fluorescence mesurée pour différents nombres de couches déposées pour les films Rub^{2+} et Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (excitation: 450 nm, émission: 645 nm).

Quand on introduit du Bleu de Prusse dans le film LB l'émission de lumière n'est plus observée: il y a extinction de fluorescence due au transfert d'électron de l'état excité de Rub^{2+} au BP. Ainsi, il est démontré que même aux basses concentrations de BP, où il n'y a pas de grands colloïdes, il existe une interaction entre les couches organiques et inorganiques tout au long du film. L'extinction de luminescence par les ions de $Fe(CN)_6^{3-}$ est également possible[5].

Ce résultat rappelle l'effet spécifique de transfert d'électrons photoinduits observés dans d'autres films minces organisés, caractéristique du déplacement des charges entre différentes couches moléculaires[17].

3.2.4.- Photomagnétisme.

Pour le montage expérimental, le magnétomètre SQUID est couplé à un laser Krypton dont le faisceau est guidé à l'intérieur de la cavité par une fibre optique standard[18]. Dans ces mesures, l'échantillon est mis perpendiculairement à la longueur de la paille pour être irradié.

Dans un premier temps, les propriétés magnétiques (aimantation en fonction de la température) de l'échantillon ont été mesurées avant toute irradiation à titre de comparaison. Ensuite, le film LB est irradié (λ = 450 nm) avec une puissance variable: 18, 48 et 72 mW (Fig. 3.15).

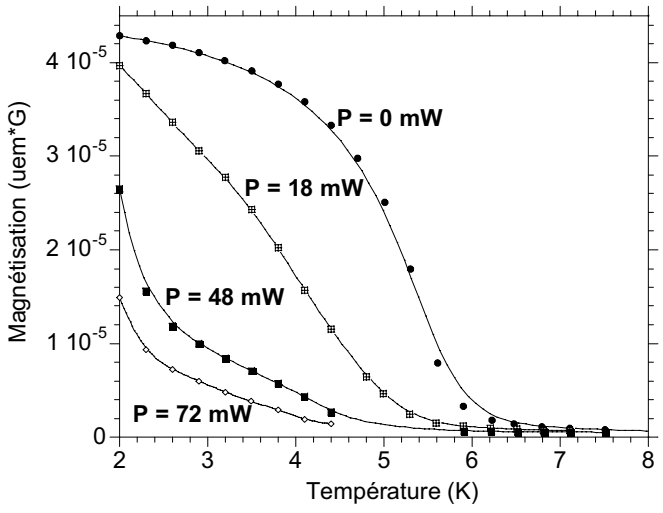


Fig. 3.15. Courbes de M = f(T) pour le film LB Rub^{2+} / BP 10^{-6} M (100 couches sur mylar) avant (P = 0 mW) et après irradiation sous différentes puissances en présence d'un champ magnétique de 5 G.

Les courbes montrent clairement une évolution des propriétés magnétiques du composé sous irradiation lumineuse avec suppression d'une aimantation spontanée.

Cette évolution ne pourrait pas être expliquée par le transfert d'électron entre les fers lors de l'irradiation par analogie avec le composé Fe^{II}-CN-Co^{III} [19], puisque le spin total ne varierait pas si un tel mécanisme pouvait se produire. En tout cas la longueur d'onde utilisée

permet l'absorption de la lumière par le dérivé de $Ru(bpy)_3^{2+}$. Ainsi, l'intervention de la partie organique du film LB est nécessaire pour comprendre le mécanisme. L'excitation de la molécule de Rub^{2+} sous irradiation de la lumière et le transfert d'électron vers le Bleu de Prusse, de façon que le Fe(III) soit réduit en Fe(II), conduit à une aimantation totale inférieure (Fig. 3.16).

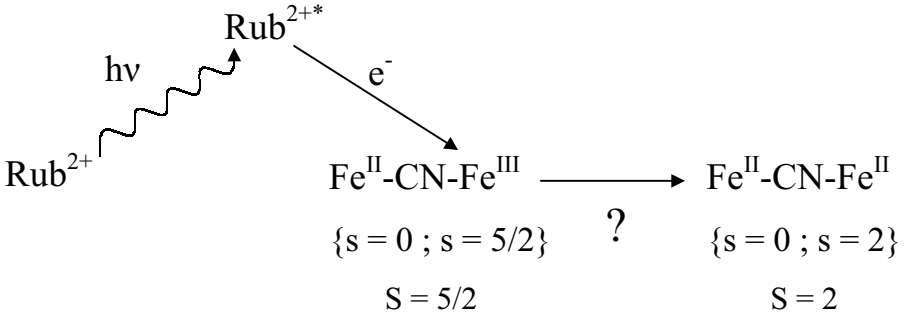


Fig. 3.16. Possible transfert d'électron réversible photo-induit dans le film LB Rub^{2+} / BP.

Comme deuxième type de mesure, l'échantillon a été irradié sous P = 10 mW de manière séquentielle et nous avons suivi la réponse du signal magnétique en fonction du temps, la température et le champ magnétique étant fixés.

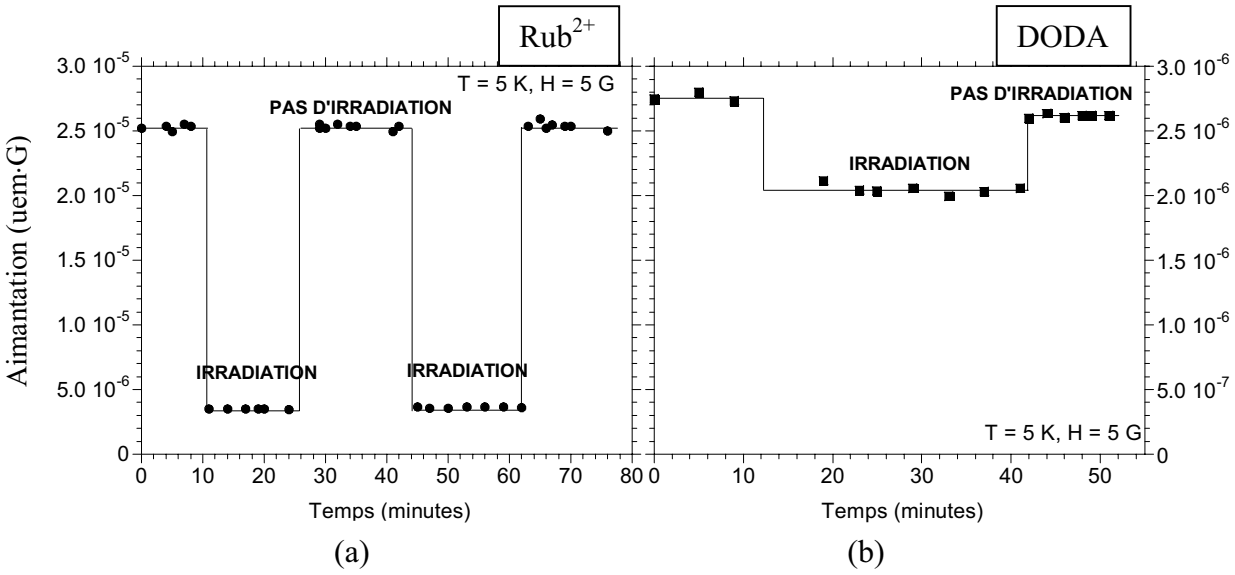


Fig. 3.17. Aimantation en fonction du temps pour les films LB Rub^{2+} ou DODA / BP 10^{-6} M (100 couches sur mylar) avec et sans irradiation lumineuse (P = 10 mW).

Nous observons clairement la diminution de l'aimantation avec l'irradiation lumineuse, qui est de 86%, correspondant à une variation de température $\Delta T \sim 0{,}6$ K sur la courbe d'aimantation FC. De plus, le processus est parfaitement réversible même après une heure (Fig. 3.17(a)). Comme la diminution de l'aimantation peut être due à un effet

photothermique de l'échantillon sous irradiation, des études ont été également réalisées avec le DODA à la place de Rub^{2+} afin de différencier entre l'effet vraiment photomagnétique et l'effet photothermique. Ainsi, la Fig. 3.17(b) montre les résultats obtenus après l'irradiation du film DODA / BP 10^{-6} M: il y a également une diminution de l'aimantation comme conséquence de l'irradiation, ce qui ne peut être dû qu'à un échauffement de l'échantillon. Cependant, cette diminution de l'aimantation est de l'ordre de 26% et correspond à $\Delta T \sim 0,1$ K, soit un peu plus du tiers de celle observée pour le film avec Rub^{2+}. Il faut cependant remarquer que dans cette expérience l'aimantation initiale avec le DODA est presqu'un ordre de grandeur inférieure à celle mesurée avec le Rub^{2+} car ce dernier adsorbe plus de BP dans ces conditions. Néanmoins ceci démontre que même s'il y a un effet thermique, le transfert d'électron photoinduit entre le Rub^{2+} et le Bleu de Prusse doit avoir lieu pour expliquer la diminution de l'aimantation sous irradiation de la lumière et provoquer l'affaiblissement de l'état ferromagnétique. En outre, la diminution de l'aimantation est beaucoup plus importante que dans le cas présenté dans l'introduction générale (voir Fig. 3.1) où l'effet photomagnétique est relativement faible (la variation du signal magnétique correspond à ~ 1% de sa valeur initiale[1]).

Des expériences complémentaires seront nécessaires pour compléter cette première observation dans nos films LB.

3.3.- Electrochimie et photoélectrochimie.

3.3.1.- Electrochimie.

Comme on l'a déjà vu, les propriétés redox et photoélectrochimiques du Bleu de Prusse et des dérivés de $Ru(bpy)_3^{2+}$ ont été largement étudiées. Le dépôt de ces films LB hybrides sur des électrodes de ITO a pu ainsi être caractérisé par les techniques électrochimiques classiques (voir annexe VI).

Les expériences de voltampérométrie cyclique montrent la présence d'espèces ayant des propriétés redox dans le film LB. Les mesures ont été faites pour des films LB Rub^{2+} / BP obtenus à partir d'une concentration 10^{-5} M de Bleu de Prusse en sous-phase en fonction du nombre de monocouches. Cette concentration a été choisie pour avoir suffisamment de colloïdes piégés au sein de la structure lamellaire.

Les voltammogrammes cycliques (VC) des films Rub^{2+} / BP 10^{-5} M avec 1, 3, 5 et 8 monocouches de Bleu de Prusse dans une solution aqueuse à 0,5 M de KCl sont montrés sur la Fig. 3.18[20].

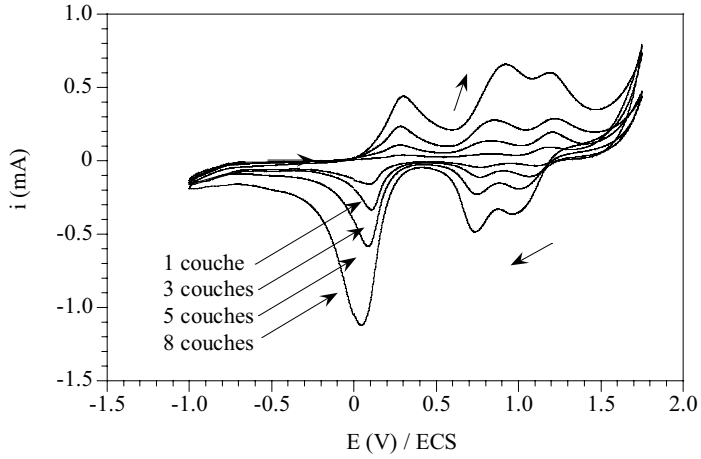


Fig. 3.18. Voltampérogrammes cycliques des films Rub^{2+} / BP 10^{-5} M (1, 3, 5 et 8 couches de Rub^{2+}) dans KCl 0,5 M. Vitesse de balayage = 0,5 V/s.

Les VC montrent trois pics réversibles correspondant à la réduction de BP en sel d'Everitt (~ 0,2 V), son oxydation en Jaune de Prusse ou «Berlin Green» (~ 0,9 V) et la réaction redox Ru^{2+}/Ru^{3+} (~ 1,10 V). Les deux pics attribués au BP augmentent avec le nombre de couches un peu plus rapidement que celui du Rub^{2+}, ce qui est lié à l'effet cinétique déjà décrit (cf. 2.3.3.b).

Ce comportement électrochimique a été également étudié pour différentes vitesses de balayage (Fig. 3.19).

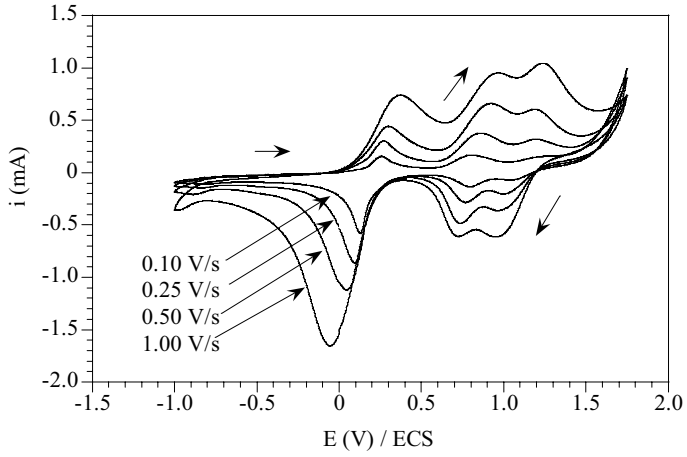


Fig. 3.19. Voltampérogrammes cycliques du film Rub^{2+} / BP 10^{-5} M (8 couches de Rub^{2+}) dans KCl 0,5 M à différentes vitesses de balayage.

Les VC montrent une dépendance claire avec la vitesse de balayage: la largeur de chaque pic, ainsi que la séparation entre eux augmentent avec la vitesse. Ceci indique que la diffusion des espèces électroactives (électrons, contre-ions) est affectée par la présence des couches de tensioactifs "isolants". Néanmoins, l'observation d'une réponse électrochimique pour un film LB avec 8 couches de BP (voir Fig. 3.18-3.19) semble indiquer que le transfert

des espèces électroactives depuis les couches extérieures vers l'électrode de ITO s'effectue bien en particulier grâce aux défauts structuraux intercouches comme dans le cas des films LB conducteurs[21].

3.3.2.- Photoélectrochimie.

Le Bleu de Prusse et le $Ru(bpy)_3^{2+}$ ayant des propriétés redox et absorbant fortement la lumière dans le visible, on peut s'intéresser à l'influence d'une onde électromagnétique combinée aux processus électrochimiques.

Lorsqu'on irradie le film LB, il y a un photocourant induit, qui disparaît quand on cesse d'irradier (Fig. 3.20). Ce photocourant dépend également du potentiel appliqué, étant anodique quand le potentiel est positif et cathodique quand il est négatif.

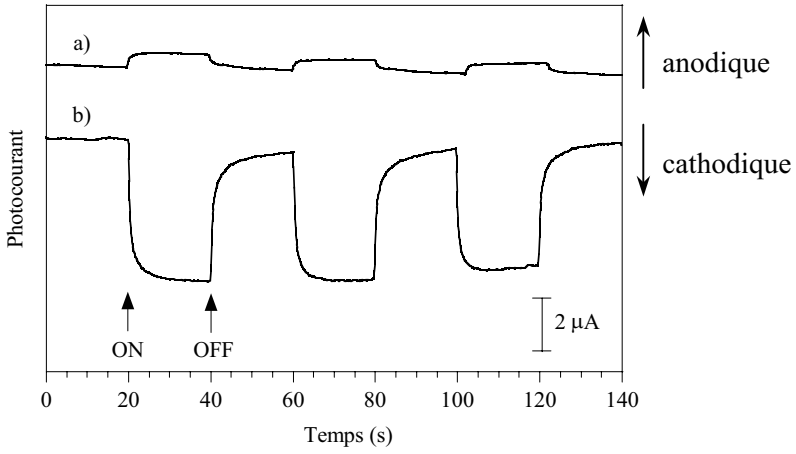


Fig. 3.20. Changements de courant induit par l'irradiation et la non irradiation de la lumière sur un film LB Rub^{2+} / BP 10^{-5} M (8 couches de Rub^{2+}) dans KCl 0,5 M. Les potentiels appliqués sont de (a) 1 V et (b) -0,5 V *vs.* ECS.

Les réponses photoélectrochimiques des films DODA / BP et Rub^{2+} seul ont été comparées avec celles des films Rub^{2+} / BP, obtenues sous les mêmes conditions (Fig. 3.21). Quand le potentiel appliqué est de -0,5 V, la photoréponse cathodique de DODA / BP[22] et Rub^{2+} n'est que de quelques dizaines de nanoampères, d'intensité beaucoup plus petite que celle du film Rub^{2+} / BP. Ceci indique qu'à la fois, le BP et le $Ru(bpy)_3^{2+}$ jouent un rôle important pour la production du photocourant cathodique: la combinaison des deux entités au sein du film LB induit une synergie.

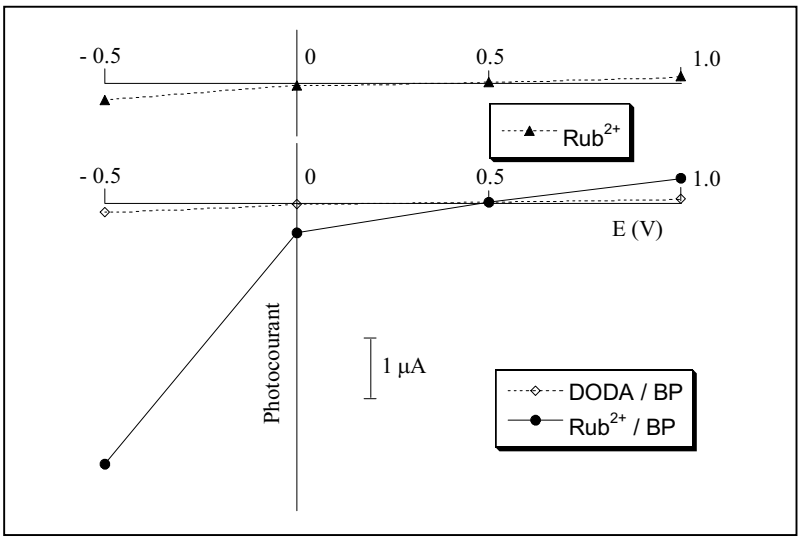


Fig. 3.21. Dépendance de photocourants des films LB Rub^{2+} / BP (points), DODA / BP (losanges) et Rub^{2+} (triangles) (15 couches sur ITO). Les courbes ont été décalées pour une meilleure lisibilité.

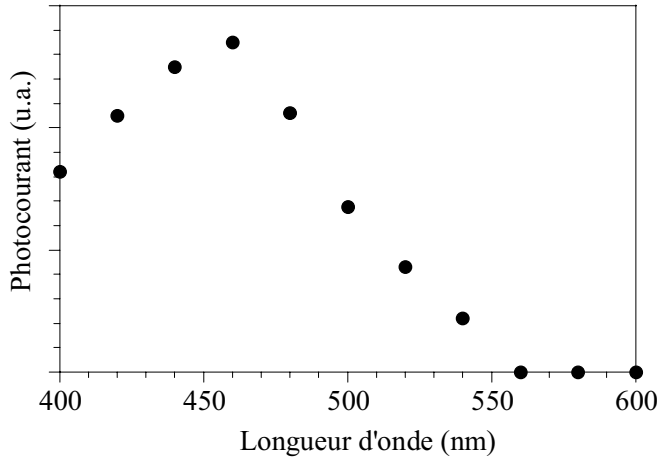


Fig. 3.22. Spectre de photocourant en fonction de la longueur d'onde des films LB Rub^{2+} / BP (8 couches de BP) dans KCl 0,5 M et sous un potentiel de - 0,5 V.

Quand le photocourant est enregistré en fonction de la longueur d'onde, un maximum est observé vers 460 nm (Fig. 3.22). La variation de ce photocourant en fonction de la longueur d'onde est directement reliée au spectre d'absorption du $Ru(bpy)_3^{2+}$ (voir Fig. 3.12). Le photocourant cathodique est donc principalement relié à l'excitation du $Ru(bpy)_3^{2+}$, mais la présence de Bleu de Prusse en interaction induit une forte augmentation de ce photocourant.

De plus, la photoréponse du film LB Rub^{2+} / BP dépend du nombre de couches, *i.e.* de l'épaisseur du film (Fig. 3.23(a)). Le photocourant est linéaire avec le nombre de couches (Fig. 3.23(b)), ce qui indique que le mécanisme de transport d'électron est très efficace, même en présence des chaînes aliphatiques isolantes qui confèrent le caractère amphiphile à la molécule de $Ru(bpy)_3^{2+}$ [17].

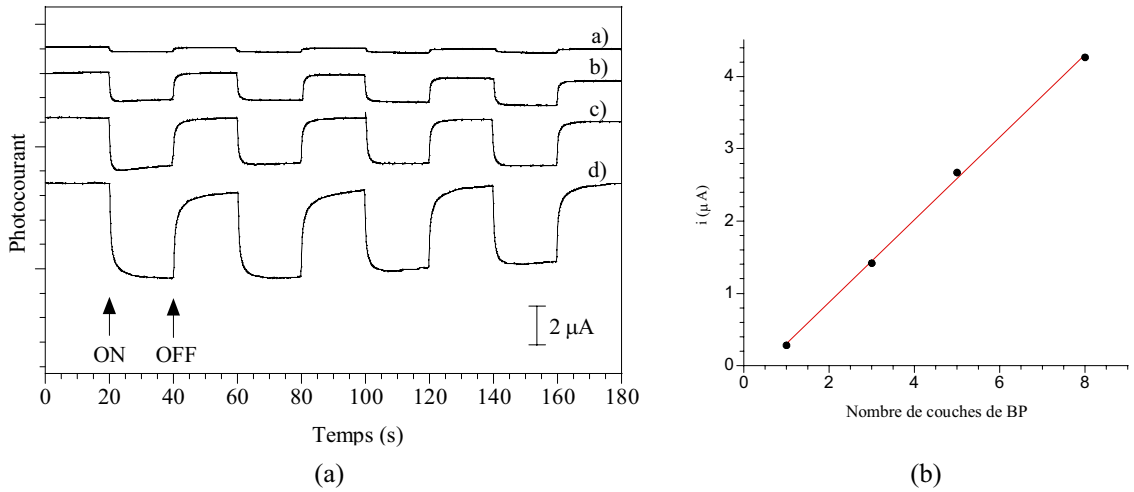


Fig. 3.23. Changements de courant induit par l'irradiation sequencée de la lumière sur un film LB Rub^{2+} / BP 10^{-5} M avec (a) 1 (b) 3, (c) 5 et (d) 8 couches de Bleu de Prusse dans KCl 0,5 M. Le potentiel appliqué est -0,5 V *vs.* ECS.

La photoréponse cathodique est produite par un transport d'électron de l'ITO à travers des matériaux lamellaires. Pour les premieres couches en contact avec l'électrode, le transfert d'électron du Rub^{2+} à BP peut suivre le mécanisme cathodique principal déjà décrit par Kaneko *et al.*[3] présenté dans l'introduction du chapitre (voir Fig. 3.3(b1)). Pour les couches suivantes, le transfert d'électron doit avoir lieu à travers des défauts des couches ou bien à travers des colloïdes de BP, plus tridimensionnels, jouant le rôle de "court-circuit". Ainsi, ce mécanisme est semblable à celui envisagé pour rendre compte du photomagnétisme.

3.4.- Conclusions.

La caractérisation des films LB Rub^{2+} / BP et DODA / BP a montré une forte dépendance de leur organisation structurale et de leur composition chimique avec la concentration initiale de Bleu de Prusse dans la sous-phase (chapitre 2). Ces différences sont en partie reflétées par leur comportement magnétique, notamment la température de Curie, qui augmente d'environ 10% en valeur relative pour les films contenant moins d'eau. Tous ces films possèdent un comportement ferromagnétique à basse température que nous avons caractérisé, indépendamment de la molécule amphiphile qui permet la formation du film LB. Cependant, les films formés avec Rub^{2+} présentent des propriétés photomagnétiques avec une diminution de l'aimantation spontanée due au transfert d'électron photoinduit du Rub^{2+} au Bleu de Prusse. L'interaction des deux parties dans le film hybride a été confirmée par l'extinction de fluorescence des Rub^{2+} en présence de Bleu de Prusse.

Par des études électrochimiques les espèces électroactives qui forment le film LB ont été identifiées. Les expériences de photoélectrochimie ont mis également en évidence

l'importance des systèmes hybrides. Grâce à la combinaison du Rub^{2+} et du Bleu de Prusse en films LB sur des lames d'ITO, le photocourant cathodique induit par un potentiel négatif est augmenté de quelques microampères, ce qui traduit encore une fois un effet de synergie dans le matériau.

Ainsi, on peut combiner et organiser des ensembles organiques et inorganiques en films LB présentant des propriétés avec participation des deux entités. En particulier l'organisation en films minces permet d'optimiser les effets de surfaces favorisant les effets combinés impliquant une caractéristique optique.

Tous ces films ont été formés avec une solution faite à partir de la poudre de Bleu de Prusse en sous-phase, mais on pourrait les former également en partant d'une solution contenant des ions qui le constituent. C'est cette approche alternative que nous allons développer dans le prochain chapitre en construisant à l'interface le Bleu de Prusse et ses analogues. Ces expériences pourront peut être valider le mécanisme d'adsorption proposé pour les basses concentrations de BP en sous-phase avec reconstruction à l'interface (voir Fig. 2.35).

Références

[1] Einaga, Y.; Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3745.

[2] Ito, A.; Suenaga, M.; Ono, K. *J. Chem. Phys.* **1968**, 48, 3597.

[3] (a) Kaneko, M.; Takabayashi, N.; Yamauchi, Y.; Yamada, A. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1984**, 57, 156. (b) Kaneko, M.; Yamada, A. *Electrochimica Acta* **1986**, 31, 273. (c) Kaneko, M. *J. Macromol. Sci.-Chem.* **1987**, A24, 357.

[4] Zhao, F.; Zhang, J.; Hou, X.; Abe, T.; Kaneko, M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, 94, 277.

[5] Juris, A.; Balzani, V.; Barigelletti, F.; Campagna, S.; Belser, P.; Von Zelewsky, A. Coordination Chemistry Reviews **1988**, 84, 85.

[6] Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 2337.

[7] Zhang, X.; Bard, A. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 8098.

[8] Aoki, A.; Abe, Y.; Miyashita, T. *Langmuir* **1999**, 15, 1463.

[9] Wu, A.; Yoo, D.; Lee, J.-K.; Rubner, M. F. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 4883.

[10] (a) Turner, S.; Kahn, O.; Rabardel, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6428. (b) Larionova, J.; Chavan, S. A.; Yakhmi, J. V.; Gulbrandsen Froystein, A.; Sletten, J.; Sourisseau, C.; Kahn, O. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6374.

[11] (a) Larionova, J.; Clérac, R.; Sanchiz, J.; Kahn, O.; Golhen, S.; Ouahab, L. *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 13088. (b) Larionova, J.; Kahn, O.; Golhen, S.; Ouahab, L. Clérac, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3349.

[12] Wilde, R. E.; Ghosh, S. N.; Marshall, B. J. *Inorg. Chem.* **1970**, 9, 2512.

[13] Mingotaud ,C.; Lafuente, C.; Gómez-García, C.; Ravaine, S.; Delhaes, P. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, 335, 349.

[14] (a) Palacio, F.; Lázaro, F. J.; van Duyneveldt, A. J. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1989**, 176, 289. (b) Omerzu, A.; Mertelj, T.; Demsar, J.; Mihailovic, D.; Drobac, D.; Prester, M. *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques* **1999**, F. Palacio, E. Ressouche and J. Schweizer (eds.), Servicio de Publicaciones de la Universidad de Zaragoza, Zaragoza.

[15] Robin, M. B., Inorg. Chem., **1962**, 1, 337.

[16] Balzani, V.; Sabbatini, N.; Scandola, F. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 319.

[17] Möbius, D.; Ahuja, R. C.; Caminati, G.; Chi, L. F.; Cordroch, W.; Li, Z.; Matsumoto, M. *Dynamics and Mechanism of Photoinduced Transfer and Related Phenomena* **1992**, N. Mataga, T. Okada and H. Masuhara eds.

[18] Rombaut, G. *Thèse Doctorale de l' Université Bordeaux I* **2001**.

[19] (a) Sato, O.; Iyoda, T.; Fujishima, A.; Hashimoto, K. *Science* **1996**, 272, 704. (b) Verdaguer, M. *Science* **1996**, 272, 698.

[20] Romualdo Torres, G., Dupart, E., Mingotaud, C., Ravaine, S., *J. Phys. Chem. B* **2000**, 104, 9487.

[21] Barraud, A. *Synthetic Metals* **1987**, 19, 655.

[22] (a) Ravaine, S., Lafuente, C.; Mingotaud, C. *Langmuir* **1998**, 14, 6347. (b) Saliba, R.; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Ravaine, S. *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 9712-9716.

CHAPITRE 4

FORMATION À L'INTERFACE DU BLEU DE PRUSSE ET ANALOGUES À PARTIR DES IONS PRÉCURSEURS EN SOUS-PHASE

4.1.- Introduction.

Dans le précédent chapitre, à partir de différentes concentrations du Bleu de Prusse dans la sous-phase aqueuse, des films de Langmuir et LB ont été formés par adsorption principalement de colloïdes en-dessous d'une monocouche de molécules amphiphiles. Une autre façon d'obtenir des édifices moléculaires de type Fe^{II}-CN-Fe^{III} à l'interface serait de mettre en sous-phase une solution aqueuse d'ions précurseurs: les couples Fe^{3+} et $Fe(CN)_6^{4-}$ ou Fe^{2+} et $Fe(CN)_6^{3-}$ pourrait s'adsorber et s'organiser pour induire une nucléation à l'interface. Les analogues du Bleu de Prusse pourraient également être obtenus à partir des cyanométallates correspondants.

Les anions $M(CN)_z^{n-}$ sont connus depuis longtemps comme unités de base (*building blocks*) flexibles formant des composés polymétalliques[1]. En s'associant avec des cations métalliques (A), les hexacyanométallates forment en effet des analogues du Bleu de Prusse $A_n[M(CN)_z]_p \cdot xH_2O$[2,3] avec une structure de réseau cubique faces centrées, qui a déjà été présentée dans l'introduction générale. Les métaux M avec un indice de coordination 4 (z = 4; plan carré ou tétraèdre) forment également une autre grande famille de matériaux. Quand la formule est de type $A(NH_3)_2M(CN)_4$, où $M(CN)_4$ est plan carré, les composés sont dits de type Hofmann[4]. Des composés de type Hofmann modifiés sont obtenus par remplacement des groupes NH_3 par d'autres ligands ou par la présence de $M(CN)_4$ tétraédrique[5]; c'est le cas des dérivés $CuL_2Ni(CN)_4$ où L peut être, par exemple, la picoline[6].

Au chapitre 1 il a été montré que les hexacyanométallates et le $Ni(CN)_4^{2-}$ peuvent être organisés en films de Langmuir et LB. On peut donc essayer de construire des systèmes bimétalliques continus à l'interface en ajoutant en sous-phase différents ions métalliques contenant ces cyanométallates. Ainsi, différentes solutions aqueuses $\{M(CN)_z^{n-} + A^{2+}\}$ ont été utilisées en tant que sous-phases actives chimiquement. Quand une monocouche cationique est épandue à l'interface air-eau, les cyanométallates doivent s'adsorber à l'interface par interactions électrostatiques (stratégie semi-amphiphile). Ensuite, les ions métalliques peuvent se coordonner à ces cyanométallates (Fig. 4.1) de façon à obtenir un système à valence mixte formé à l'interface au lieu d'avoir des entités $M(CN)_z^{n-}$ isolées (chapitre 1).

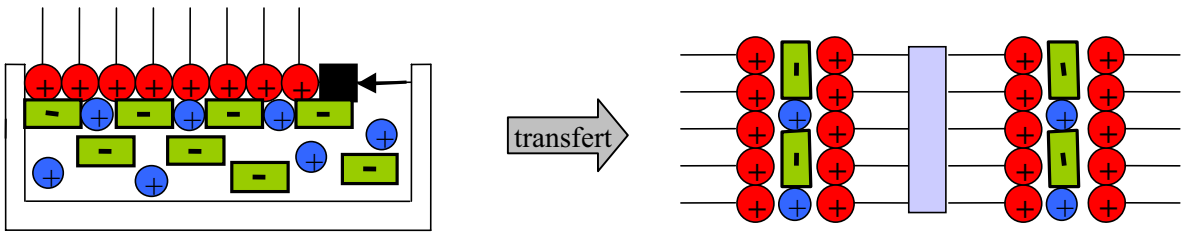


Fig. 4.1. Représentation schématique de l'adsorption des ions en sous-phase à la monocouche de Langmuir pour former un film LB avec des cyanures pontants entre deux métaux de transition.

Associé à ce processus d'adsorption peut exister un phénomène de nucléation à l'interface air-liquide en présence d'amphiphiles qui le conditionnent. Ainsi, Landau *et al.*[7] furent les premiers à démontrer que pour le matériau organique (glycine), comme pour l'inorganique (chlorure de sodium), il était possible d'obtenir une formation de cristaux orientés gouvernée par la stéréochimie, la géométrie et la fonctionnalisation de la monocouche de Langmuir. Cette cristallisation s'opère en deux étapes: nucléation et croissance. La nucléation est favorisée quand des agrégats de longue durée de vie se forment par agrégation d'ions et/ou d'espèces moléculaires en configuration structurale stable. La croissance sélective procède par addition successive de ces espèces pour former les faces des cristaux présentant différentes énergies de surface.

Le groupe de Mann *et al.* a étudié la biominéralisation dans le domaine de la chimie et a défini ce procédé en trois étapes[8]: la pré-organisation supramoléculaire, la reconnaissance moléculaire dans l'interface ("templating") et le processus cellulaire (les biominéraux ont des formes et textures spécifiques par intervention cellulaire). Cette technique de "tectonique" moléculaire (du grec *tekton*, constructeur), dans laquelle la reconnaissance moléculaire à l'interface s'accompagne de la formation de *nuclei* (souvent avec orientation et structure cristallographique spécifiques), n'est pas qu'un aspect majeur de la biominéralisation contrôlée mais a aussi des applications importantes dans la chimie des matériaux synthétiques[8,9]. Nous nous sommes intéressés à cette deuxième étape, qui est gouvernée par une complémentarité (électrostatique, structurale ou stéréochimique) à l'interface organique-inorganique.

Différents minéraux ont été formés en dessous d'une monocouche de Langmuir à l'interface air-eau avec une orientation préférentielle montrant l'influence de la monocouche sur la nucléation et la croissance des minéraux: c'est le cas par exemple des carboxylate[10] et oxalate[11] de calcium, ou du sulfate de baryum[12].

Ainsi, avons nous étudié l'influence d'une monocouche de Langmuir à l'interface air-eau sur la formation du Bleu de Prusse et ses analogues à partir des ions précurseurs en sous-phase. Les solutions utilisées pour les analogues de BP sont de type $\{M(CN)_z^{n-} + A^{2+}\}$ où M = Fe^{3+}, Co^{3+}, Cr^{3+} et Ru^{2+}, et A = Cu, Ni, Co et Mn. Pour l'analogue du type Hofmann modifié, le mélange $\{Ni(CN)_4^{2-} + Cu^{2+}\}$ a été mis en sous-phase. Quant à la partie amphiphile, nous avons utilisé la molécule de DODA qui forme des couches stables et ordonnées à l'interface air-eau, comme nous l'avons déjà vu au cours du chapitre 1.

4.2.- Formation des cyanures bimétalliques à partir des ions précurseurs en sous-phase.

La stœchiométrie choisie pour tous les mélanges des ions {cyanométallate + ion métallique} à différentes concentrations mises en sous-phase est de 1:1 pour des raisons de simplicité. Dans tous les cas, une solution de DODA dans le chloroforme est épandue à l'interface air-solution aqueuse. Après la compression jusqu'à 30 $mN \cdot m^{-1}$ le film de Langmuir est transféré sur un substrat solide (CaF_2 + AB) pour former le film LB, qui est caractérisé par infrarouge. Sauf indication contraire, le taux de transfert est de l'ordre de l'unité. Les isothermes de compression de quelques mélanges typiques sont mis dans une "planche" placée à la fin de ce chapitre.

4.2.1.- Bleu de Prusse: solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ ou $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$.

Pour essayer de reconstituer le Bleu de Prusse à l'interface, deux mélanges d'ions précurseurs ont été mis en sous-phase: $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ et $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$. Ils correspondent aux deux modes de formation du BP décrits dans l'introduction du chapitre 2.

Ainsi, deux solutions ont été introduites en sous-phase: une avec $K_3Fe(CN)_6$-$Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$ à 10^{-6} M et une autre avec $K_4Fe(CN)_6$-$Fe(NO_3)_3$ à $3 \cdot 10^{-6}$ M. Les isothermes de compression montrent des aires par molécule plus petites que celles enregistrées avec les sels de DODA sur eau pure, le même comportement qu'avec les hexacyanométallates (chapitre 1).

Les spectres IR des films LB obtenus montrent les bandes d'absorption des chaînes aliphatiques correspondant aux molécules de DODA et surtout la bande cyanure qui nous intéresse particulièrement. Cette dernière est similaire pour les deux types de mélanges Fe(II)-Fe(III) (Fig. 4.2(a)): une bande fine à ~2100 cm^{-1} attribuée à Fe^{III}-CN terminal et une autre moins bien définie centrée à ~2050 cm^{-1}, qui correspond à Fe^{II}-CN (cf. chapitre 1).

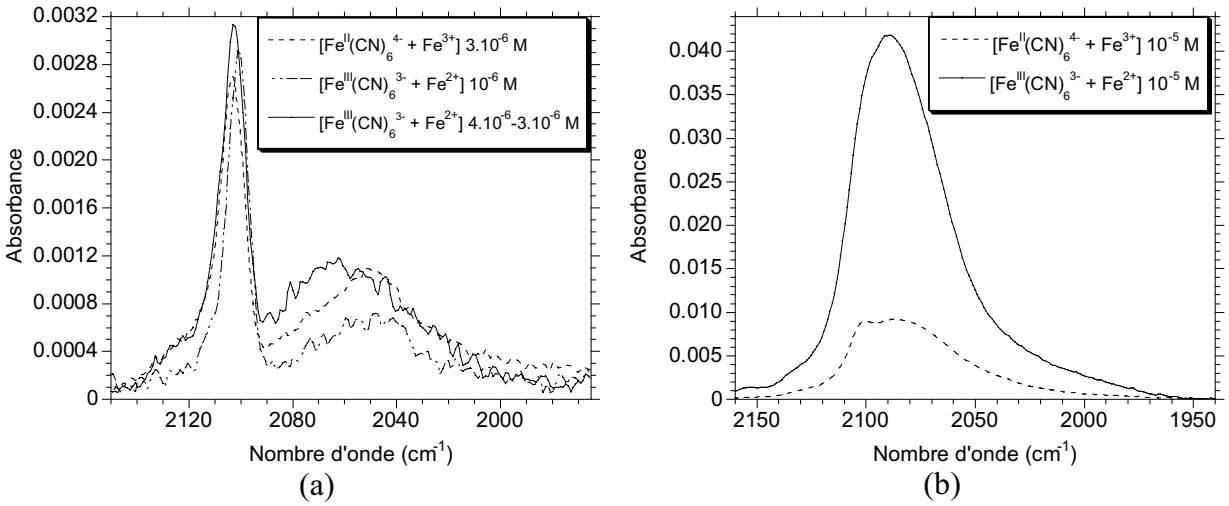


Fig. 4.2. Spectres IR des films LB DODA / $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ et DODA / $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$ faits à partir de concentrations (a) 10^{-6} M (et $3 \cdot 10^{-6}$ M) et (b) 10^{-5} M en sous-phase.

Selon ce résultat, l'équilibre (1) est déplacé vers la gauche dans la solution, en accord avec la constante d'équilibre (K) déjà calculée au chapitre 2.

$$Fe^{2+} + Fe(CN)_6^{3-} \underset{}{\overset{K}{\rightleftharpoons}} Fe^{3+} + Fe(CN)_6^{4-} \qquad (1)$$

Dans les deux cas, ce sont les anions ferricyanates qui vont essentiellement s'adsorber sur la monocouche (bande à 2100 cm^{-1}) en plus de quelques ferrocyanates. En conséquence, quand le mélange en sous-phase est $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$ la majorité des hexacyanoferrates(II) sont oxydés en hexacyanoferrates(III). Par comparaison avec le film DODA / $K_4Fe(CN)_6$ (chapitre 1), la présence initiale de Fe^{3+} en sous-phase accélère cette oxydation. Quand on part de $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ en sous-phase, la présence de $Fe^{II}(CN)_6^{4-}$ doit être la cause de l'évolution vers l'équilibre des espèces en solution (même s'il est très favorable vers $Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}$).

Sur la Fig. 4.2(a) on a également représenté le spectre IR d'un film LB obtenu à partir des concentrations en $K_3Fe(CN)_6$ et $Fe(SO_4)_2(NH_4)_2$ respectivement égales à $4 \cdot 10^{-6}$ M et $3 \cdot 10^{-6}$ M. La bande de cyanure centrée vers ~ 2070 cm^{-1} indique qu'il commence à y avoir quelques cyanures bimétalliques qui se forment entre les couches organiques.

Ainsi, quand la concentration des deux mélanges est augmentée jusqu'à 10^{-5} M, les bandes de vibrations du cyanure indiquent la formation de BP (Fig. 4.2(b)). Cependant elles sont différentes pour chaque mélange; pour $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ la bande est large avec un maximum vers 2090 cm^{-1}, tandis que la bande observée partant de $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$ montre plus clairement les deux maxima correspondant à Fe^{III}-CN terminal et Fe^{II}-CN-Fe^{III} (comme pour le signal du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-7} M). Dans les deux cas, les bandes cyanure sont beaucoup moins intenses que celles enregistrées pour le film LB Rub^{2+} / BP 10^{-5} M (quand on part d'une solution avec la poudre de BP pour la même concentration en sous-phase) (Fig. 4.3(b)).

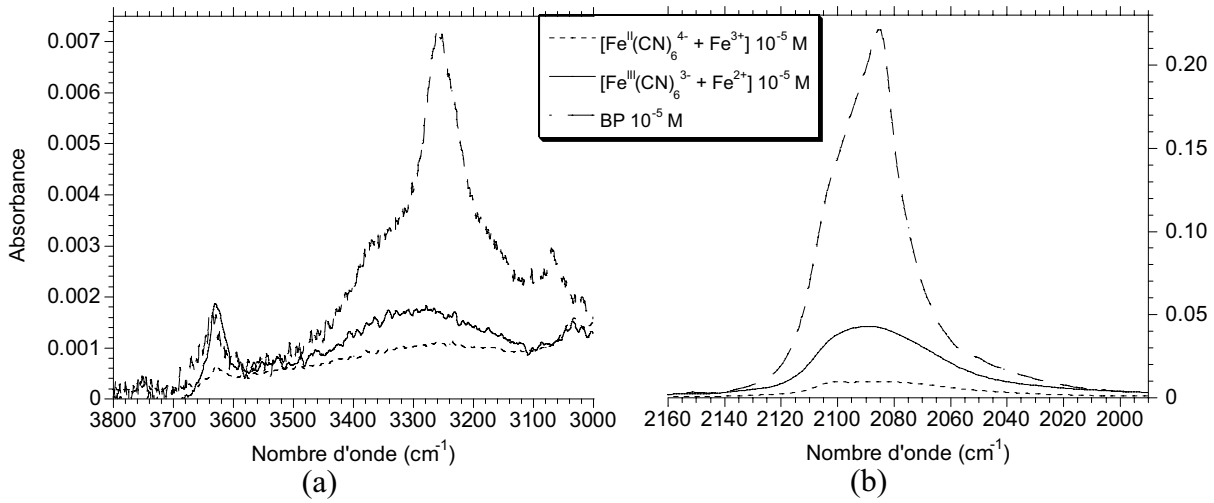


Fig. 4.3. Bandes d'absorption IR caractéristiques des vibrations de (a) l'eau et (b) CN pour les films LB DODA / $\{Fe(CN)_6^{3+} + Fe^{2+}\}$ 10^{-5} M, DODA / $\{Fe(CN)_6^{3+} + Fe^{2+}\}$ 10^{-5} M et Rub^{2+} / BP 10^{-5} M.

Les bandes d'absorption attribuées aux vibrations de l'eau ont été observées pour les deux films (Fig. 4.3(a)), elles sont un peu plus intenses pour le film DODA / $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ 10^{-5} M, en accord avec la formation de plus de liaisons Fe^{II}-CN-Fe^{III}.

