

# Les Nanotechnologies



Michel Wautelet et coll.

# Les Nanotechnologies

**Préface de Jean-Marie Lehn**

Membre de l'Académie des Sciences

Professeur au Collège de France

Prix Nobel de Chimie 1987

**3<sup>e</sup> édition**

DUNOD

Conception de la maquette de couverture :  
Raphaël Tardif

Illustration de couverture :  
© Edelweiss-Fotolia.com

<p>Le pictogramme qui figure ci-contre mérite une explication. Son objet est d'alerter le lecteur sur la menace que représente pour l'avenir de l'écrit, particulièrement dans le domaine de l'édition technique et universitaire, le développement massif du photocopillage.</p> <p>Le Code de la propriété intellectuelle du 1<sup>er</sup> juillet 1992 interdit en effet expressément la photocopie à usage collectif sans autorisation des ayants droit. Or, cette pratique s'est généralisée dans les établissements</p>	 <p><b>DANGER</b> <b>LE PHOTOCOPIAGE</b> <b>TUE LE LIVRE</b></p>	<p>d'enseignement supérieur, provoquant une baisse brutale des achats de livres et de revues, au point que la possibilité même pour les auteurs de créer des œuvres nouvelles et de les faire éditer correctement est aujourd'hui menacée.</p> <p>Nous rappelons donc que toute reproduction, partielle ou totale, de la présente publication est interdite sans autorisation de l'auteur, de son éditeur ou du Centre français d'exploitation du droit de copie (CFC, 20, rue des Grands-Augustins, 75006 Paris).</p>
--	--	--

© Dunod, Paris, 2006, 2014 pour la nouvelle édition  
ISBN 978-2-10-070609-9

Le Code de la propriété intellectuelle n'autorisant, aux termes de l'article L. 122-5, 2° et 3° a), d'une part, que les « copies ou reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective » et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans un but d'exemple et d'illustration, « toute représentation ou reproduction intégrale ou partielle faite sans le consentement de l'auteur ou de ses ayants droit ou ayants cause est illicite » (art. L. 122-4).

Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait donc une contrefaçon sanctionnée par les articles L. 335-2 et suivants du Code de la propriété intellectuelle.

# Préface

## à la première édition

Nanosciences et nanotechnologies forment des domaines de recherche d'un très grand intérêt fondamental, susceptibles de donner lieu à de nombreuses applications. Elles représentent aussi des thèmes fédérateurs où se retrouvent et s'unissent la physique, la chimie et la biologie.

Elles jettent des défis de structure, de fonction et de mise en œuvre pour lesquels la chimie est tout particulièrement sollicitée. La structure portant la fonction, se pose le problème de la fabrication.

La chimie supramoléculaire propose une approche originale faisant appel à l'auto-organisation. Elle repose sur la mise en œuvre de systèmes chimiques programmés permettant la génération d'architectures supramoléculaires fonctionnelles de façon spontanée mais contrôlée par le biais de l'information moléculaire stockée dans les éléments composants. Il devient ainsi en principe possible d'éviter le recours aux procédés très lourds et coûteux de la nanofabrication et de la nanomanipulation en laissant le dispositif s'édifier de lui-même, par autofabrication, à partir d'unités moléculaires contenant les instructions requises.

Nous devons être reconnaissants aux auteurs de cet ouvrage sur les nanotechnologies d'en poser les bases. C'est sur elles que peuvent se construire les développements futurs mettant en œuvre l'auto-organisation, de sorte à dépasser les questions de la fabrication de l'objet le plus petit et de l'adressage le plus précis pour atteindre des niveaux plus élevés de fonction et de comportement. C'est ainsi que par-delà la miniaturisation s'ouvre l'ère de la complexification !

**Jean-Marie Lehn**

Prix Nobel de Chimie 1987  
Professeur au Collège de France  
et à l'Université Louis Pasteur (Strasbourg)

# Table des matières

Les auteurs	XI
Avant-propos	I
<b>1 : La révolution nanotechnologique</b>	<b>5</b>
Les nanotechnologies	7
Du macroscopique au nanomonde	8
Du fondamental aux applications	10
Une physique différente ?	11
Quelques exemples	20
Des possibilités fascinantes	21
L'alliance nanotechnologies-biotechnologies	22
La convergence NBIC	24
<b>2 : La structure atomique et la cohésion</b>	<b>27</b>
Surfaces et interfaces	29
Thermodynamique des nanoparticules	38
De l'atome à la nanoparticule	49
<b>3 : La structure électronique des nanosystèmes</b>	<b>63</b>
Les électrons dans la matière	64
Du solide à la nanoparticule	75
Propriétés optiques des nanoparticules métalliques	79
Propriétés électriques : le blocage de Coulomb	80
Quantification de la conductivité électrique	81
<b>4 : L'électronique moléculaire</b>	<b>83</b>
Les fils moléculaires	85
Les rectificateurs moléculaires	93
Transistors moléculaires	96

