

Désordre Electronique Vs Atomique Positionnel dans les Silicates en Feuillet Auto-Assemblés et les Nanoparticules de ZnSe

Sylvian Cadars

CEMHTI CNRS UPR3079, Université d'Orléans, France
sylvian.cadars@cnrs-orleans.fr

Les solides hybrides organiques-inorganiques nanostructurés sont souvent caractérisés par des échelles, des types, et des quantités multiples d'ordre: ordre atomique cristallin, régularité de porosité, de taille et/ou de forme... etc. Chacun de ces ordres est aussi souvent associé à des degrés différents de désordre qui en font des systèmes complexes à caractériser, mais sont aussi à l'origine d'une grande richesse dans leurs propriétés.

Grâce à sa capacité de sonder les environnements chimiques locaux dans les solides indépendamment de l'existence d'ordre moléculaire à longue distance, la résonance magnétique nucléaire (RMN) peut être utilisée pour décrire le désordre en termes de variations chimiques (composition), topologiques (séquences de coordination) et géométriques (angles et distances de liaisons) de la structure locale.¹ Les interactions organiques-inorganiques aux interfaces dans les solides hybrides nanostructurés génèrent en outre une autre type de désordre qui n'a peu ou pas été décrit jusque-là. Ce désordre se traduit par des perturbations à moyenne distance (au-delà du nm) de la densité électronique autour de noyaux dans des environnements pourtant hautement ordonnés en termes de position des premières sphères atomiques voisines. Ce désordre électronique a été mis en évidence dans deux systèmes distincts : des nanoparticules de ZnSe (un semi-conducteur du groupe II-VI) de tailles et de formes contrôlées par le choix des surfactants utilisés pour leur synthèse,² et des silicates en feuillet auto-assemblés en présence de surfactants alkylammonium.³ Bien que les positions atomiques soient aussi bien ordonnées que toutes les techniques expérimentales disponibles puissent l'établir dans les parties inorganiques de ces deux systèmes,⁴ les spectres RMN (²⁹Si, ⁶⁷Zn et ⁷⁷Se) associés montrent un élargissement considérable, signature d'une grande distribution d'environnements locaux. L'étude approfondie des mécanismes responsables de ces élargissements révèlent un effet à moyenne distance des molécules organiques et de leurs interactions avec la matrice inorganique. L'impact d'un tel désordre sur les propriétés de ces matériaux est à ce jour inconnu car il implique un changement de perception de ces objets.

Références:

- (1) Massiot, D.; Messinger, R. J.; Cadars, S.; Deschamps, M.; Montouillout, V.; Pellerin, N.; Véron, E.; Allix, M.; Florian, P.; Fayon, F. *Acc. Chem. Res.*, *accepted*.
- (2) Cadars, S.; Smith, B. J.; Epping, J. D.; Acharya, S.; Belman, N.; Golan, Y.; Chmelka, B. F. *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 136802.
- (3) Cadars, S.; Mifsud, N.; Lesage, A.; Epping, J. D.; Hedin, N.; Chmelka, B. F.; Emsley, L. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 9145.
- (4) Brouwer, D. H.; Cadars, S.; Eckert, J.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Chmelka, B. F. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 5641.