Pour une concentration de 10^{-6} M, les bandes cyanure des deux mélanges d'ions, pour les mêmes temps d'élaboration, ne présentent pas la bande vibrationnelle caractéristique du Bleu de Prusse à la différence du film Rub^{2+} / BP 10^{-6} M. Ainsi, on observe que pour une concentration d'ions métalliques en sous-phase égale à celle de la poudre de Bleu de Prusse, il y a beaucoup moins de cyanures bimétalliques adsorbés à l'interface et, en conséquence moins de molécules d'eau associées.

Cependant, le mélange $\{Fe(CN)_6^{3-} + Fe^{2+}\}$ est plus favorable que le mélange $\{Fe(CN)_6^{4-} + Fe^{3+}\}$ pour la formation du Bleu de Prusse en films: une meilleure adsorption de $Fe(CN)_6^{3-}$ à l'interface air-eau (chapitre 1) pourrait faciliter la coordination postérieure de Fe^{2+}.

Une fois réussie la reconstruction du BP en dessous de la monocouche amphiphile on s'est demandé si c'était possible de former d'autres cyanures bimétalliques variant la nature des ions introduits en sous-phase.

4.2.2.- Analogues du Bleu de Prusse.

Pour simplifier, les solutions $\{M(CN)_6^{n-} + A^{2+}\}$ mises en sous-phase seront dénommées MCNA (M-CN-A).

En général, les liaisons M-CN terminales exhibent des bandes fines et intenses situées entre 2000 et 2200 cm^{-1} dans le spectre IR et ces signaux sont déplacés de 50 à 100 cm^{-1} vers les plus hautes fréquences quand il y a une liaison additionnelle avec l'atome d'azote (M-CN-A)[13,14]. Ceci va nous permettre d'identifier si des cyanures bimétalliques sont présents dans les films LB.

a) Solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + A^{2+}\}$ (A = Cu, Ni, Co, Mn).

- Solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + Cu^{2+}\}$ en sous-phase.

Comme premier exemple, prenons le cas d'une sous-phase constituée d'une solution aqueuse 10^{-4} M en $K_3Fe(CN)_6$ et $Cu(ClO_4)_2$. La concentration est supérieure à celle des mélanges utilisés précédemment dans le cas Fe^{III}/Fe^{II}: l'effet de la concentration sera étudié plus tard.

L'isotherme de compression de DODA sur cette solution montre la diminution habituelle des aires par molécule par rapport à la compression de DODA sur eau pure et présente un comportement voisin de celui observé sur une solution ne contenant que des anions hexacyanoferrate(III) en sous-phase (planche I). En principe, le fait d'avoir en solution

que des $Fe(CN)_6^{3-}$ ou un mélange de FeCNCu ne change pas fondamentalement la monocouche de DODA à l'interface.

Le spectre IR du film LB présente, comme attendu, les bandes de vibration des chaînes aliphatiques à 2955, 2917, 2850 et 1467 cm^{-1} correspondant aux molécules amphiphiles de DODA et la petite bande à 1700 cm^{-1} due à la vibration C=O de l'acide béhénique (Fig. 4.4). Dans la suite de ce chapitre, nous ne ferons plus mention de ces bandes dont les caractéristiques sont très proches d'un film LB à l'autre. Une petite bande de vibration du perchlorate, ClO_4^-, qui est le contre-ion du sel de Cu^{2+} mis en sous-phase, apparaît également à 1085 cm^{-1}.

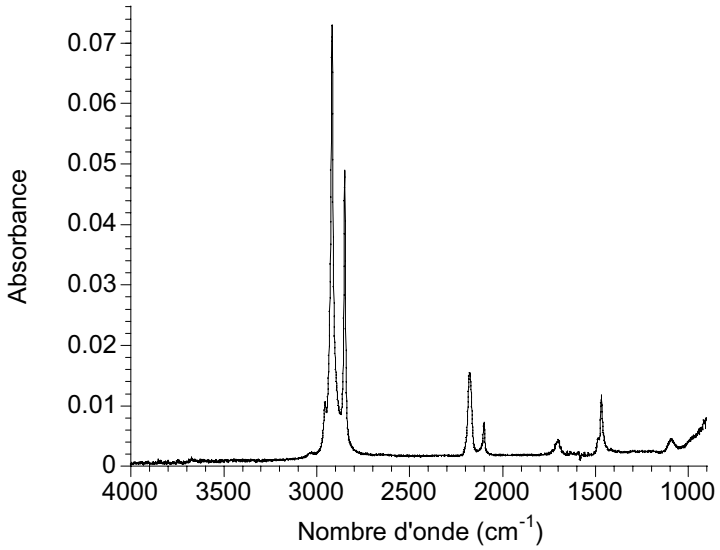


Fig. 4.4. Spectre IR du film LB DODA / FeCNCu 10^{-4} M (20 couches sur CaF_2 + AB).

L'adsorption à l'interface d'ions métalliques est démontrée par les bandes de vibration caractéristiques du cyanure. La bande à 2100 cm^{-1} correspond à Fe^{III}-CN et la bande qui apparaît à 2178 cm^{-1} est attribuée à la vibration Fe^{III}-CN-Cu^{II}, en accord avec celle du spectre IR de la poudre $Cu_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$ en pastille KBr (2170 cm^{-1})[14].

Il y a deux explications possibles de l'adsorption des entités inorganiques à l'interface: soit les anions vont s'adsorber et les cations se coordonnent ensuite, soit les cyanures bimétalliques, Fe^{III}-CN-Cu^{II}, se forment dans la solution et viennent ensuite s'adsorber à l'interface. Il faut également considérer une éventuelle compétition de l'équilibre des ions pour former le composé bimétallique en sous-phase et à l'interface.

Les isothermes de compression ne permettent pas de trancher sur ces phénomènes, car elles sont peu sensibles à la nature de la sous-couche inorganique adsorbée.

Les films LB DODA / FeCNCu ont été préparés à partir de différentes concentrations en sous-phase (10^{-5} M et $5 \cdot 10^{-5}$ M) afin de comparer surtout la bande de vibration du groupe CN (Fig. 4.5(a)). Le taux de transfert pour une concentration de $5 \cdot 10^{-5}$ M est le même que pour 10^{-4} M ($\tau \sim 1,3$), tandis que pour une concentration de 10^{-5} M il est seulement de l'ordre

de l'unité. Par analogie avec le chapitre 2, le fait d'avoir un taux de transfert supérieur à l'unité pourrait indiquer l'adsorption d'une grande quantité de colloïdes en dessous de la monocouche qui serait ainsi déformée.

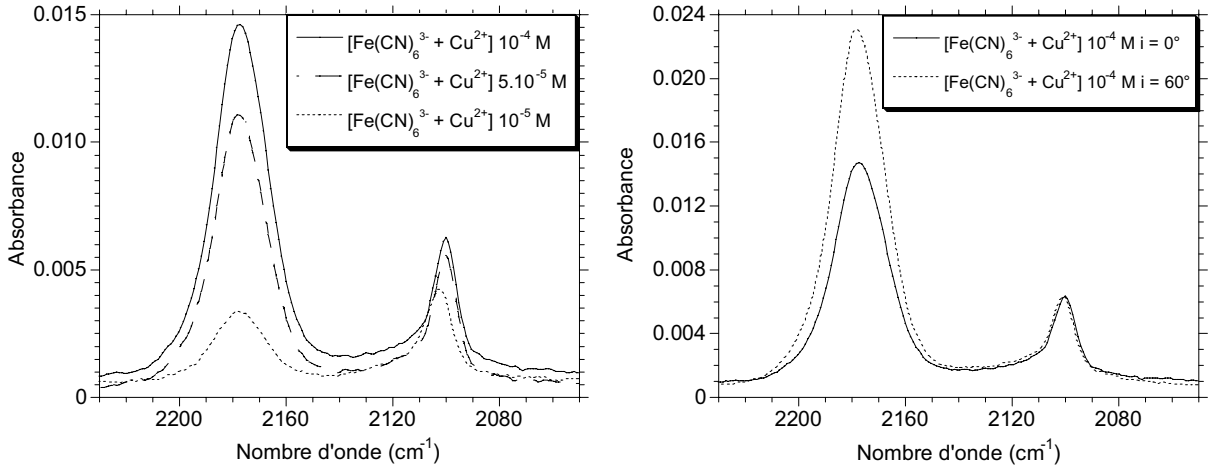


Fig. 4.5. (a) Bandes de vibration CN du spectre IR des films LB DODA / FeCNCu pour différentes concentrations des ions en sous-phase. (b) Dichroïsme linéaire hors plan des bandes CN pour une concentration de 10^{-4} M.

Quand la concentration d'ions en sous-phase est de 10^{-5} M, on observe que la bande de vibration correspondante à Fe^{III}-CN est supérieure à celle de Fe^{III}-CN-Cu^{II}, tandis que pour les concentrations de 10^{-4} et $5{\cdot}10^{-5}$ M, il y a plus de liaisons Fe^{III}-CN-Cu^{II} dans le film LB. Il faut donc une certaine concentration d'ions en sous-phase pour avoir les cyanures pontants entre les deux métaux à l'interface.

Ce résultat est comparable à celui observé pour des études réalisées avec la poudre de l'analogue de BP en sous-phase[15]. A partir d'une solution $2{\cdot}10^{-5}$ M en $Cu_3[Fe(CN)_6]_2$, les films LB obtenus montrent la présence de Fe^{III}-CN terminaux et Fe^{III}-CN-Cu^{II} en quantités équivalentes (bandes dans l'IR de même intensité). Ceci est en accord avec les bandes cyanure qu'on obtiendrait en partant d'une concentration entre 10^{-5} M et $5{\cdot}10^{-5}$ M des ions précurseurs (Fig. 4.5(a)).

La bande de vibration Fe^{III}-CN-Cu^{II} présente un fort dichroïsme hors plan pour les concentrations de 10^{-4} M et $5{\cdot}10^{-5}$ M (Fig. 4.5(b)), tandis que la bande de vibration Fe^{III}-CN est identique pour i = 0° et 60°. Quand la concentration des ions est de 10^{-5} M, la bande de cyanure terminal montre peu de dichroïsme, analogue à celui du film LB DODA / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5{\cdot}10^{-6}$ M. Ainsi, les cyanures pontants ont une certaine orientation dans la couche inorganique, conditionnant la disposition des hexacyanoferrates(III).

La petite bande du spectre IR correspondant au perchlorate a été également observée (sans dichroïsme) sur le spectre IR du film LB DODA / FeCNCu $5{\cdot}10^{-5}$ M, tandis qu'elle est

absente pour le film LB obtenu à partir d'une solution 10^{-5} M des ions en sous-phase. Les perchlorates adsorbés à l'interface doivent neutraliser la charge apportée par les ions Cu^{2+}.

La formation de films LB contenant l'analogue du Bleu de Prusse FeCNCu est ainsi possible en partant des ions simples en sous-phase. La différence principale avec le cas du BP lui-même est la concentration minimale nécessaire pour former les briques pontées.

- Solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + Ni^{2+}\}$ en sous-phase.

Pour voir l'effet du changement de l'ion métallique, des essais ont été faits avec le nickel pour des concentrations d'ions en sous-phase de 10^{-4} M et 10^{-5} M, à la suite des résultats obtenus pour le cuivre.

Les isothermes de DODA enregistrées sur des solutions de $K_3Fe(CN)_6$ + $Ni(NO_3)_2$ (FeCNNi) montrent le même comportement que pour FeCNCu (voir planche I). Dans ce cas, les taux de transfert des deux films LB formés sont de l'ordre de l'unité.

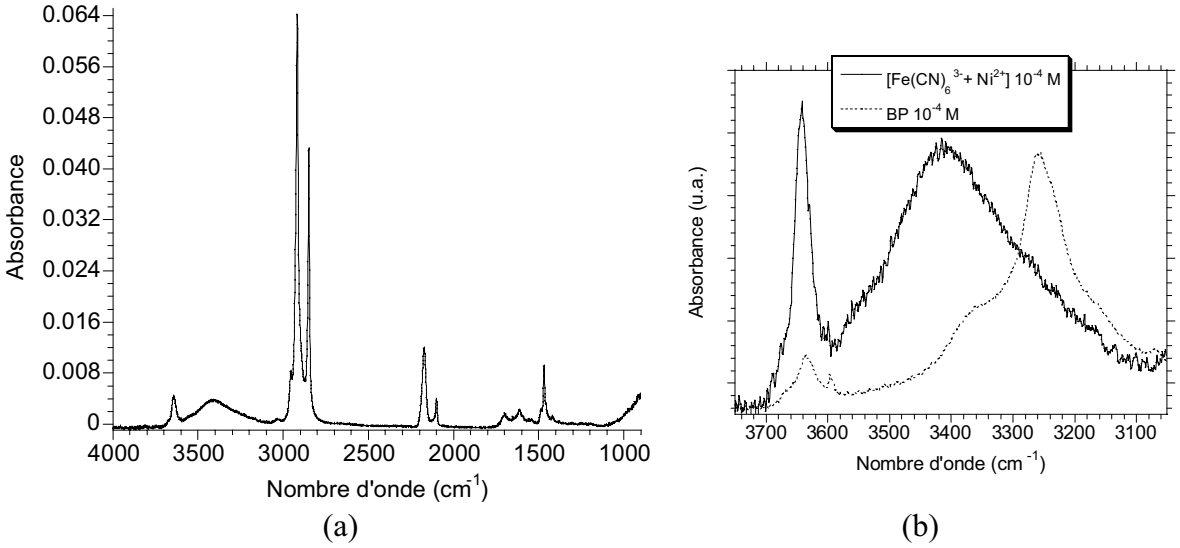


Fig. 4.6. (a) Spectre IR du film LB DODA / FeCNNi 10^{-4} M (20 couches sur CaF_2 + AB). (b) Comparaison des bandes de vibration O-H avec celles du film LB Rub^{2+} / BP 10^{-4} M (chapitre 2).

Le spectre IR de DODA / FeCNNi 10^{-4} M (Fig. 4.6) montre la présence des molécules amphiphiles, ainsi que les deux bandes de vibration cyanure à 2173 et 2100 cm^{-1}, correspondant respectivement aux Fe^{III}-CN-Ni^{II} et Fe^{III}-CN. Le nombre d'onde de la vibration Fe^{III}-CN-Ni^{II} est un peu plus petit que celui mesuré pour la poudre diluée dans KBr (2180 cm^{-1})[14]: comme pour le FeCNCu et les cyanométallates du chapitre 1, l'environnement différent des couches inorganiques dans les films LB influence la liaison cyanure.

A la différence des spectres IR obtenus pour les films LB DODA / FeCNCu la présence de bandes d'eau entre 3700-3100 cm^{-1} est détectée: une bande fine à 3642 cm^{-1} comparable à celle du spectre du film de Bleu de Prusse et une bande assez large centrée vers 3415 cm^{-1} (Fig. 4.6(a-b)). Par analogie, la partie inorganique des films construits avec

FeCNNi contient de l'eau du type réseau. La bande centrée vers 3415 cm^{-1} est assez déplacée par rapport au maximum de celle enregistrée pour le BP à ~3260 cm^{-1}: elle peut être attribuée à l'eau de type zéolithique ou de réseau.

Quand la concentration initiale des ions en sous-phase a été abaissée à 10^{-5} M, le spectre IR du film LB obtenu ne montre qu'une bande de vibration CN à 2100 cm^{-1} (Fig. 4.7) et aucune bande de vibration de l'eau. Ainsi, la présence des molécules d'eau dans le système est reliée à la formation de liaisons Fe^{III}-CN-Ni^{II}.

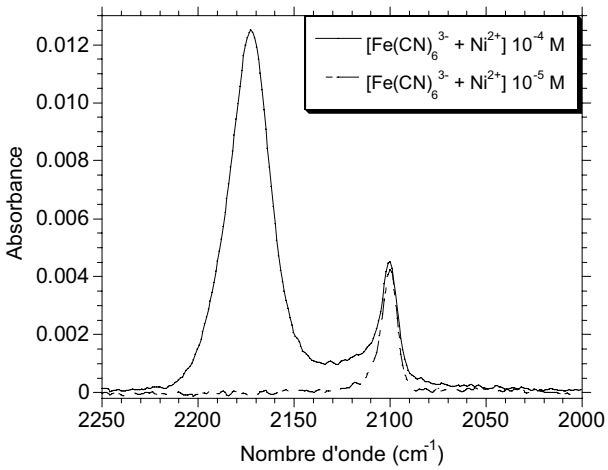


Fig. 4.7. Bandes de vibration CN du spectre IR des films LB DODA / FeCNNi obtenus à partir de différentes concentrations des ions en sous-phase (20 couches sur CaF_2 + AB).

Pour une meilleure compréhension de l'adsorption à l'interface on a fait varier les concentrations spécifiques des deux sels en sous-phase (Tableau 4.1).

$[Fe(CN)_6^{3-}]$ (M)	*$[Ni^{2+}]$ (M)*	*Bandes CN (cm^{-1})*	*Résultat**
10^{-6}	10^{-4}	2100	✘
10^{-5}	$5 \cdot 10^{-5}$	2175**, 2100	✘
10^{-5}	10^{-4}	2175, 2100	✔

**dans tous les tableaux suivants le signe ✘ est attribué à l'absence et* le signe ✔*à la formation de liaisons M-CN-A.*
***très petite bande.*

Tableau 4.1

Pour une concentration 10^{-4} M de Ni^{2+} en sous-phase, la présence de Fe^{III}-CN-Ni^{II} à l'interface dépend de la concentration de $Fe(CN)_6^{3-}$. Quand celle-ci est de 10^{-6} M, le spectre IR ne montre que la bande de vibration de Fe^{III}-CN. Si on augmente la concentration de $Fe(CN)_6^{3-}$ à 10^{-5} M, on observe à l'infrarouge la bande correspondant à la liaison

Fe^{III}-CN-Ni^{II}. Ainsi, pour avoir le cyanure pontant entre deux métaux il faut que les anions adsorbés à l'interface soient assez nombreux.

De même, la concentration de ces cations doit être au minimum de l'ordre de 10^{-4} M, puisque pour $[Ni^{2+}] = 5 \cdot 10^{-5}$ M et $[Fe(CN)_6^{3+}] = 10^{-5}$ M le spectre IR ne montre fondamentalement que la bande correspondante à la vibration Fe^{III}-CN.

Les trois spectres IR de ces films LB (Tableau 4.1) ne montrent pas de pic d'eau, à l'exception de FeCNNi 10^{-5}-10^{-4} M qui présente une très petite bande vers 3641 cm^{-1}. Lorsqu'il y a formation d'un cyanure pontant, la bande de l'eau apparaît: tel est le cas du Ni, à la différence du Cu.

Des essais avec Co^{2+} et Mn^{2+} comme ion métallique en sous-phase ont été également réalisés, car les analogues correspondants de BP pourraient avoir des propriétés intéressantes en magnétisme et photomagnétisme (cf. introduction générale). Différentes solutions à des concentrations variables des ions ont été mélangées et les isothermes de compression de DODA ont montré des comportements similaires aux mélanges FeCNCu et FeCNNi déjà étudiés.

- Solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + Co^{2+}\}$ en sous-phase.

Pour les essais avec $K_3Fe(CN)_6$ + $Co(ClO_4)_2$ (FeCNCo) les résultats les plus significatifs des spectres IR des films LB correspondants sont reportés au Tableau 4.2.

$[Fe(CN)_6^{3-}]$ (M)	*$[Co^{2+}]$ (M)*	*Bandes CN (cm^{-1})*	*Résultat*
10^{-5}	10^{-5}	2100	✘
10^{-5}	10^{-4}	2158*, 2100	✘
10^{-5}	$5 \cdot 10^{-4}$	2158 vw, 2100, vw	✔
10^{-5}	10^{-3}	2159, vw	✔
$5 \cdot 10^{-6}$	$5 \cdot 10^{-4}$	2158 vw, 2100, vw	✔

* *très petite bande.*

Tableau 4.2.

Le Co^{2+} mis à la place de Ni^{2+} ou Cu^{2+} pour former les films LB montre un comportement assez différent pour la formation de composés cyanure bimétalliques à l'interface air-eau.

Pour une concentration de 10^{-5} M en FeCNCo en sous-phase, le spectre IR du film LB ne montre que la bande d'absorption du Fe^{III}-CN. En augmentant la concentration de Co^{2+} et en gardant la concentration de $Fe(CN)_6^{3-}$ constante (voir Tableau 4.2), l'intensité de la bande de vibration Fe^{III}-CN diminue et une petite bande est observée vers des nombres d'onde plus

élevés vers 2158 cm^{-1} (Fig. 4.8(a)). Cette bande est associée à la formation des liaisons Fe^{III}-CN-Co^{II}, un peu déplacée vers des nombres d'onde plus petits par rapport à celle de la poudre diluée dans une pastille de KBr (2170 cm^{-1}).

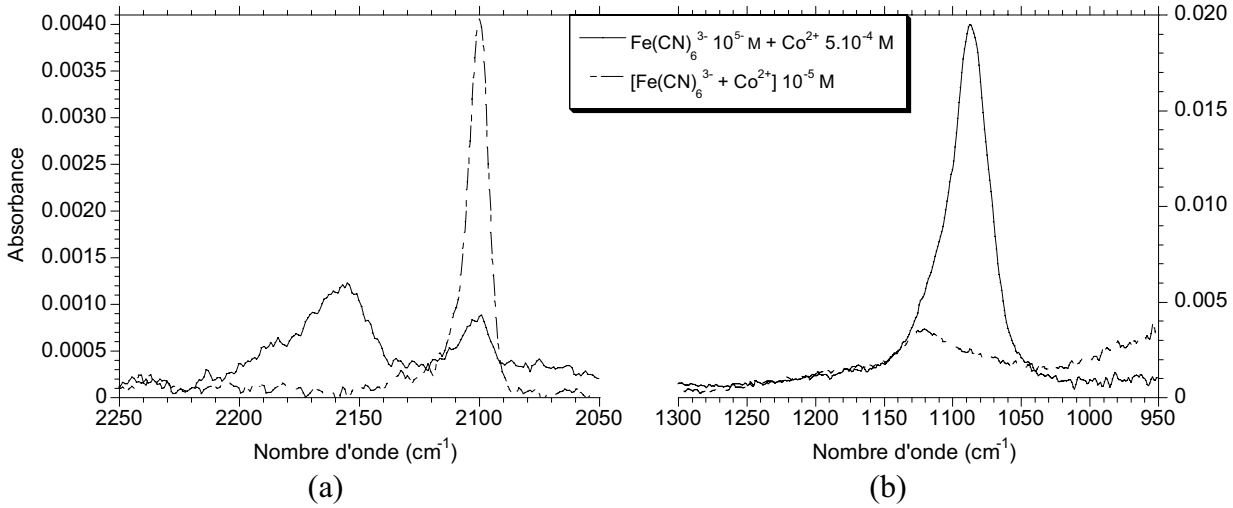


Fig. 4.8. Bandes de vibration du spectre IR des films LB DODA / FeCNCo pour différentes concentrations des ions en sous-phase du (a) groupe CN et (b) perchlorate.

D'autres études ont été réalisées au Laboratoire de Chimie de Matériaux de Transition à l'Université de Paris pour cet analogue du Bleu de Prusse[16]. Une attribution des principales bandes caractéristiques des systèmes FeCNCo a été donnée pour les vibrations CN comme suit: Fe^{III}-CN-Co^{II} (2158 cm^{-1}), Fe^{II}-CN-Co^{III} (2118 cm^{-1}) et Fe^{II}-CN-Co^{II} (2090 cm^{-1}) (composés dilués dans le Nujol). Dans toutes ces poudres, les vibrations O-H vers 3642, 3400 et 3190 (bandes larges), et 1600 cm^{-1} ont montré la présence de molécules d'eau.

La fréquence de vibration donnée pour Fe^{III}-CN-Co^{II} à 2158 cm^{-1} coïncide avec celle vue pour le film LB et confirme aussi qu'il n'y a eu aucun processus d'oxydation-réduction des ions adsorbés sur la monocouche.

La présence de liaisons Fe^{III}-CN-Co^{II} dans le film LB est très faible, surtout comparée avec celles des systèmes de FeCNCu et FeCNNi, et elle n'est pas accompagnée de molécules d'eau.

La bande de vibration de perchlorate grandit quand la concentration de Co^{2+} augmente (Fig. 4.8(b)), tandis que les bandes de vibrations des cyanures pontants et terminaux sont toutes petites. Dans ce cas, ce sont les perchlorates qui permettent le transfert sur substrat pour former les films LB.

Ainsi, le cyanure bimétallique FeCNCo n'a pas été formé en grande quantité à l'interface à partir des ions en sous-phase et ce sont surtout les perchlorates qui s'adsorbent en dessous de la monocouche de DODA pour équilibrer les charges.

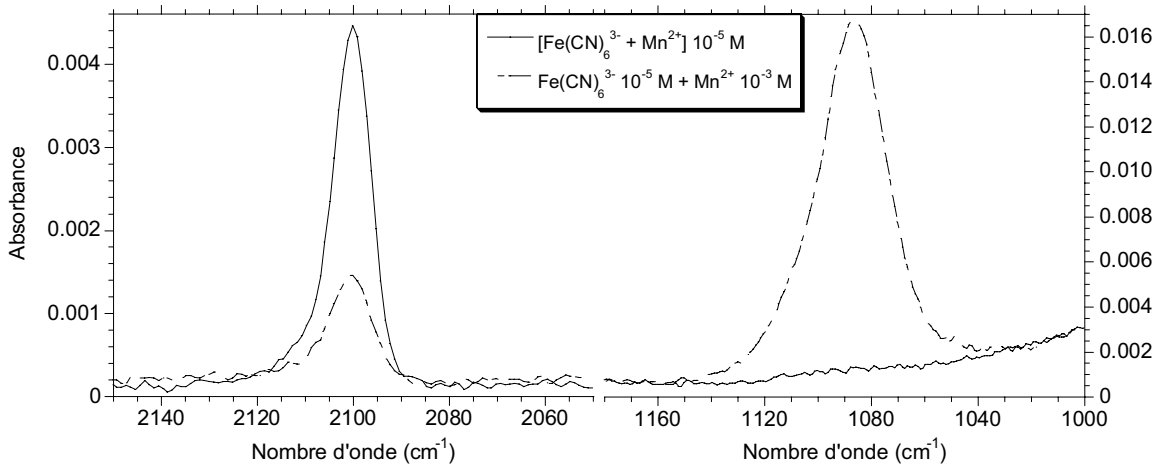
- Solutions $\{Fe(CN)_6^{3-} + Mn^{2+}\}$ en sous-phase.

Quand le cation étudié avec le $Fe(CN)_6^{3-}$ est le manganèse, le comportement est encore différent.

$[Fe(CN)_6^{3-}]$ (M)	*$[Mn^{2+}]$ (M)*	*Bandes CN (cm^{-1})*	*Résultat*
10^{-5}	10^{-5}	2100	✘
10^{-5}	10^{-4}	2100	✘
10^{-5}	10^{-3}	2100, w	✘

Tableau 4.3

Comme le montre le Tableau 4.3, pour le système FeCNMn, on n'a détecté aucune bande caractéristique de Fe^{III}-CN-Mn^{II} sur les spectres IR des films LB réalisés avec DODA. Dès que la concentration de $Mn(ClO_4)_2$ augmente, l'adsorption de $Fe(CN)_6^{3-}$ à l'interface diminue (Fig. 4.9(a)). Ce sont encore une fois les perchlorates qui interagissent préférentiellement avec la monocouche de molécules amphiphiles permettant le transfert de la couche sur le substrat (Fig. 4.9(b)).



(a) (b)

Fig. 4.9. Bandes de vibration des groupes (a) cyanure et (b) perchlorate du spectre IR des films LB DODA / FeCNMn pour différentes concentrations des ions en sous-phase.

Ainsi, la spectroscopie infrarouge a montré la présence d'analogues du BP en films hybrides DODA / $\{Fe(CN)_6^{3-} + A^{2+}\}$ avec A = Cu et Ni (Tableau 4.4), ce qui implique la formation des cyanures bimétalliques à l'interface air-eau.

	Cu^{2+}	*Ni^{2+}*	*Co^{2+}*	*Mn^{2+}*
$K_3Fe(CN)_6$	✔	✔	✘	✘

Tableau 4.4

Une différence entre les composés formés par le cuivre et le nickel est la présence des bandes d'eau: le film avec FeCNNi contient des molécules d'eau, à la différence de celui avec FeCNCu. Par ailleurs, à plus basses concentrations (~ 10^{-5} M) le cuivre a montré une tendance plus favorable que le nickel à se coordonner au cyanure.

b) Solutions $\{M(CN)_6^{n-} + A^{2+}\}$ ($M = Co^{3+}, Cr^{3+}, Ru^{2+}$; A = Cu, Ni).

- Solutions $\{M(CN)_6^{n-} + A^{2+}\}$ ($M = Co^{3+}, Cr^{3+}$; A = Cu, Ni) en sous-pShase.

Une autre série de mélanges d'ions étudiés est le $Co^{III}(CN)_6^{3-}$ et le $Cr^{III}(CN)_6^{3-}$ avec différents métaux. Les Cu^{2+} et Ni^{2+} sont les deux ions choisis, puisque ce sont ceux qui montrent une coordination favorable avec les cyanures de fer(III).

Les isothermes de compression de DODA sur des solutions de $\{K_3Co(CN)_6 + A(ClO_4)_2\}$ et $\{K_3Cr(CN)_6 + A(ClO_4)_2\}$ (A = Cu ou Ni) à 10^{-4} M indiquent l'interaction des ions en sous-phase avec la monocouche (planche I). Pour les mélanges avec $Cr(CN)_6^{3-}$, les isothermes montrent des collapses aux pressions de surface plus petites que celles sur eau pure ou avec le cyanométallate seul.

Les spectres IR des quatre films LB DODA / MCNA (M = Co ou Cr, A = Cu ou Ni) à 10^{-4} M obtenus ont été enregistrés (Fig. 4.10-4.11).

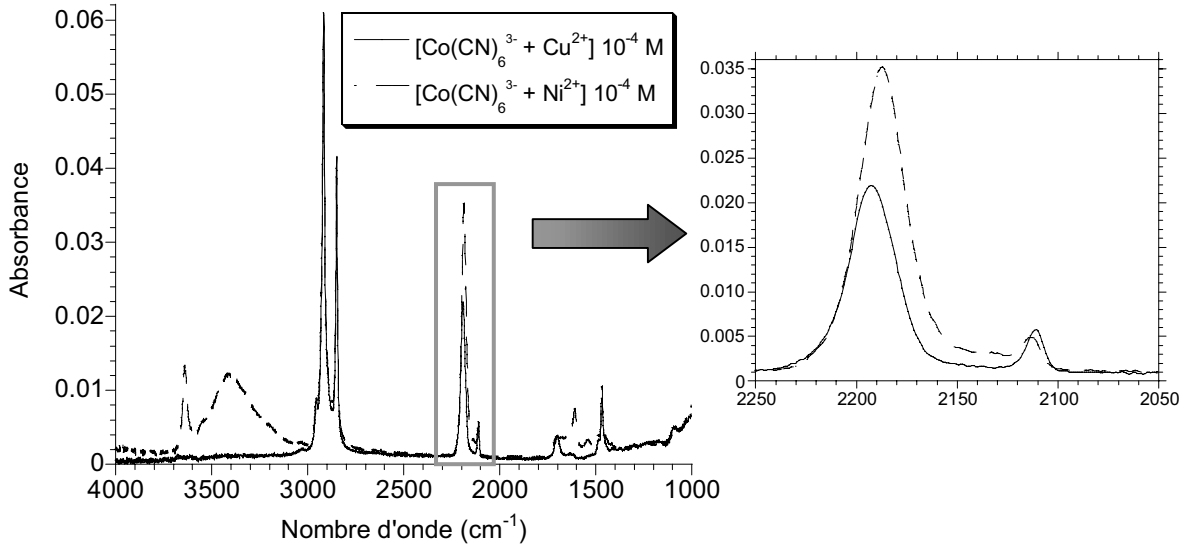


Fig. 4.10. Spectres IR des films LB DODA / CoCNA (A = Cu, Ni) 10^{-4} M (20 couches sur CaF_2+ AB).

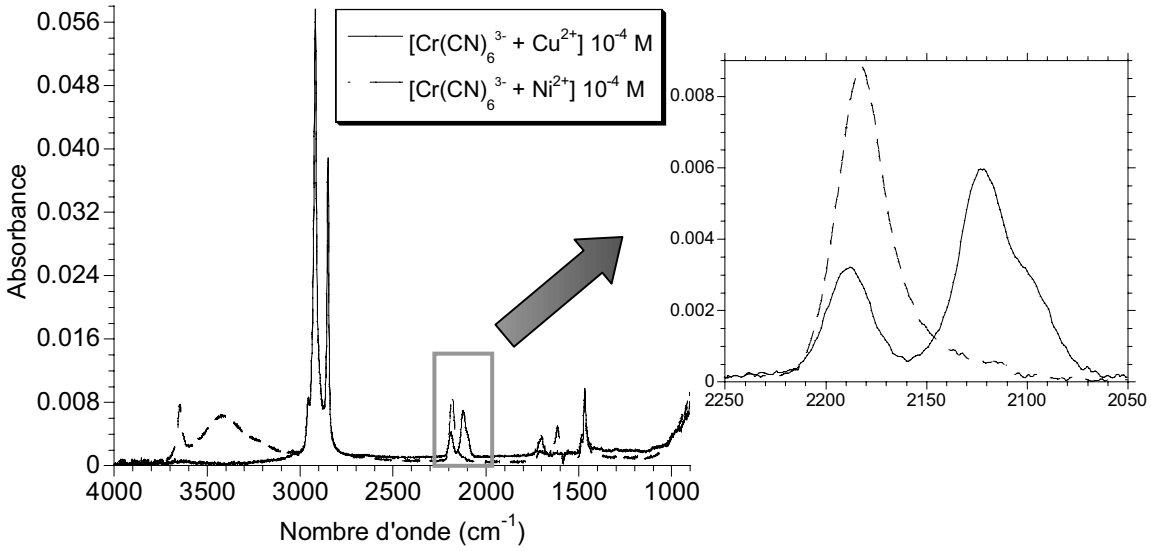


Fig. 4.11. Spectres IR des films LB DODA / CrCNA (A = Cu, Ni) 10^{-4} M (20 couches sur CaF_2 + AB).

Pour la partie inorganique on observe les différentes bandes d'absorption correspondant à la vibration CN (Tableau 4.5).

$M(CN)_6^{3-}$ =	$Co(CN)_6^{3-}$		$Cr(CN)_6^{3-}$	
A^{2+} =	Cu^{2+}	Ni^{2+}	Cu^{2+}	Ni^{2+}
M^{III}-CN-A^{II} (cm^{-1})	2192, 2111*w*	2189, 2113*w*	2187, 2123	2185

Tableau 4.5. Fréquences des vibrations M^{III}-CN-A^{II} des différents spectres IR des films LB.

Dans les systèmes CoCNCu et CoCNNi, la présence des bandes à 2192 et 2189 cm^{-1} respectivement montre la formation des liaisons Co^{III}-CN-A^{II}, mais aussi la présence du Co^{III}-CN terminal avec les petites bandes vers 2111 cm^{-1}, comme celles déjà vues pour le film DODA / $Co(CN)_6^{3-}$ au chapitre 1.

Les mélanges CrCNCu et CrCNNi présentent un comportement un peu différent (Fig. 4.11). Dans le film LB DODA / CrCNCu il y a plus de Cr^{III}-CN type terminal dans les couches (bande large vers 2123 cm^{-1} avec un épaulement à un nombre d'onde plus petit) que de liaisons Cr^{III}-CN-Cu^{II} (bande à 2187 cm^{-1})[14]. Le système CrCNNi ne présente qu'une bande à 2185 cm^{-1} correspondant au cyanure pontant (Cr^{III}-CN-Ni^{II})[14]. Le nickel permet donc la formation de plus de cyanure bimétallique que le cuivre. Mais dans les deux cas, grâce à la présence des ions métalliques en sous-phase, il y a une adsorption plus grande des cyanométallates le long de la monocouche, puisqu'on a vu au chapitre 1 que le $Cr(CN)_6^{3-}$ tout seul ne s'adsorbe pas beaucoup.

Vers 1085 cm^{-1} il y a une petite bande correspondant au perchlorate pour les films DODA / CoCNA, qui est absente dans les films DODA / CrCNA. Ainsi, les cyanométallates

et les ions métalliques adsorbés sous la couche de DODA répondent au principe d'électroneutralité sans besoin des perchlorates (ou très peu).

Une différence claire entre les spectres de MCNCu et MCNNi est montrée par les bandes d'absorption des molécules d'eau (Fig. 4.10-4.11). Les spectres de DODA / MCNNi montrent une bande fine à 3640 cm^{-1} et une bande large centrée vers 3415 cm^{-1}. Les bandes vers 1610 cm^{-1} confirment en même temps la présence d'eau dans les films LB. Ce comportement est le même que pour le cas de FeCNNi.

Les bandes M^{III}-CN-Cu^{II} montrent un fort dichroïsme linéaire hors plan (Fig. 4.12(a)-(b)), tandis que celui des bandes Co^{III}-CN et Cr^{III}-CN terminaux est moins remarquable. La bande d'absorption M^{III}-CN-Ni^{II} présente un dichroïsme comme celle provenant de FeCNNi. Le comportement de la bande de cyanure pontant montre encore une fois que l'adsorption en-dessous de la monocouche ne se fait pas au hasard, mais avec une certaine orientation. Ainsi, il y a différentes orientations des ions dans les couches selon la nature et la quantité adsorbées sur la monocouche organique in situ.

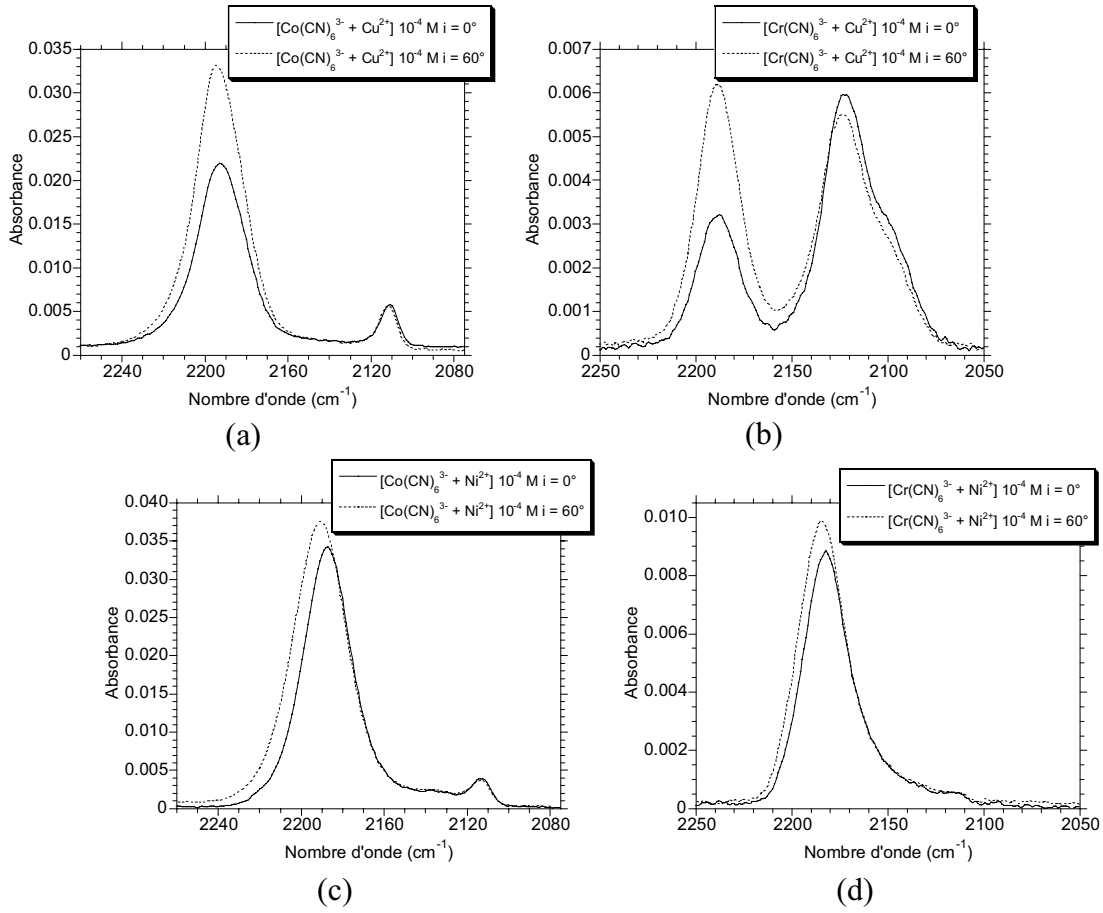


Fig. 4.12. Dichroïsme linéaire des bandes de vibration CN du spectre IR des films LB DODA / CoCNA 10^{-4} M pour A = (a) Cu et (c) Ni et DODA / CrCNA 10^{-4} M pour A = (b) Cu et (d) Ni.

Des expériences faites pour ces systèmes en partant d'une concentration de 10^{-5} M confirment l'effet de la concentration vu pour FeCNNi qui doit être d'un minimum de 10^{-4} M pour avoir le cyanure bimétallique à l'interface.

Comme dernier essai pour former des analogues de Bleu de Prusse on a utilisé un cyanométallate avec quatre charges négatives, tel le $Ru(CN)_6^{4-}$.

- Solution $\{Ru(CN)_6^{2-} + Ni^{2+}\}$ en sous-phase.

Une fois le film de Langmuir comprimé (voir planche I), le spectre IR du film LB obtenu après transfert montre une grande bande d'absorption des cyanométallates (Fig. 4.13). Cette bande centrée à 2109 cm^{-1} est très large s'étendant entre ~2050 et 2150 cm^{-1}, et confirme la formation de cyanures pontants Ru^{II}-CN-Ni^{II}. Le dichroïsme linéaire est du même style que celui vu pour les systèmes MCNNi.

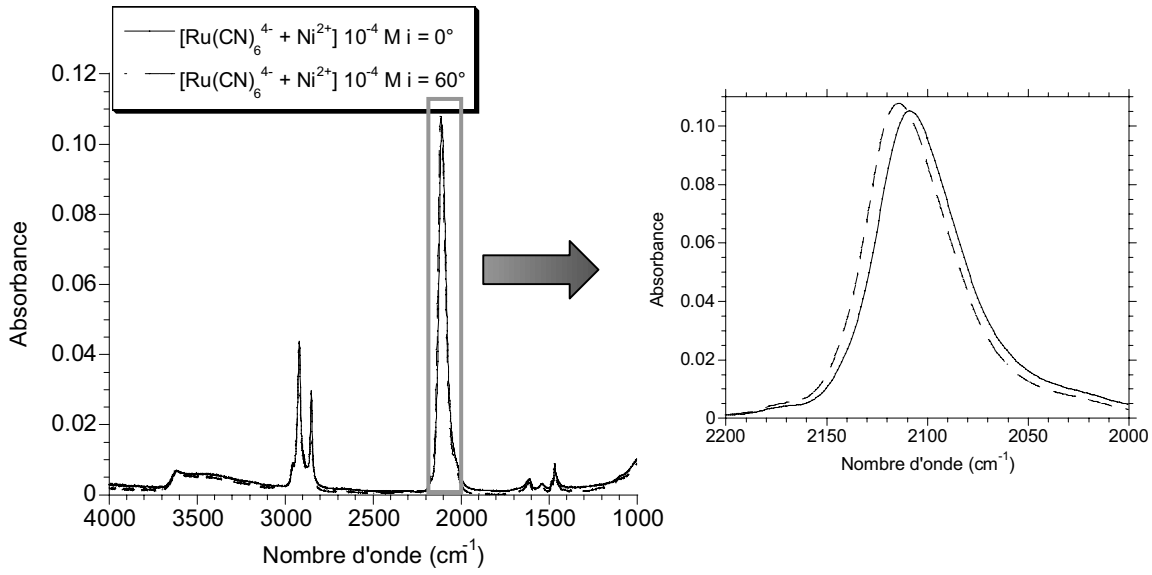


Fig. 4.13. Spectres IR des films LB DODA / RuCNNi 10^{-4} M (20 couches sur CaF_2 + AB) pour i = 0° et i = 60°.

Les bandes des molécules amphiphiles apparaissent à 2919, 2850 et 1468 cm^{-1}. Leurs positions sont équivalentes à celles des bandes obtenues avec les expériences faites sur des concentrations de Bleu de Prusse en sous-phase de 10^{-3}-10^{-4} M (voir chapitre 2), ce qui indique que les chaînes aliphatiques sont désorganisées. Il faut remarquer que dans la Fig. 2.11, les résultats sont présentés pour le Rub^{2+} comme molécule amphiphile et non pas pour le DODA (résultats non présentés en détail); dans ce cas les nombres d'onde sont un peu plus petits.

Les bandes d'absorption correspondant aux vibrations d'eau sont également présentes dans le spectre IR à 3617, 3503 cm^{-1} et 1611 cm^{-1}. Ces molécules d'eau doivent être surtout insérées dans le réseau des cyanométallates.