Diodes moléculaires à effet tunnel résonant	99
Mémoires moléculaires	102
Un ordinateur basé sur la double hélice d'ADN	103
Conclusions	107
<b>5 : L'électronique plastique</b>	<b>109</b>
Conjugaison dans les polymères conducteurs	110
Structure électronique et couplage électron-phonon	112
Transport de charge	115
Excitations électroniques et propriétés optiques	120
Électronique plastique	125
Polymères conjugués photoluminescents	147
Réponse I-V de transistors organiques à effet de champ	153
Polymères conjugués dopés	154
<b>6 : Matériaux nanométriques pour les technologies photovoltaïques</b>	<b>157</b>
Les cellules photovoltaïques de Grätzel	157
<b>7 : La fabrication des nanostructures</b>	<b>175</b>
Position du problème	176
Apport de la chimie... supramoléculaire	179
Nanorubans semi-conducteurs	181
Création de nanostructures	185
Confinement par démoillage ( <i>Patterning</i> )	191
Techniques hybrides	193
Écriture via microscopie(s) à sonde locale	194
Conception et réalisation de circuits moléculaires...	197
<b>8 : Les nanocomposites à matrice organique</b>	<b>199</b>
Types de nanoparticules	201
Préparation des nanocomposites	204
Caractérisation et propriétés	211
Applications	220
Perspectives	221
<b>9 : Nanomagnétisme</b>	<b>223</b>
Introduction	223
Applications	249
Perspectives	273



## TABLE DES MATIÈRES

<b>Annexe 1</b> : Microscopie électronique	275
<b>Annexe 2</b> : Spectroscopie de Photoémission X (XPS) et Spectrométrie de Masse d'Ions Secondaires (ToF SIMS)	279
<b>Annexe 3</b> : L'imagerie par résonance magnétique	285
Bibliographie	291



## Les auteurs

Dr. David Beljonne, Dr. Jérôme Cornil, Dr. André Decroly, Prof. Philippe Dubois, Prof. Yves Gossuin, Prof. Michel Hecq, Prof. Roberto Lazzaroni, Prof. Sophie Laurent, Dr. Philippe Leclère, Dr. Dimitri Stanicki, Dr. Quoc Lam Vuong, Prof. Michel Wautelet exercent à l'université de Mons (Belgique).

Dr. Michael Alexandre exerce à l'université de Liège (Belgique).

Dr. Rachel Gouttebaron, Dr. Fabien Monteverde exercent à Materia Nova, Mons, (Belgique).

Prof. Jean-Luc Brédas est Professeur extraordinaire à l'Université de Mons (Belgique) et Professeur au Georgia Institute of Technology (Atlanta, USA).

## Les chapitres

Prof. Michel Wautelet  
Chapitres 1, 2, 3

Dr. David Beljonne, Prof. Jean-Luc Brédas, Dr. Jérôme Cornil,  
Prof. Roberto Lazzaroni, Dr. Philippe Leclère  
Chapitres 4, 5, 7

Dr. André Decroly, Prof. Roberto Lazzaroni  
Chapitre 6

Dr. Michael Alexandre, Prof. Philippe Dubois  
Chapitre 8

Prof. Yves Gossuin, Prof. Sophie Laurent, Dr. Dimitri Stanicki, Dr. Quoc  
Lam Vuong  
Chapitre 9, annexe 3

Dr. Rachel Gouttebaron, Prof. Michel Hecq  
Annexe 2

Dr. Fabien Monteverde  
Annexe 1



# Avant-propos

L'une des tendances majeures des sciences et des technologies d'aujourd'hui est la course à la miniaturisation. Faire toujours plus petit est le maître mot de nombreux scientifiques et industriels. Faire toujours plus petit pour mieux connaître et utiliser les lois fondamentales du comportement de la matière. Faire toujours plus petit pour être plus rapide. Faire toujours plus petit pour être moins cher...

Dans le domaine technologique, faire plus petit, c'est travailler avec les atomes, les utiliser et les manipuler. Certes, cela fait longtemps que les physiciens, les chimistes, les biologistes et les ingénieurs utilisent les propriétés des atomes. Mais ce n'est que depuis les années 1980 que les scientifiques manipulent les atomes un par un. Cela ouvre la voie à quantité de travaux, fondamentaux et appliqués, qui pourraient entrer dans bien des secteurs d'activités.