La bande de Ru^{II}-CN est la plus intense des cyanométallates étudiés (chapitre 1), ainsi que parmi les analogues de Bleu de Prusse avec le cuivre et le nickel. Comme on l'a vu auparavant, cette intensité est intrinsèque à ce type de vibration, mais la désorganisation des couches organiques induite par la formation de ces cyanures bimétalliques à l'interface laisse supposer que la formation de l'analogue de Bleu de Prusse basé sur la brique RuCNNi est beaucoup plus importante que pour les autres mélanges.

4.2.3.- Composé du type Hofmann. Solution $\{Ni(CN)_4^{2-} + Cu^{2+}\}$.

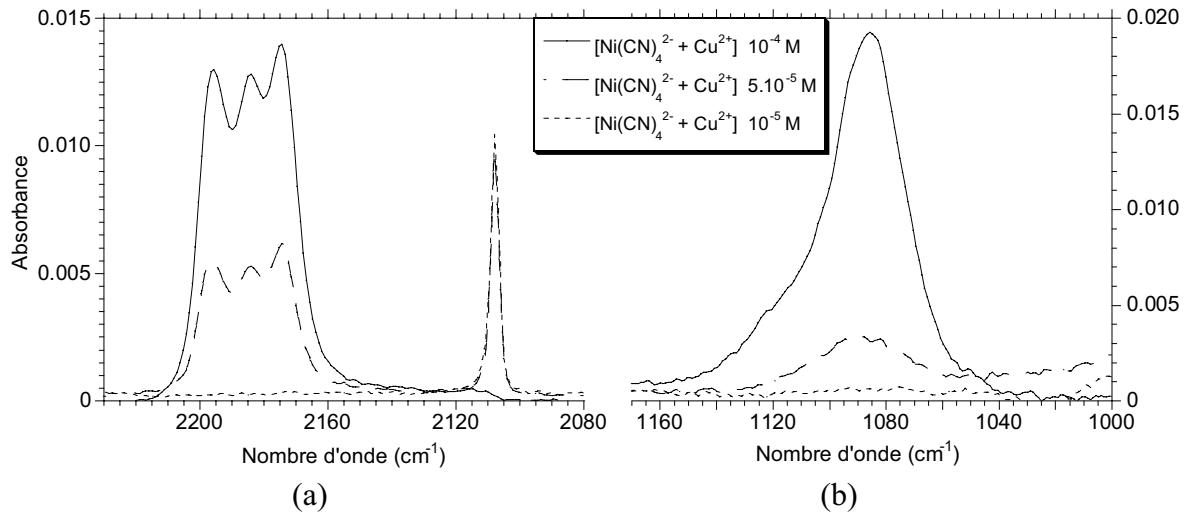
On a essayé également de former à l'interface des liaisons Ni^{II}-CN-Cu^{II} à partir de $K_2Ni(CN)_4$, celui-ci présentant une structure plan carré différente de tous les hexacyanométallates octaédriques étudiés auparavant.

L'isotherme de compression de DODA sur une solution de NiCNCu 10^{-4} M (planche I) montre l'interaction des ions en sous-phase et le spectre IR du film LB obtenu démontre la présence des molécules amphiphiles (bandes des groupes alkyles à 2955, 2917, 2849 et 1472 cm^{-1}) et des liaisons Ni^{II}-CN-Cu^{II} par les trois bandes à 2197 cm^{-1}, 2185 cm^{-1} et 2174 cm^{-1}[17]. Une bande intense observée à 1085 cm^{-1} confirme que le ClO_4^- fait partie du film LB.

Une étude de la concentration des ions en sous-phase a été également effectuée. Quelques résultats sont rassemblés au Tableau 4.6.

$[Ni(CN)_4^{2-}]$ (M)	$[Cu^{2+}]$ (M)	Bandes CN (cm^{-1})	Résultat
10^{-5}	10^{-5}	2108	✘
$5 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-5}$	2197-2185-2174, 2108	✔
10^{-4}	10^{-4}	2197-2185-2174, 2108	✔

Tableau 4.6



(a) (b)

Fig. 4.14. Bandes de vibration de (a) cyanure et (b) Cl-O des spectres IR des films LB DODA / NiCNCu (20 couches sur CaF_2 + AB) faits à partir de solutions de différentes concentrations des ions en sous-phase.

Quand la concentration d'ions dans la solution initiale est de 10^{-5} M le spectre IR ne montre que le pic à 2108 cm^{-1} attribué à Ni^{II}-CN (Fig. 4.14(a)): la concentration des ions cuivre n'est pas assez grande pour venir se coordonner aux $Ni(CN)_4^{2-}$ à l'interface. Lorsque cette concentration des ions augmente ($5 \cdot 10^{-5}$ M), la présence de Ni^{II}-CN terminal à l'interface diminue, et la densité des liaisons Ni^{II}-CN-Cu^{II} augmente jusqu'à une concentration de 10^{-4} M, où tous les Ni^{II}-CN sont unis aux ions cuivres.

A la différence de tous les autres mélanges, plus il y a de cyanures pontants, plus il y a de perchlorates (Fig. 4.14(b)). Dans aucun des trois cas, il n'y a de molécule d'eau.

La géométrie plan carré du cyanométallate influence l'adsorption des ions. Si le $Ni(CN)_4^{2-}$ neutralise la couche de DODA, les perchlorates neutralisent la charge apportée par le cuivre. A partir de la bande en IR on ne peut pas trop bien différencier si ces anions de perchlorates sont des ligands du cuivre ou bien des contre-ions sans aucune liaison[17]. De toute façon la structure de ces cyanures bimétalliques doit ressembler à celle indiquée dans la Fig. 4.15.

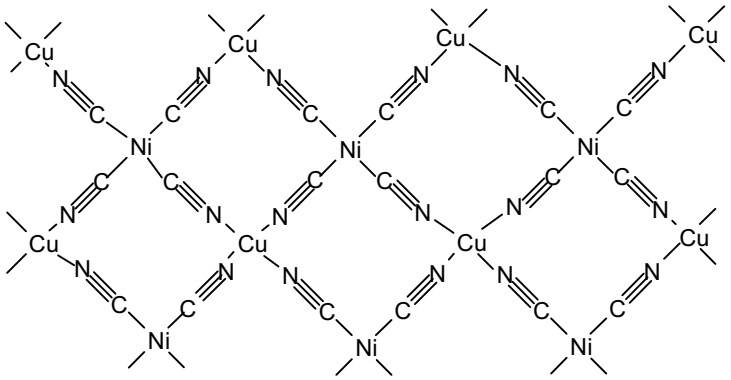


Fig. 4.15. Représentation idéalisée des couches inorganiques dans le plan parallèle au substrat.

Kimizuka *et al.*[18] ont obtenu des couches lamellaires de $CuNi(CN)_4$ entre des couches d'un dérivé du sel d'ammonium quaternaire. Ils ont également détecté le contre-ion du sel de cuivre (NO_3^-) qui neutralise la charge du film et par des études en RPE ils ont conclu que l'ion cuivre est plan carré ou octaédrique allongé avec des molécules d'eau situées en position axiale. L'absence de molécule d'eau détectable dans notre film LB n'est pas en faveur de cette deuxième hypothèse.

Par ailleurs, le fait d'obtenir trois vibrations CN a été expliqué par le dédoublement par l'effet Jahn-Teller des modes E_u du groupe $Ni(CN)_4$ en complexes avec le cuivre[19]. Ainsi, les couches inorganiques des films LB doivent présenter des liaisons Cu-NC de paires en position trans non-équivalentes de différentes longueurs.

4.2.4.- Récapitulation.

La formation de films LB hybrides avec le Bleu de Prusse et ses analogues, ainsi que des composés du type Hofmann, est possible à partir de leurs précurseurs {cyanométallate + ion métallique} en sous-phase. Un résumé des différentes natures des mélanges $\{M(CN)_6^{n-} + A^{2+}\}$ est montré sur la Fig. 4.16.

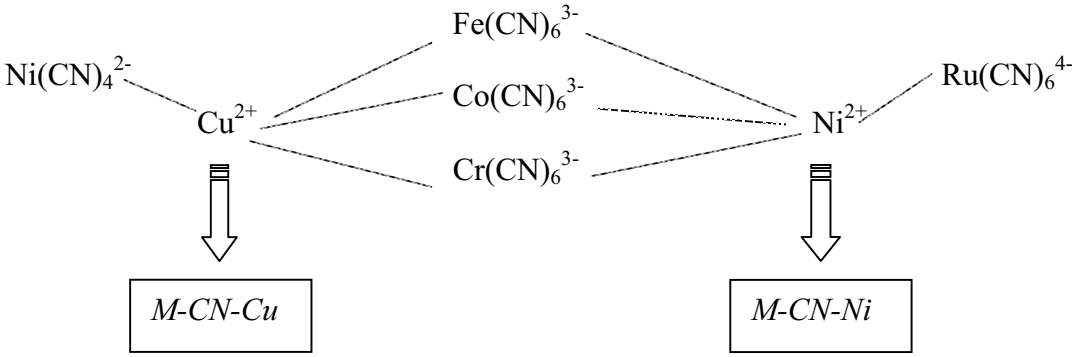


Fig. 4.16. Différents mélanges {cyanométallate + ion métallique} qui ont conduit à la formation des analogues du BP et du composé de type Hofmann modifié.

A partir des différents mélanges analysés on peut remarquer trois aspects:

1.- Pour la formation de cyanures bimétalliques à l'interface air-eau il faut partir d'une *concentration* des ions en sous-phase d'un minimum de 10^{-4} M. En général, à des concentrations plus basses, il n'y a que des cyanométallates qui s'adsorbent le long de l'interface. Notons que dans le cas du Bleu de Prusse, des concentrations encore plus faibles en ions précurseurs, de l'ordre de 10^{-5} M, permettent d'encapsuler du BP dans le film LB. Ceci est un avantage par rapport à d'autres méthodes utilisées pour la formation de BP et analogues en films minces. Ainsi, par des variantes de la technique d'auto-assemblage (présentée dans l'introduction générale) les solutions contenant des $Fe(CN)_6^{3-/4-}$ et $Fe^{3+/2+}$ (ou Cu^{2+}) sont de l'ordre de 10 mM[20] et de 40 mM[21].

Par contre, les analogues de BP avec Co^{2+} et Mn^{2+} ne se forment pas à l'interface et ce sont les perchlorates, contre-ions des sels de l'ion métallique, qui neutralisent majoritairement la charge positive des molécules de DODA. La réaction des ions dans la sous-phase doit empêcher son adsorption sous la monocouche, où seulement des ions Fe^{III}-CN ont été détectés.

2.- Les analogues de BP avec le nickel (MCNNi) présentent des molécules d'eau, absentes dans les films MCNCu. Ceci pourrait indiquer que le cuivre est tétracoordonné, tandis que le nickel est octaédrique avec deux molécules d'eau en plus des quatre ligands NC.

3.- Le dichroïsme linéaire hors plan des bandes MCNNi est différent de celui des bandes MCNCu, ce qui indique une orientation globale distincte des cyanures entre les couches organiques.

Par ailleurs, nous avons observé que lorsque la bande de cyanure pontant apparaît en infrarouge, l'angle d'inclinaison des chaînes aliphatiques calculé par dichroïsme augmente (sauf pour NiCNCu), donc la présence des cyanures bimétalliques à l'interface implique un changement dans la monocouche organique. Par contre, le fait que la fréquence de la bande ν_a(C-H) ne varie pas (sauf pour le cas de RuCNNi) par rapport aux plus basses concentrations indique qu'il n'y a pas vraiment une désorganisation, mais une inclinaison plus grande des chaînes aliphatiques. Dans le cas de NiCNCu, l'adsorption des ions à l'interface ne modifie pas la monocouche de DODA, tandis que dans le cas de RuCNNi la monocouche est fortement désorganisée par la présence des cyanures bimétalliques à l'interface.

Tous ces résultats démontrent qu'en partant des ions simples, on peut également former les analogues de BP sous les films de Langmuir. Cependant, ils n'apportent guère d'information sur les processus exacts intervenant sous le film.

Pour ce qui concerne l'influence de la monocouche de Langmuir sur ces processus, différentes expériences ont été réalisées en solution.

4.3.- Rôle de la couche de Langmuir.

Pour montrer le rôle de la couche de Langmuir, c'est-à-dire, de l'organisation des molécules de DODA à l'interface air-solution aqueuse nous avons essayé de caractériser la formation des colloïdes d'analogues de BP en solution. Ainsi, une solution aqueuse contenant le mélange $\{M(CN)_6^{3-} + A^{2+}\}$ de concentration variable (de 10^{-2} à 10^{-4} M) est maintenue sous agitation pendant un temps déterminé (Fig. 4.17). On ajoute ensuite une solution de DODA dans le chloroforme (entre 10^{-2} et $5{\cdot}10^{-2}$ M), le mélange étant fortement agité pendant 40 minutes pour extraire les parties inorganiques de la phase aqueuse par des interactions avec les molécules de DODA. Après la séparation de la solution organique par décantation, le chloroforme est évaporé et la poudre qui reste est analysée. Ceci est semblable aux SECs (Surfactant Encapsulated Clusters), lesquels ont été mentionnés au chapitre 1 à propos des polyoxométallates.

Trois exemples ont été étudiés, FeCNCu, FeCNNi et CrCNCu. Pour les trois cas, plusieurs concentrations en solution aqueuse {cyanométallate + ion métallique} ont été utilisées et le délai entre mélange et extraction a été estimé similaire au temps nécessaire pour obtenir le film LB après que les solutions soient mélangées, soit 2-3 heures. L'analyse a été faite

par IR après dispersion dans le Nujol pour éviter toute modification de structure des entités inorganiques.

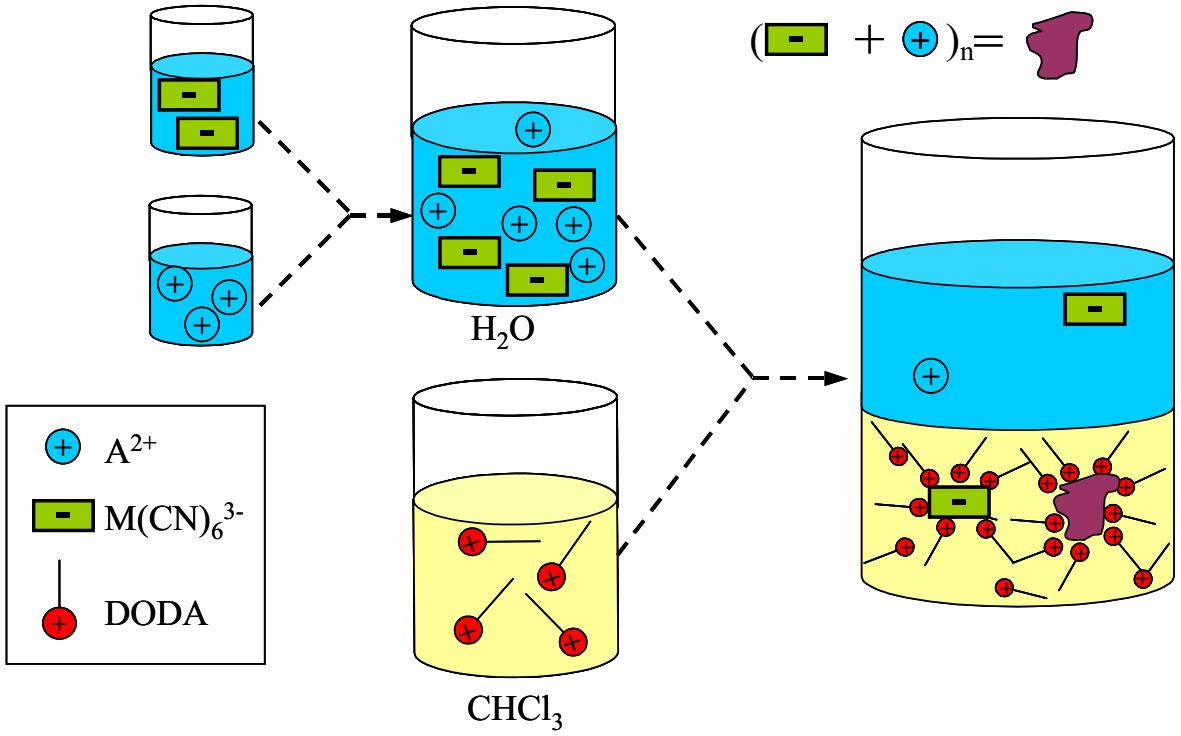


Fig. 4.17. Représentation schématique des expériences réalisées "*en solution*".

Le spectre IR obtenu à partir d'une solution à 10^{-4} M en FeCNCu (Fig. 4.18(a)) montre une bande de vibration correspondant au Fe^{III}-CN terminal (~2100 cm^{-1}), une bande fine plus intense vers 2050 cm^{-1} qui indique la réduction de $Fe(CN)_6^{3-}$ en $Fe(CN)_6^{4-}$, ainsi qu'une petite bande centrée vers 2175 cm^{-1} associée au cyanure pontant.

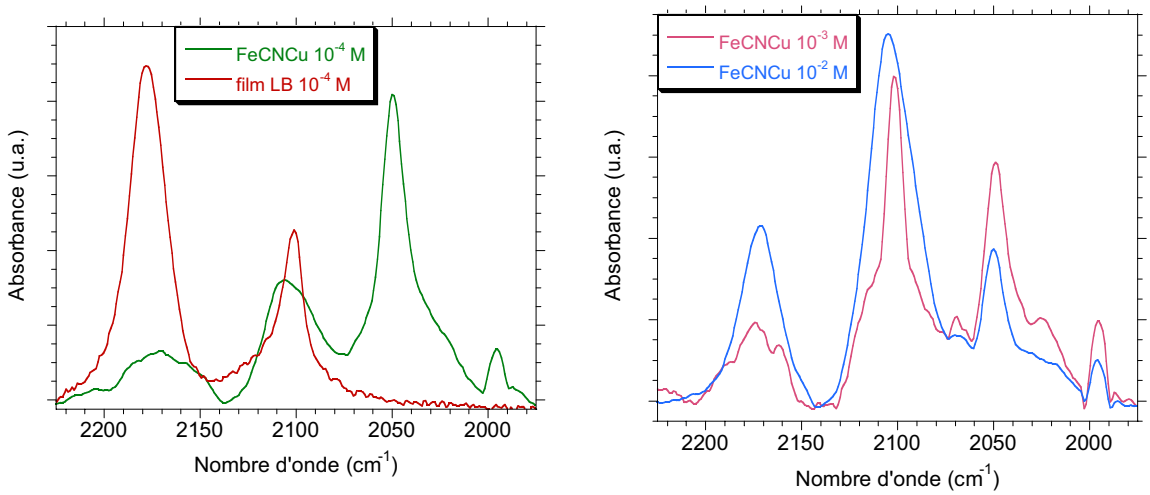


Fig. 4.18. Bandes de vibration cyanures des spectres IR des poudres (dans le nujol) obtenus à partir des expériences réalisées "*en solution*" pour FeCNCu (a) à 10^{-4} M comparé au film LB correspondant et (b) à d'autres concentrations, 10^{-3} M et 10^{-2} M.

Ce spectre traduit la formation de quelques cyanures bimétalliques accompagnée d'une grande quantité des hexacyanoferrates dans les deux états d'oxydation parmi les molécules de DODA. Si l'on compare maintenant avec le spectre IR du film LB obtenu à partir d'une solution de la même concentration en sous-phase, on observe qu'ils sont très différents. Comme on l'a vu, le film LB montre clairement la présence de cyanures pontants par une bande fine et intense à 2185 cm^{-1}, ainsi que de Fe^{III}-CN terminal. Le rapport d'intensité de ces bandes est beaucoup plus grand pour le film LB que lors des expériences faites en solution, ce qui indique que la formation des cyanures bimétalliques est beaucoup plus importante en présence d'une couche de Langmuir.

Quand la concentration des ions précurseurs est modifiée (Fig. 4.18(b)), on observe qu'il faut partir d'une solution cent fois plus concentrée que dans les films pour observer clairement la bande de vibration du cyanure pontant. Pour une solution à 10^{-2} M, le rapport d'intensités entre la bande associée aux cyanures pontants et celle du CN terminal demeure cependant beaucoup plus petit que pour le film LB obtenu à partir d'une solution 10^{-4} M.

Le film de Langmuir a donc un effet très important sur la formation des cyanures bimétalliques et sur la cristallisation des ions en sous-phase sous la monocouche amphiphile.

Ce comportement est également montré par deux autres systèmes, CrCNCu (Fig. 4.19(a)) et FeCNNi (Fig. 4.19(b)).

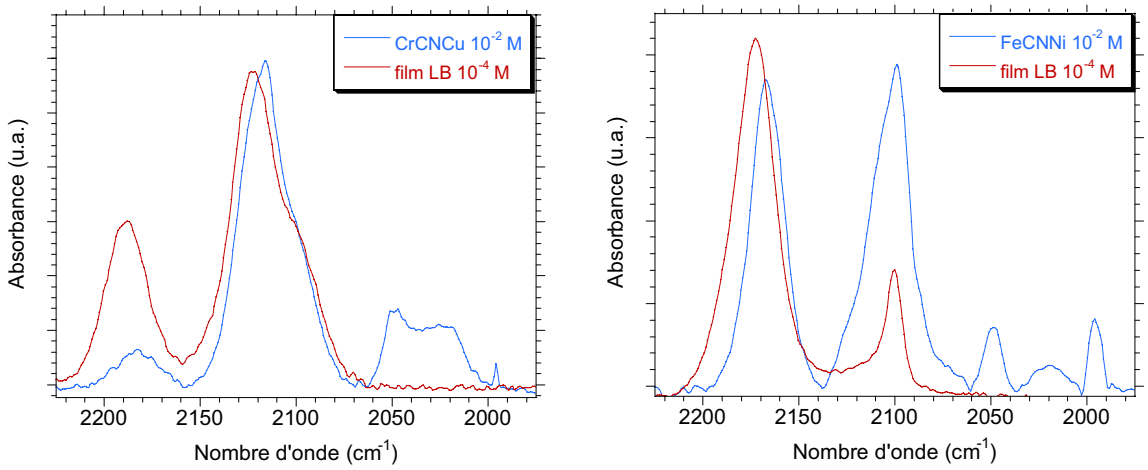


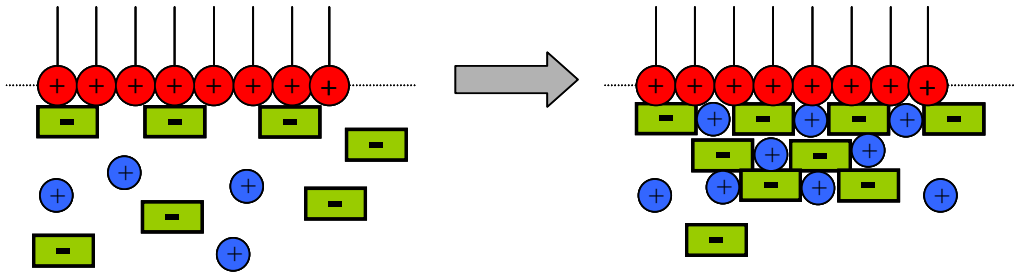
Fig. 4.19. Bandes de vibration cyanures des spectres IR des poudres (dispersées dans le nujol) obtenus à partir des expériences réalisées "*en solution*" pour (a) FeCNNi et (b) CrCNCu pour différentes concentrations des solutions initiales et comparées aux films LB correspondants.

Le cas de CrCNCu est similaire à celui de FeCNCu: il faut partir d'une solution cent fois plus concentrée en ions précurseurs pour arriver à observer la bande du cyanure pontant. Le rapport d'intensités de cette bande avec celle du cyanure terminal est également beaucoup

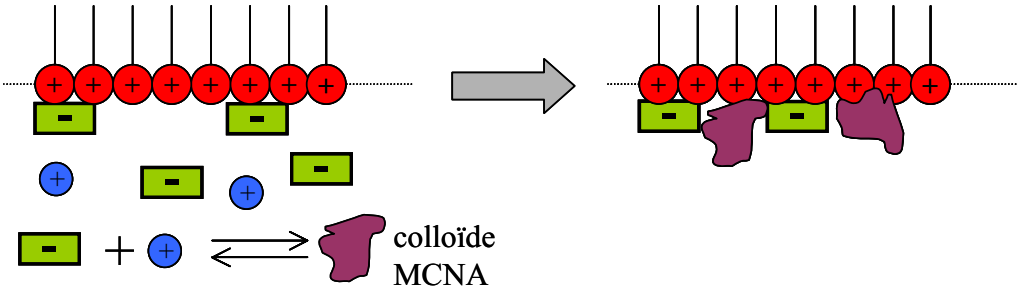
plus petit que pour le film de Langmuir. En solution, les hexacyanochromates(III) semblent être également réduits, comme l'indiquent les bandes qui apparaissent à des fréquences plus petites.

Le cas de FeCNNi en solution semble être celui qui présente une formation de cyanures bimétalliques la plus importante (Fig. 4.19(b)), bien que le processus de séparation entre la phase aqueuse et la phase organique n'ait pas été facile. Néanmoins, le rapport d'intensités des cyanures pontants avec les cyanures terminaux est encore une fois beaucoup plus petit qu'en présence d'un film de Langmuir, où la formation des cyanures bimétalliques est une fois de plus exaltée.

Ces expériences montrent clairement l'effet de surface du film de Langmuir sur la formation des analogues du Bleu de Prusse. Celui-ci permet la cristallisation des cyanures bimétalliques à partir de concentrations beaucoup plus faibles qu'en mélangeant simplement les deux solutions des entités organique et inorganique. En fait, la concentration surfacique est plus élevée, de façon à adsorber plus de cyanométallates qui vont permettre l'adsorption postérieure des ions métalliques, ainsi que des ions supplémentaires. Ainsi, des deux mécanismes possibles pour l'obtention des analogues de BP à l'interface (Fig. 4.20), celui du processus interfacial est plus probable que celui présent dans la sous-phase. On ne peut pas dire que ce second mécanisme n'existe pas, mais on peut affirmer qu'il est minoritaire et que l'effet de la monocouche est primordial (pour les durées et les concentrations utilisées).



Mécanisme possible de cristallisation des MCNA à l'interface résultant d'un processus interfacial.



Mécanisme possible d'adsorption des MCNA à l'interface avec formation de colloïdes dans la sous-phase.

Fig. 4.20. Différents mécanismes d'obtention des cyanures bimétalliques à l'interface.

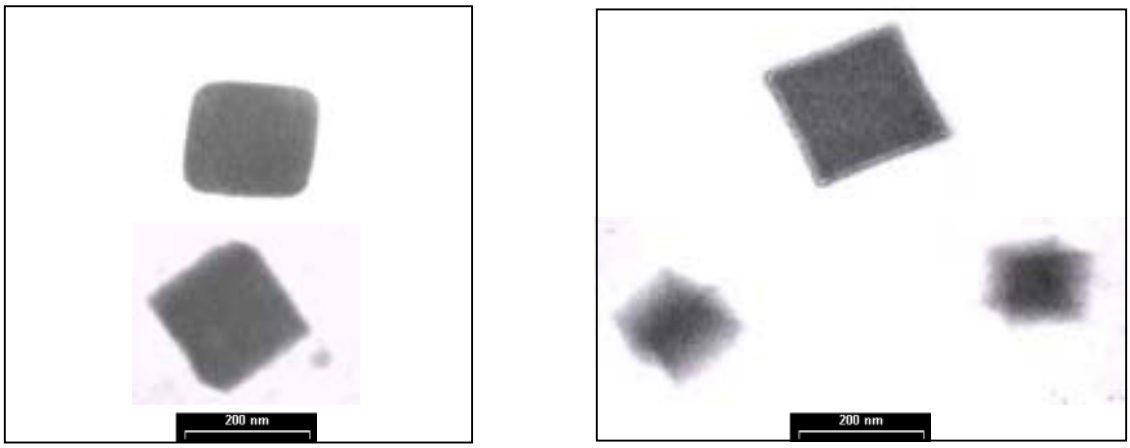
Ces résultats semblent indiquer que dans le cas de Bleu de Prusse en sous-phase notamment pour les basses concentrations (cf. chapitre 2), il peut également y avoir un deuxième mécanisme coexistant avec celui d'adsorption directe des colloïdes présents en sous-phase.

Pour observer en images ce qui se passe à cette interface, des expériences en Microscopie Electronique à Transmission ont été effectuées.

4.4.- Microscopie Electronique à Transmission.

Comme on l'a vu dans le chapitre 2, la couche de Langmuir peut être observée par Microscopie Electronique à Transmission en déposant une grille de MET à la surface de la cuve. Cependant, une cristallisation dans la goutte ainsi récupérée pourrait avoir lieu par effet de séchage. Aussi, ce que l'on observe dans une image de MET peut ne pas correspondre au film de Langmuir, mais aux particules ainsi cristallisées. Pour étudier ceci, la couche de Langmuir a été transférée sur substrat solide (grilles de MET collées sur verre, voir Annexe V) afin de confirmer la présence des particules à l'interface air-eau et d'éviter ainsi le problème du séchage. Dans ce cas, comme pour les études en IR, la technique LB est utilisée pour récupérer et analyser ce qu'il y a en surface et pas vraiment pour la construction d'un matériau.

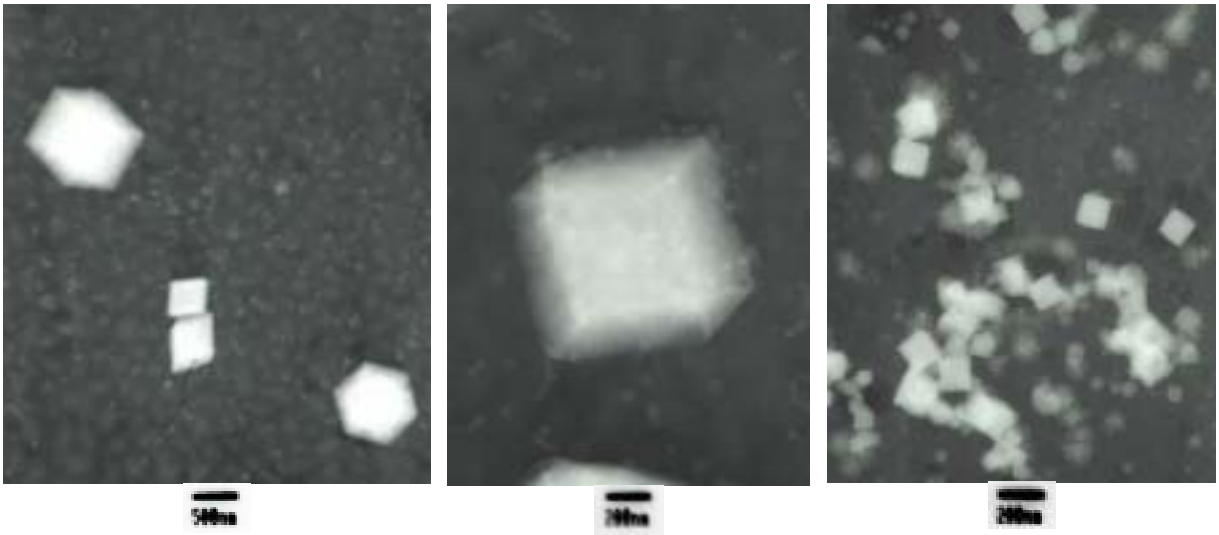
Tout d'abord, on a formé des films LB avec une seule bicouche de molécules amphiphiles entre lesquelles se trouvent les cyanures bimétalliques pour les systèmes FeCNCu et CrCNCu. Les images enregistrées (Fig. 4.21) montrent la présence de nanocubes assez bien définis d'environ 150-200 nm de côté.



(a) (b)

Fig. 4.21. Images de MET du film LB DODA / MCNCu 10^{-4} M (2 couches sur lame de verre avec les grilles de MET) pour M = (a) Fe et (b) Cr.

Des multicouches ont été formées pour d'autres systèmes MCNA, et les images de MET obtenues ont également mis en évidence la présence de nanocubes (Fig. 4.22).



(a) (b) (c)

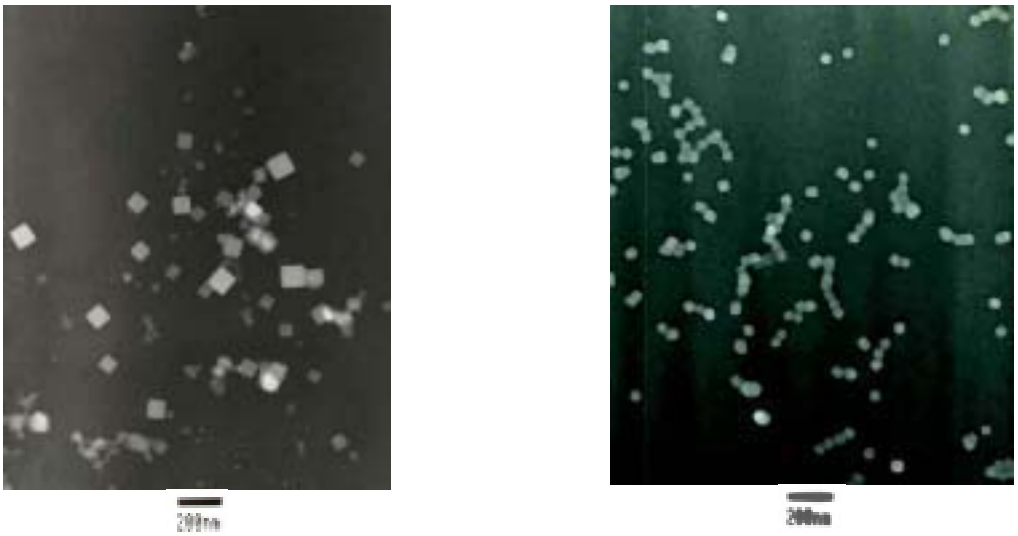
Fig. 4.22. Images de MET du film LB DODA / MCNA 10^{-4}M (20 couches sur lame de verre avec les grilles de MET) pour (a)-(b) FeCNNi et (d) CoCNCu.

Sur les images de FeCNNi, on observe des particules d'environ 50 nm à l'arrière-plan des images Fig. 4.22(a)-(b). De plus, des nanocubes beaucoup plus grands (de 400 jusqu'à 800 nm) ont été trouvés (Fig. 4.22(a)-(b)). Ces nanocubes pourraient se former lors du transfert des 20 monocouches de Langmuir, ce qui expliquerait qu'on ne les ait pas vus auparavant. En tous cas, ils ne sont pas nombreux dans l'échantillon et il pourrait plutôt s'agir de cas exceptionnels. Concernant CoCNCu (Fig. 4.22(c)), les images montrent également la présence de nanocubes dans les films LB.

Il faut toutefois préciser que l'obtention des images de MET pour les films LB n'est pas toujours facile car le polymère placé sur la grille de cuivre (qui permet de la coller sur le substrat de verre) interfère lors du transfert du film et lorsqu'on enlève la grille du substrat pour la mettre dans le microscope.

Néanmoins, les images démontrent clairement la présence des nanocubes dans les films LB. Ainsi, l'étape suivante va consister à observer les images de MET enregistrées pour les différents films DODA / MCNA.

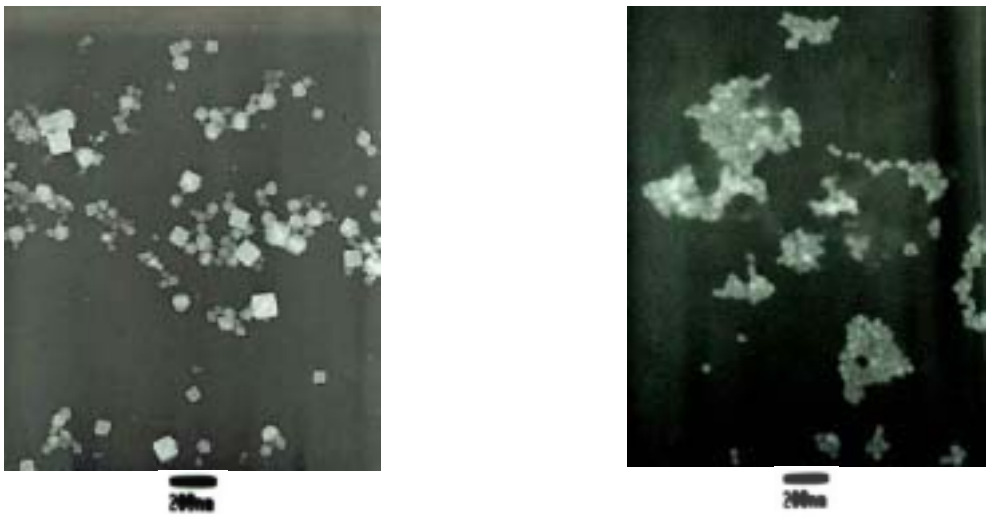
Dans le cas de FeCNCu (Fig. 4.23(a)), on observe de jolis nanocubes assez bien définis qui se sont formés en dessous de la couche de Langmuir. Quand le système mis en sous-phase est FeCNNi (Fig. 4.23(b)), on a également obtenu des nanocubes, mais cette fois ils apparaissent moins bien définis et de taille plus petite.



(a) (b)

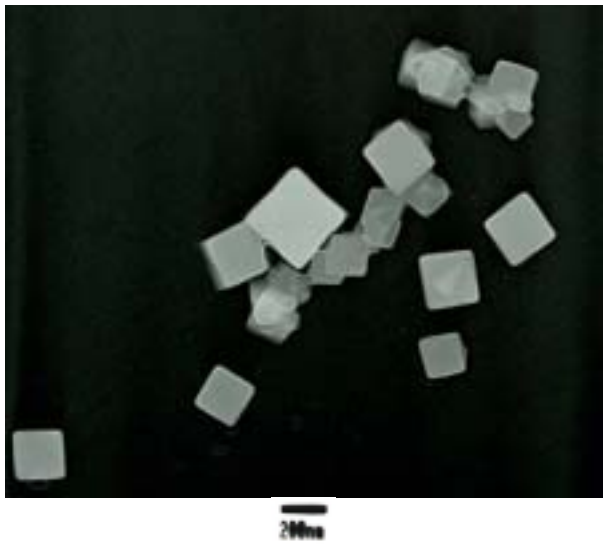
Fig. 4.23. Images de MET des films de Langmuir (a) DODA / FeCNCu 10^{-4} M et (b)) DODA / FeCNNi 10^{-4} M.

De même, les images des films obtenus avec CoCNA et CrCNA (Fig. 4.24 et 4.25) montrent des résultats comparables.



(a) (b)

Fig. 4.24. Images de MET des films de Langmuir (a) DODA / CoCNCu 10^{-4} M et (b) DODA / CrCNNi 10^{-4} M.



(a)

Fig. 4.25. Images de MET du film de Langmuir DODA / CrCNCu 10^{-4} M.

Toutes ces images démontrent que la formation à l'interface de nanocubes orientés s'opère parallèlement à la couche de Langmuir. Cette orientation favorise les surfaces de contact et doit optimiser les interactions électrostatiques sous-jacentes. Pour les systèmes MCN**Cu** (Fig. 4.23(a)-4.24(a)-4.25(a)), ces nanocubes sont mieux définis et ont des tailles un peu plus grandes (50-250 nm) que ceux des systèmes MCN**Ni** (30-50 nm) (Fig. 4.23(b)-4.24(b)). La présence des molécules d'eau dans les systèmes MCN**Ni** pourrait jouer un rôle important ainsi que dans l'orientation différente des cyanures par rapport aux MCN**Cu** observés par IR.

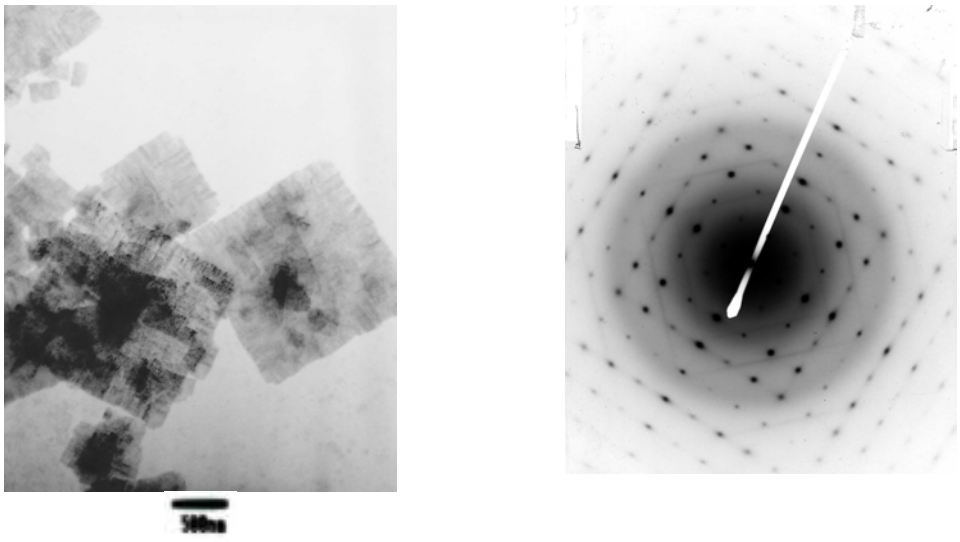
Ces nanocubes sont similaires à ceux vus dans les films LB, confirmant ainsi que l'effet de séchage est faible. Ceci démontre que les images obtenues pour le Bleu de Prusse (chapitre 2) correspondent bien au cas des films de Langmuir. En ce qui concerne le cas de FeCNNi, aucun nanocube plus grand que 100 nm n'a été observé pour le film de Langmuir (Fig. 4.23(b)), ce qui indique que les jolis nanocubes observés avec le film LB (Fig. 4.22(a)-(b)) constituent un cas exceptionnel.

Il faut rappeler que des nombreux travaux (quelques exemples cités dans l'introduction) ont prouvé l'effet *template* des monocouches pour la croissance de particules avec une structure, morphologie et orientation contrôlables[22].

Par ailleurs, tous ces nanocubes sont assez différents des particules observées pour des films réalisés directement avec le Bleu de Prusse (chapitre 2) qui elles sont similaires à celles obtenues en partant de mélanges Fe(II)-Fe(III) en sous-phase. En effet, dans le cas des ferrocyanates de fer, la réaction de formation est tellement rapide que les cyanures biferrates

constituent des colloïdes sans forme définie. A ce sujet, Vaucher *et al.*[23] ont réussi à obtenir des nanocubes de Bleu de Prusse très bien définis de taille comprise entre 10 et 30 nm. Pour ce faire, ils ont ralenti la réaction en introduisant à l'abri de la lumière un mélange de $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3$ et $(NH_4)_3Fe(CN)_6$ dans une solution dans l'isooctane du tensioactif AOT (bis(2-ethylhexyl)sulfosuccinate) ce qui a conduit à des microémulsions inverses (eau dans huile). A la lumière, la photoréduction des ions $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ en $[Fe(C_2O_4)_3]^{4-}$ fournit les ions Fe^{2+} qui peuvent réagir avec les $[Fe(CN)_6]^{3-}$ pour obtenir du Bleu de Prusse sous forme de nanocubes.

Pour le mélange NiCNCu, les images montrent des plaquettes carrées à la place des cubes (Fig. 4.26(a)). Elles sont également orientées parallèlement à la monocouche de molécules amphiphiles mais sont de taille moyenne plus grande. Cette cristallisation particulière est probablement la conséquence d'une organisation différente de ces cyanométallates en configuration plan carré avec les cuivres en présence des perchlorates. Les mesures de diffraction effectuées sur ces carrés ont conduit à des diagrammes caractéristiques de systèmes cfc avec une distance réticulaire de 4,96 Å (coefficient de transfert du microscope K = 24,8 mm·Å, voir Annexe V) (Fig. 4.26(b)). Cette distance est en accord avec celle déjà connue pour Ni-CN-Cu dans différents composés de type Hofmann[4].



(a) (b)

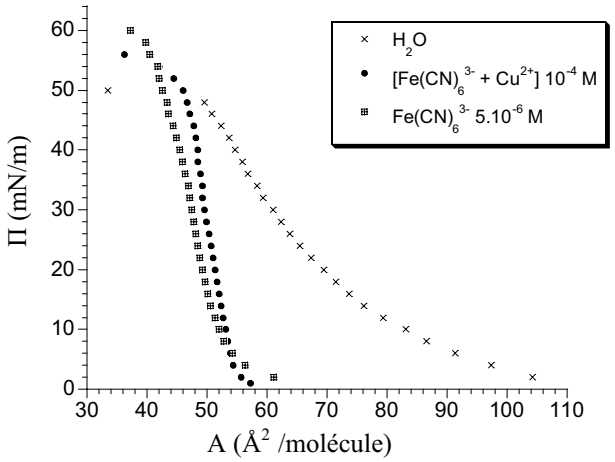
Fig. 4.26. (a) Image de MET et (b) diagramme de diffraction correspondant du film de Langmuir DODA / NiCNCu 10^{-4} M.

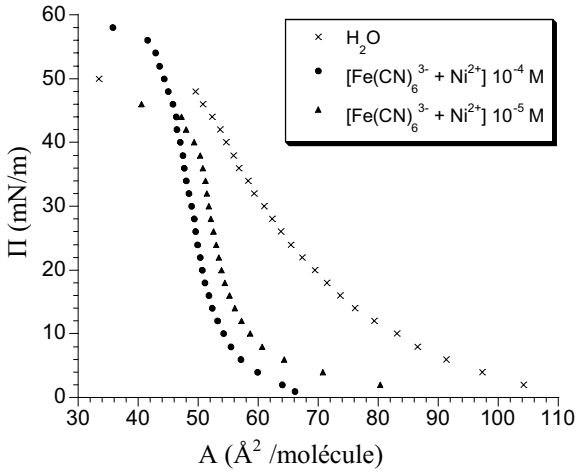
4.5.- Conclusion.

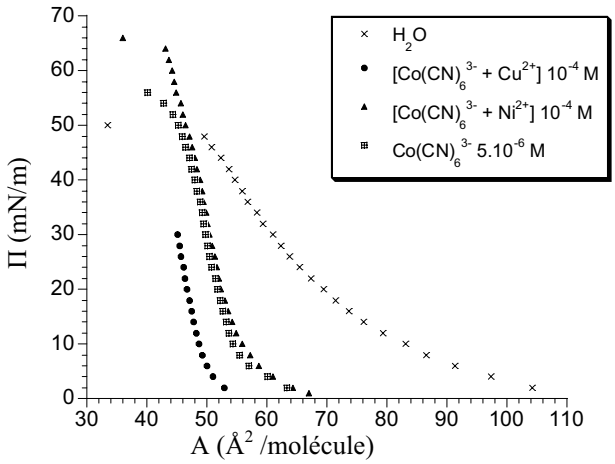
Dans ce chapitre on a montré qu'en partant des ions précurseurs en sous-phase la cristallisation du Bleu de Prusse et de ses analogues (ainsi que d'un composé du type Hofmann modifié) à l'interface d'un film moléculaire chargé est très rapide par rapport aux expériences réalisées "en solution". Sans l'organisation des molécules amphiphiles en film de Langmuir les conditions de nucléation sont plus difficiles démontrant ainsi l'effet de "template" déjà analysé[22]. Cette cristallisation des cyanures bimétalliques ne se fait pas au hasard, mais forme des nanocubes orientés avec une surface parallèle à celle de la monocouche. Ceci est conditionné sans doute par une optimisation des interactions électrostatiques associées à une concentration interfaciale supérieure à celle de la solution. De plus, selon la combinaison des divers ions métalliques, les nanocubes présentent des tailles différentes et sont bien définis.

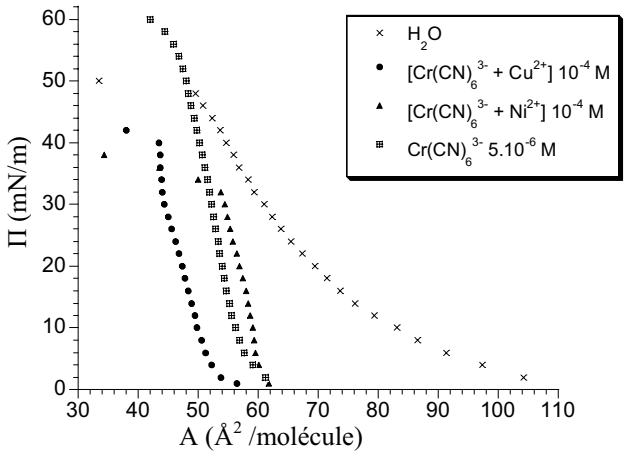
En ce qui concerne les mécanismes de formation des cyanures bimétalliques deux processus ont été proposés: la cristallisation à l'interface par adsorption des ions métalliques associée à une nucléation hétérogène ou bien la formation de colloïdes de cyanures bimétalliques en sous-phase puis adsorption à l'interface. Ce second processus est minoritaire dans les conditions utilisées dans ce chapitre (faibles concentrations et temps d'attente) comme le démontrent nos expériences. En effet, la morphologie des nanoparticules obtenues est différente de celle observée au chapitre 2. Ces résultats confirment la coexistence des deux mécanismes d'adsorption et de formation de Bleu de Prusse, déjà présentés au chapitre 2 notamment pour les basses concentrations.

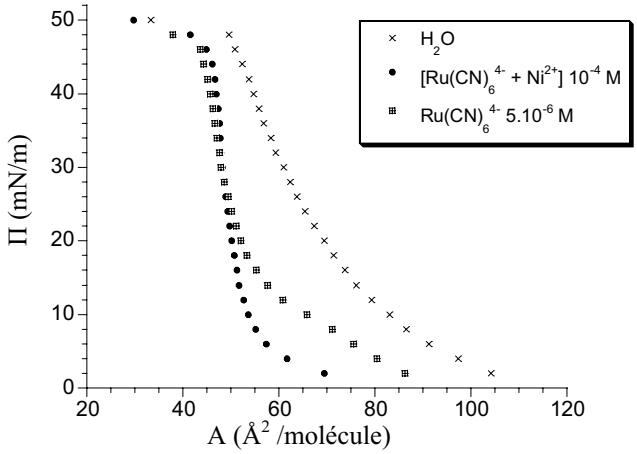
Planche I: *Isothermes de compression de DODA sur une solution 10^{-4} M de MCNA (points) comparés à celles sur eau pure (croix) et sur une solution $K_nM(CN)_z$ $5 \cdot 10^{-6}$ M(carrés).*

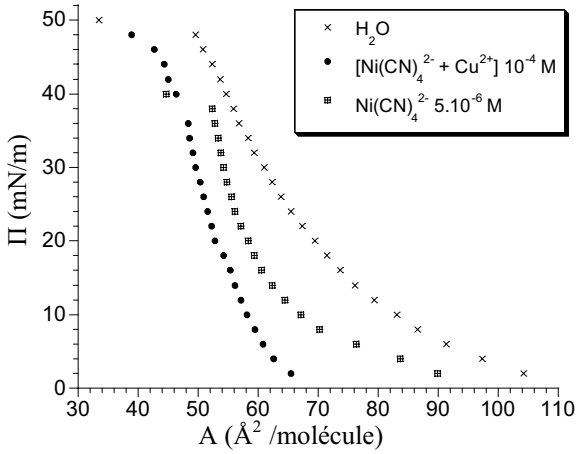












Références

[1] Kahn, O. *Molecular Magnétisme: From Molecular Assemblies to the Devices* **1996**, Coronado et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers, 243.

[2] Brown, D. B.; Shriver, D. F. *Inorg. Chem.* **1969**, 8, 37.

[3] Gadet, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Force, L.; Verdaguer, M.; El Malkhi, K.; Deroy, A.; Besse, J. P.; Chappert, C.; Veillet, P.; Renard, J. P.; Beauvillain, P. *Magnetic Molecular Magnets* **1991**, Gatteschi et al. (eds.), Kluwer Academic Publishers, 281.

[4] Dunbar, K. R.; Heinzt, R. A. *Progress Inorg. Chem.* **1997**, 45, J. Wiley and Sons.

[5] Iwamoto, I. *J. Mol. Struct.* **1981**, 75, 51.

[6] Akyüz, S. *J. Incl. Phenom.* **1986**, 219.

[7] Landau, E. M.; Levanon, M; Leiserowitz, L.; Lahav, M.; Sagiv, J. *Nature* **1985**, 318, 353.

[8] Mann, S. *Nature* **1993**, 365, 499.

[9] Mann, S. *Nature* **1988**, 332, 119.

[10] Mann, S.; Heywood, B. R.; Rajam, S.; Walker, J. B. W.; Davey, R. J.; Birchall, J. D. Adv. Mater. **1990**, 2, 257.

[11] Backov, R.; Lee, C. M.; Kahn S. R.; Mingotaud, C.; Fanucci, G. E.; Talham, D. R. *Langmuir* **2000**, 16, 6013.

[12] Heywood, B. R.; Mann, S. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 4681.

[13] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, 4ème ed., J. Wiley and Sons.

[14] Gadet, V. *Thèse de l'Université Paris VI* **1992**.

[15] Mingotaud, C.; Lafuente, C.; Gómez-García, C.; Ravaine, S.; Delhaès, P. *Mol. Cryst. and Liq. Cryst.* **1999**, 335, 349.

[16] (a) Lomenech, C. *DEA de chimie inorganique de Paris VI* **1998**. (b) Dit Moulin, C. C.; Villain, F.; Bleuzen, A.; Arrio, M. A.; Sainctavit, P.; Lomenech, C.; Escax, V.; Baudelet, F.; Dartyge, E.; Gallet, J. J.; Verdaguer, M. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 6653.

[17] Rosenthal, M. R. *J. Chem. Edu.* **1973**, 50, 331.

[18] Kimizuka , N.; Handa, T.; Ichinose, I.; Kunitake, T. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2483.

[19] (a) Akyüz, S. *J. Mol. Struct.* **1999**, 482-483, 171. (b) Akyüz, S. *Vibrational Spectroscopy* **2000**, 22, 49.

[20] (a) Bharathi, S.; Nogami, M.; Ikeda, S. *Langmuir* **2001**, 17, 7468. (b) Pyrasch, M.; Tieke, B. *Langmuir* **2001**, 17, 7706.

[21] Millward, R. C.; Madden, C. E.; Sutherland, I.; Mortimer, R. J.; Fletcher, S.; Marken, F. *Chem. Commun.* **2001**, 1994.

[22] Fendler, J. H.; Meldrum, F. C. *Adv. Mater.* **1995**, 7, 607.

[23] Vaucher, S.; Mei, L.; Mann, S. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 1793.

CHAPITRE 5

VERS DES SYSTÈMES BIDIMENSIONNELS

5.1.- Introduction.

Comme on vient de le voir, les blocs de cyanométallates s'adsorbent en-dessous d'une monocouche amphiphile cationique favorisant la formation et la cristallisation d'analogues de Bleu de Prusse à l'interface. Cependant le contrôle quantitatif de ce processus interfacial n'est pas évident.

Pour essayer de maîtriser cette adsorption d'ions en sous-phase, une nouvelle stratégie a été proposée. Des ions métalliques M_1 (Fig. 5.1) sont complexés par des ligands portant des chaînes aliphatiques afin de s'organiser le long de l'interface air-eau, et par d'autres ligands bidentates (comme CN^-) qui peuvent interagir avec les ions métalliques, M_2, provenant de la sous-phase. De cette façon, on peut obtenir de nouveaux systèmes inorganiques étendus: la croissance dans la direction perpendiculaire à l'interface étant impossible sans la "destruction" du complexe M_1 initial. On peut alors envisager des structures de type plutôt 1D où 2D.

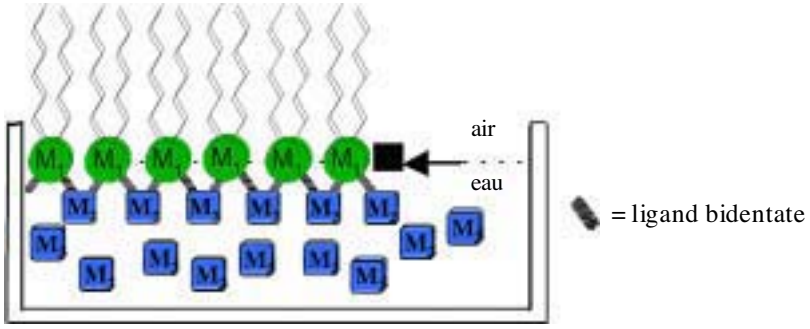
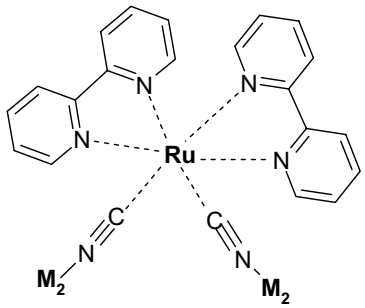


Fig. 5.1. Représentation schématique de la liaison des ions en sous-phase avec les molécules amphiphiles qui constituent la monocouche de Langmuir à l'interface air-eau.

Puisqu'on a déjà utilisé le dérivé de $Ru(bpy)_3^{2+}$ comme molécule amphiphile (voir chapitre 2) et les cyanures tout au long de ce travail, le $Ru[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ a été choisi pour tester cette stratégie constructive. La stabilité des complexes de ruthénium est un autre facteur qui nous a fait retenir ce composé. Un analogue amphiphile, le $Fe[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$, a été également étudié.

La molécule $Ru(bpy)_2(CN)_2$ fut synthétisée en premier par Schilt[1] puis selon une autre méthode avec un meilleur rendement par Demas *et al*[2]. Elle a été utilisée comme étant la première preuve directe d'une réaction acide-base dans un état excité pour un complexe de métaux de transition[3]. Cette molécule contient deux ligands cyanures qui peuvent se lier à d'autres ions métalliques, M_2.



Beaucoup de molécules de ce type ont été synthétisées[4]. Selon les propriétés (énergie des états excités, potentiels rédox) des sous-unités M_2, différents effets ont été observés, comme des perturbations sur les propriétés du chromophore $Ru(bpy)_2(CN)_2$ (décalages d'énergie et changements du temps de vie de l'état excité triplet MLCT: transfert du charge métal-ligand)[5], ou sur des processus d'extinction de la lumière[6] ou de transferts d'électron[7].

Par comparaison avec les études faites en poudre, nous pouvons envisager de coordonner des ions métalliques en sous-phase aux molécules amphiphiles.

Par ailleurs, on a vu dans l'introduction générale que les briques de type $[M(CN)_6]^{n-}$ ont été combinées avec des complexes d'ions de métaux de transition pour obtenir des nouveaux matériaux moléculaires. Ainsi, des complexes du cyclam (1,4,8,11-tétraazacyclotétradécane) et de ses dérivés forment des composés avec les cyanométallates[8]. Un exemple est le $Ru(CN)_4[Cr(cyclam)(CN)_2]_2$ (Fig. 5.2), étudié pour les processus de transfert d'électron et d'énergie[9]. Les cyanures sont encore une fois, les ligands qui font des ponts entre les ions métalliques.

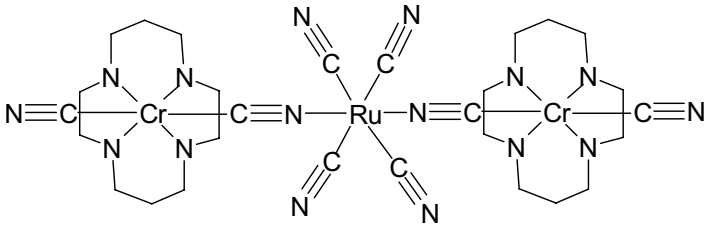


Fig. 5.2. Structure schématique du complexe trinucléaire, $Ru(CN)_4[Cr(cyclam)(CN)_2]_2$.

Le complexe $Ni(cyclam)(TCNQ)_2$[10] (ainsi que d'autres dérivés tétraazamacrocycles de cuivre et nickel[11]) a été également obtenu, où le TCNQ (tétracyanoquinodiméthane) est un accepteur électronique largement étudié dans les conducteurs organiques[12]. Le nickel est hexacoordonné par les azotes du macrocycle en position équatoriale et les azotes des

groupements CN du TCNQ en axial. Chaque TCNQ ponte les différents atomes de nickel formant des chaînes infinies.

Un autre exemple est le $[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$[13] (Fig. 5.3). Ce matériau construit à partir de liaisons Fe^{III}-CN-Ni^{II} est formé de couches en structure "nid d'abeilles" 2D.

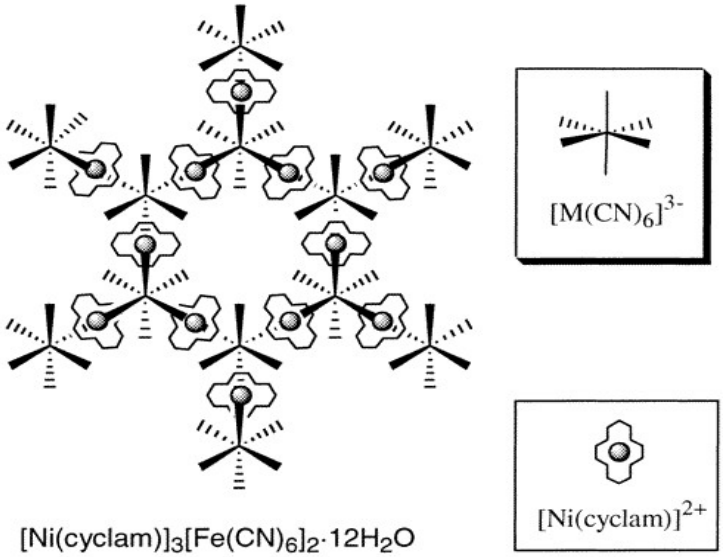


Fig. 5.3. Schéma de la structure du cristal $[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot 12H_2O$[14].

Nous avons donc également décidé de synthétiser un dérivé amphiphile du $Ni(cyclam)^{2+}$ et de tester l'effet d'un tel dérivé organisé en film sur une solution de $K_3Fe(CN)_6$ en sous-phase. Cet exemple combine la technique semi-amphiphile (interactions électrostatiques) et les interactions iono-covalentes entre les ions de la sous-phase et les molécules amphiphiles à l'interface.

Nous allons ainsi étudier dans la première partie de ce chapitre les films de $Ru[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ et de son analogue $Fe[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ sur des solutions d'ions métalliques en sous-phase. Ensuite, dans une deuxième partie, les films LB du dérivé de Ni(cyclam) et $K_3Fe(CN)_6$ seront présentés.

5.2.- Films de $M[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ (M = Ru ou Fe). Introduction des ions Cu^{2+} et Ni^{2+}.

5.2.1.- Isothermes de compression et formation des films LB.

Les molécules amphiphiles de $Ru[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ (appelé RubCN) et $Fe[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ (FebCN) ont été synthétisées selon le schéma détaillé dans l'annexe VII.

a) Films de $M[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$.

Une solution dans le chloroforme de chaque molécule est épandue à la surface de l'eau sur la cuve de Langmuir et l'isotherme de compression est enregistrée (Fig. 5.4).

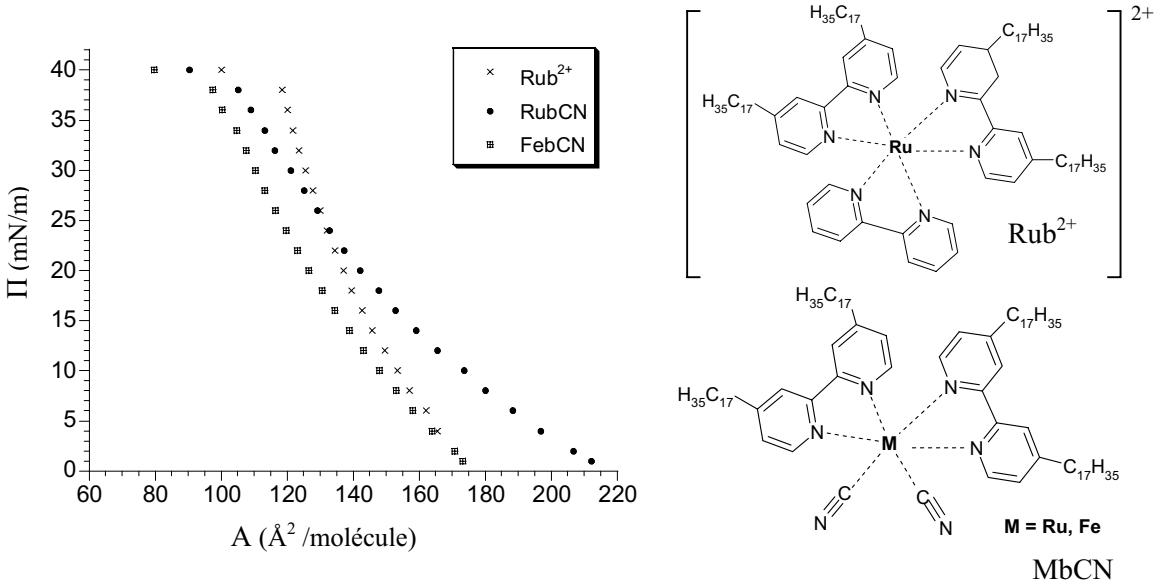


Fig. 5.4. Isothermes de RubCN et FebCN comparées avec celle de Rub^{2+}.

Les deux isothermes sont assez comparables à celle de $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$ (Rub^{2+}) sur eau pure, vue au Chapitre 2. Le collapse se produit à une pression d'environ 40 $mN \cdot m^{-1}$ pour les trois films et les aires par molécule sont du même ordre de grandeur. La gêne stérique entre chaînes dont l'organisation est imposée par la structure du complexe semble donc contrôler l'arrangement moléculaire pour ces trois molécules en film.

A une pression de 28 $mN \cdot m^{-1}$, les films de Langmuir sont transférés sur un substrat solide avec un taux de transfert de l'ordre de l'unité. Les films LB obtenus pour les deux analogues sont du type Y, puisqu'il y a transfert à l'immersion et à l'émersion.

Les spectres IR montrent les bandes de vibration des chaînes aliphatiques et des bypiridines, ainsi que celles du groupe cyanure (Fig. 5.5 et 5.6). Ceci confirme que les molécules amphiphiles épandues à l'interface air-eau sont transférées sur le substrat.

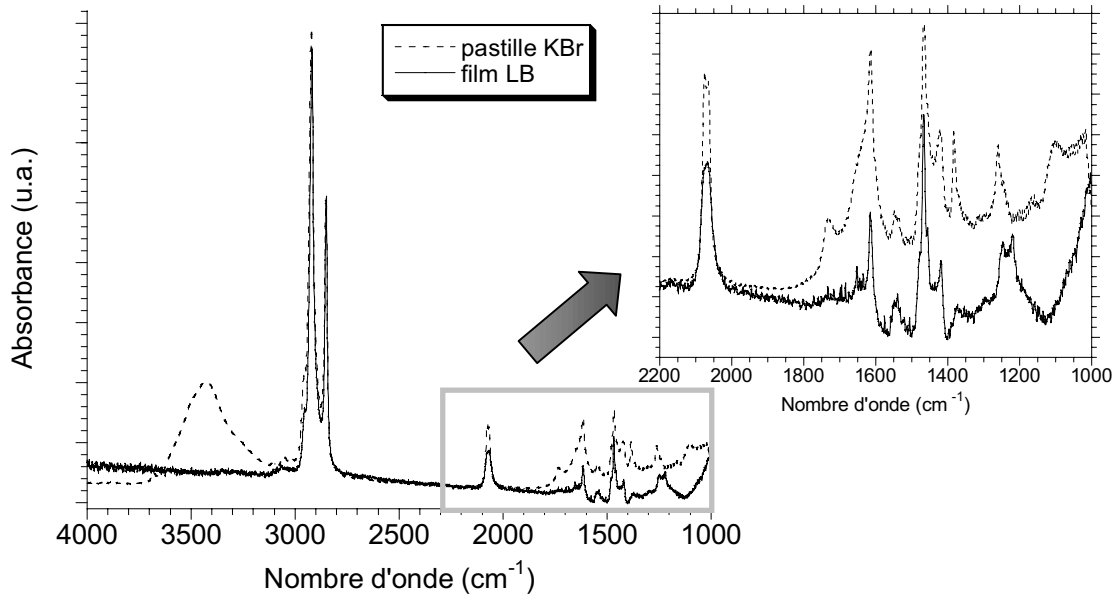


Fig. 5.5. Spectre IR du film LB RubCN (20 couches sur CaF_2) comparé avec celui de $Ru[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ avec KBr.

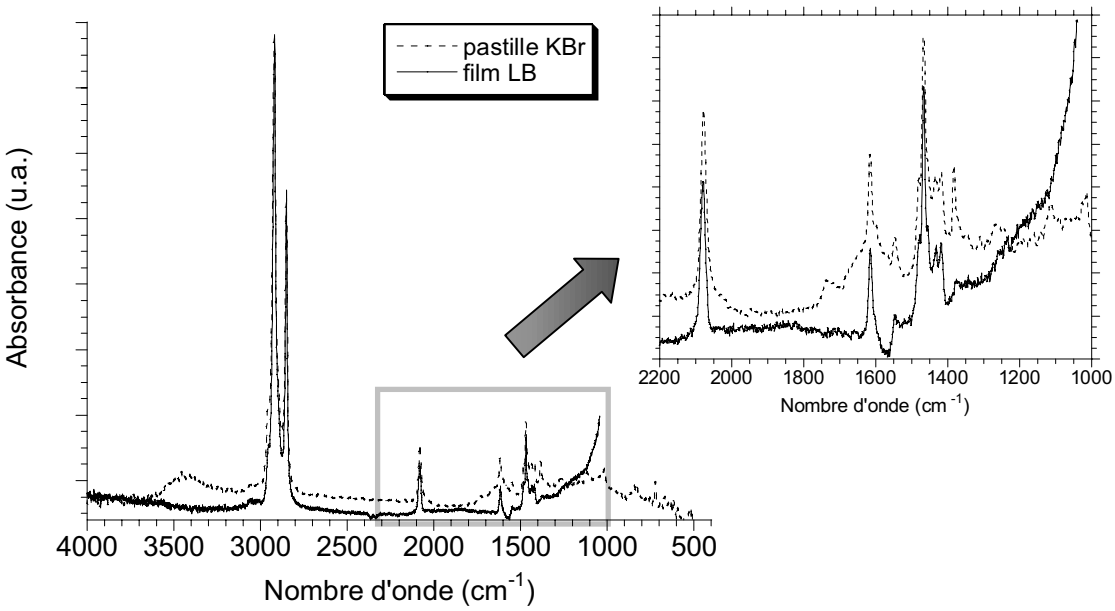


Fig. 5.6. Spectre IR du film LB FebCN (20 couches sur CaF_2) comparé avec celui de $Fe[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ avec KBr.

La comparaison des principales vibrations du spectre IR du film LB avec celui de la poudre RubCN dispersée dans KBr est donnée sur le Tableau 5.1.

Les bandes des chaînes aliphatiques du film LB apparaissent vers des nombres d'onde plus petits et elles sont moins larges que les bandes de la poudre. Ce phénomène indique une

organisation des chaînes dans le film LB, comme nous l'avons déjà vu au cours des chapitres précédents.

Type de vibration	*Groupe chimique*	*Nombre d'onde (cm^{-1}), intensité pastille KBr*	*Nombre d'onde (cm^{-1}), intensité film LB*
O-H, élongation	H_2O	3435, vs	--
C-H, élongation	bipyridine	3052, vw	3052, vw
C-H, élongation	CH_2, CH_3	2921, 2851, vs	2919, 2851, vs
C≡N, élongation	CN	2076-2067 s	2078-2068, s
C-C, cycle	bipyridine	1615, s	1616, s
C=C, élongation	bipyridine	1547, m	1550, m
C-H, torsion	CH_2, CH_3	1467-1423, s	1467-1419, s
C-H, torsion	CH_3	1384, s	1373,w
C-N	bipyridine	1260	1247-1222

Tableau 5.1. Principales bandes de vibration IR de la poudre de $Ru[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ avec KBr et du film LB RubCN (20 couches sur CaF_2).

Le spectre IR de $Ru(bpy)_2(CN)_2$ rapporté dans la bibliographie présente deux maxima à 2053 et 2067 cm^{-1} pour la bande de vibration cyanure[15], ce qui indique une configuration cis des groupements CN dans le complexe. Ces deux maxima sont présents dans le produit que nous avons synthétisé, ainsi que dans le spectre IR des films LB. Dans ces multicouches, le complexe garde donc son intégrité.

Pour le cas du FebCN les bandes de vibration des groupes C-H (2919, 2850 cm^{-1}) et du cyanure (2080 cm^{-1}) du spectre IR du film LB apparaissent aux mêmes nombres d'onde que dans la poudre.

Cependant, l'absence des molécules d'eau dans les films LB MbCN à la différence de la poudre montre que l'environnement des molécules amphiphiles en poudre et dans le film LB est différent.

Après avoir pu construire des films de Langmuir et LB avec ces molécules, on a introduit différents ions métalliques dans la solution aqueuse en sous-phase pour essayer de former des liaisons avec les cyanures des molécules amphiphiles à l'interface et obtenir éventuellement des systèmes inorganiques étendus.

b) Introduction de $Cu(ClO_4)_2$ et $Ni(ClO_4)_2$ en sous-phase.

- Films RubCN / $A(ClO_4)_2$.

Les isothermes de compression de RubCN sur les différentes solutions aqueuses sont montrées sur la Fig. 5.7.

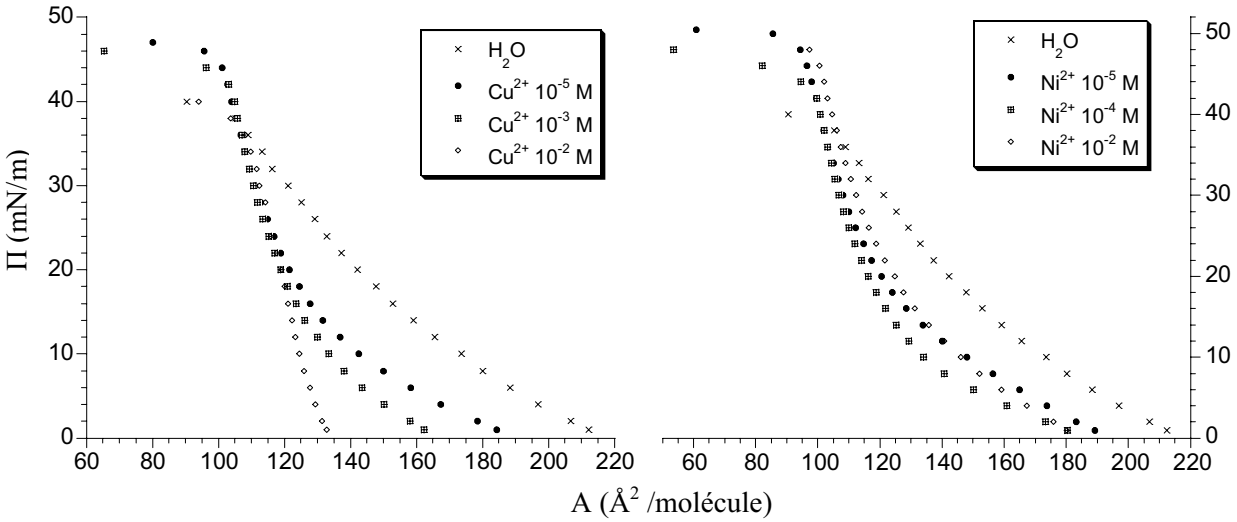


Fig. 5.7. Isothermes de RubCN sur solutions de différentes concentrations de (a) $Cu(ClO_4)_2$ et (b) $Ni(ClO_4)_2$ en sous-phase.

On observe une différence importante dans les isothermes en particulier aux plus basses pressions: quand la concentration des $A(ClO_4)_2$ (A = Cu ou Ni) en sous-phase augmente, les aires par molécules diminuent (cf. chapitre 1). Ainsi, pour une concentration de 10^{-2} M en $A(ClO_4)_2$, l'isotherme semble montrer un état plus dense que pour les plus basses concentrations. Cet effet est plus clair dans le cas de $Cu(ClO_4)_2$ que de $Ni(ClO_4)_2$, ce qui pourrait indiquer une interaction plus importante des ions cuivres avec la monocouche. En général, les ions A^{2+} (ou ClO_4^-) interagissent avec les molécules à l'interface, de sorte que celles-ci se rapprochent, surtout à plus basses pressions.

Une solution de KCl à 10^{-3} M a été également utilisée en tant que sous-phase. L'isotherme de compression obtenue est alors similaire à celle observée sur l'eau pure et le film LB RubCN / KCl présente les mêmes bandes vibrationnelles que le film LB de RubCN. En conséquence, les sels de cuivre ou nickel interagissent de manière spécifique avec la monocouche amphiphile.

Les films de Langmuir sont transférés sur un substrat solide à une pression superficielle de 28 $mN \cdot m^{-1}$ ($\tau \sim 1$), sauf dans le cas de Cu^{2+} 10^{-2} M en sous-phase, où le transfert est effectué à 22 $mN \cdot m^{-1}$ à cause de l'instabilité du film. Le taux de transfert des deux films RubCN / $A(ClO_4)_2$ 10^{-2} M est un peu plus faible que les autres, environ 0,8; les résultats obtenus avec des concentrations élevées sont donc relativement moins fiables que ceux à basses concentrations.

Les spectres IR enregistrés montrent les bandes des chaînes aliphatiques un peu plus larges et déplacées vers des nombres d'onde plus grands par rapport au film LB de RubCN. Ce phénomène, ajouté à l'angle d'inclinaison calculé par dichroïsme (Tableau 5.2), montre une modification de l'organisation des chaînes aliphatiques dès qu'il y a des ions métalliques en sous-phase à une concentration de 10^{-5} M ou supérieure.

$[A(ClO_4)_2]$	0	10^{-6} M	10^{-5} M	10^{-4} M	10^{-3} M	10^{-2} M
α (A = Cu) (± 5)	24°	22°	31°	33°	31°	31°
α (A = Ni) (± 5)	24°	23°	34°	34°	31°	31°

Tableau 5.2

En ce qui concerne la bande de vibration du cyanure, elle se déplace (en même temps qu'elle s'élargit) vers des nombres d'onde plus grands par rapport au film LB de RubCN lorsque la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase augmente (Fig. 5.8).

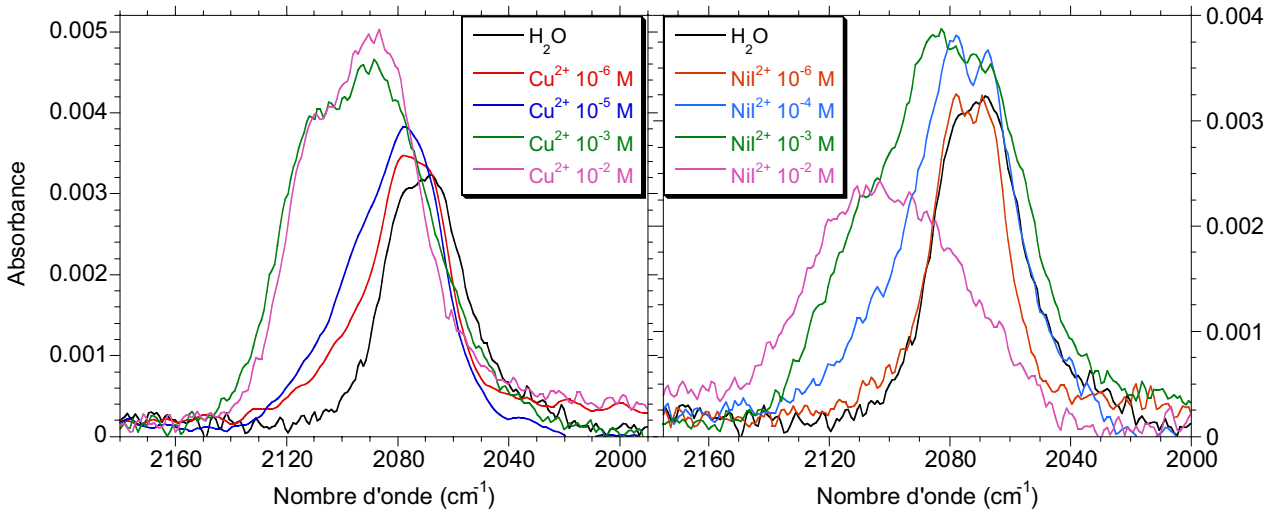


Fig. 5.8. Bandes de vibration CN des spectres IR des films LB RubCN / $A(ClO_4)_2$ (20 couches sur CaF_2) comparées à celle du film LB RubCN.

Ce déplacement est associé à la liaison entre le cuivre/nickel et le cyanure, comme on l'a vu au Chapitre 3 (déplacement de la bande Fe^{III}-CN vers de plus hautes fréquences quand l'ion métallique se coordonne à l'azote du cyanure, Fe^{III}-CN-A^{II}); cela a été également montré pour des composés similaires "en poudre"[4].

Pour une concentration de $Ni(ClO_4)_2$ 10^{-2} M le maximum est clairement déplacé vers les nombres d'onde plus grands et la base s'élargit notablement. En outre, son spectre IR montre une bande qui n'a été pas observée pour les autres films: c'est la vibration O-H de

molécules d'eau vers 3520 cm^{-1}. La structure et le type de liaison entre Ni^{2+} et les cyanures pour une concentration 10^{-2} M en sous-phase sont un peu différentes des autres.

En principe, diverses vibrations pourraient être comprises dans la bande du cyanure (Fig. 5.9). Il peut y avoir des molécules amphiphiles auxquelles aucun ion métallique n'est lié (**1**: Ru^{II}-CN), des molécules avec des ions coordonnés aux cyanures (**2**: Ru^{II}-CN-A^{II}) et des ions qui sont coordonnés à deux cyanures de différentes molécules amphiphiles en formant des ponts (**3**: Ru^{II}-CN-A^{II}-NC-A^{II}).

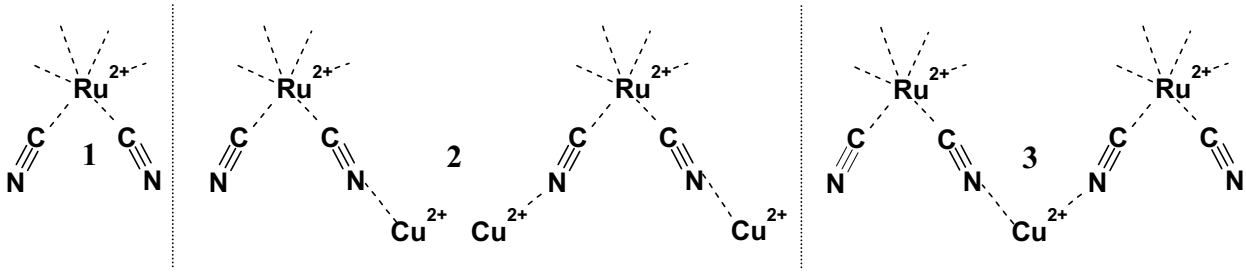


Fig. 5.9. Représentation schématique des liaisons possibles du cuivre dans les films LB RubCN / Cu^{II}.

Le fait que la bande s'élargisse en même temps qu'elle se déplace laisse penser en la possibilité d'avoir les trois types de liaisons dans un film LB.

Sur les spectres IR, on observe également la bande de vibration du perchlorate vers 1090 cm^{-1} (Fig. 5.10).

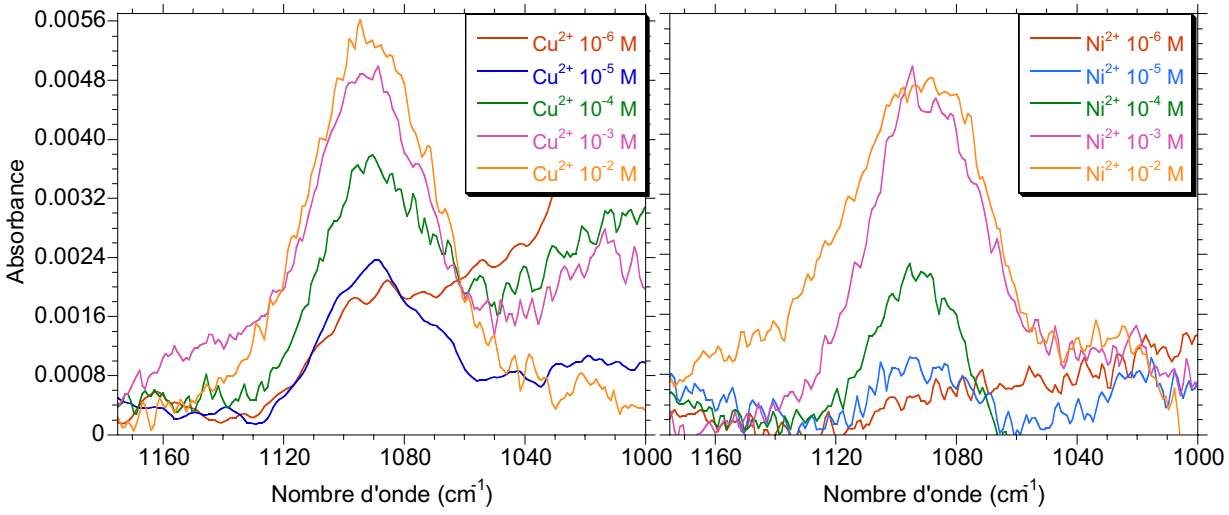


Fig. 5.10. Bandes de vibration Cl-O des spectre IR des films LB RubCN / $A(ClO_4)_2$ (20 couches sur CaF_2).

L'intensité de la bande de vibration du perchlorate augmente avec la concentration des sels en sous-phase (Fig. 5.11).

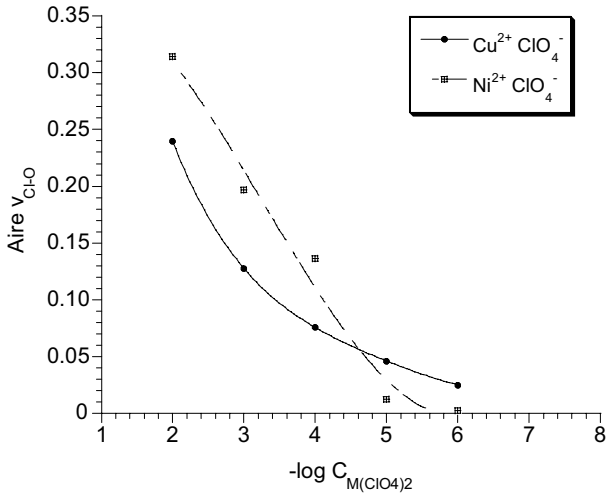


Fig. 5.11. Représentation de l'aire des bandes Cl-O en fonction de la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase des films LB RubCN / $A(ClO_4)_2$.

Plus il y a de cuivre/nickel lié aux cyanures, plus il y a de perchlorate. Ce sont évidemment les ClO_4^- qui neutralisent la charge apportée par l'ion métallique au film. Aucun effet de saturation n'est cependant observé.

Ainsi, on a des preuves de l'interaction des ions métalliques cuivre/nickel en sous-phase avec les molécules amphiphiles. Néanmoins, une autre indication révélatrice est la couleur des films LB, qui change d'orange à jaune lorsqu'on introduit des ions métalliques. (Fig. 5.12).

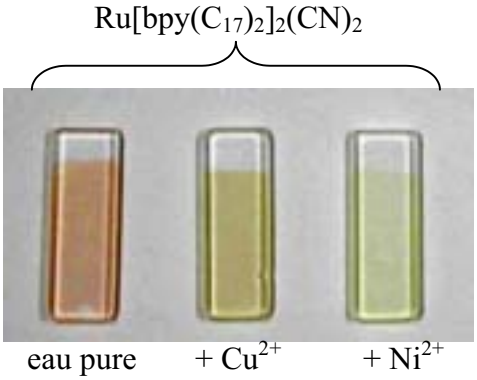


Fig. 5.12. Films LB RubCN, RubCN / $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-3} M et RubCN / $Ni(ClO_4)_2$ 10^{-2} M (20 couches sur CaF_2).

Les spectres UV-visible ont été enregistrés pour quantifier ces variations (Fig. 5.13).

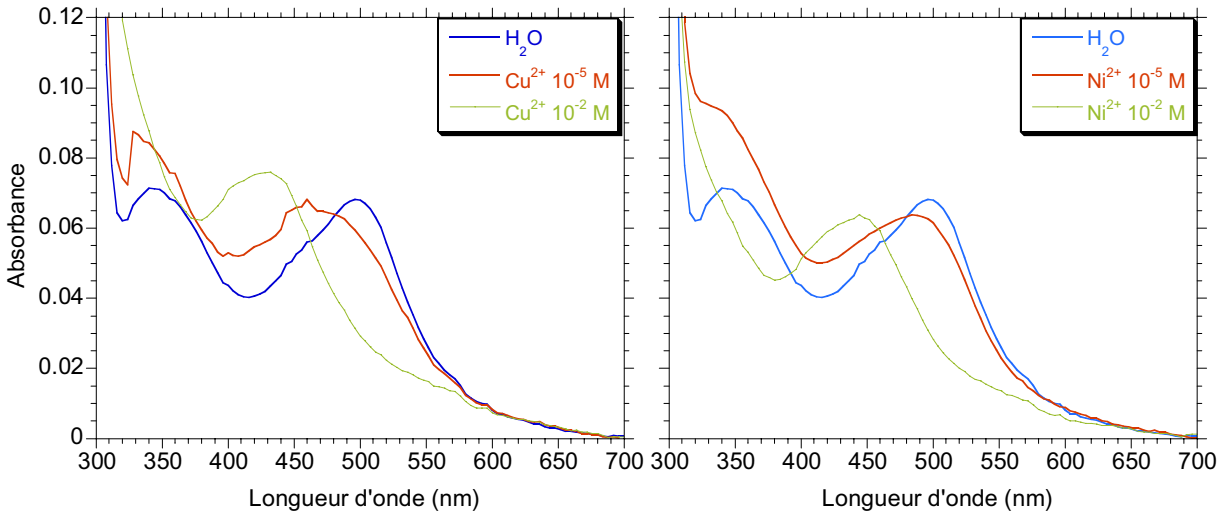


Fig. 5.13. Spectres UV-visible des différents films LB avec RubCN (20 couches sur CaF_2).

Le spectre UV-visible du film RubCN montre deux bandes de transfert de charge, une vers 340 et l'autre à 496 nm. Ces bandes sont similaires à celles rapportées pour le $Ru(bpy)_2(CN)_2$ dans le méthanol vers 330 et 460 nm[1] (dans le DMF, les bandes sont un peu déplacées vers les longueurs d'onde plus hautes, à 350 et 500 nm). La bande d'absorption plus intense correspond au MLCT (transfert du charge métal-ligand) d-π^* de Ru → bpy, et pour les films RubCN / $A(ClO_4)_2$ elle se déplace vers les longueurs d'onde plus petites lorsque la concentration de l'ion métallique en sous-phase augmente. Ce phénomène a été déjà observé pour d'autres systèmes[4] où la bande de vibration de cyanure en IR est également déplacée vers des nombres d'onde plus grands. Pour le $Ru(phen)_2(CN)_2$, la bande du transfert de charge apparaît vers les énergies plus hautes quand Cu^{2+} est ajouté, ce qui traduit l'association du cuivre[16].

Balzani et al.[5] expliquent que ce décalage dans le bleu de la bande d'absorption dominante d-π^* de Ru → bpy est dû à l'interaction de type SSDA (second-sphere donor-accepteur) via le pont cyanure avec d'autres métaux. Ce décalage rappelle celui observé lors de la protonation de $Ru(bpy)_2(CN)_2$[3] et qui peut être compris par l'effet attracteur d'électrons (ou stabilisant des orbitales t_{2g}) de l'espèce métallique impliquée dans la liaison. Les interactions SSDA les plus communes sont celles où le complexe sert de base de Lewis. Dans notre composé, c'est bien le cuivre/nickel qui joue le rôle d'acide de Lewis.

La variation de la longueur d'onde de la bande MLCT en fonction de la concentration en ions métalliques est représentée sur la Fig. 5.14.

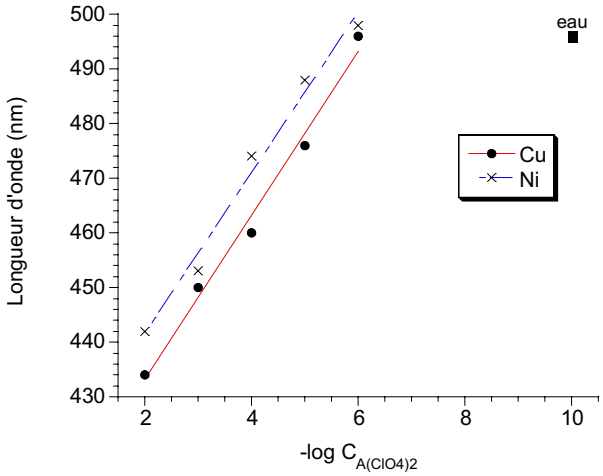


Fig. 5.14. Longueur d'onde maximale de la bande MLCT en fonction de la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase. *A titre de comparaison le film RubCN sur eau pure est représenté à une concentration de 10^{-10} M.*

Plus la solution de $A(ClO_4)_2$ est concentrée en sous-phase, plus la bande de transfert de charge métal-ligand est déplacée et donc plus il y a de cuivre ou de nickel associé au cyanure. Les courbes de la Fig. 5.14 ne montrent cependant pas de plateau où il pourrait y avoir saturation de la monocouche par les ions. Ce résultat conforte ce qui a été déduit du pic $\nu_{Cl\text{-}O}$ en IR (Fig. 5.11).

Jusqu'à maintenant, les isothermes de compression, les changements de la bande de vibration du cyanure en IR et l'effet ipsochromique (décalage vers le bleu) de la bande de transfert de charge en UV-visible ont prouvé la formation de liaisons ion métallique-cyanure dans la monocouche à l'interface.

- Films FebCN / $A(ClO_4)_2$.

La même étude faite pour le RubCN a été réalisée pour le FebCN.

Le comportement des isothermes de FebCN sur des solutions de $Cu(ClO_4)_2$ et de $Ni(ClO_4)_2$ est similaire à celui déjà observé pour le RubCN (Fig. 5.15).

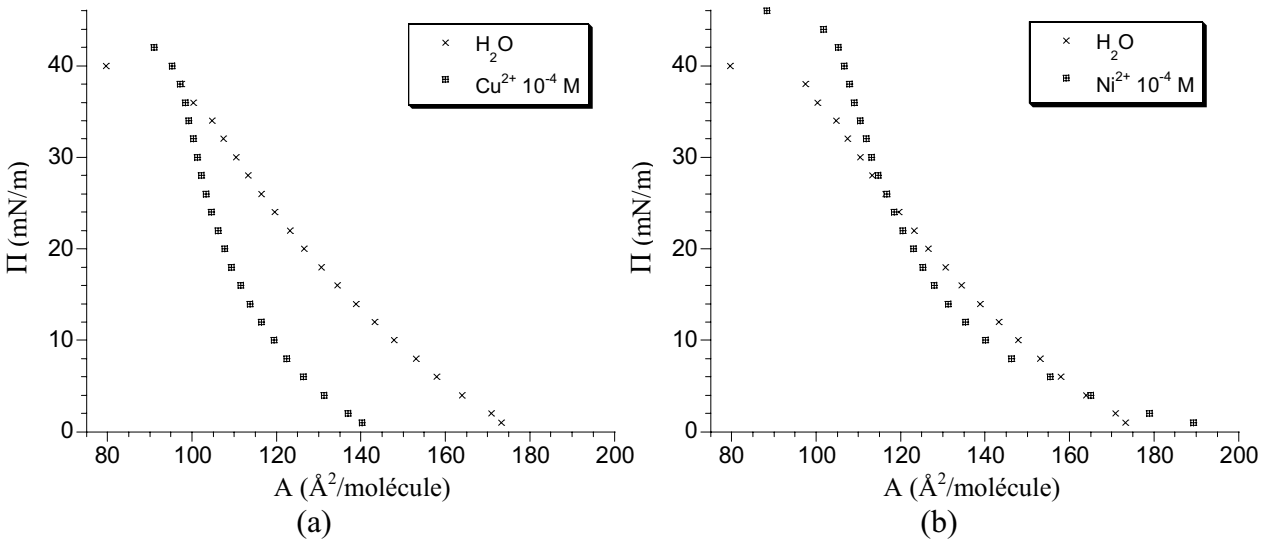


Fig. 5.15. Isothermes de FebCN sur une solution 10^{-4} M en (a) $Cu(ClO_4)_2$ et (b) $Ni(ClO_4)_2$ en sous-phase, comparées à celle sur eau pure.

Pour les solutions sur $Cu(ClO_4)_2$ les isothermes se déplacent vers des aires par molécule plus petites, au fur et à mesure que la concentration en sous-phase augmente. Pour les solutions de nickel le déplacement des aires est plus faible, mais il y a également des changements de pentes par rapport à l'isotherme de FebCN sur l'eau pure, indiquant des phases plus denses.

Les films LB sont obtenus avec des taux de transfert de l'ordre de l'unité à l'exception du cas des hautes concentrations en ions (où τ =1,3 et 0,8 respectivement pour 10^{-2} M en $[Cu^{2+}]$ et en $[Ni^{2+}]$). La pression de transfert est toujours de 28 $mN \cdot m^{-1}$.

Les spectres IR des films LB FebCN / $M(ClO_4)_2$ montrent toutes les bandes vibrationnelles attendues. Le dichroïsme linéaire des chaînes aliphatiques (Tableau 5.3), ainsi que le déplacement des bandes vers des nombres d'onde plus grands, confirment que l'adsorption des ions modifie l'organisation de la monocouche des molécules amphiphiles. C'est le même comportement que dans le cas de RubCN; la seule différence est que l'organisation de la couche de FebCN à l'interface n'est pas affectée par des solutions de concentration de 10^{-5} M en ions métalliques.

$[A(ClO_4)_2]$	*0*	*10^{-6} M*	*10^{-5} M*	*10^{-4} M*	*10^{-3} M*	*10^{-2} M*
α (A = Cu) (± 3)	22°	20°	21°	33°	30°	34°
α (A = Ni) (± 3)	22°	24°	24°	33°	33°	33°

Tableau 5.3

Les bandes cyanures se déplacent vers les nombres d'onde plus grands, signe de l'interaction des ions A^{2+} avec la monocouche (Fig. 5.16).

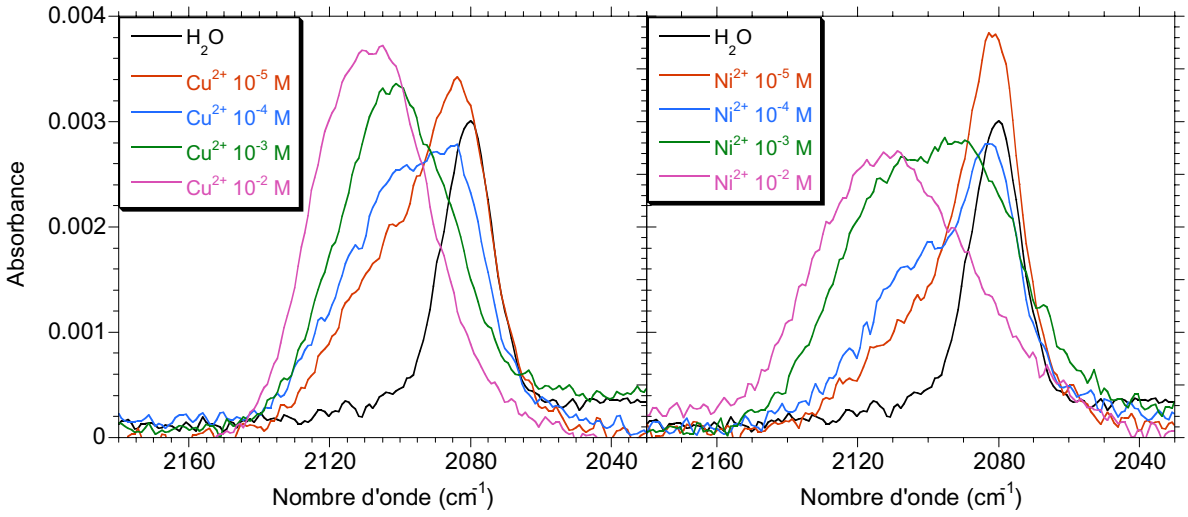


Fig. 5.16. Bandes de vibration CN des spectres IR des films LB FebCN / $A(ClO_4)_2$ (20 couches sur CaF_2) comparées à celle du film LB FebCN.

Pour des solutions de $[Cu^{2+}] = 10^{-6}$ et 10^{-5} M en sous-phase, les bandes cyanures montrent un épaulement vers des nombres d'onde plus grands. Pour 10^{-4} M, l'épaulement devient de la même intensité que la bande attribuée au Fe^{II}-CN, tandis que pour $[Cu^{2+}] = 10^{-3}$ et 10^{-2} M la bande se déplace vers les plus grandes fréquences. Plus il y a d'ions Cu^{2+} en sous-phase, plus ils vont se coordonner aux cyanures et plus la bande en IR se déplace vers des nombres d'onde plus élevés (on observe d'ailleurs presque un point isobestique). A la différence de RubCN, les bandes se déplacent plus qu'elles ne s'élargissent: il y aurait moins de différents types de cyanures pontants.

Pour les solutions de Ni^{2+} en sous-phase, l'effet est identique, mais il y a des différences dans les concentrations. Pour $[Ni^{2+}] = 10^{-6}$ et 10^{-5} M l'intensité de la bande cyanure augmente par rapport au film FebCN, sans épaulement visible mais avec un léger élargissement. Pour une concentration en sel de nickel $\leq 10^{-4}$ M, il y a un épaulement clair aux plus grandes fréquences, épaulement qui finit par avoir la même intensité que la bande assignée à Fe^{II}-CN pour les grandes concentrations en ions. Cependant, pour $[Ni^{2+}] = 10^{-2}$ M le maximum de la bande se déplace vers des fréquences plus grandes, l'intensité diminue et il apparaît une bande de vibration vers 3520 cm^{-1} correspondant aux molécules d'eau, résultats à rapprocher de ceux obtenus pour le film LB RubCN / Ni^{2+} 10^{-2} M.

Les intensités des bandes de perchlorate augmentent également lorsque la concentration du sel est plus grande en sous-phase (Fig. 5.17).

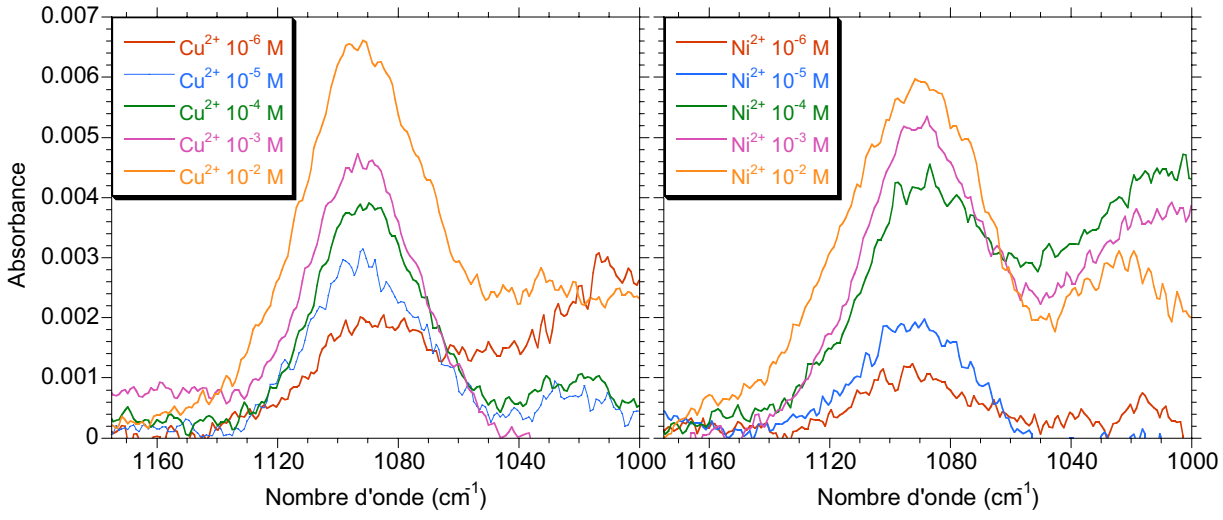


Fig. 5.17. Bandes de vibration ClO des spectres IR des films LB FebCN / $A(ClO_4)_2$ (20 couches sur CaF_2).

En effet, plus il y a de cuivre et nickel qui interagissent avec la monocouche, plus il faut de contre-ions pour neutraliser la monocouche (Fig. 5.18).

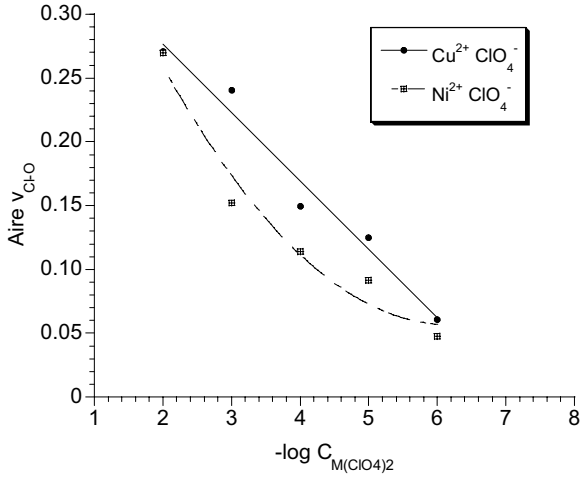


Fig. 5.18. Représentation de l'aire des bandes Cl-O en fonction de la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase des films LB FebCN / $A(ClO_4)_2$.

Les films LB avec FebCN ont également une couleur qui varie de violet-bleu foncé à rose avec l'introduction d'ions métalliques (Fig. 5.19). Les spectres en UV-visible ont donc été enregistrés (5.20).

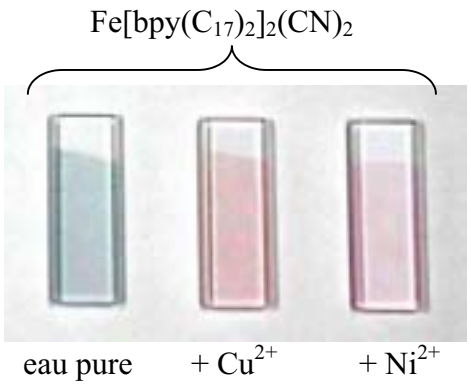


Fig. 5.19. Films LB FebCN, FebCN / $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-2} M et FebCN / $Ni(ClO_4)_2$ 10^{-2} M (20 couches sur CaF_2).

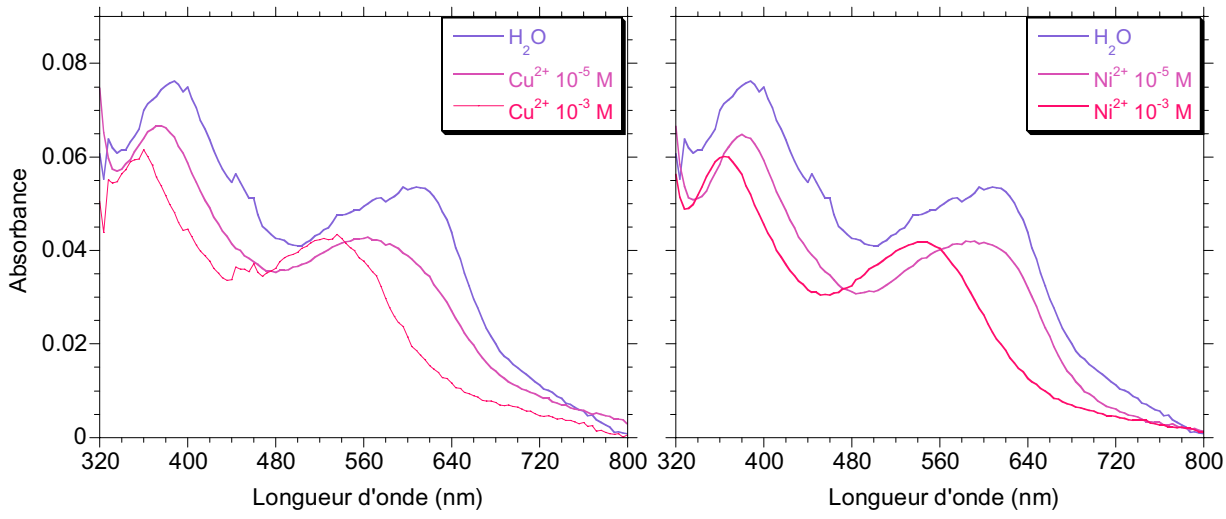


Fig. 5.20. Spectres UV-visible des différents films LB avec FebCN (20 couches sur CaF_2).

Les bandes de transfert d'électron du film FebCN sont à 388 et 608 nm, en accord avec les bandes de $Fe(bpy)_2(CN)_2$ dans le méthanol (608, ~543 et 384 nm)[17]. La bande à 608 nm du film LB FebCN présente un épaulement vers des longueurs d'onde plus petites, qui pourrait correspondre à la bande ~543 nm donnée dans la littérature.

Avec l'augmentation de la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase, les bandes de transfert métal-ligand se déplacent vers des longueurs d'onde plus petites (Fig. 5.21).

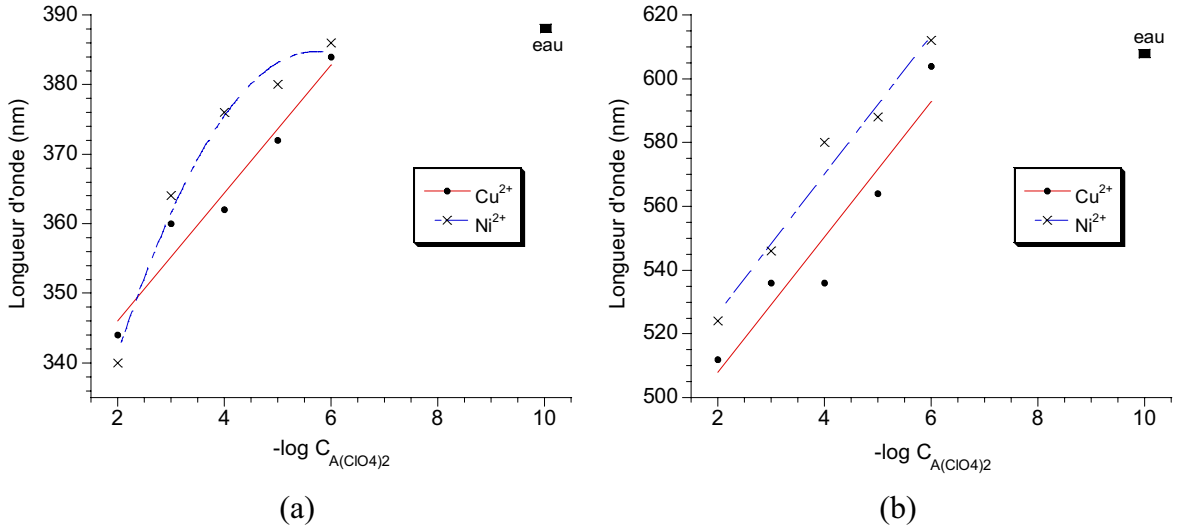


Fig. 5.21. Longueur d'onde maximale des deux bandes caractéristiques des films LB FebCN / $A(ClO_4)_2$ en UV-visible en fonction de la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase.

Le déplacement vers le bleu des deux bandes est en accord avec la coordination des ions métalliques aux cyanures des molécules amphiphiles, observée aussi pour d'autres analogues, comme $Fe(phen)_2(CN)_2$[18]. Dans ce cas encore, aucun effet de saturation n'est observé.

Ainsi, on a vu que les molécules de RubCN et FebCN organisées en films de Langmuir permettent la coordination des ions métalliques en sous-phase grâce aux ligands bidentates de cyanure. Pour connaître la structure des systèmes obtenus et pouvoir estimer le nombre d'ions métalliques dans les films LB, d'autres caractérisations ont été effectuées.

5.2.2.- Diffraction des rayons X.

Le diffractogramme du film LB RubCN présente un pic de Bragg, ainsi que des franges de Kiessig (Fig. 5.22).

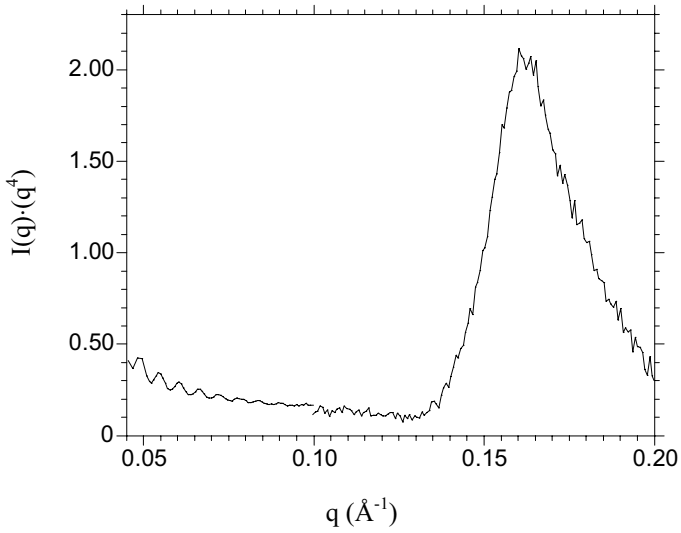
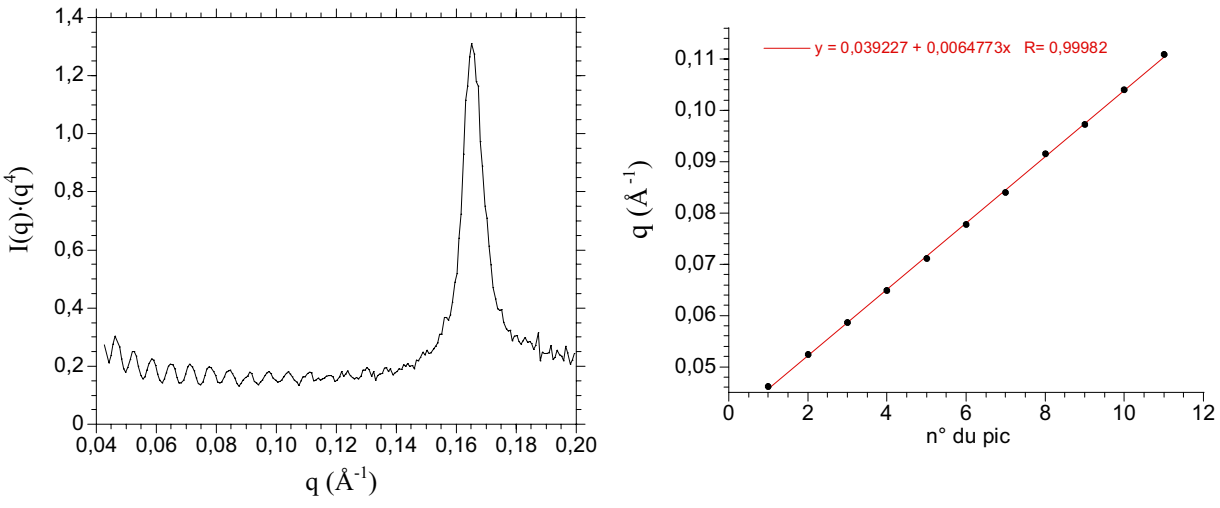


Fig. 5.22. Diagramme de diffraction de rayons X du film LB RubCN (50 couches sur lame de verre silanisée).

La périodicité calculée à partir du pic de Bragg est de 39,3 Å et correspond à une bicouche de RubCN. Chaque couche fait donc une épaisseur de 19,7 Å, valeur un peu plus petite que celle calculée à partir des franges de Kiessig de 21,2 Å. Ces résultats sont comparables à ceux obtenus pour le film avec Rub^{2+}. Ils ne sont pas affectés par les différences entre les deux molécules (deux cyanures à la place d'une bipyridine, ainsi que la présence des perchlorates dans le cas de Rub^{2+}). Ainsi, une possible interdigitation entre les chaînes des différentes couches pourrait avoir lieu.

Les films LB RubCN / $A(ClO_4)_2$ présentent également des structures lamellaires et un exemple de diagramme est montré sur la Fig. 5.23, où le pic de Bragg et les franges de Kiessig sont bien définis et en bon accord.



(a) (b)

Fig. 5.23. (a) Diagramme de diffraction de rayons X et (b) représentation du vecteur d'onde q en fonction des franges de Kiessig du film LB RubCN / Ni^{2+} 10^{-4} M (50 couches sur lame de verre silanisée).

Pour le cas de nickel, une série de mesures des films obtenus à partir de différentes concentrations en sous-phase a été mesurée et les périodicités calculées à partir des pics de Bragg sont rassemblées dans le Tableau 5.4.

$[Ni^{2+}]$ (M)	0	10^{-5}	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}
d (Å) (Bragg)	39,3	37,0	38,1	42,7	~ 34
d (Å)(Kiessig)	42,4	39,4	38,8	44,4	--

Tableau 5.4

Les valeurs sont du même ordre que celles obtenues pour le film RubCN, même si on discerne une légère augmentation avec la concentration en particulier pour 10^{-3} M. Cette valeur peut être justifiée par une quantité plus grande de nickel et de perchlorates entre les couches, comme on l'a vu par infrarouge.

Si on compare maintenant les largeurs à mi-hauteur des différents pics de Bragg (Fig. 5.24) nous observons qu'elles sont plus petites quand le film contient $Ni(ClO_4)$. Ainsi, l'introduction des ions métalliques permet d'obtenir des systèmes plus lamellaires. Il y a une dépendance avec la concentration: plus grande est la concentration, plus large est le pic de Bragg, car le film LB est de moins en moins lamellaire. A une concentration de 10^{-2} M la bande est encore plus large comme en l'absence des ions, mais comme déjà indiqué, cette concentration élevée est dans les conditions limites expérimentales.

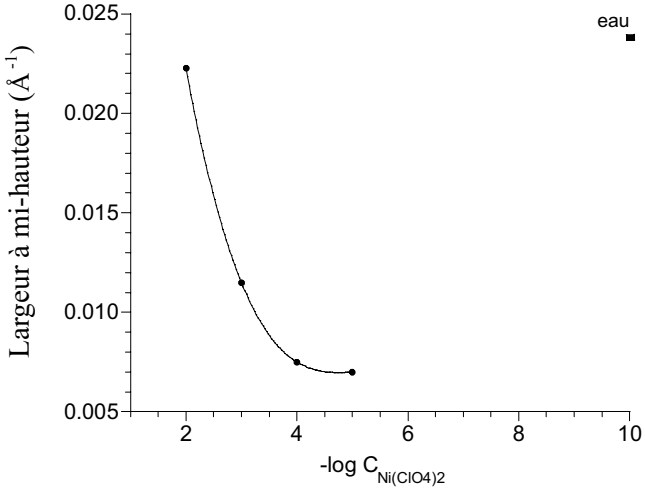


Fig. 5.24. Largeur du pic de Bragg en fonction de la concentration de $A(ClO_4)_2$ en sous-phase des films LB RubCN et RubCN / $A(ClO_4)_2$.

Des mesures faites pour les films LB FebCN / $A(ClO_4)_2$ montrent que ces systèmes présentent des structures lamellaires avec des périodicités entre 39 et 45 Å pour les bicouches des molécules amphiphiles entre lesquelles se trouvent situés les ions métalliques.

5.2.3.- Propriétés magnétiques.

Pour faire une estimation des ions cuivre et nickel présents dans les films LB, les magnétisations en fonction de la température sont mesurées au magnétomètre SQUID pour les différents films déposés sur du mylar.

a) Films RubCN / $A(ClO_4)_2$.

Quelques résultats obtenus avec les ions cuivre sont montrés dans la Fig. 5.25.

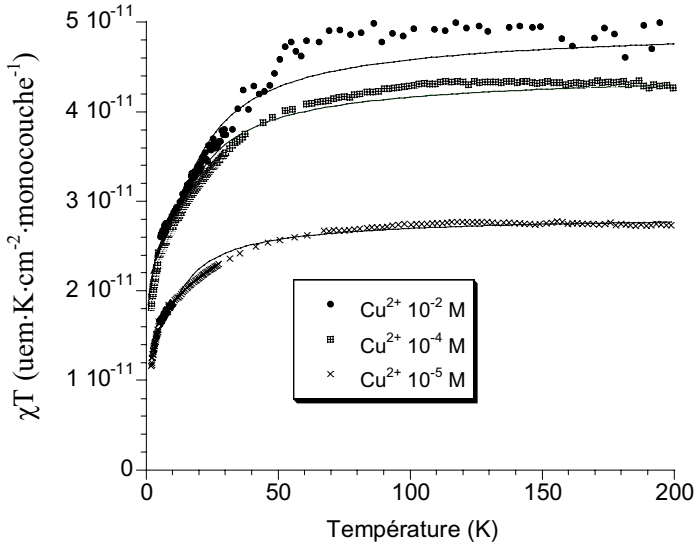


Fig. 5.25. Courbes de χT *vs.* T mesurées sous 10000 G pour les films LB RubCN / $Cu(ClO_4)_2$ formés à partir de différentes concentrations des sels métalliques en sous-phase. Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements pour le modèle décrit dans le texte.

Egalement, des mesures magnétiques ont étés menées sur les films avec des ions nickel (Fig. 5.26).

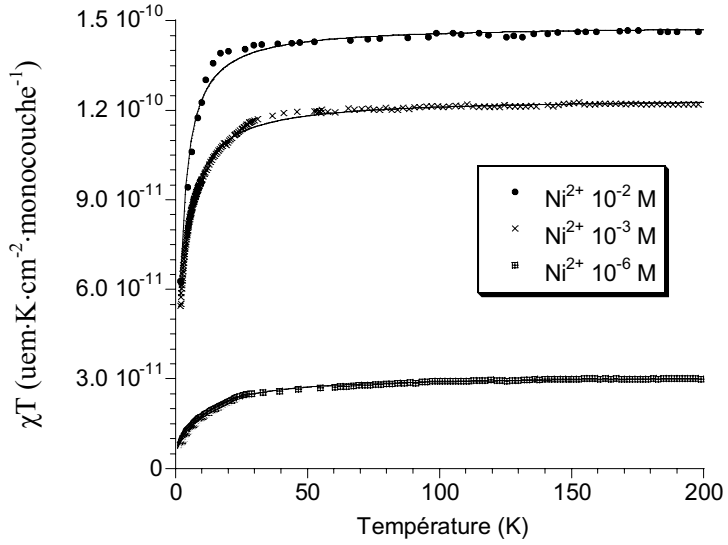


Fig. 5.26. Courbes de χT *vs.* T mesurées sous 10000 G pour les films LB RubCN / $Ni(ClO_4)_2$ formés à partir de différentes concentrations des sels métalliques en sous-phase. Les lignes continues correspondent aux meilleurs ajustements pour le modèle décrit dans le texte.

Pour comparer les résultats obtenus entre les différents films LB, les valeurs de χT représentées dans les courbes ont été normalisées par rapport aux nombres de monocouches qui forment le film LB et l'aire du substrat couverte par le film, par l'équation [5.1]

$$\chi T = \frac{\chi T_{\text{expérimental}}}{n_{couches} \cdot A} \qquad [5.1]$$

où nous rappelons que A est l'aire du substrat recouvert par le film.

Dans tous les cas le paramagnétisme présent est de type Curie à haute température (T ≥ 50 K) et rend compte d'interactions de type antiferromagnétique à plus basses températures.

Pour les films contenant du cuivre (Fig. 5.25) la décroissance de χT au dessous de 50 K pourrait être attribuée à la présence d'interactions antiferromagnétiques faibles entre les moments magnétiques des ions Cu^{2+}(d^9, s = 1/2) au travers du pont diamagnétique NC-Ru(II)-CN. Un modèle de chaîne régulière de spins de type Heisenberg a été choisi pour paramétrer les variations thermiques observées. Nous avons supposé qu'il y avait deux contributions, l'une intrinsèque à une chaîne de spins idéale et l'autre due à des centres paramagnétiques obéissant à une loi de Curie (expression [5.2][19]):

$$\chi \cdot T = \frac{3 \cdot C \cdot g^2}{8} \cdot \frac{0.25 + 0.14995 \cdot x + 0.30094 \cdot x^2}{1.0 + 1.9862 \cdot x + 0.68854 \cdot x^2 + 6.0626 \cdot x^3} + (1 - C) \cdot \frac{3 \cdot g^2}{32} \qquad \text{où} \qquad x = \frac{|J|}{T} \qquad [5.2]$$

où C est la concentration en chaînes, g est le facteur de décomposition spectrale et J l'énergie de change antiferromagnétique donc posée négative. Pour paramétrer nous avons fixé le facteur g constant en accord avec la littérature[19]. Il faut remarquer que g et J sont reliés, le programme de calcul fait qu'ils peuvent varier sans grands changements dans le paramétrage).

Ainsi, les paramètres obtenus pour les différents films montrent l'existence des interactions antiferromagnétiques entre les cuivres qui forment des chaînes en pourcentage un peu supérieur à 0,5 (Tableau 5.5). Ce pourcentage augmente avec la concentration des ions métalliques en sous-phase, ce qui est en accord avec la présence d'un plus grand nombre de chaînes, celles-ci de longueur moyenne plus élevée. Ces valeurs de J sont un peu plus grandes que celles que l'on pourrait attendre puisque l'interaction est à travers des ponts diamagnétiques NC-Ru(II)-CN. Les exemples qu'on trouve dans la littérature sont du type Cu-NC-C-CN-Cu[20] avec une valeur de J inférieure à -1 cm^{-1}, le ruthénium cependant pourrait également intervenir dans l'interaction d'échange par ses orbitaux d.

A^{2+}	$[A^{2+}]$ (M)	g	J (cm^{-1})	C (% chaînes)
Cu	10^{-2}	2,044	- 11,9 (± 0,3)	0,579 (± 0,009)
	10^{-4}	2,044	- 10,7 (± 0,2)	0,547 (± 0,004)
	10^{-5}	2,044	- 8,6 (± 0,2)	0,534 (± 0,005)
Ni	10^{-2}	2,088 (± 0,003)	- 0,97 (± 0,11)	0,93 (± 0,07)
	10^{-3}	2,067 (± 0,001)	- 1,91 (± 0,03)	0,644 (± 0,006)
	10^{-6}	2,083 (± 0,002)	- 4,30 (± 0,06)	0,749 (± 0,004)

Tableau 5.5

Pour le cas du nickel il pourrait y avoir également le phénomène de levée de dégénérescence à champ nul (ZFS: "Zero Field Splitting"), connu pour des états fondamentaux avec spin s ≥ 1 qui est dû à un couplage spin-orbite entre les états fondamentaux et les états excités provocant le dédoublement des moments M_s du spin[21]. Cet effet est de provoquer une anisotropie de spin qui se traduit dans les propriétés magnétiques. Il est difficile d'estimer la contribution de chacun des deux effets dans la décroissance du produit χT à basse température. L'ajustement des courbes en considérant seulement la contribution ZFS a donné des valeurs de D = - 82 K, ce qui indique qu'il doit y avoir une contribution antiferromagnétique car les valeurs du paramètre D sont toujours plus petites[22]. Comme précédemment, les courbes de magnétisme montrées sur la Fig. 5. 26 ont été ajustées avec une loi d'additivité dont le premier terme est basé sur un modèle des chaînes régulières et isotropes des spins s = 1 (expression [5.3][22]):

$$\chi \cdot T = \frac{3 \cdot C \cdot g^2}{8} \cdot \frac{2.0 + 0.0194 \cdot x + 0.777 \cdot x^2}{3.0 + 4.346 \cdot x + 3.232 \cdot x^2 + 5.834 \cdot x^3} + (1 - C)\frac{g^2}{4} \qquad \text{où} \qquad x = \frac{|J|}{T} \qquad [5.3]$$

Le Tableau 5.5 rassemble les valeurs obtenues pour les trois paramètres laissés libres et correspondant au meilleur ajustement (Fig. 5.26). Comme attendu, il y a des interactions antiferromagnétiques entre les spins de nickel qui, selon ce modèle, forment des chaînes magnétiques avec des pourcentages plus élevés que dans le cas du cuivre. Cependant, ces valeurs de paramètres ne nous fournissent qu'une information relative pour comparer les échantillons à différentes concentrations, puisqu'il faudrait considérer la contribution du ZFS qui a été négligée.

En outre, tous les films RubCN / $A(ClO_4)_2$ présentent un produit χT constant au dessus de ~ 50 K. La valeur de cette constante de Curie nous permet d'estimer le nombre de spins par

cm^2, qui correspond au nombre d'ions métalliques par cm^2 dans le film LB (Tableau 5.6). L'aire occupée par un ion métallique (Cu^{2+} ou Ni^{2+}) a été calculée par l'équation [5.4]

$$N_{Cu,Ni} = \frac{C_{filmLB}}{C_{Cu,Ni}} N_A \qquad [5.4]$$

où C_{Cu} = 0,375 et C_{Ni} = 1,000 (valeurs calculées pour g = 2.0 et pour s = ½ et 1 respectivement) et N_A est le nombre d'Avogadro. Le rapport *molécule amphiphile:ion métallique* a été également calculé en tenant compte qu'une molécule de RubCN occupe une aire moyenne de 113 $Å^2$, estimée à partir des isothermes de compression (Π = 28 $mN \cdot m^{-1}$).

A^{2+}	$[A^{2+}]$ (M)	$C_{film\ LB}$ (emu·K / cm^2·monocouche)	$Å^2$ par A^{2+}	rapport A^{2+}:RubCN
Cu	10^{-2}	$4{,}92 \cdot 10^{-11}$	126	0,9
	10^{-4}	$4{,}31 \cdot 10^{-11}$	144	0,8
	10^{-5}	$2{,}75 \cdot 10^{-11}$	227	0,5
Ni	10^{-2}	$1{,}44 \cdot 10^{-10}$	115	1,0
	10^{-3}	$1{,}21 \cdot 10^{-10}$	137	0,8
	10^{-6}	$3{,}00 \cdot 10^{-11}$	554	0,2

Tableau 5.6

Pour les films LB RubCN / $A(ClO_4)_2$ réalisés à partir de concentrations d'ions de 10^{-4} M à 10^{-2} M, on obtient un rapport ion métallique par molécule amphiphile proche de 1. Plusieurs structures de couches peuvent correspondre à ce rapport: on peut avoir les molécules amphiphiles unies par un de leurs cyanures à un ion métallique sans aucune interaction entre elles (Fig. 5.27(a)), mais également les métaux peuvent ponter deux molécules amphiphiles (Fig. 5.27(b)).

Comme on a vu qu'il y a des interactions antiferromagnétiques entre métaux formant des chaînes de spins, il doit exister des structures dans ces films comme celle représentée sur la Fig. 5.27(b). Il peut y avoir également des ions métalliques unis à un cyanure et formant une entité isolée.

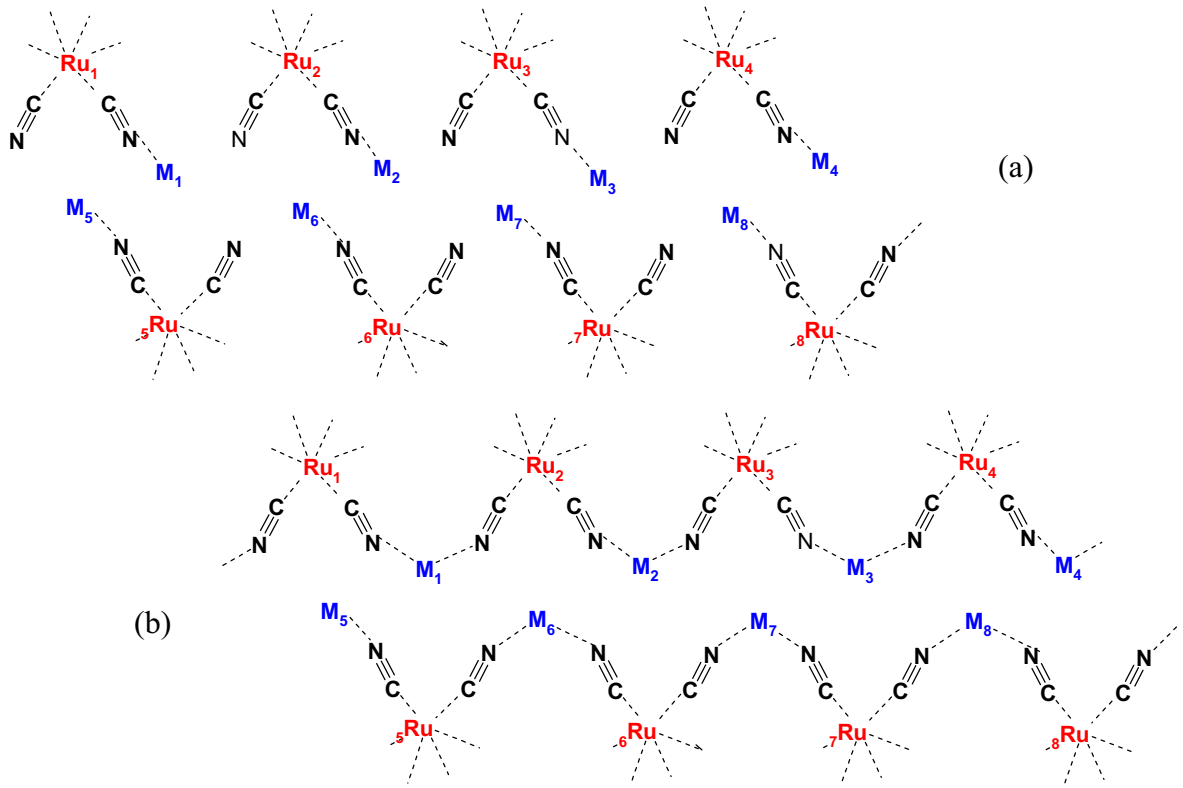


Fig. 5.27. Représentations schématiques des possibles structures des couches des films LB en considérant le rapport *molécule amphiphile: ion métallique* 1:1.

Pour les plus basses concentrations, comme dans le cas du film RubCN / $Cu(ClO_4)_2$ 10^{-5} M, le rapport *molécule amphiphile:ion métallique* estimé est de 1:0,5. Les structures qu'on pourrait s'imaginer sont celles montrées sur la Fig. 5.28.

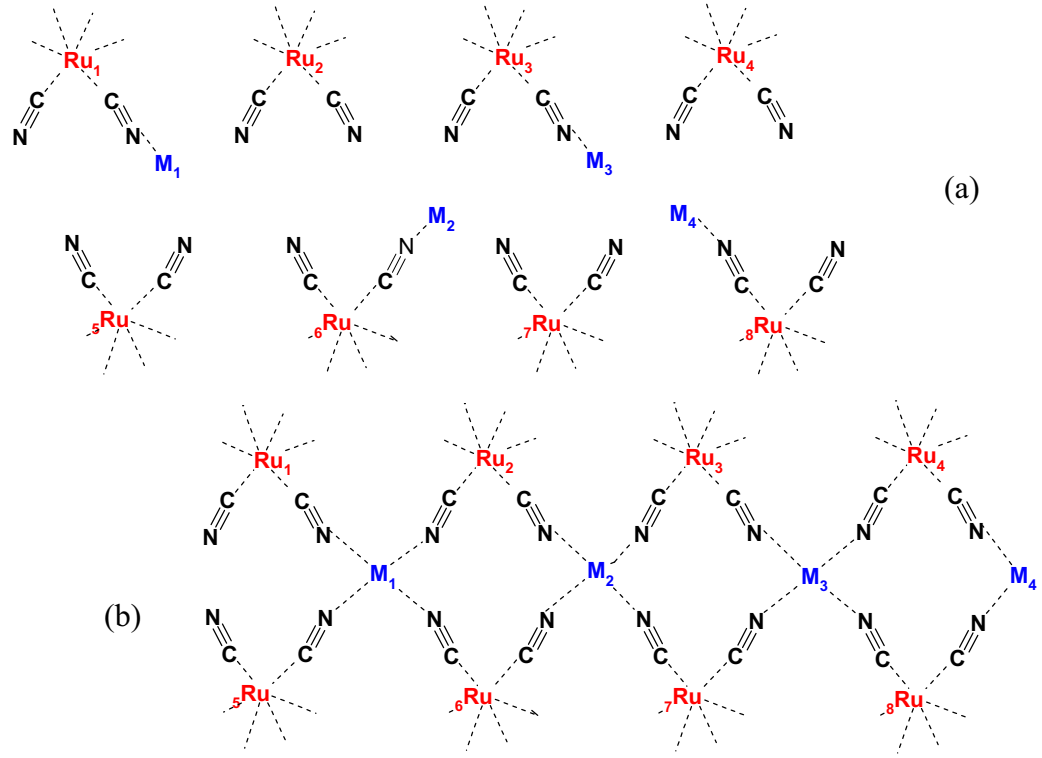


Fig. 5.28. Représentations schématiques des possibles structures des couches des films LB en considérant le rapport *molécule amphiphile:ion métallique* 1:0,5.

Il est évident que des mélanges de ces structures proposées, ainsi que d'autres imaginables (incluant des distributions plus complexes qui feraient intervenir des espèces non complexées ou complexées par deux métaux) peuvent également correspondre aux différents rapports trouvés.

Enfin, pour le film RubCN / $Ni(ClO_4)_2$ 10^{-6} M, il y aurait encore moins d'ions métalliques coordonnés aux molécules amphiphiles, puisque le rapport *molécule amphiphile:ion métallique* est 1:0,2.

En résumé, ces expériences ont montré que nous avons construit des systèmes 1D étendus. Ils sont constitués de chaînes de spins présentant un comportement spécifique associé à une composante de Curie. Cette derniere est due soit à des entités isolées soit à des effets de bouts des chaînes finies quand le nombre de spins est impair[22]. Pour approfondir le problème il serait nécessaire de connaître la distribution en longueur et en orientations de ces chaînes dans le plan interfacial.

b) Films FebCN / $A(ClO_4)_2$.

Quelques mesures magnétiques ont été faites pour les films LB avec FebCN. Comme nous pouvons le voir sur la Fig. 5.29, les variations thermiques sont similaires à celles déjà observées pour le composé RubCN.

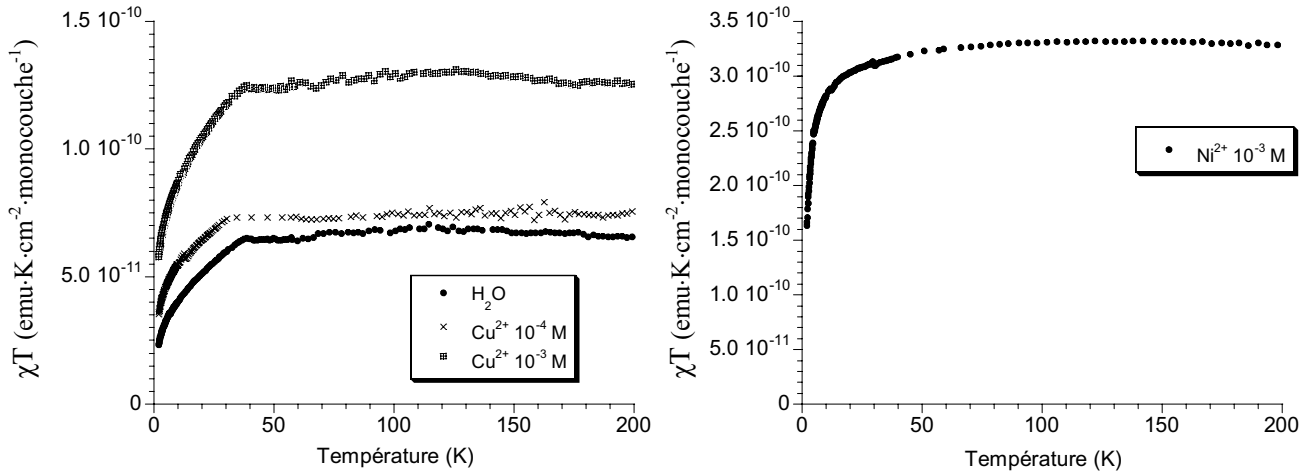


Fig. 5.29. Courbes de χT vs. T à 10000 G des films LB FebCN et FebCN / $A(ClO_4)_2$.

A partir de la constante de Curie, le même traitement que pour les films RubCN / $A(ClO_4)_2$ (équation [5.4]) a été effectué (Tableau 5.6). Pour ce calcul, l'aire moyenne occupée par une molécule FebCN dans le film extraite des isothermes de compression est de A = 108 $Å^2$.

A^{2+}	$[A^{2+}]$	$C_{film\ LB}$ (emu·K / cm^2·monocouche)	Å^2 par A^{2+}	rapport A^{2+}:FebCN
Cu	10^{-3} M	$12{,}60\cdot10^{-11}$	49	2,3
	10^{-4} M	$7{,}40\cdot10^{-11}$	84	1,3
Ni	10^{-3} M	$3{,}31\cdot10^{-10}$	50	2,2

Tableau 5.7

Dans ce cas, il y a plus d'ions cuivre ou nickel dans les films LB que pour l'analogue de ruthénium, ce qui peut s'expliquer si les positions CN sont saturées avec deux ions métalliques par FebCN. Cependant il faut remarquer sur la Fig. 5.29(a) que le film LB de FebCN, formé à partir du film de Langmuir sur l'eau pure en sous-phase, présente aussi une réponse magnétique, ce qui ne devrait pas être le cas pour un composé de Fe^{2+} bas spin (s = 0). Les mesures magnétiques de la poudre de FebCN montre que le produit est bien diamagnétique, et confirment que le fer est dans l'état d'oxydation II. Ceci laisse supposer que quand le composé FebCN forme la couche de Langmuir, le Fe^{II} est oxydé partiellement en Fe^{III}. Le nombre de Fe^{III} (bas spin, s = 1/2) peut être calculé grâce au signal de χT obtenu en magnétisme. Le résultat montre qu'une molécule de FebCN occupe 94 Å^2, ce qui est à peu près en accord avec l'aire par molécule obtenue par l'isotherme de compression. Ainsi, tous les Fe^{II} seraient donc oxydés en Fe^{III}, mais ceci n'est pas du tout confirmé par la bande de vibration cyanure des spectres IR. Nous savons que cette bande est très sensible à l'état d'oxydation de l'ion métallique qui le coordonne, or ici la fréquence ne change pas entre le produit en poudre et le film LB formé (voir Fig. 5.6). En outre, s'il y avait oxydation, l'obtention de Fe^{III}-CN-Cu^{II} devrait donner lieu à un comportement ferromagnétique[23], ce qui n'est pas montré par les résultats de magnétisme. Par ailleurs, des mesures Mössbauer pourraient clarifier l'état d'oxydation de fer dans ces films pour arriver à comprendre les propriétés magnétiques.

Cet exemple du Fe démontre néanmoins le problème de stabilité du complexe et explique le choix des complexes de ruthénium qui, bien qu'ils ne présentent pas de propriétés magnétiques très intéressantes, sont plus stables pour former les films de Langmuir.

5.2.4.- Récapitulation.

Une nouvelle stratégie pour la formation de films LB hybrides a été mise en œuvre. En effet, la coordination des ions métalliques en sous-phase avec les cyanures des molécules amphiphiles a été prouvée par différentes techniques de caractérisation.

L'avantage de cette méthode est un meilleur contrôle de la dimensionnalité à l'interface air-eau empêchant la croissance du système inorganique perpendiculairement à la couche de Langmuir. Par contre, l'inconvénient est l'obtention d'une structure plutôt 0D ou 1D sans une organisation planaire bien définie.

Pour essayer d'obtenir des systèmes mieux organisés, des essais ont été réalisés avec un dérivé de Nicyclam et le $K_3Fe(CN)_6$ en sous-phase.

5.3.- Films de Ni[cyclam(CH_2-CH_2-$COOC_{18}H_{37}$)](ClO_4)$_2$ avec $K_3Fe(CN)_6$.

5.3.1.- Isothermes de compression et diffraction de rayons X aux angles rasants.

Le dérivé de la molécule de cyclam, Ni[cyclam(CH_2-CH_2-$COOC_{18}$)](ClO_4)$_2$ (noté Nicyclam) (voir annexe VII), a été épandu sur la surface de l'eau pure dans une cuve de Langmuir. Le film n'est pas très stable dans le temps, ce qui conduit à une isotherme de compression (Fig. 5.30) d'aspect peu régulier et correspondant à des aires moléculaires trop faibles.

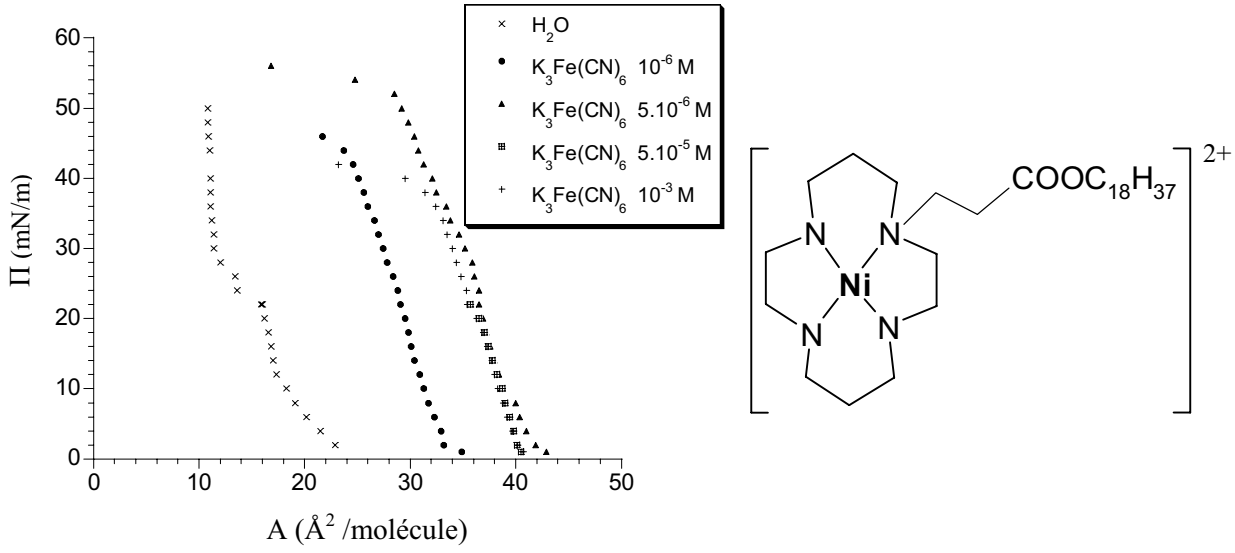


Fig. 5.30. Isothermes de compression du Nicyclam sur eau pure (croix) et sur des solutions à différentes concentrations de $K_3Fe(CN)_6$ en sous-phase.

Par contre, l'ajout de $K_3Fe(\underline{CN})_6$ en sous-phase induit une remarquable stabilisation de la monocouche. Les isothermes correspondants montrent des aires par molécule plus grandes que celles obtenues sur l'eau pure et compatibles avec la structure moléculaire du dérivé de cyclam (Fig. 5.30). Ce comportement laisse supposer que les cyanométallates de la sous-phase interagissent avec les Nicyclam de l'interface, induisant une augmentation de l'aire par molécule en même temps qu'une stabilisation de la monocouche.

La couche de Langmuir a été également étudiée par diffraction de rayons X aux angles rasants pour deux concentrations en sous-phase: 10^{-6} et 10^{-4} M. Pour ces deux concentrations on a observé des pics de diffraction dans et hors du plan aux différentes pressions (Fig. 5.31) et les paramètres de maille obtenus à partir de ces mesures sont répertoriés dans le Tableau 5.8.

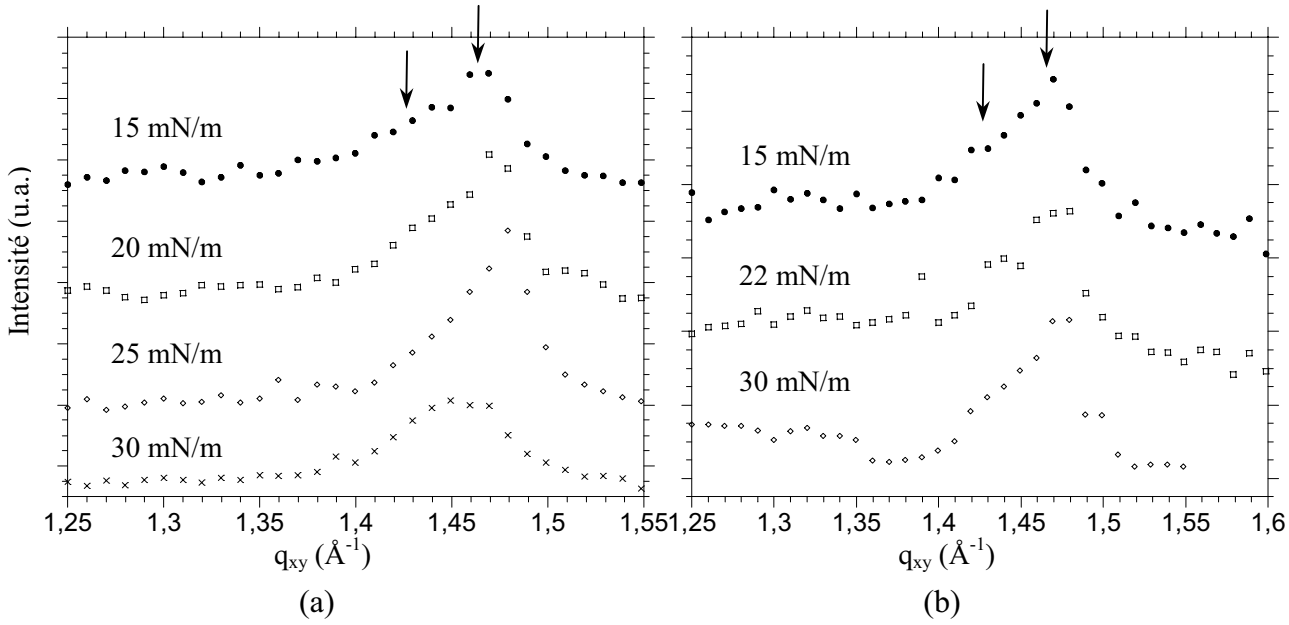


Fig. 5.31. Données de GIXD du Nicyclam sur une solution $K_3Fe(CN)_6$ (a) 10^{-6} M et (b) 10^{-4} M à différentes pressions.

[$K_3Fe(CN)_6$]	*Π (mN·m^{-1})*	pic dans le plan q_{xy} (Å^{-1})	q_z	pic hors plan q_{xy} (Å^{-1})	q_z	*a (Å)*	*b (Å)*	*angle t(°)*
10^{-6} M	15	1,459	0,319	1,477	0	4,99	8,51	14,2
	20	1,469	0,290	1,480	0	4,95	8,49	12,9
	25	1,459	0,376	1,481	0	5,00	8,49	16,7
	30	1,459	0,402	1,480	0	5,00	8,49	17,7
10^{-4} M	15	1,422	0,667	1,471	0	5,16	8,54	28,7
	22	1,425	0,633	1,475	0	5,15	8,52	27,4
	30	1,427	0,839	1,479	0	5,15	8,50	34,7

Tableau 5.8. Nicyclam sur une solution $K_3Fe(CN)_6$ 10^{-6} et 10^{-4} M.

Pour une même solution de $K_3Fe(CN)_6$ en sous-phase on n'observe pas de dépendance des paramètres a et b d'une maille rectangulaire pour les différentes pressions. Cependant, le produit a × b pour une concentration de 10^{-4} M (44 Å^2) est en accord avec l'aire par molécule de l'isotherme de compression, tandis que pour 10^{-6} M (43 Å^2) il est supérieur à la valeur déduite de l'isotherme (35 Å^2). Ceci s'explique par la stabilité de la monocouche quand la

concentration en sous-phase est de 10^{-6} M. En fait, ce serait une situation intermédiaire entre une partie qui forme une monocouche comme pour 10^{-4} M et une partie où la monocouche se dissout, comme c'était le cas sur l'eau pure.

En ce qui concerne l'angle d'inclinaison par rapport à la normale à la surface il augmente avec la pression dans les deux cas, ce qui indique une réorganisation des chaînes aliphatiques.

5.3.2.- Formation de films LB.

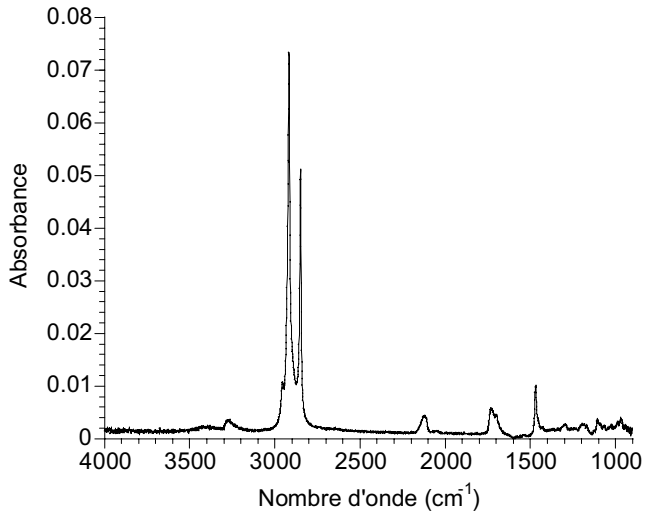
A une pression de 22 $mN \cdot m^{-1}$, les films de Langmuir sont transférés sur un substrat solide avec différents taux de transfert (Tableau 5.7). Cette fois, les films sont transférés très vite à la descente et avec une vitesse de 0,5 $cm \cdot min^{-1}$ à la montée.

$K_3Fe(CN)_6$ (M)	*taux de transfert, τ*	*bandes CN (cm^{-1})*	*angle d'inclinaison, α (°)*
10^{-6}	0,6	2125, 2052	6
$5 \cdot 10^{-6}$	1,0	2123, 2050	4
$5 \cdot 10^{-5}$	1,0	2122	15
10^{-3}	0,3	2121, 2056*	15

* *bande très faible.*

Tableau 5.7

Le spectre IR du film LB Nicyclam / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5 \cdot 10^{-5}$ M est montré sur la Fig. 5.32.



Il présente les bandes des vibrations C-H à 2917, 2849 et 1468 cm^{-1} correspondant aux Nicyclam, ainsi qu'une bande vers 1750 cm^{-1} attribuée à l'ester de la chaîne de cyclam et à l'acide béhénique prédéposé sur la lame de CaF_2. Entre 900 et 1400 cm^{-1} il y a des bandes très faibles en intensité associées aux $Ni(cyclam)^{2+}$[24] et on peut remarquer l'absence de son contre-ion, le perchlorate (vibration vers 1085 cm^{-1}). Ce fait est en accord avec l'apparition des bandes cyanures vers 2130 cm^{-1} qui confirment la présence de $Fe(CN)_6^{3-}$ dans les films LB et qui neutralise la charge de Nicyclam à la place du perchlorate. On observe également des bandes correspondant aux molécules d'eau entre 3200-3500 cm^{-1}.

La bande large correspondant à la vibration cyanure est comparable avec celle obtenue du spectre IR de $[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$ (synthétisé selon une procédure déjà publiée[13]) (Fig. 5.33(a)), qui comprend les liaisons Ni^{II}-CN-Fe^{III}, ainsi que les Fe^{III}-CN terminaux.

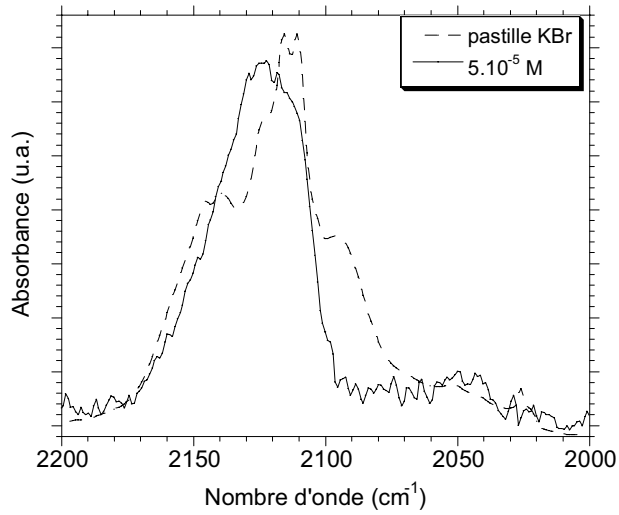


Fig. 5.33. Bandes CN du film LB Nicyclam / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5 \cdot 10^{-5}$ M (20 couches sur CaF_2 + AB). comparées à celle de la poudre $[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$.

Pour une concentration de 10^{-6} M, les cyanométallates ne doivent pas être assez nombreux pour coordonner les Nicyclam, l'isotherme montre alors des aires par molécule plus petites que pour les autres concentrations et le transfert n'est pas total (Tableau 5.7). D'un autre côté, pour une concentration de 10^{-3} M, il doit y avoir trop d'anions à l'interface qui empêchent un bon transfert sur le substrat solide. Pour des concentrations $5 \cdot 10^{-6}$ M et $5 \cdot 10^{-5}$ M le taux de transfert est de l'ordre de l'unité et les spectres IR montrent la bande cyanure similaire à celle de la poudre (Fig. 5.33).

5.3.3.- Diffraction de rayons X.

Ces films présentent une structure partiellement lamellaire, comme le montrent le pic de Bragg et les franges de Kiessig du diagramme de diffraction de rayons X (Fig. 5.34).

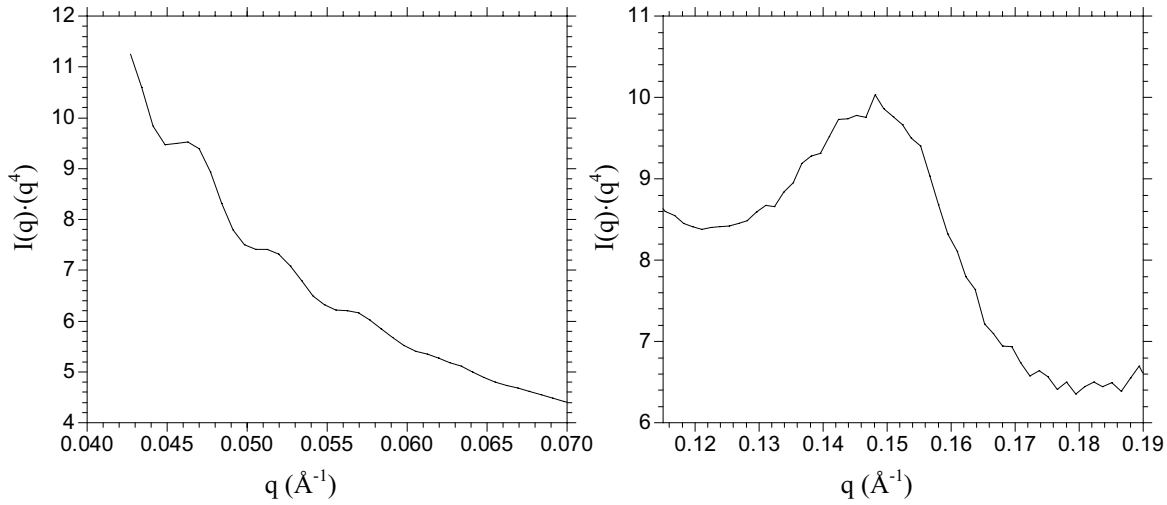


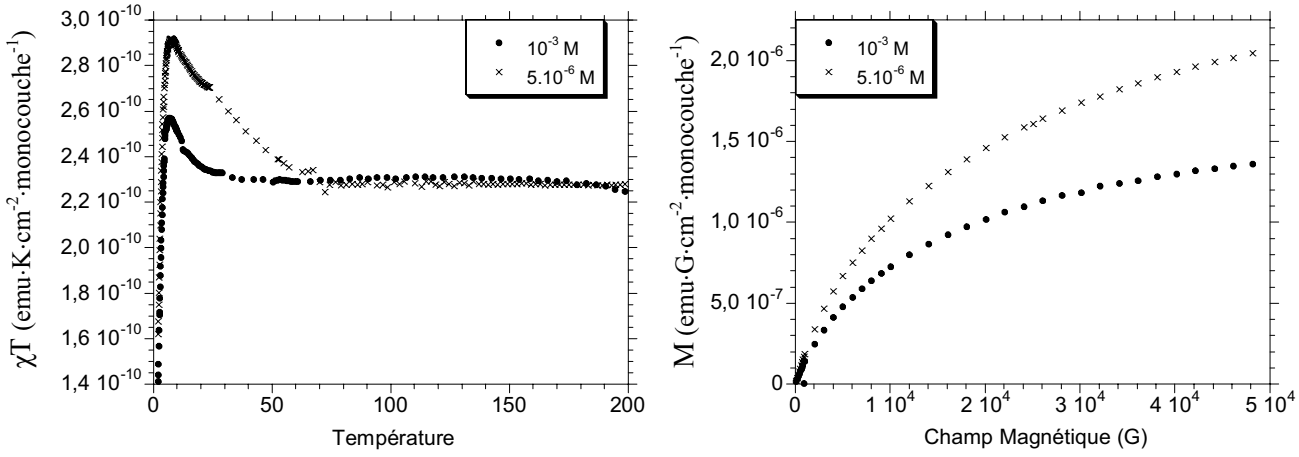
Fig. 5.34. Diagramme de diffraction de rayons X du film LB Nicyclam / $Fe(CN)_6^{3-}$ $5 \cdot 10^{-5}$ M (50 couches sur lame du verre silanisée).

Les périodicités des couches calculées à partir du pic de Bragg et des franges de Kiessig sont de 42,5 Å et 47,9 Å respectivement. Ces périodicités ne peuvent correspondre qu'à une bicouche de molécules amphiphiles car l'épaisseur estimée pour une monocouche est de 26 Å (le complexe Ni-cyclam a une dimension d'environ 7 Å et la chaîne carbonée inclinée de 15° (Tableau 5.7) environ 19 Å). Le désaccord qui semble apparaître pourrait s'expliquer par un phénomène d'interdigitation entre monocouches. Malgré tout, ce résultat confirme que le transfert du film de Langmuir a lieu à l'immersion et à l'émersion du substrat solide à travers l'interface, même si les conditions expérimentales exigent la descente rapide du substrat. En outre, le pic de Bragg est un peu large (~ 0,024 $Å^{-1}$) ce qui indique que la longueur de cohérence est petite. Ceci est plus ou moins attendu puisque la molécule amphiphile ne possède qu'une seule chaîne aliphatique qui puisse la stabiliser à l'interface air-solution aqueuse.

Comme ces nouveaux systèmes en films LB présentent des ions métalliques avec un spin, les propriétés magnétiques ont été étudiées.

5.3.4.- Propriétés magnétiques.

Les mesures magnétiques ont été réalisées sur des films obtenus avec des concentrations de 5.10^{-6} M et 10^{-3} M (Fig. 5.35).



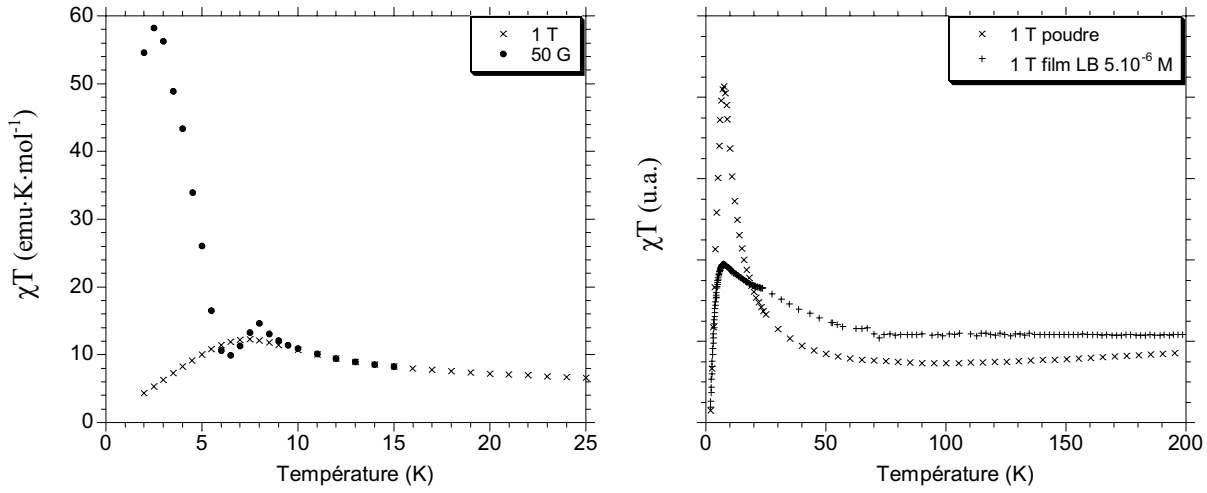
(a) (b)

Fig. 5.35. (a) Courbes de χT en fonction de la température pour des films LB Nicyclam / $K_3Fe(CN)_6$ $5{\cdot}10^{-6}$ et 10^{-3} M (400 et 300 couches respectivement sur mylar) sous un champ magnétique de 1 T (b) Magnétisation en fonction du champ magnétique à 2 K.

Le fait d'obtenir des magnétisations du même ordre de grandeur pour les films obtenus à partir des concentrations 10^{-3} M et $5{\cdot}10^{-6}$ M est explicable par la variation du taux de transfert, qui est beaucoup plus petit pour une concentration 10^{-3} M (cf. Tableau 5.7).

Les courbes de variation thermique du produit χT montrent une augmentation lorsque la température diminue jusqu'à 7 K, ce qui traduit des interactions ferromagnétiques pouvant exister entre les molécules d'une couche. Ensuite, il y a une diminution de χT en-dessous de 7 K qui pourrait être due à des interactions antiferromagnétiques entre les molécules de différentes couches, ainsi qu'à la contribution du type ZFS (cf. chapitre 4): les Ni^{II} du dérivé de cyclam sont diamagnétiques, mais quand ils se coordonnent aux $Fe(CN)_6^{3-}$ ils présentent un spin de 1. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de la poudre $[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2{\cdot}nH_2O$[13] qui montrent une augmentation de χT sous un champ de 50 G, indiquant ainsi des interactions ferromagnétiques entre les Fe^{III} et les Ni^{II}, suivi d'une diminution de χT à cause des interactions antiferromagnétiques entre les couches ferromagnétiques (Fig. 5.36(a)). A la différence du film, en-dessous de 6 K χT augmente fortement, ce qui est attribué à un "canting" des spins à cause de l'anisotropie magnétique des ions Ni^{II} et Fe^{III} bas spin[21]. Cependant, ayant eu accès aux mesures réalisées pour la poudre sous un champ de 1 T (Francesc Lloret, Université de Valence) les résultats obtenus sont assez différents de ceux publiés sous un champ de 50 G (Fig. 5.36(a)). Ceci démontre la dépendance de la magnétisation avec le champ magnétique qui implique une variation apparente de la susceptibilité paramagnétique telle qu'elle est donnée sur la Fig. 5.36(a). Sous 1 T les mesures en film et en poudre sont assez comparables (Fig. 5.36(b)). Malheureusement,

les mesures de magnétisation à 50 G ne sont pas possibles pour des problèmes de sensibilité expérimentale compte tenu de la faible quantité de produit présent dans un film LB.



(a) (b)

Fig. 5.36. Courbes de χT en fonction de la température mesurées (a) pour la poudre $[Ni(cyclam)]_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot nH_2O$[13] sous différents champs et (b) pour la poudre et pour le film LB Nicyclam / $K_3Fe(CN)_6$ $5 \cdot 10^{-6}$ M (300 couches sur mylar) sous un champ de 1 T.

En tout état de cause, ce qui est essentiel est que l'on peut organiser des molécules diamagnétiques en films de Langmuir et introduire des ions moléculaires en sous-phase, de façon à reconstruire des systèmes magnétiques 2D à l'interface puis en multicouches montrant des propriétés interactives et peut-être coopératives.

5.4.- Conclusion.

Une nouvelle stratégie a été mise en oeuvre pour contrôler la dimensionnalité et former des systèmes à l'interface air-eau. Par l'introduction d'ions métalliques en sous-phase et l'épandage de molécules amphiphiles contenant des ligands bidentates (CN), de nouveaux composés ont été organisés en films de Langmuir puis transférés. Comme exemple de cette démarche, les films LB $M[bpy(C_{17})_2]_2(CN)_2$ / $A(ClO_4)_2$, où M = Ru ou Fe et A = Ni ou Cu ont été obtenus et étudiés. Grâce à la présence des ions métalliques, ces films LB présentent des couches de structure plus lamellaire et en plus il est possible de les étudier par des mesures de magnétisme.

Cependant, les ligands cyanures peuvent provenir également des ions en sous-phase. Par la coordination des ions $Fe(CN)_6^{3-}$ avec les Ni(cyclam) on arrive à construire des films Ni(cyclam)-$Fe(CN)_6$ plus étendus à l'interface qui présentent des interactions ferromagnétiques. Suivant cette ligne, la synthèse du dérivé de Ni(cyclam) avec deux chaînes

aliphatiques serait importante pour une meilleure stabilité des molécules amphiphiles à l'interface air-solution aqueuse, base de notre approche d'assemblage moléculaire.

Ainsi, quand on introduit des ions métalliques en sous-phase, on est capable d'annihiler la croissance des films perpendiculairement à l'interface cependant il y a encore à faire une amélioration du contrôle dans le plan. Pour cela, des nouveaux systèmes seront envisagés afin de pouvoir maîtriser conjointement ces deux variables.

Références

[1] Schilt, A.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, 85, 904.

[2] Demas, J. N.; Turner, T. F.; Crosby, G. A. *Inorg. Chem.* **1968**, 8, 3, 674.

[3] Peterson, S. H.; Demas, J. N. *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 22, 6571.

[4] Bignozzi, C. A.; Roffia, S.; Chiorboli, C.; Davila, J.; Indelli, M. T.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 24, 4350.

[5] Balzani, V.; Sabbatini, N.; Scandola, F. *Chem. Rev.* **1986**, 86, 2, 319.

[6] Bignozzi, C. A.; Scandola, F. *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 11, 1540.

[7] Bignozzi, C. A.; Roffia, S.; Scandola, F. *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6, 1644.

[8] Bernhardt, P.; Macpherson, B. P.; Martínez, M. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 23, 5203.

[9] Indelli, M. T.; Scandola, F. *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3328.

[10] Ballester, L.; Gutiérrez, A.; Perpiñán, M. F.; Amador, U.; Azcondo, M. T.; Sánchez, A. E.; Bellito, C. *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 6390.

[11] Ballester, L.; Gil, A. M.; Gutiérrez, A.; Perpiñán, M. F.; Azcondo, M. T.; Sánchez, A. E.; Coronado, E.; Gómez-García, C. J. *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2837.

[12] Ogura, F.; Otsubo, T. *Handbook of Organic Conductive Molecues and Polymers* **1997**, vol. 1, John Wiley and Sons, Chichester.

[13] Colacio, E.; Domínguez-Vera, J. M.; Ghazi, M.; Kivekäs, R.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Stoeckli-Evans, H. *Chem. Comm.* **1999**, 11, 987.

[14] Colacio, E.; Ghazi, M.; Stoeckli-Evans, H.; Lloret, F.; Moreno, J. M.; Pérez, C. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 4876.

[15] Timpson, C. J.; Bignozzi, C. A.; Sullivan, B. P.; Kober, E. M.; Meyer, T. J. *J. Phys. Chem.* **1996**, 100, 8, 2915.

[16] Demas, J. N.; Addington, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 11, 3663.

[17] Schilt, A.A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3000.

[18] Schriver, D. F.; Posner, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, 88, 8, 1672.

[19] Brown, D. V.; Donner, J. A.; Hall, J. W.; Wilson, S. R.; Wilson, R. B.; Hodgson, D. J.; Hatfield, W. E. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 2635.

[20] Kremer, C.; Melián, C.; Torres, J.; Juanicó, M. P.; Lamas, C.; Pezaroglo, H.; Manta, E.; Schumann, H.; Pickardt, J.; Girgsdies, F.; Ventura, O. N.; Lloret, F. *Inorg. Chim. Acta* **2001**, 314, 83.

[21] Carlin, R. L.; van Duyneveldt, A. J. *Magnetic Properties of Transition Metal Compounds* **1977**, Springer-Verlag, New York.

[22] Kahn, O. *Molecular Magnetism* **1993**, Wiley-VCH, New York.

[23] Gadet, V.; Bujoli-Doeuff, M.; Force, L.; Verdaguer, M.; El Malkhi, K.; Deroy, A.; Besse, J. P.; Chappert, C.; Veillet, P.; Renard, J. P.; Beauvillain, P. *Magnétic Molecular Materials* **1991**, 281, D. Gatteschi, O. Kahn, J. S. Miller and F. Palacio (eds.), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

[24] Bosnich, B.; Tobe, M. L.; Webb, G. A. *Inorg. Chem.* **1965**, 4, 8, 1109.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Ce travail a porté sur l'obtention et la caractérisation de nouveaux films minces organiques-inorganiques. Pour ce faire, les films de Langmuir et la technique de Langmuir-Blodgett ont été utilisés selon différentes stratégies.

Dans un premier temps, on a testé la faisabilité de la voie dénommée "semi-amphiphile" qui consiste en l'adsorption de molécules (ici inorganiques) présentes dans la sous-phase via des interactions électrostatiques sur une monocouche amphiphile de charge opposée située à l'interface. L'introduction de différents composés inorganiques dans la sous-phase a montré que quelles que soient leur taille ou leur nature chimique, ces molécules peuvent s'adsorber sur cette monocouche et former ensuite des multicouches par transfert sur un substrat solide. Par des mesures de rayons X sur la couche de Langmuir, il a été montré que l'effet des anions adsorbés ne consiste pas en une modification de la compacité de la couche amphiphile, mais en une stabilisation quasi complète de la phase condensée au dépend de la phase liquide-expansé (pour la molécule de DODA). Dans tous les cas étudiés, les films LB obtenus sont constitués par des bicouches organiques qui comprennent des monocouches inorganiques où les ions (POM géant, borane ou cyanométallates) sont organisés sans interaction notable entre eux.

Puis, dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés à l'obtention de systèmes inorganiques étendus où les entités adsorbées seraient interconnectées. Le choix du Bleu de Prusse en films LB s'est avéré plus compliqué qu'attendu en ce qui concerne sa composition et sa structure qui varient selon la concentration initiale en sous-phase. Une étude complète a montré qu'il existe une concentration critique C_c (environ 10^{-5} M) séparant deux types de comportement. Pour $C_c > 10^{-5}$ M, les colloïdes de BP présents en sous-phase vont s'adsorber très rapidement à l'interface de sorte que les films LB résultants présentent des couches organiques désorganisées et peu lamellaires. Pour $C_c < 10^{-5}$ M, les colloïdes de BP sont de moins en moins présents dans la solution en sous-phase et il peut y avoir une dissociation partielle du Bleu de Prusse libérant des ions fer et hexacyanométallates susceptibles de s'adsorber à l'interface et d'y reconstruire des liaisons Fe^{II}-CN-Fe^{III}. Ces films LB sont bien organisés et présentent des structures lamellaires, structures qu'ils perdent lorsque le temps d'attente augmente à cause de l'adsorption lente mais inévitable des colloïdes présents.

Les films de Bleu de Prusse formés avec une molécule amphiphile dérivée du $Ru(bpy)_3^{2+}$ présentent des propriétés combinées en photoélectrochimie, photomagnétisme ou extinction de luminescence, ce qui illustre bien l'interaction entre les deux éléments constituant ces films LB. Dans le premier cas, le photocourant résultant a été augmenté grâce

à la combinaison des deux molécules induisant un effet de synergie. Dans les deux autres cas, c'est la combinaison des deux composés qui confère de nouvelles propriétés: soit l'extinction de la luminescence, soit la diminution partielle de la magnétisation par le transfert d'électron du Rub^{2+} excité vers le Bleu de Prusse.

Toutefois, l'obtention du Bleu de Prusse et de ses analogues est également possible en partant d'une solution d'ions précurseurs en sous-phase. Au cours du chapitre 4 les conditions nécessaires pour la formation des différents analogues et d'un composé de type Hoffman ont été présentées, ainsi que le rôle joué par la monocouche de Langmuir. Des expériences réalisées "en solution" (sans organisation des molécules amphiphiles en film de Langmuir) ont démontré l'effet crucial de la monocouche à l'interface. Celle-ci permet en effet la formation de cyanures bimétalliques à des concentrations en ions précurseurs beaucoup plus faibles qu'en l'absence du film. Par Microscopie Electronique à Transmission, la morphologie de ces analogues en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett se présente sous forme de nanocubes qui varient en taille (entre 30 et 250 nm généralement) et en définition en fonction des ions métalliques mis en jeu.

Enfin, pour essayer de mieux maîtriser l'adsorption des ions en sous-phase, une nouvelle stratégie a été proposée dans le chapitre 5. Pour la développer, la synthèse préalable de nouveaux composés amphiphiles a été nécessaire. Des ions métalliques ont été complexés par des ligands portant des chaînes aliphatiques, afin de pouvoir les organiser à l'interface air-eau, et par d'autres ligands bidentates (comme CN^-) qui ont interagi avec les ions métalliques de cuivre ou de nickel provenant de la sous-phase. Les interactions de ces ions avec les molécules amphiphiles ont été démontrées pour les différentes concentrations bien que la structure du système reste du type 0D voire 1D avec une combinaison de différentes structures dans le même film. Des systèmes plus étendus avec un dérivé amphiphile de Ni(cyclam) ont également été envisagés. Dans ce cas, les ligands bidentates (également cyanure) proviennent de la sous-phase (ions $Fe(CN)_6^{3-}$) et interagissent à l'interface. Il en résulte un film LB avec des architectures de structure plus 2D (mais statistiquement on ne contrôle pas dans le plan) avec des propriétés magnétiques à tendance coopératives.

En résumé, ce travail a exploré différentes voies de construction et d'étude de systèmes hybrides lamellaires en combinant les ions dissous en sous-phase et les molécules amphiphiles à l'interface. Il a été montré que l'obtention de propriétés combinées ainsi que des effets de synergie était possible. De nouveaux systèmes peuvent alors être envisagés en jouant sur la nature chimique et les différentes stratégies afin d'obtenir des matériaux avec de nouvelles propriétés.

Dans un avenir proche, l'utilisation d'autres molécules pour construire des systèmes étendus peut être mise en oeuvre. Ainsi:

- Des molécules amphiphiles de type Ni(cyclam) avec deux chaînes aliphatiques (à la place d'une) sont en train d'être synthétisées pour optimiser leur stabilité à l'interface. De même, d'autres cyanométallates pourraient être introduits en sous-phase pour former différents systèmes analogues.

- Des essais pour synthétiser des nouveaux dérivés de $Cu(pba)^{2-}$ [pba^{4-} est la forme quatre fois déprotonée du 1,3-proprylene-bis(oxamate)], comme celui montré sur la Fig. C1, sont également en cours afin de les organiser en films de Langmuir. L'introduction d'ions métalliques en sous-phase pourrait mener à la formation de systèmes étendus organisés à l'interface puis en multicouches.

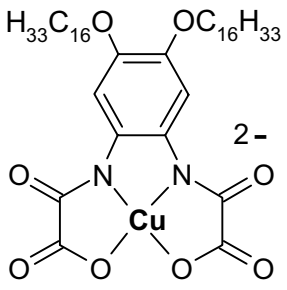


Fig. C1

- Comme on l'a vu dans l'introduction générale, les oxalates présentent de multiples propriétés. Par analogie avec les différents cyanométallates, des essais pour former des oxalates bimétalliques à l'interface à partir des mélanges d'ions métalliques en sous-phase pourraient se révéler intéressants.

Ainsi, des nouvelles générations de matériaux hybrides pourraient être organisées en films pour obtenir d'autres propriétés combinées (conduction et magnétisme, électrochimie et magnétisme, photochromisme, etc…). On peut également envisager une extension vers d'autres systèmes 3D ou d'autres interfaces, comme dans le cas des systèmes lyotropes.

ANNEXES

Annexe I : Technique de Langmuir-Blodgett.

La formation de films de Langmuir et Langmuir-Blodgett a été effectuée dans une *cuve* en téflon construite au laboratoire et montrée sur la Fig. AI1. Elle est protégée de l'air pour éviter le dépôt de poussières et maintenue sous un courant d'azote pour prévenir l'oxydation des produits par l'oxygène de l'air.

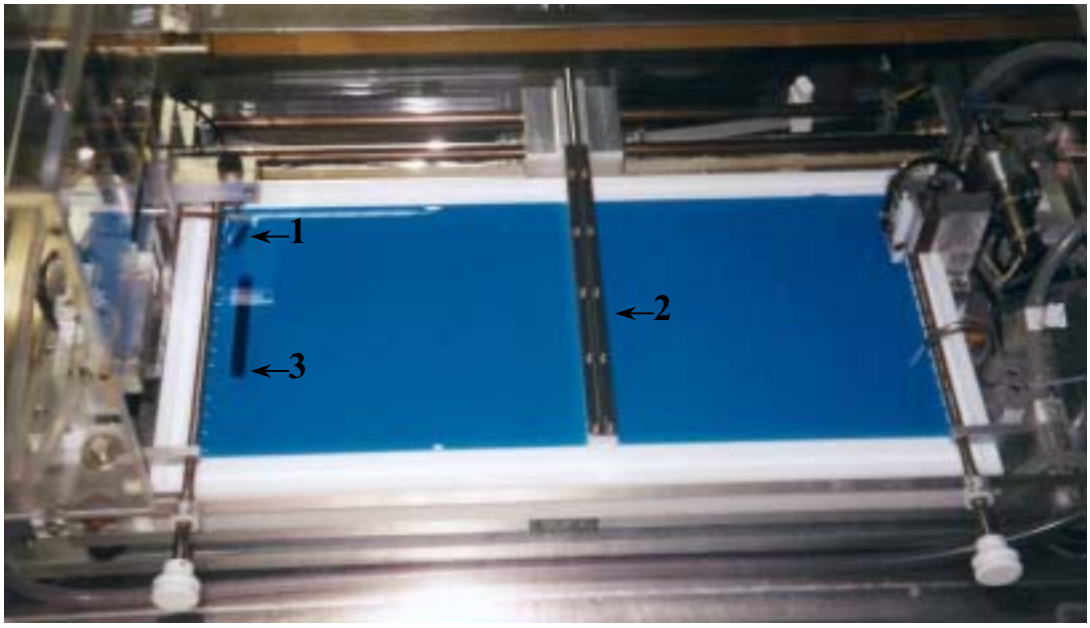


Fig. AI1. Cuve de Langmuir en téflon construite au CRPP[1].

Préparation

La cuve est remplie avec de l'eau pure ou une solution aqueuse diluée du système inorganique, ce qui constitue la *sous-phase*. Une petite plaque de platine (**1**, Fig. AI1), est suspendue et immergée partiellement dans la solution aqueuse pour mesurer la pression superficielle (méthode de *Wilhelmy*). Les *molécules amphiphiles* dissoutes dans un solvant volatil (chloroforme, en général) sont épandues à l'interface air-eau et occupent toute l'aire disponible à l'interface. C'est une *barrière mobile* (**2**, Fig. AI1) en téflon, qui va modifier cette aire disponible et donc l'aire moyenne occupée par molécule à l'interface.

Compression

Avant de décrire les différentes étapes de la compression du film de Langmuir, quelques grandeurs thermodynamiques doivent être considérées[2].

La *tension de surface*, notée γ, d'une interface plane est la variation de l'énergie libre de Gibbs du système en fonction de la surface (S) pour des température (T), pression (P) et composition (n_i) constantes.

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial S} \right)_{T,P,n_i}$$

La tension de surface est toujours positive et elle diminue en présence d'une monocouche. Pour l'eau pure, la tension de surface à une température de 20°C et à la pression atmosphérique est de 72,8 $mN \cdot m^{-2}$. La diminution de la tension de surface d'un liquide pur, γ_0, produite par une monocouche est suivie par la mesure de la *pression de surface*, Π, définie par:

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Lors de la compression de la monocouche par déplacement de la barrière mobile, l'aire par molécule à l'interface diminue et la pression de surface généralement augmente[3].

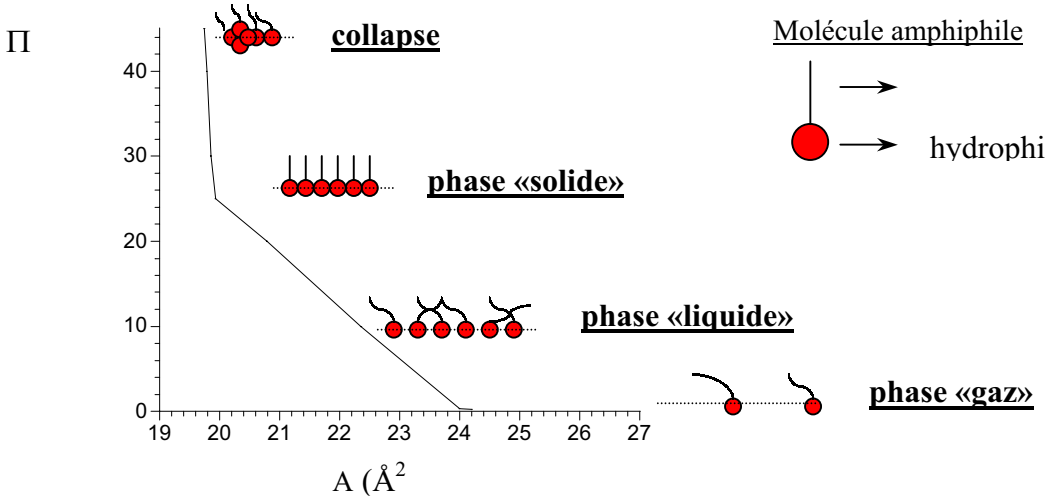


Fig. AI2. Isotherme de compression schématique.

Pendant la compression, les molécules amphiphiles se rapprochent les unes des autres et les interactions intermoléculaires augmentent de sorte que la tension de surface diminue. La représentation de la pression de surface en fonction de l'aire par molécule constitue l'*isotherme de compression* (Fig. AI2); elle est caractéristique de chaque système molécule amphiphile - sous-phase et est dépendante de la température.

La méthode utilisée pour la compression est dite pas-à-pas: une valeur de pression de surface est fixée et la barrière mobile se déplace pour la maintenir constante.

Dans une isotherme de compression, on distingue différentes zones:

- Une première zone pour les pressions de surface très faibles (non visibles dans l'isotherme à la Fig. AI2), où les aires par molécule sont très grandes (de l'ordre de 1000 $Å^2$/molécule). Les molécules se trouvent trop éloignées les unes des autres pour interagir, ce qui est analogue à une *phase gaz* dans les systèmes 3D.

Dans les conditions expérimentales habituelles, dès que la solution est épandue à l'interface air-eau, le film est dans un état plus dense par rapport à la phase gazeuse: il y a déjà coexistence entre une phase gaz et une phase liquide.

- Quand la pression de surface augmente, les aires par molécule diminuent et les chaînes aliphatiques des molécules amphiphiles commencent à interagir par forces de van der Waals. Cet état du film est l'équivalent d'une *phase liquide*. Eventuellement il peut y avoir plusieurs phases liquides avec différents états selon la monocouche.

- Une autre changement de pente dans l'isotherme peut également indiquer la formation d'une *phase solide* ou *solide bidimensionnel*. Les molécules amphiphiles s'approchent de façon que les têtes polaires forment un arrangement compact à l'interface. Cette organisation donne lieu a une monocouche de structure type cristalline.

- Si l'on augmente encore la pression de surface, il arrive un moment où la monocouche n'est plus stable: à ce moment là se produit le *collapse*. La pression de collapse est la pression la plus grande de compression du film de Langmuir sans expulsion de molécules hors de la monocouche formant des nouvelles phases (multicouches, agglomérats tridimensionnelles ou dissolution des molécules dans la sous-phase avec possible formation de micelles).

<u>Formation du film de Langmuir-Blodgett</u>

Le transfert du film de Langmuir sur un substrat conduit à la formation de films de Langmuir-Blodgett (Fig. AI3)[4,5]. La pression à laquelle le film de Langmuir stable est transféré est connue comme pr*ession de transfert* et son choix dépend de chaque système. Le substrat est tenu par un bras mécanique et passe à travers l'interface à plusieurs reprises (**3** Fig. AI1) selon le nombre de couches désiré.

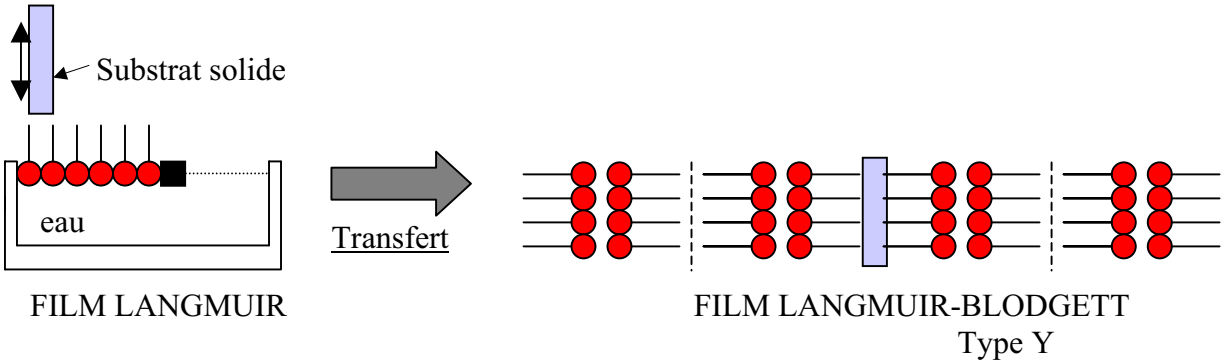


Fig. AI3. Transfert du film de Langmuir sur un substrat pour former le film de Langmuir-Blodgett.

Le film LB présenté à la Fig. AI3 est centrosymétrique et dit de type Y. La couche de Langmuir est transférée pendant l'émersion et l'immersion du substrat solide à travers l'interface air-eau. Il existe également deux autres types de film LB. Si le film de Langmuir n'est transféré que lors de l'immersion du substrat, le film LB résultant est dit de type X[4] (Fig. AI4(a)). Par contre, s'il y a déposition uniquement lors de l'émersion du substrat à travers l'interface air-eau le film LB formé est de type Z[6] (Fig. AI4(b)).

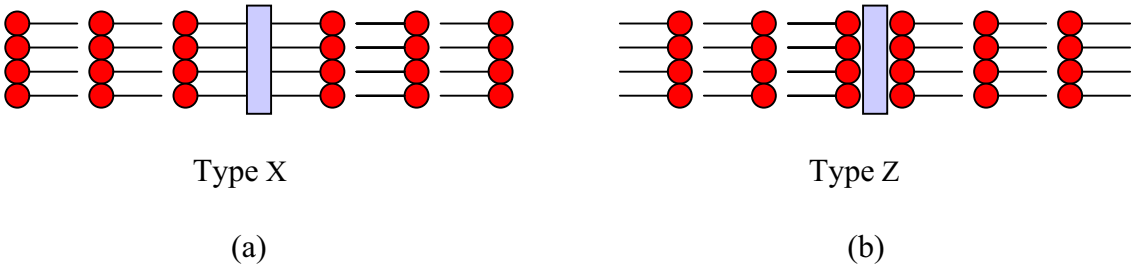


Fig. AI4. Différents types de déposition des couches LB.

Dans ces deux derniers cas, les interactions entre les monocouches adjacentes sont hydrophile-hydrophobe. Par conséquent, ces films LB sont moins stables que ceux de type Y, où les interactions entre monocouches sont hydrophobe-hydrophobe et hydrophile-hydrophile. Les types X et Z sont noncentrosymétriques et peuvent avoir des applications en optique non-linéaire.

Les représentations des différents types de films LB sont idéalisées et il pourrait y avoir une réorganisation des molécules pendant la formation du film LB.

Le caractère hydrophile ou hydrophobe du *substrat* (Tableau AI) peut être contrôlé par un prétraitement de la lame. Par exemple, le caractère hydrophile du substrat solide de fluorine (CaF_2) peut être changé en hydrophobe en déposant trois couches d'acide béhénique (AB) par la technique de Langmuir-Blodgett.

Nature du substrat	*Caractère hydrophile ou hydrophobe*	*Techniques*
CaF_2	Hydrophile	-Spectroscopie Infrarouge (4000-900 cm^{-1})
(CaF_2 + AB)	(Hydrophobe)	-Spectroscopie UV-visible (900-300 nm)
ZnSe	Hydrophobe	-Spectroscopie Infrarouge (4000-500 cm^{-1})
Verre	Hydrophile	-Diffraction de Rayons X
(Verre silanisé)	(Hydrophobe)	
Quartz	Hydrophile	-Résonance Paramagnétique Electronique
Mylar	Hydrophile	-Mesures Magnétiques, SQUID
ITO	Hydrophile	-Electrochimie
Grille MET collée sur verre	Hydrophile	-Microscopie Electronique à Transmission
Silice	Hydrophile	-Microscopie de Force Atomique
(silice silanisée)	(Hydrophobe)	

Tableau AI

Le nombre de couches déposées sur le substrat dépend aussi de la sensibilité de la technique d'analyse à utiliser. Pour l'IR, très peu de couches suffisent sur une lame de CaF_2 pour obtenir un spectre, tandis que pour les mesures magnétiques, un nombre de couches beaucoup plus important est nécessaire (tout dépend aussi de la réponse magnétique du composé).

La *vitesse de transfert* (vitesse à laquelle le substrat monte et descend à travers l'interface air-eau) varie selon les propriétés intrinsèques du film de Langmuir. Les vitesses sont comprises entre 0,1 et 10 $cm \cdot min^{-1}$ et leur choix est déterminant pour un bon transfert sur le substrat.

Le *temps de séchage* entre la montée et la descente du substrat peut être également ajusté. Avec un temps de séchage trop court, des gouttes d'eau peuvent rester sur la lame et générer des problèmes (formation de défauts de surface) lors des transferts suivants.

L'efficacité du transfert du film de Langmuir sur le substrat est donnée par *le taux de transfert*, défini comme le rapport de la diminution de l'aire de la monocouche à l'interface, A_d, sur l'aire de substrat recouvert du film, A_s.

$$\tau = \frac{A_d}{A_s}$$

Quand la diminution de l'aire à l'interface est égale à l'aire du substrat recouvert du film, le taux de transfert est égal à 1: le transfert est idéal. Dès que le taux de transfert est inférieur à 1, le transfert sur le substrat est moins complet et/ou l'organisation des molécules dans le film LB varie par rapport au film de Langmuir.

· Les solutions des molécules amphiphiles épandues à l'interface air-eau sont réalisées à partir de chloroforme HPLC (*Prolabo*) et conservées à -18°C.

· L'eau utilisée pour les sous-phases est de l'eau Millipore Q-grade de résistivité supérieure à 18 MΩ·cm.

· Les substrats commerciaux ne sont traités que pour changer le caractère hydrophobe ou hydrophile.

Nous remercions Béatrice Agricole pour son savoir-faire et sa collaboration lors de l'élaboration des films de Langmuir et Langmuir-Blodgett.

Annexe II : Infrarouge et Dichroïsme linéaire.

La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les espèces organiques, inorganiques et biologiques. Elle permet en premier lieu d'identifier un composé. Dans notre étude, cette possibilité est utilisée pour confirmer le transfert des molécules de l'interface air-eau sur le substrat par comparaison avec les bandes de vibration de la poudre en KBr[7,8].

En second lieu, des études de dichroïsme permettent de déterminer l'orientation des groupes fonctionnels. En particulier, l'angle d'inclinaison des chaînes aliphatiques en couches de Langmuir-Blodgett est évalué par la mesure des bandes associées à la vibration CH_2 selon l'angle d'incidence du champ électrique $\bar{E}$ de l'onde incidente par rapport à l'échantillon (Fig. AII1)[9,10].

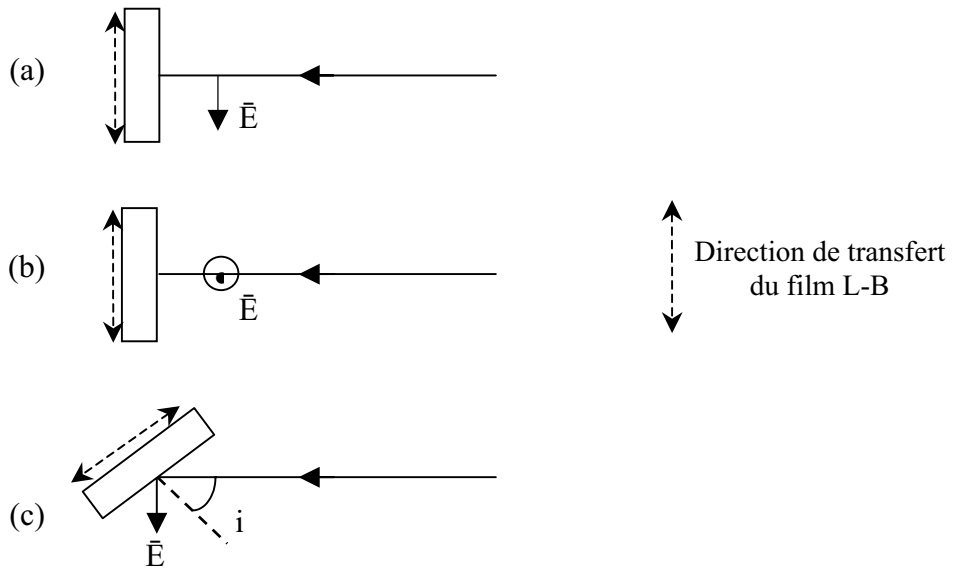


Fig. AII1. Différents angles d'incidence et de polarisation du faisceau IR par rapport à la direction de transfert du film sur un substrat.

Pour une transition vibrationnelle de fréquence ν correspondant au moment dipolaire μ, l'absorption résultante est proportionnelle à $(\mu \cdot \bar{E})^2$ et dépend donc de l'angle entre ces deux vecteurs (Fig. AII2).

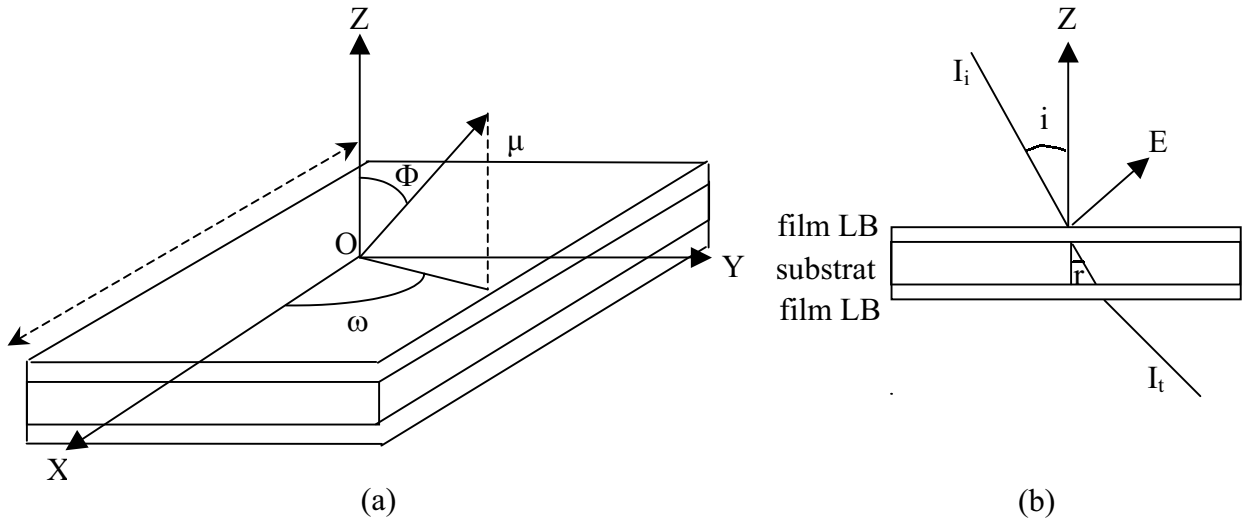


Fig. AII2. (a) Orientation du moment dipolaire de transition dipolaire μ définie par les angles ω et Φ par rapport aux coordonnées OXYZ. (b) Transmission pour un angle d'incidence, i.

Dans le cas simple des couches monomoléculaires, les moments dipolaires d'une transition donnée sont supposés parallèles entre eux et faire un angle Φ avec la normale au substrat (Fig. AII2(a)). L'angle ω caractérise l'orientation de μ dans le plan du substrat XY.

Avec les absorptions [$A_{//}$ (i= 0°), $A_{\perp}$ (i= 0°) et $A_{//}$ (i= 60°)] correspondant aux trois directions du faisceau IR (Fig. AII1), on peut déterminer les orientations des molécules par rapport au substrat du film LB. Pour cela, des études initiées par Khün et poursuivies par Chollet[9-11] ont fourni les équations pour calculer les angles d'inclinaison moyens d'un dipôle par rapport à la normale au substrat[10].

Les lames de CaF_2 utilisées comme substrats ont une épaisseur de 2 mm et un indice optique n_3. Le nombre de couches LB déposées de chaque côté est le même et l'ensemble lame-film LB est mis dans un milieu transparent d'index n_1 (air dans notre cas). Les propriétés optiques des couches minces sont décrites par un tenseur diélectrique complexe Є = Є' + i Є'', avec OX, OY et OZ comme axes principaux. Le substrat est exposé à un faisceau de lumière dans le plan XZ (Fig. AII2(b)) avec une polarisation linéaire transverse électrique (TE) (champ électrique perpendiculaire ou parallèle au plan d'incidence). L'intensité de la lumière transmise par le substrat et le film LB est donnée par des expressions[12] issues des équations de Fresnel et des lois de Descartes avec quelques approximations: (1) les expressions de l'intensité sont développées au premier ordre en η (η = 2π·d/λ « 1, condition vérifiée lorsque l'épaisseur de la matière organique d est faible devant λ, la longueur d'onde de la lumière). (2) Les réflexions multiples dans le substrat ne sont pas considérées, approximation justifiée tant que n_3 n'est pas trop grand.

Les mesures de dichroïsme linéaire donnent les valeurs principales Є''$_{XX}$, Є''$_{YY}$, Є''$_{ZZ}$ du tenseur de polarisation, qui sont corrélées avec les angles caractéristiques (que définit l'orientation moléculaire) par une série d'équations. Nous nous sommes surtout intéressés au dichroïsme linéaire hors plan afin d'évaluer l'angle Φ associé aux dipôles considérés (Fig. AII2(a)), pour se faire une idée de l'organisation de la monocouche organique. L'équation [1] a été déduite en considérant que Є''$_{ZZ}$ est négligeable comparé à Є'$_{ZZ}$ et Є''$_{ZZ}$«Є'$_{ZZ}$ ≠ n_2^4, où n_2 est l'indice optique du film LB, r est l'angle de réfraction dans le substrat ($n_1 \sin i = n_3 \sin r$) (Fig. AII2(b)).

$$\frac{A_{//}(i \neq 0)}{A_{//}(i = 0)} = \beta(i) = \frac{n_1 n_3 (n_1 + n_3)}{(n_1 \cos r + n_3 \cos i)} \times \left\{ \frac{n_1^2}{n_2^4} \cdot \sin^2 i \cdot \frac{\epsilon''_{zz}}{\epsilon''_{xx}} + \frac{\cos i \cdot \cos r}{n_1 n_3} \right\} \qquad [1]$$

Les paramètres utilisés sont i = 60°, n_1 = 1 (air), $n_2 \approx 1{,}5$ (produit organique à longues chaînes alkyles) et n_3 = 1,4146 (indice du substrat qui dépend de la longueur d'onde de la lumière). A partir de cette équation, on peut déterminer le rapport Є''$_{ZZ}$/Є''$_{XX}$, qui est relié avec les angles caractéristiques de l'orientation moléculaire par [2].

$$\frac{\epsilon''_{zz}}{\epsilon''_{xx}} = \rho = \frac{\langle \cos^2 \Phi \rangle}{\langle \sin^2 \Phi \rangle \cdot \langle \cos^2 \omega \rangle} \qquad [2]$$

Si on vérifie que le système est isotrope dans le plan, $\langle \cos^2 \omega \rangle = ½$, l'équation [2] est simplifiée en [3]:

$$\rho = \frac{1}{2} \cdot \frac{\langle \cos^2 \Phi \rangle}{1 - \langle \cos^2 \Phi \rangle} \qquad [3]$$

A partir de ρ, on connaît donc l'angle Φ moyen entre le moment dipolaire d'une transition et la normale au substrat (tel que $\cos^2\Phi_{moy} = \langle \cos^2 \Phi \rangle$) (Fig. AII2). Dans le cas de la bande de vibration C-H de nos films LB, Φ correspond à l'angle entre le moment dipolaire de transition des C-H des chaînes aliphatiques et la normale au substrat. En supposant que les chaînes aliphatiques sont en «zig-zag», le dipôle est alors perpendiculaire à l'axe de la chaîne aliphatique et on peut connaître l'angle d'inclinaison moyen des chaînes aliphatiques par rapport à la normale au substrat (Fig. AII3).

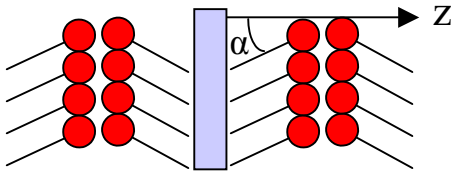


Fig. AII3. Représentation de l'inclinaison des chaînes aliphatiques par rapport à la normale au substrat.

Les calculs pour la détermination de la direction des moments dipolaires de transition sont basés sur l'hypothèse que toutes les entités sont orientées identiquement par rapport à la normale au substrat. Cependant, la mesure du dichroïsme en IR donne l'information de l'orientation moyenne, et ne permet aucune détermination de la distribution de ces orientations.

Pour l'étude en infrarouge, nous avons utilisé un spectromètre Nicolet 750 avec une résolution de 2 cm^{-1}.

Des spectres en UV-visible ont été également enregistrés avec un spectrophotomètre Unicam UV 4.

Annexe III : Diffraction de rayons X.

Deux types d'expériences ont été réalisés: le premier sur des films LB pour connaître la périodicité des couches et le second sur des films de Langmuir pour connaître l'organisation des molécules amphiphiles dans la monocouche.

Diffraction aux petits angles.

La diffraction de rayons X est une méthode primordiale pour caractériser structurellement les films minces. Quand un faisceau de rayons X arrive sur un matériau, une partie est éventuellement réfléchie de manière spéculaire s'il existe des unités de répétition dans la structure associées à une distance caractéristique d_{hjl} qui vérifie la loi de Bragg:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta$$

Puisque les rayons X sont très pénétrants, dans les cas des films LB on a besoin d'une certaine quantité de couches pour obtenir des données significatives[13].

A partir des pics des diagrammes de diffraction de rayons X (intensités en fonction des angles d'incidence ou de q, où $q = 4\pi\sin\theta / \lambda$), on peut déterminer les valeurs d_{hkl} grâce à la loi de Bragg. L'intensité dans ces diagrammes est représentée comme $I(q)\cdot q^4$ (ou parfois comme $\log [I(q)\cdot(q)^4]$) afin de mieux visualiser les pics ($I \propto 1 / q^4$). Pour un film LB de type Y, l'unité de répétition est une bicouche et la distance d_{001} est donc égale à l'épaisseur entre deux monocouches (Fig. AIII1).

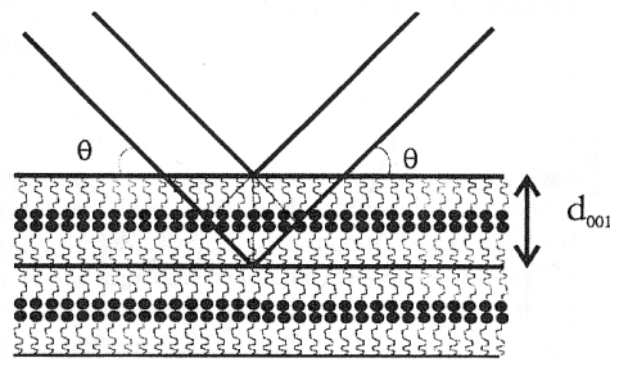


Fig. AIII1. Réflexion de Bragg d'un film LB de type Y.

Le domaine d'étude du balayage angulaire est limité dans sa partie inférieure par l'angle critique α_c de la réflexion totale qui est fonction de l'indice de réfraction de l'échantillon (voir III2). Au-delà de α_c, l'intensité chute rapidement tout en présentant d'éventuelles oscillations connues comme "franges de *Kiessig"*. Ces oscillations résultent du phénomène d'interférence entre les ondes réfléchies par les différents dioptres, air-couche et

couche-substrat, et leurs positions angulaires sont fonction de l'épaisseur de la couche mince. En traçant q en fonction du nombre de pics on arrive à connaître l'épaisseur totale du film LB (pente de la régression linéaire) dont on déduit l'épaisseur d'une couche.

L'appareil utilisé pour faire ces mesures a été conçu et fabriqué au laboratoire[14].

Nous remercions M. F. Achard et L. Navailles pour les mesures de diffraction de rayons X aux petits angles réalisées au laboratoire.

Diffraction haute résolution en surface.

L'intensité mesurée lors d'une expérience conventionnelle de rayons X est proportionnelle au volume d'échantillon irradié. Celui-ci est donc proportionnel à la pénétration de la radiation dans l'échantillon. Pour des rayons X de ~1 Å de longueur d'onde, ces longueurs de pénétration vont de quelques micromètres pour des matériaux qui absorbent beaucoup à quelques millimètres pour les matériaux qui absorbent peu. Si l'on veut sonder uniquement la surface d'un matériau, il faut restreindre cette pénétration. Celle-ci peut être obtenue en utilisant des angles d'incidence rasants, ce qui induit un phénomène de réflexion totale de surface[15](Fig. AIII2).

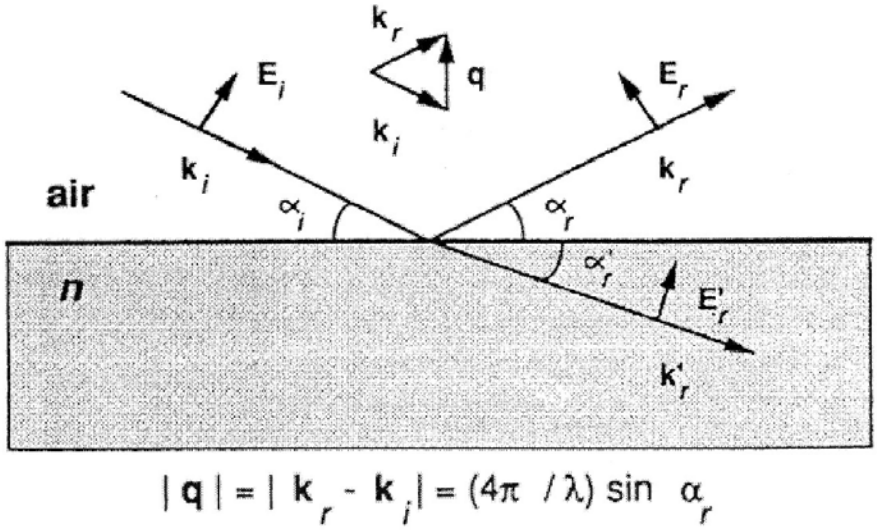
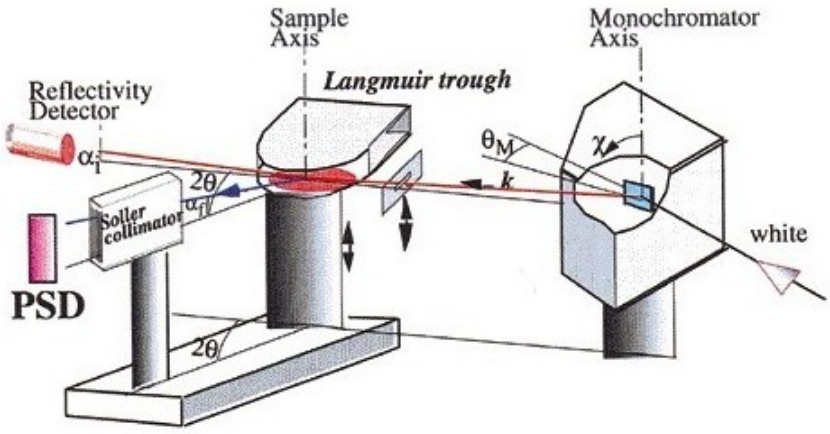


Fig. AIII2.

Les ondes réfractée (E'_r) et réfléchie (E_r) (Fig. AIII2) résultent de l'interaction entre l'onde plane incidente d'amplitude E_i et l'interface entre l'air et un matériau d'indice de réfraction n. Les champs électriques sont illustrés pour une seule polarisation et on représente q comme le vecteur d'onde de diffusion, avec K_i et K_r les vecteurs d'onde incident et réfléchi de magnitude $2\pi/\lambda$ avec λ la longueur d'onde.

Quand l'angle d'incidence est plus petit ou de l'ordre de l'angle critique, α_c, le phénomène de réflexion totale a lieu: l'onde incidente est totalement réfléchie, tandis que l'onde réfractée devient évanescente à la surface.

En géométrie GIXD (Grazing Incidence X-ray Diffraction), l'angle d'incidence du faisceau des rayons X se maintient juste au-dessous de l'angle critique, en limitant la pénétration du faisceau à celle d'une onde évanescente (avec une profondeur de l'ordre de 50-100 Å)[15]. La dispersion des rayons X due à la sous-phase est donc éliminée, ce qui permet une mesure précise des signaux faibles produits par le film épandu à l'interface. L'onde évanescente est éventuellement diffractée selon un angle 2θ par rapport au faisceau incident (Fig. AIII3) s'il existe un ordre dans le film. Si l'ordre est cristallin, l'onde évanescente peut être diffractée par un grain orienté de telle façon que ses plans réticulaires d'indices h, k (distance $d_{h,k}$) fassent un angle $\theta_{h,k}$ avec l'onde évanescente pour satisfaire la condition de Bragg $\lambda = 2d_{h,k}\sin\theta_{h,k}$. Comme le faisceau de l'onde incidente illumine une large zone de la surface, et les "cristallites" dans les couches à la surface de l'eau étant orientés aléatoirement de façon azimutale, on obtient en enregistrant l'intensité diffractée en fonction de θ le spectre d'une "poudre bidimensionnelle".



Physical variable	Diffraction variable
θ_M	$\lambda=2\pi/k$; k
χ	α_i
2θ	$q_{xy} = 2k\sin\theta$
α_f	$q_z = k\sin\alpha_f$

Fig. AIII3. Dessin expérimental d'un diffractomètre pour étudier les surfaces liquides.

Expérimentalement, la récupération de l'intensité diffractée, qui est enregistrée à un angle θ selon l'angle α_f exprimant l'écart entre le plan de la couche et le faisceau diffracté, se fait à l'aide d'un détecteur sensible à la position (PSD).

Les pics de Bragg correspondants à des vecteurs q_{xy} ($\approx 4\pi\sin\theta_{xy} / \lambda$) nous renseignent sur l'arrangement moléculaire dans la monocouche. Ils nous permettent de déterminer les paramètres du réseau 2D ("a" et "b") (Fig. AIII4). Dans le cas où les chaînes aliphatiques sont orientées verticalement, le pic de Bragg est centré sur $\alpha_f \sim 0$. Cependant une inclinaison des chaînes (correspondant à une inclinaison de la maille) fait sortir le pic de Bragg hors du plan de la couche ($\alpha_f \neq 0$). Ainsi, on effectue des "*rods*" en mesurant l'intensité diffractée pour différents angles α_f afin d'évaluer la position hors plan du pic et donc l'angle d'inclinaison ("t").

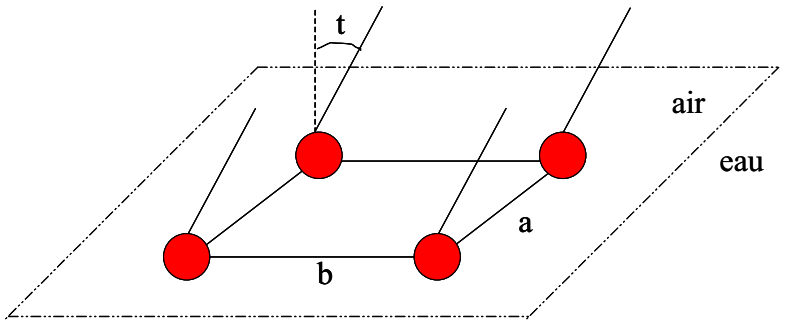


Fig. AIII4. Représentation des paramètres des films de Langmuir déterminés à partir des mesures de GIXD.

Les expériences de diffraction de rayons X aux angles rasants ont été réalisées sur la ligne D41B de la source synchrotron à LURE (Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique) à Orsay. La longueur d'onde des rayons X (λ = 1,646 Å) a été sélectionnée en utilisant un cristal de germanium (111). L'angle d'incidence est fixé à $\alpha = 0{,}85\ \alpha_c$ à l'aide d'un miroir (α_c = 2,8 mrad). La résolution de q_{xy} est de 0,007 $Å^{-1}$.

Nous remercions P. Fontaine et M. Goldmann pour leur disponibilité pendant la semaine de travail à L.U.R.E. (grèves comprises!).

Annexe IV : Magnétisme.

Définitions

Quand un échantillon est mis dans un champ magnétique (H), il se magnétise de façon que son champ intérieur, l'induction magnétique (B), soit différent de celui qu'il a dans l'espace libre. Dans le cadre d'une approche phénoménologique basée sur les équations de Maxwell, les deux magnitudes sont reliées par le tenseur de perméabilité magnétique μ:

$$B=\mu\cdot H$$

où $\mu=1+4\cdot\pi\cdot M$ (en unités électromagnétiques, uem CGS):

M étant le moment magnétique résultant de la polarisation du milieu, appelé aimantation.

Cette aimantation est reliée au champ par la susceptibilité magnétique, χ:

$$\chi=\frac{\partial \mathrm{M}}{\partial \mathrm{H}}$$

Quand ce champ magnétique est suffisamment faible, χ est indépendant de H et on peut écrire M = χ H; la susceptibilité magnétique est simplement la mesure quantitative de la réponse d'un matériau à un champ magnétique appliqué. χ peut être positive ou négative selon la direction des moments magnétiques au champ appliqué. On définit alors des substances DIAMAGNETIQUES ou PARAMAGNETIQUES (moments magnétiques opposés ou de même sens au champ respectivement) en l'absence d'effets coopératifs.

La contribution diamagnétique, liée à la présence des moments orbitaux, est toujours présente: le diamagnétisme est une propriété intrinsèque de la matière. En présence d'atomes ou de molécules présentant des électrons non appareillés un moment magnétique de spin est révélé qui donne naissance à un comportement PARAMAGNETISME et vient se superposer au terme diamagnétique inhérent.

Ainsi, en 1895, Curie montrait qu'en première approximation pour de tels systèmes la susceptibilité magnétique varie inversement avec la température.

$$\chi=\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{T}} \qquad \text{où C = constante de Curie.}$$

Cette équation, la loi de Curie, correspond à un matériau paramagnétique idéal sans aucune interaction entre les moments magnétiques.

Plus tard, il a été montré que le comportement de certains matériaux pouvait être mieux expliqué par la loi de Curie-Weiss:

$$\chi=\frac{\mathrm{C}}{\mathrm{T}-\theta}$$

où θ, la température de Weiss, rend compte des interactions entre les moments magnétiques présents dans le solide.

De telles interactions magnétiques dans un solide peuvent impliquer un magnétisme coopératif avec un ordre à grande distance qui peut dominer si l'énergie thermique des moments dans le régime paramagnétique est suffisamment faible. Ainsi, quand on baisse la température, on arrive à une température critique à partir de laquelle on change d'état fondamental magnétique. On distingue principalement les ordres magnétiques suivant avec un seul ou deux types de moments magnétiques[16] :

- Dans les substances FERROMAGNETIQUES, tous les moments magnétiques s'alignent spontanément dans une seule direction et le même sens (↑↑↑↑↑↑↑↑): il y a apparition d'un moment magnétique spontané à la température de Curie (T_c) définissant la transition entre l'état paramagnétique et l'état ferromagnétique.

- Dans les substances ANTIFERROMAGNETIQUES les interactions magnétiques ont tendance à aligner les deux différents moments antiparallèles entre eux (↑↓↑↓↑↓↑↓), créant des sous-réseaux magnétiques sans aimantation spontanée. En-dessus d'une température critique, dite température de Neel (T_N), l'agitation thermique détruit cet ordre magnétique.

- Dans les substances FERRIMAGNETIQUES une aimantation spontanée existe comme pour les ferromagnétiques, mais les différents moments magnétiques tendent à s'aligner antiparallèles comme dans les antiferromagnétiques (↑↓↑↓↑↓↑↓). La différence est que les ferriaimants présentent deux ou plus espèces magnétiques avec différents moments magnétiques qui ne se compensent pas au-dessus de la température d'ordre magnétique T_c.

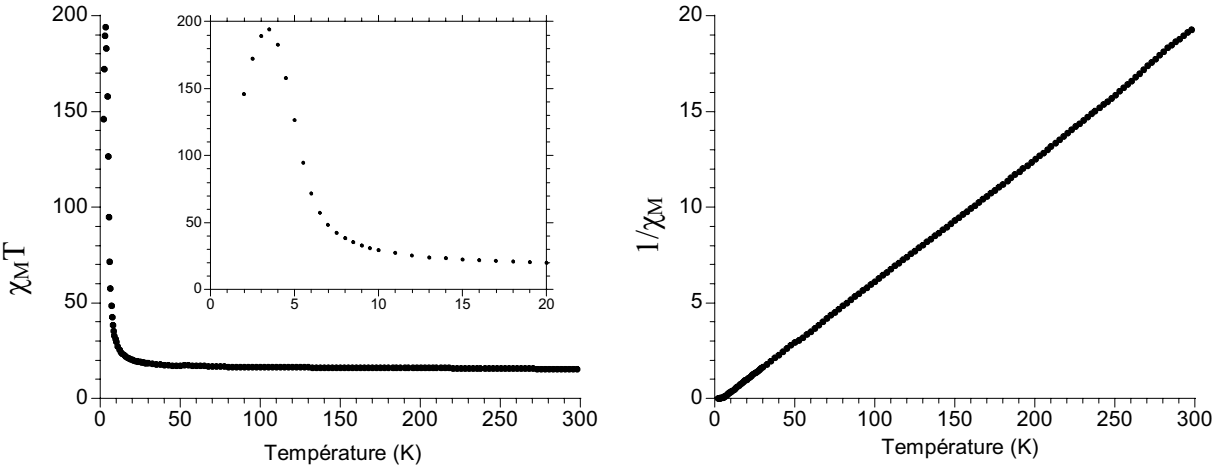
Méthode expérimentale

Pour étudier les propriétés magnétiques, les molécules sont déposées sur du mylar pour former les films LB (annexe I). Ce substrat est diamagnétique et la correction de son signal dans toutes les mesures des films LB est importante puisqu'aux hautes températures ce signal peut être du même ordre (ou supérieur) au signal du composé étudié.

En général, les techniques employées sont basées soit sur la mesure de forces (ou de couples) avec des balances magnétiques, soit sur la mesure de la variation d'inductance permettant de déterminer une aimantation. C'est cette seconde technique que nous avons utilisée employant un magnétomètre SQUID (Superconducting Quantum Interference Device) Design MPMS-5. Les différentes mesures ont été faites au laboratoire et à l'Université de Valencia (Espagne).

A titre d'exemple, les différentes mesures magnétiques effectuées sont présentées avec la poudre de Bleu de Prusse commerciale, de formule $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ provenant de chez Aldrich. Cependant une analyse chimique de ce produit a montré qu'il contenait 3,5 % de sodium[27], ainsi que des molécules d'eau conduisant à une formule globale "$NaFe_4(CN)_{12}(H_2O)_7$", ce qui indique une composition chimique intermédiaire entre le BP soluble et insoluble.

- Les mesures d'aimantation en fonction de la température sous un champ de 1000 G nous permet d'obtenir la courbe de $\chi_M T$ (Fig. AIV1(a)) ou l'inverse de la susceptibilité (Fig. AIV1(b)) en fonction de la température.



(a) (b)

Fig. AIV1. Représentation de (a) $\chi_M T$ et (b) $1/\chi$ en fonction de la température de BP sous un champ de 1000 G.

Au-delà de ~10 K, $\chi_M T$ est constante: cette valeur est la constante de Curie apparente, C_{app}= 17,18 uem·K·mol^{-1}. La montée en deçà de 6 K correspond aux interactions ferromagnétiques.

Le Bleu de Prusse est constitué de Fe^{II} bas spin (d^6, s = 0) et Fe^{III} haut spin (d^5, s = 5/2); les propriétés magnétiques sont donc dues aux Fe^{III}.

A partir de la constante apparente d'un atome de fer(III) [équation 1], on peut calculer le nombre de fer(III) par mole de Bleu de Prusse [équation 2].

$$C_{app}=\frac{N\cdot\beta^2}{3\cdot K}\cdot(\mu_{eff})^2=\left(\frac{\mu_{eff}}{2{,}828}\right)^2=\left(\frac{g\cdot\sqrt{s\cdot(s+1)}}{2{,}828}\right)^2 \quad [1]$$

où N est le nombre d'Avogadro, β le magnéton de Bohr, et K la constante de Boltzmann. Pour Fe^{III} haut spin, μ_{eff} = 5,92 MB et $C_{Fe^{III}}$ = 4,38.

$$n_{Fe^{III}} = \frac{C_{app}}{C_{Fe^{III}}} \qquad [2]$$

De la constante de Curie obtenue expérimentalement pour la poudre de BP (17,18 emu·K·mol^{-1}) le nombre d'atomes de Fe^{III} calculé par mole est de 3,92.

C'est ici qu'il faut préciser la formule chimique utilisée pour normaliser les aimantations par mole. Elle est celle connue pour le BP insoluble, $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14H_2O$[17], P.M.= 1111,4 g·mol^{-1}. Une étude a été faite pour différentes formules en supposant une formule plausible pour le composé étudié et les calculs obtenus dans chaque cas sont montrés sur le Tableau AIV1.

	BP insoluble $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14H_2O$	*BP "étudié"* *"*$HNaFe_2[Fe(CN)_6]_2 \cdot 7H_2O$*"*	*BP soluble* $NaFeFe(CN)_6 \cdot 5H_2O$
$N_{Fe(III)}$ *par mole attendu*	4	2	1
$N_{Fe(III)}$ *par mole calculé*	3,92	2,28	1,26

Tableau IV1

Comme on l'observe, le nombre de Fe^{III} attendus et calculés pour les différents types de BP sont du même ordre et le choix de $Fe_4[Fe(CN)_6]_3 \cdot 14H_2O$ est simplement pour mieux comparer avec les données de la littérature. Ainsi, le résultat obtenu de 3,92 est en accord avec les 4 atomes de fer(III) par molécule de Bleu de Prusse.

De la représentation de $1/\chi_M$ en fonction de la température, la partie linéaire est ajustée avec la loi de Curie-Weiss pour connaître la température de Weiss, θ = 5,8 K.

- La température de Curie de ce composé magnétique est connue à partir des courbes d'aimantation "ZFC" (zero-field-cooling) et "FC" (field-cooling) obtenues sous un champ très faible (5 G). Pour faire les mesures, on descend dans un premier temps en température à 2 K en l'absence du champ magnétique. Ensuite on applique un champ de 5 G et on augmente la température pour enregistrer la courbe ZFC. En continuant, on descend encore à 2 K puis on enregistre l'aimantation en fonction de la température montante: la courbe obtenue est appelée FC.

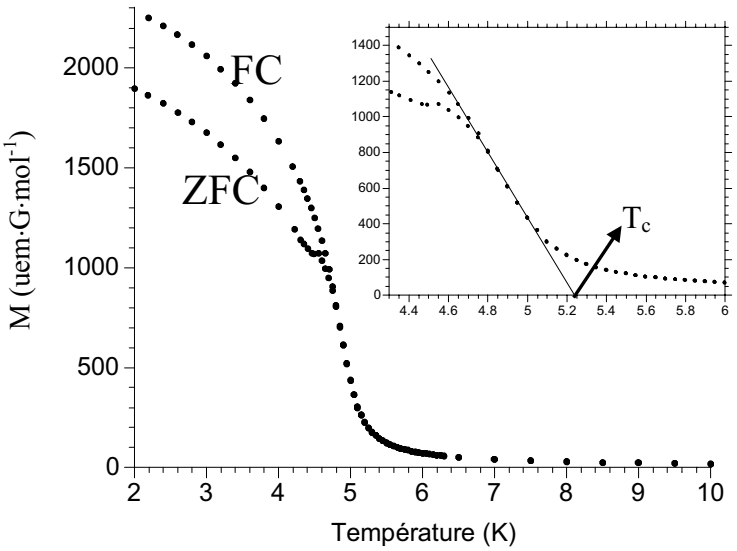


Fig. AIV2. Aimantation à basse température de BP.

La température de transition entre le comportement ferromagnétique et paramagnétique est déterminée assez précisément en extrapolant à aimantation nulle T_c = 5,25 K (Fig. AIV2).

L'aimantation à saturation dans l'état ferromagnétique, M_s = 2287,5 uem·G·mol^{-1}, permet d'estimer également le nombre de fer(III):

$$M_s = g \cdot \mu_B \cdot S \quad ; \qquad N_{Fe(III)} = \frac{S}{S_{Fe^{III}}} = \frac{M_s}{g \cdot \mu_B \cdot N \cdot S_{Fe^{III}}}$$

Cependant, la valeur obtenue est $N_{Fe(III)}$ = 0,08 atome de fer par mole, très loin de celle obtenue à partir de la constante apparente. Ceci veut dire qu'à 2 K et avec un champ de 5 G, les moments magnétiques ne sont pas totalement ordonnés.

- L'aimantation en fonction du champ appliqué à une température fixe nous donne l'aimantation à saturation. Les courbes ont été enregistrées pour deux températures: 2 K et 4 K (Fig. AIV3).

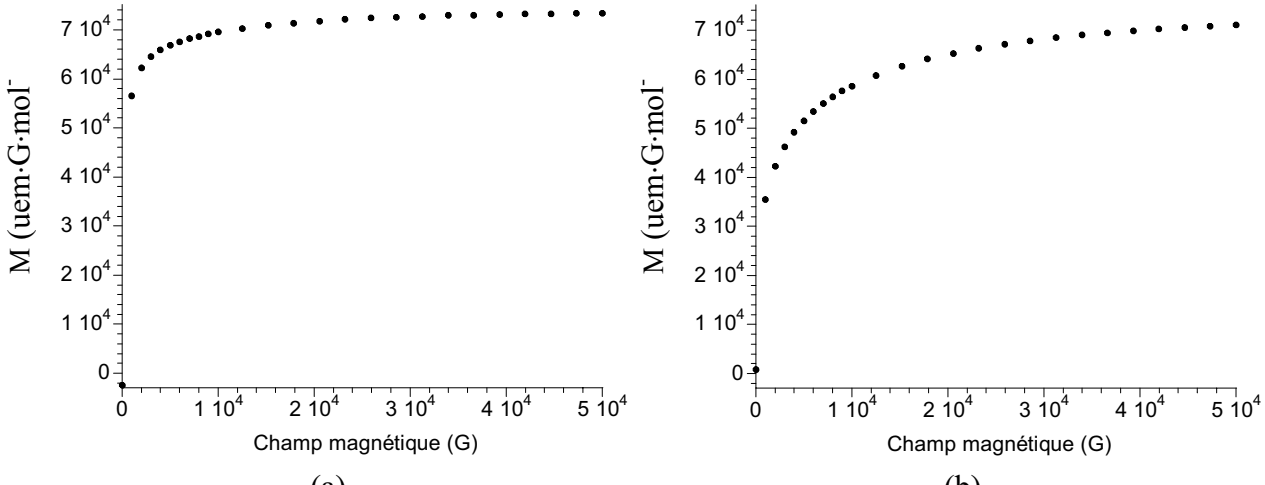
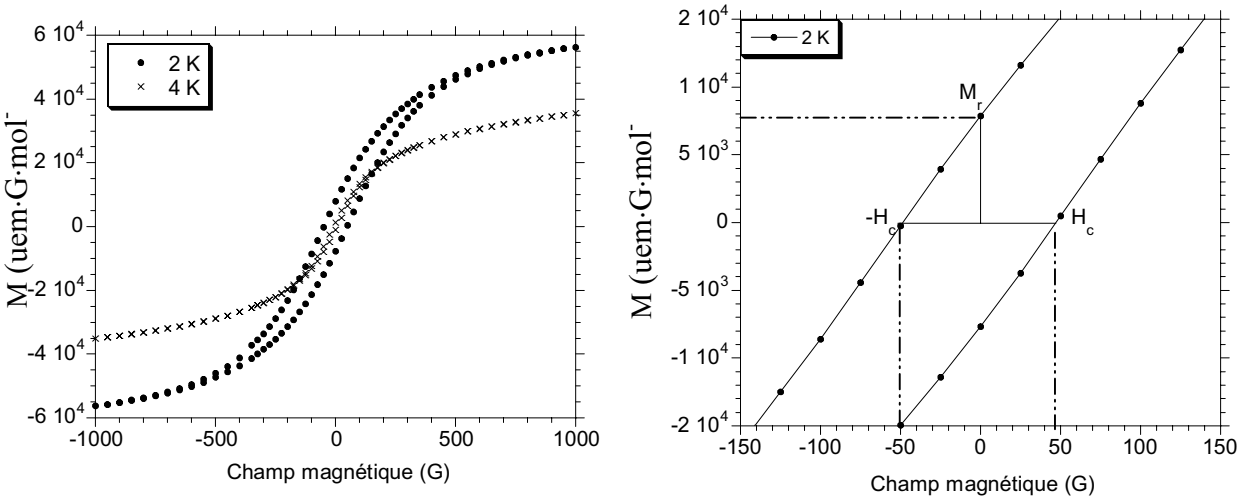


Fig. AIV3. Variations d'aimantation de BP en fonction du champ pour une température de (a) 2 K et (b) 4 K.

La pente initiale est plus importante quand la température est plus basse, T = 2 K, avec un état plus ordonné ferromagnétiquement qu'à une température de 4 K, car l'agitation thermique est moindre.

Les aimantations à saturation de ces deux courbes, M_s (2 K) = $7{,}3 \cdot 10^4$ uem·G·mol^{-1}, et M_s (4 K) = $7{,}1 \cdot 10^4$ emu·G·mol^{-1}, donnent une estimation du nombre de Fe^{III}: 2,63 atomes de Fe^{III} par mole pour une température de 2 K et 2,55 atomes pour 4 K. Ces valeurs sont encore loin des 4 atomes par mole obtenus par la mesure de la susceptibilité magnétique, mais beaucoup mieux que le résultat venant de l'aimantation spontanée dans l'état ferromagnétique.

- Les cycles d'hystérésis ont été enregistrés pour ces deux températures (2 et 4 K), comme le montre la Fig. AIV4. L'information qu'on peut en extraire est triple: le champ coercitif (H_c), l'aimantation rémanente (M_r), et l'aimantation à 1000 G ($M_s^{'}$) (Fig. AIV4(b)).



(a) (b)

Fig. AIV4. (a) Cycles d'hystérésis de BP à 2 K et 4 K (b) Représentation des donnés obtenues.

Le tableau IV2 rassemble les données obtenues à partir de ces courbes.

T (K)	*H_c (G)*	*M_r (uem·G·mol^{-1})*	*$M_s^{'}$ (uem·G·mol^{-1})*	*$M_r / M_s^{'}$*
2	48	7772	56290	0,14
4	8	1181	35270	0,03

Tableau IV2

Le cycle d'hystérésis avec un champ coercitif de 48 G montre que le Bleu de Prusse est un aimant à une température de 2 K. A 4 K l'aimantation rémanente et le rapport de M_r / M_s' caractéristique de la boucle d'hystérésis sont très petits.

Ces résultats expérimentaux montrent l'existence de domaines magnétiques avec des mécanismes d'aimantation concernant les déplacements de parois de Bloch à bas champ et des rotations de l'aimantation globale plus difficiles à champ élevé. Il faut noter néanmoins que peu d'études ont été réalisées concernant les mécanismes d'aimantation dans les aimants moléculaires.

A la différence des techniques en continue, où on mesure directement le moment magnétique M, les techniques dites AC où l'on suppose un petit champ alternatif peuvent mesurer les variations dM/dH. Ainsi, les mesures AC nous donnent une information sur le pente $\chi_{AC} =$ dM/dH de la courbe d'aimantation, qui peuvent être très utiles pour étudier les transitions magnétiques.

Pour ce faire, un champ magnétique alterné est appliqué à l'échantillon par un courant AC à travers d'une bobine. L'amplitude et la fréquence de ce courant peuvent varier permettant la mesure de la susceptibilité AC dans une large gamme d'amplitudes et de fréquences.

L'aspect le plus intéressant des mesures AC est de pouvoir mesurer les composantes de la susceptibilité réelle ou en-phase (χ') et imaginaire ou hors de phase (χ''). La forme combinée de la susceptibilité complexe étant:

$$\chi = \chi' + i\cdot\chi''$$

où χ'' est la mesure de l'énergie absorbée par l'échantillon lors de l'application du champ AC.

Ainsi, nous avons enregistré les mesures AC pour le BP à trois fréquences (Fig. AIV5).

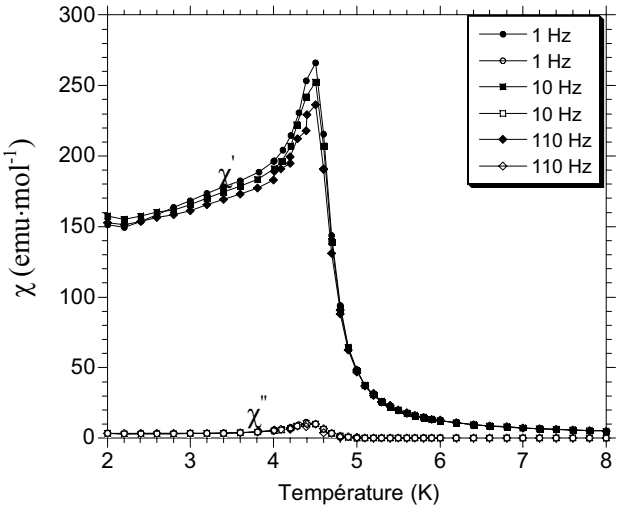


Fig. AIV5. Dépendance en température des composantes en phase χ' et hors de phase χ'' de la susceptibilité.

Annexe V : Microscopie Électronique à Transmission.

La Microscopie Electronique à Transmission (MET) s'utilise pour caractériser les matériaux d'un point de vue morphologique, cristallographique ainsi que pour analyser leur composition élémentaire[18,19] (Fig. AV1). Le microscope utilisé est un microscope électronique JEOL JEM 2000 FX.

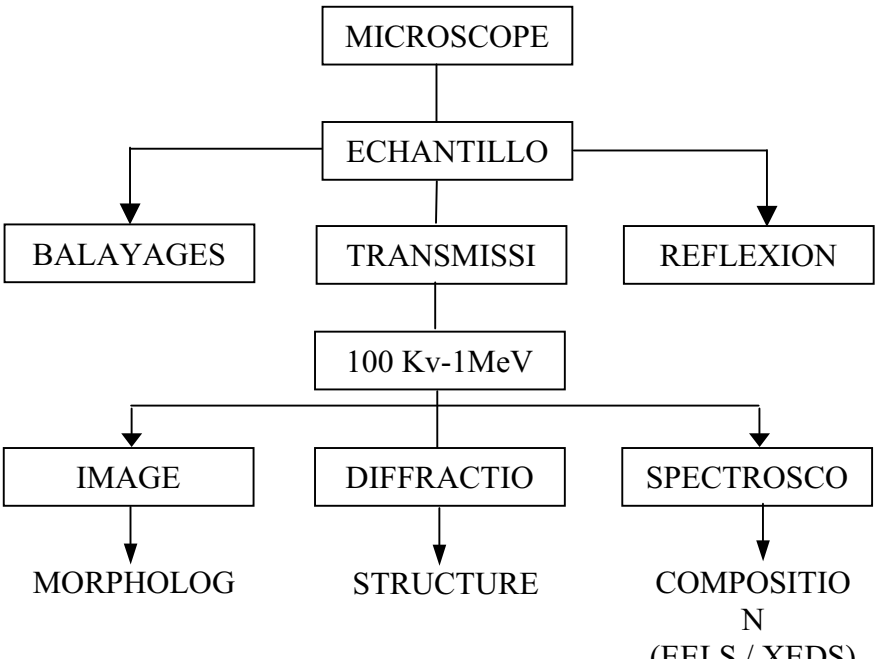


Fig. AV1. Caractérisation par Microscopie Electronique.

La MET utilise des électrons comme radiation à la place de la lumière visible des microscopes optiques. Quand les électrons accélérés traversent l'échantillon (5-100 nm), ils sont dispersés selon divers processus ou ne sont pas perturbés par l'échantillon. La distribution non-uniforme des électrons qui émergent de la surface de l'échantillon contient les informations structurales et chimiques sur celui-ci.

La *distribution spatiale* de la dispersion est observée sous forme d'images qui montrent la morphologie de l'échantillon, tandis que la *distribution angulaire* de la dispersion est reflétée sous forme de diagrammes de diffraction qui informent sur la structure cristalline de l'échantillon.

Dans le système du MET, les lentilles de l'objectif récupèrent les électrons qui sortent de la surface de l'échantillon, les dispersent pour obtenir le diagramme de diffraction dans le plan focal arrière et les recombinent pour former une image dans le plan image.

- Pour obtenir le diagramme de diffraction il faut ajuster les lentilles du système image de façon que le plan focal des lentilles de l'objectif corresponde au plan objet des lentilles intermédiaires.
- Pour voir l'image, il faut réajuster les lentilles intermédiaires de façon que leur plan objet soit le plan image des lentilles de l'objectif.

A partir du diagramme de diffraction, on peut connaître les distances inter-réticulaires, d_{hkl} [1], et faire une approche du système cristallin avec des diagrammes standards.

$$d_{hkl} = \frac{K}{R} \qquad [1]$$

où K = coefficient de transfert du microscope et R = distances mesurées du diagramme de diffraction.

Pour les études de films de Langmuir, des grilles de cuivre (achetées chez Pelco International) sont déposées sur l'interface air-eau, puis séchées sous courant d'azote. Pour étudier les films LB, les couches de Langmuir sont déposées sur des lames de verre sur lesquelles des grilles de MET ont été collées au préalable à l'aide d'un polymère. Pour cela, les lames de verre sont lavées avec du savon et séchées à l'air sans être rincées. Séparément, 2 g de FORMVAR (polyvinyl formal) (*Sigma*) sont dissous dans 100 mL de CH_2Cl_2. Les lames sont plongées dans la solution de polymère pendant 5-10 s et, après avoir séché un peu, la fine couche de polymère est séparée de la lame de verre et déposée sur de l'eau. On dépose les 2 grilles de MET sur le polymère qui flotte sur l'eau et ultérieurement, on récupère très rapidement, sur une nouvelle lame de verre, le polymère avec les deux grilles de MET. De cette façon, on obtient des grilles de MET entre le verre et le polymère et on peut transférer un film LB sur ce substrat.

Nous remercions E. Sellier pour le temps qu'elle nous a consacré, ainsi que sa disponibilité pour l'observation des nos échantillons au MET (analyses effectuées au CREMEM, Centre de REssources en Microscopie Electronique et Microanalyse, à Talence).

Annexe VI : Électrochimie et photoélectrochimie.

Électrochimie.

Les méthodes électrochimiques sont utilisées comme des outils pour l'étude des systèmes chimiques, comme le sont fréquemment les méthodes spectroscopiques. Les mesures de nature électrochimique donnent des informations très variées, comme des données thermodynamiques sur une réaction ou des concentrations de traces de cations métalliques ou de substances organiques[20]. Les propriétés électrochimiques sont également essentielles pour la conception de nouveaux générateurs d'énergie électrique ou pour l'électrosynthèse d'une molécule donnée.

Un processus électrochimique est constitué par un ensemble de phénomènes associés à un transfert de charge au travers d'une interface formée par la mise en contact d'une électrode avec un électrolyte, c'est-à-dire d'un conducteur électronique (métal, graphite…) avec un conducteur ionique (par migration d'ions, au lieu d'électrons: solutions ioniques aqueuses ou non-aqueuses, sel fondu ionisé, certains solides ioniques)[21]. Un tel transfert de charge a pour principal effet de produire une transformation chimique appelée réaction électrochimique, comme par exemple:

$$Fe(CN)^{3-} \text{ (forme oxydée)} + e^- \rightarrow Fe(CN)^{4-} \text{ (forme réduite)} \qquad [1]$$

Pour les mesures expérimentales, un dispositif comme celle schématisée dans la Fig. AVI1 est utilisé.

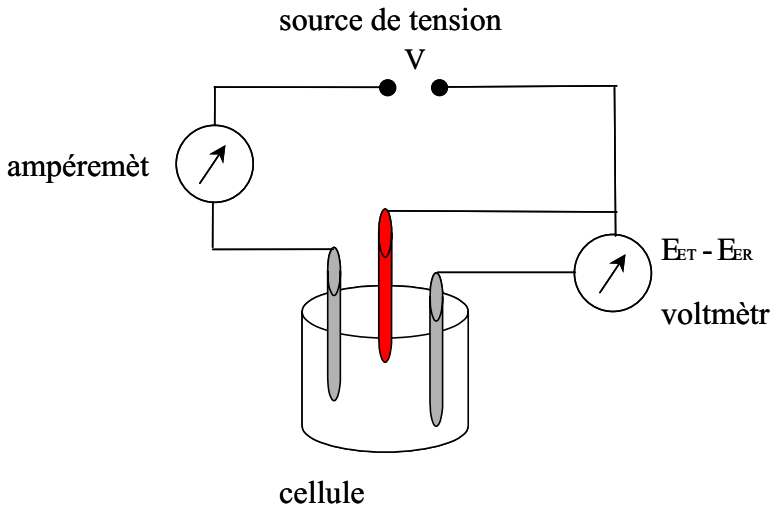


Fig. AVI1. Schéma de principe d'un circuit d'électrolyse à potentiel d'électrode contrôlé, où CE est l'électrode opérative ou de travail, CE est la contre-électrode et ER est l'électrode de référence.

Pour pouvoir imposer un potentiel d'électrode, le faire varier et produire ainsi des réactions électrochimiques, il faut opérer dans une cellule d'électrolyse, comportant deux électrodes auxquelles un circuit extérieur se trouve connecté (formant avec la cellule un

circuit fermé). La solution devant subir la transformation électrochimique est placée dans cette cellule. Le circuit électrique extérieur permet d'imposer une tension d'électrolyse V entre les deux électrodes. Le potentiel E de l'électrode principale où doivent être opérées les réactions que l'on désire produire (électrode de travail) peut être contrôlé (à la fois fixé et mesuré) avec l'aide d'un électrode de référence (le potentiel de la contre-électrode n'ayant en général pas besoin d'être lui-même contrôlé).

Dans nos expériences, l'électrode de travail est l'électrode de ITO sur laquelle est déposé le film LB, la contre-électrode est un fil de platine et l'électrode de référence est au calomel saturé, constitué par le système calomel (chlorure mercureux [$Hg_2Cl_2\downarrow + 2\,e^- \rightarrow 2\,Hg\downarrow + 2\,Cl^-$]), désigné en abrégé par ECS.

Nous avons utilisé des techniques voltampérométriques cycliques pour caractériser d'un point de vue redox (la capacité d'accepter ou de donner des électrons) les nouveaux films LB obtenus.

Le principe général de la voltampérométrie est l'obtention d'une réponse (le courant) du système étudié en fonction de la sollicitation (contrainte) responsable de la production de réaction(s) chimique(s), en effectuant une exploration par imposition et variation progressive du potentiel d'électrode E (balayage de potentiel). On peut envisager d'effectuer, immédiatement à la suite d'un balayage de potentiel, un balayage de retour au potentiel initial en inversant le sens de variation de E (en conservant en général la même vitesse de balayage, mais en sens inverse). Ainsi, un cycle de potentiel est décrit et on obtient un voltampérogramme cyclique (Fig. AVI2).

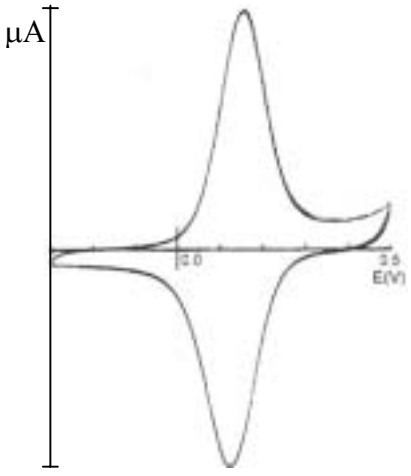


Fig. AVI2. Exemple d'un voltampérogramme cyclique de $Fe(CN)_6^{3-/\,4-}$.

Pour une réaction (comme [1]) le balayage-aller produit $Fe(CN)_6^{3-}$ comme le montre le courant anodique, tandis que pendant le balayage-retour $Fe(CN)_6^{3-}$ est réduit à $Fe(CN)_6^{4-}$ comme le montre le courant cathodique. De cette façon, la voltampérommétrie cyclique produit rapidement une espèce pendant le balayage-aller et prouve son existence pendant le balayage retour.

Photoélectrochimie.

Dans les expériences photoélectrochimiques, l'irradiation d'une électrode par une lumière absorbée par le matériau de l'électrode, produit un courant (le photocourant) qui dépend de la longueur d'onde, du potentiel de l'électrode et de la composition de la solution.

Les études photoélectrochimiques sont souvent faites pour parvenir à une meilleure connaissance de la nature de l'interface électrode/solution. Cependant, ces phénomènes sont également considérés pour leurs applications pratiques potentielles, car la production d'un photocourant représente une conversion d'énergie lumineuse en énergie électrique ou chimique.

Toutes les expériences électrochimiques ont été effectuées dans une cellule conventionnelle à trois électrodes (Fig. AV1) à la température du laboratoire (20 ± 1 °C) dans des solutions aqueuses de KCl 0.1 M sous azote. Les voltampérogrammes cycliques et les expériences de photoélectrochimie ont été réalisés avec un potentiostat Autolab PGSTAT 20 (EcoChemie). Les potentiels ont été mesurés par rapport à l'électrode au calomel saturé (SCE). Pour les expériences photoélectrochimiques, les films LB sont irradiés avec la lumière blanche d'une lampe halogène KL 1500 (Schott, 150 W). La distance entre la lampe et l'électrode est d'environ 1 cm. Pour enregistrer les spectres de photocourant, on utilise une lampe de Xenon (65 W). La lumière monochromatique est obtenue par un spectrographe MS257 (Oriel Instruments).

Nous remercions Serge Ravaine pour son aide lors de ces mesures.

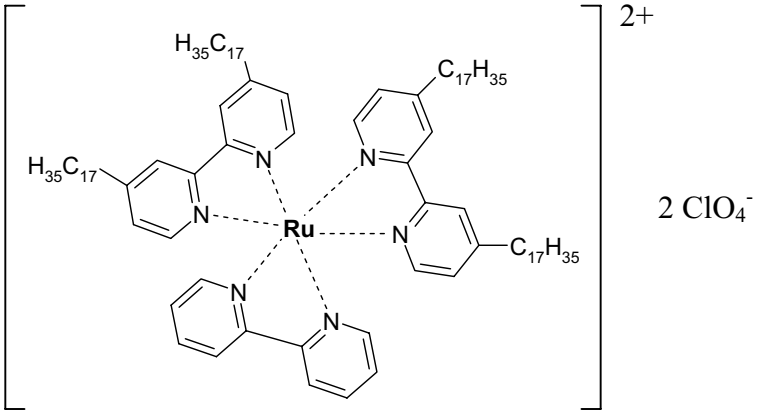
Annexe VII : Synthèses chimiques.

Les synthèses des molécules amphiphiles utilisées pour les films LB sont décrites dans cette annexe.

Pour les chromatographies sur couches minces, des feuilles d'aluminium CCM Gel de Silice 60 F_{254} (*Merck*) sont utilisées. Les chromatographies sur colonne sont effectuées avec un gel de Silice 60 (0,063 – 0,200 mm) (*Merck*).

Les analyses élémentaires ont été réalisées pour le service central d'analyse du CNRS (Vernaison) ou par le laboratoire de microanalyse Pascher (Allemagne), en fonction de la quantité de produit disponible.

Synthèse de $\{Ru[bpy(C_{17})_2]_2(bpy)\}(ClO_4)_2$ (Rub^{2+}).



Pour la synthèse de ce composé, le ligand $bpy(C_{17})_2$ a d'abord été synthétisé en suivant le procédé décrit dans une thèse précédente[22]. La synthèse s'effectue à partir de la 4,4'-diméthyl-2,2'-bipyridine (mmbipy) à une température d'environ - 60 °C tout au long de la synthèse. Une solution de mmbipy dans le tétrahydrofuranne (THF) est ajoutée goutte à goutte à une solution contenant des quantités équimolaires de diisopropylamine et de butyllithium dans le THF et l'hexane. La coloration marron-bordeaux obtenue immédiatement montre la présence d'un carbanion dans le mélange réactionnel. Une solution de 1-bromohexadécane ($CH_3(CH_2)_{15}Br$) dans le THF (plus de deux équivalents de mmbipy) est ajoutée aussi goutte à goutte au mélange réactionnel, qui ne change pas de couleur jusqu'au réchauffement du mélange à température ambiante, où la coloration varie du marron au vert, puis au jaune. La réaction est stoppée en ajoutant de l'eau distillée dans le mélange réactionnel. La phase aqueuse est extraite avec du dichlorométhane et les phases organiques

sont récupérées, séchées et le solvant éliminé. L'huile jaune obtenue est recristallisée dans l'éther à - 4 °C pour donner un solide blanc.

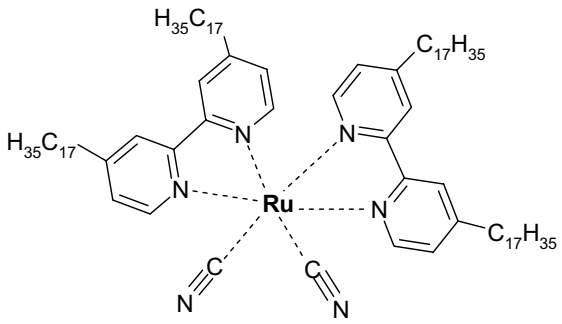
La synthèse du complexe a été effectuée en suivant un schéma décrit dans la littérature[23]. 500 mg de bpy(C_{17})$_2$ sont dissous dans 700 mL de 2-propanol dégazé à l'argon. On ajoute 105 mg de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ et on maintient sous reflux le mélange pendant 48 h. La solution rouge foncée est alors concentrée par évaporation sous vide, jusqu'à un volume d'environ 100 mL. On y ajoute 600 mL de méthanol dégazé dont lesquels sont dissous 600 mg de LiCl. Le mélange est alors porté à reflux pendant 16 h. L'excès de LiCl est filtré, le solvant évaporé sous vide et le solide est repris par 100 mL de dichlorométhane. Après lavage à l'eau, séchage sur Na_2SO_4 anhydre et évaporation du solvant, on recristallise le complexe ((bpy(C_{17})$_2$)$_2$$RuCl_2$) dans l'éthanol à 95 %.

250 mg de ce complexe sont ensuite dissous dans 250 mL d'éthanol dégazé par de l'argon. On y ajoute 26 mg de bpy et le mélange est mis à reflux pendant 30 h. La solution est alors concentrée jusqu'à un volume d'environ 100 mL et on y ajoute 14 mL d'une solution aqueuse de $NaClO_4$ 0,1 M. Le précipité orange est récupéré et recristallisé dans un mélange éthanol/eau.

R_f: 0,89 $CHCl_3$/EtOH 8/2.

	C	*H*	*N*	*Ru*	*O*	*Cl*
% calculé pour $C_{98}H_{160}N_6RuCl_2O_8$	68,35	9,38	4,89	5,87	7,43	4,12
% trouvé par analyse	66,75	9,38	4,86	5,87	-	4,73

Synthèse de Ru[bpy(C_{17})$_2$]$_2$(CN)$_2$.

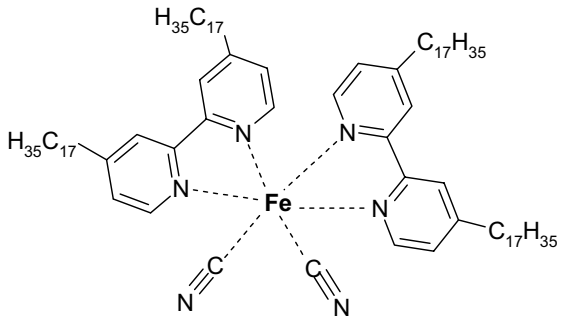


Le composé a été obtenu en suivant une synthèse publiée[24].

498 mg de bpy(C_{17})$_2$ (0,79 mmol) sont dissous dans 50 mL d'éthanol à 95 %. A cette solution dans laquelle on fait buller de l'azote, on ajoute 100 mg de $RuCl_3 \cdot 3H_2O$ (i.e., 0,5 eq) avant de porter le mélange à reflux pendant 48 h. La solution initialement de couleur marron prend alors une teinte rouge brique. A cette solution est ajouté 0,5 g (10 eq) de KCN, le mélange étant maintenu sous reflux pendant 24h. Il prend alors une couleur rouge-orangé. Après évaporation sous vide de l'éthanol, le produit est repris dans 100 mL de chloroforme, lavé 3 fois à l'eau puis séché sur Na_2SO_4 anhydre. On obtient alors environ 0,9 g d'un solide visqueux rouge. Une purification sur colonne de silice (éluant chloroforme/éthanol absolu 8/2) permet alors de récupérer le produit pur que l'on lyophilise dans le cyclohexane.

	C	*H*	*N*	*Ru*
% calculé pour $C_{90}H_{152}N_6Ru$	76,14	10,81	5,92	7,12
% trouvé par analyse	76,67	10,10	6,60	6,35

Synthèse de Fe[bpy(C_{17})$_2$]$_2$(CN)$_2$.



La synthèse de ce produit a été inspirée par le procédé décrit pour la molécule sans chaînes, Fe(bpy)$_2$(CN)$_2$[25].

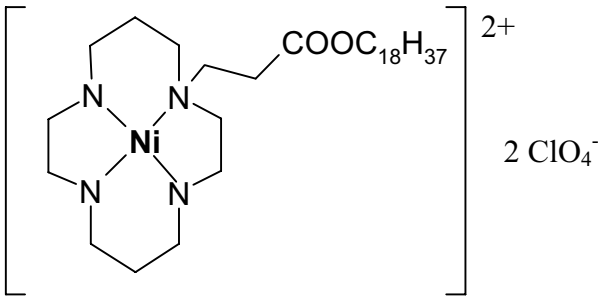
300 mg ($4{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol) de ligand bpy(C_{17})$_2$ sont dissous dans 80 mL d'un mélange méthanol/dichlorométane (3/1) en chauffant légèrement. Une solution de 66 mg ($2{,}4 \cdot 10^{-4}$ mol) de $Fe_2SO_4 \cdot 7H_2O$ dans 5 mL de MeOH est ajoutée à la solution de bpy(C_{17})$_2$ et le mélange prend une couleur rouge-bordeaux. Celui-ci est ajouté à 10 mL de MeOH dans lesquels sont dissous 31 mg ($4{,}7 \cdot 10^{-4}$ mol) de KCN. La solution devient violette et, après filtration, les solvants sont évaporés sous pression réduite.

Le solide violet est alors purifié par chromatographie sur colonne de silice neutre avec l'éluant $CHCl_3$/MeOH (5/1). Le produit final est lyophilisé avec du cyclohexane.

	C	*H*	*N*	*Fe*	*K*	H_2O
% calculé pour $C_{90}H_{152}N_6Fe$	78,65	11,17	6,12	4,06		
% trouvé par analyse	77,05	10,55	7,14	3,98	< 0,1	< 0,6

Nous remercions S. Marcén pour son aide lors de cette synthèse.

Synthèse de Ni[cyclam(CH_2-CH_2-$COOC_{18}H_{37}$)](ClO_4)$_2$.



La synthèse a été effectuée en suivant un procédé décrit dans la littérature[26].

1 g (5 mmol) de cyclam (Aldrich) et 950 mg (1 eq) d'ATPS (acide toluène-*p*-sulfonique monohydrate) sont dissous dans 20 mL de chloroforme. 1,623 g (1 eq) d'octadecylacrylate sont ajoutés ainsi qu'une pointe de spatule de 2,4 ditertbutylphénol. La solution est maintenue sous agitation pendant une nuit. Elle est ensuite lavée trois fois à l'eau, séchée sur Na_2SO_4, le solvant étant alors éliminé par évaporation sous vide. Le produit est purifié sur colonne de silice (éluant $CHCl_3$/MeOH/$iPrNH_2$ 10/1/1). Après lyophilisation avec du cyclohexane, on obtient 0,73 g d'un solide blanc.

ccm: R_f = 0,78 $CHCl_3$/MeOH/$iPrNH_2$ 10/1/1.

masse (FAB) 525,5.

Pour la formation du complexe, 100 mg de produit sont dissous dans 10 mL de méthanol auquel est ajouté 1 équivalent de $Ni(ClO_4)_2$. Le mélange est mis à reflux pendant une nuit. Après évaporation sous vide du méthanol, le produit est repris dans le chloroforme, lavé à l'eau et séché sur Na_2SO_4. Le chloroforme est éliminé et le produit obtenu est lyophilisé.

Nous remercions E. Dupart pour son aide importante dans les synthèses chimiques.

Références

[1] Clemente-León, M; Agricole, B.; Mingotaud, C.; Gómez-García, C.J.; Coronado, E.; Delhaes, P. *Langmuir* **1997**, 13, 2340.

[2] Gaines, G. L. Jr. *Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interfaces* **1966**, Interscience, New York.

[3] Jégo, C. *Thèse de l'Université de Bordeaux I* **1997**.

[4] Blodgett, K.A.; Langmuir, I. *Phys. Rev.* **1937**, 51, 964.

[5] Roberts, G. *Langmuir-Blodgett Films* **1990**, Plenum Press, New York.

[6] Popovitz-Biro, R.; Hill, K.; Shavit, E.; Hung, D. J.; Lahav, M.; Leiserovitz, L.; Sagiv, J.; Hsiung, H.; Meredith, G. R.; Vanherzeele, H. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2498.

[7] Nakamoto, K., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, **1986**, 4ème ed., J. Wiley and Sons.

[8] Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *Infrared and Raman Spectra Characteristics Frequencies of Organic Molecules*, **1991**, Academic Press, Inc.

[9] Chollet, P. A.; Messier, J.; Rosilio, C. *J. Chem. Phys.* **1976**, 64, 1042.

[10] Chollet, P. A *Thin Solid Films* **1978**, 52, 343.

[11] Breton, J.; Michel-Villaz, M.; Paillotin, G.; Vandevyvyer, M. *Thin Solid Films* **1972**, 13, 351.

[12] Vandevyver, M.; Barraud, A.; Teixier, R.; Maillard, P.; Gianotti, C. *J. Colloid Interface Sci.* **1982**, 85, 571.

[13] Pomerantz, M., Segmüller, A. *Thin Solid Films* **1980**, 68, 33.

[14] Nguyen, H. T.; Bouchta, A.; Navailles, L.; Barois, P.; Isaert, N.; Twieg, R. J.; Maaroufi, A.; Destrade, C. J. *J. Phys. II Fr.* **1992**, 2, 1889.

[15] (a) Papaport, H.; Kuzmenko, I.; Berfeld, M.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Popovitz-Biro, R.; Weissbuch, I.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. J. *Phys. Chem. B* **2000**, 104, 7, 1399. (b) Kuzmenko, I.; Rapaport, H.; Kjaer, K.; Als-Nielsen, J.; Weissbuch, I.; Lahav, M.; Leiserowitz, L. *Chem. Rev.* **2001**, 101, 6 1659.

[16] (a) Gatteschi, D.; Kahn, O.; Miller, J.S.; Palacio, F. *Magnetic Molecular Materials* **1991**, NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. (b) Coronado, E.; Delhaes, P.; Gatteschi, D.; Miller, J.S.; Palacio, F. *Molecular Magnetism: From Molecular Assemblies to the Devices* **1996**, NATO ASI, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht. (c) Palacio, F.; Ressouche, E.; Schweizer, J. *Introduction to Physical Techniques in Molecular Magnetism: Structural and Macroscopic Techniques.*

[17] Buser, H. J.; Ludi, A.; Petter, W.; Schwarzenbach, D. *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1972**, 1299.

[18] Reimer, L., Transmission electron Microscopy: physics of image formation and microanalysis, **1997**, 4ème ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York.

[19] Williams, D. B.; Carter, C. B., *Transmission electron Microscopy: a textbook for materials science* **1996**, Plenum Press, New York, London.

[20] Bard, A. J.; Faulkner, L. R. *Electrochimie: Principes, méthodes et applications* **1983**, Masson, Paris.

[21] Trémillon, B. *Electrochimie analytique et réactions en solution* **1993**, Tome 2, Masson, Paris.

[22] Soyer, H. *Thèse de l'Université de Bordeaux I* **1998**.

[23] Sprintschnik, G.; Sprintschnik, H. W.; Kirsch, P. P.; Whitten, D. G. *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1977.

[24] Valenty, S. J.; Behnken, D. E.; Gaines, G. L. Jr. *Inorg. Chem.* **1979**, 18, 8, 2160.

[25] Schilt, A. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 3000.

[26] Fensterbank, H.; Zhu, J.; Riou, D.; Larpent , C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1999**, 811.

Systèmes hybrides en films de Langmuir et Langmuir-Blodgett

Résumé

Ce travail porte sur la formation et la caractérisation de nouveaux systèmes organiques-inorganiques par l'utilisation de films de Langmuir et de la technique de Langmuir-Blodgett. Plusieurs voies ont ainsi été explorées afin d'obtenir des films minces hybrides aux propriétés multiples, en particulier magnétiques.

L'utilisation de l'interaction entre monocouches cationiques et des anions présents en sous-phase a ainsi permis l'organisation de différents polyanions inorganiques en structure lamellaire. Cette stratégie a ensuite été généralisée au cas de colloïdes de Bleu de Prusse, composés bimétalliques étendus. Une large étude (de la préparation à la caractérisation) a été consacrée à ces matériaux mixtes Bleu de Prusse-dérivé amphiphile de $Ru(bpy)_3^{2+}$. Il a été également montré que la cristallisation du Bleu de Prusse et de ses analogues est favorisée en-dessous des films de Langmuir. Finalement, la coordination d'ions dissous en sous-phase avec des molécules amphiphiles à l'interface permet d'élaborer de nouveaux systèmes pouvant former des films LB, ce qui est notamment le cas d'agencements à base de cyanures métalliques.

Mots clés: film de Langmuir, film de Langmuir-Blodgett, cyanométallates, Bleu de Prusse et analogues, chimie à l'interface air-solution aqueuse, magnétisme, électrochimie.

Hybrid systems in Langmuir and Langmuir-Blodgett films

Summary

This work deals with the formation and characterization of new organic-inorganic systems using the Langmuir films and the Langmuir-Blodgett technique. Different ways have been explored to obtain thin hybrid films with several properties, in particular magnetic properties.

The interaction between the cationic layers and the anions in the subphase has led to the organization of different inorganic polyanions in lamellar structures. This strategy has been then generalized to Prussian Blue colloids, which are extended bimetallic compounds. A large study (from preparation to characterization) has been carried out with mixed materials consisting of Prussian Blue and an amphiphile derivative of $Ru(bpy)_3^{2+}$. There has also been demonstrated that the crystallization of Prussian Blue and analogs is favored beneath Langmuir films. Finally, the coordination of ions in the subphase with amphiphilic molecules at the interface allows to obtain new systems that can form LB films, as it is the case of cyanometallate-based compounds.

Keywords: Langmuir film, Langmuir-Blodgett film, cyanometallates, Prussian Blue and analogs, chemistry at the air-water solution interface, magnetism, electrochemistry.