D'après la Royal Society britannique, la « nanoscience » est l'étude des phénomènes et la manipulation des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle. Les « nanotechnologies » sont la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Travailler à ces échelles n'est plus l'apanage des seuls physiciens, chimistes, biologistes ou ingénieurs. Tous doivent travailler

de concert. Dans les nanotechnologies, les propriétés physiques et chimiques ne sont pas indépendantes entre elles, et sont fonction de la manière dont on synthétise et fabrique les systèmes étudiés.

Si les nanotechnologies intéressent particulièrement scientifiques et ingénieurs, les industriels sont aujourd'hui également concernés, ainsi que les décideurs économiques et politiques, et les citoyens. Le sujet est si nouveau, ses applications potentielles si nombreuses et son développement si rapide que le besoin se fait ressentir d'en savoir plus.

Les nanotechnologies étant intrinsèquement un domaine pluridisciplinaire, on ne peut s'en faire une idée exacte qu'en tenant compte des aspects de chaque discipline impliquée. Comme tout autre domaine, il se base sur des notions fondamentales connues des scientifiques et des ingénieurs.

S'agissant d'un secteur d'activités nouveau et important, il est nécessaire d'y motiver très tôt les étudiants et les enseignants. Les auteurs de ce livre enseignent à de futurs physiciens, chimistes, ingénieurs, biologistes et médecins, dont ils connaissent donc bien les prérequis. Spécialistes dans des domaines particuliers des nanotechnologies, ils en enseignent les fondements et témoignent de l'état actuel de la recherche et de ses développements. C'est l'objet de ce livre.

Le domaine des nanotechnologies est vaste et leurs aspects multiples. Certains comme les nanotubes de carbone ou les ordinateurs moléculaires sont déjà connus des étudiants, du public et des décideurs via des articles de vulgarisation. Bien qu'il ne soit guère possible d'être exhaustif dans ce domaine, d'autres aspects moins connus sont traités dans cet ouvrage car leurs applications économiques et culturelles ne sont pas moins importantes. Ils nous concernent donc tout autant, et doivent être connus des futurs chercheurs et ingénieurs.

Le premier chapitre, *La révolution nanotechnologique*, débute par un historique des travaux sur les nanotechnologies. À l'échelle des nanotechnologies, certains phénomènes, importants à notre échelle, deviennent négligeables, alors que d'autres y deviennent prépondérants, et notre intuition, basée sur notre expérience, n'est plus valable. Pour mieux appréhender ces différences, les lois d'échelle de diverses lois physiques classiques sont rappelées. Les

possibilités fascinantes des nanotechnologies sont ensuite discutées, sans négliger les questions liées à l’alliance nanotechnologies – biotechnologies.

Le deuxième chapitre, *La structure atomique et cohésion*, traite de l’organisation dans les nanoparticules des atomes dont le nombre en surface est non négligeable par rapport à leur nombre total. Dès lors divers paramètres, comme ceux liés à la cohésion, peuvent être différents de ce qu’ils sont dans un solide. Après un rappel des propriétés des surfaces, les phénomènes d’adhésion sont présentés. Lorsque l’on analyse les nanoparticules, deux voies complémentaires s’offrent au chercheur. Dans l’approche *top-down*, on part de l’état solide et on examine comment varient les propriétés des nanoparticules avec la taille et la forme. Dans l’approche *bottom-up*, on part de l’atome et on observe la création d’amas et de structures particulières (fullerène, nanotubes de carbone, etc.).

La structure électronique des nanoparticules est différente de celle des solides, et cette propriété est à l’origine de nombreuses applications. C’est le sujet du troisième chapitre, intitulé *La structure électronique des nanosystèmes*. Après un rappel des notions essentielles de mécanique quantique (en particulier du comportement des électrons dans la matière), l’effet des dimensions est discuté.

L’électronique est l’un des secteurs d’application les plus actifs dans le domaine des nanotechnologies, c’est le sujet du quatrième chapitre : *L’électronique moléculaire*.

Si la plupart des applications électroniques et optiques ont, jusqu’à aujourd’hui, surtout impliqué des matériaux inorganiques, les plastiques pourraient bien venir modifier la donne dans quelque temps. Aussi est-il utile de bien appréhender de quoi il s’agit exactement, quelles sont les réalisations et les véritables possibilités. C’est le sujet du chapitre intitulé *L’électronique plastique*.

Le chapitre 6, intitulé *Matériaux nanométriques pour les technologies photovoltaïques*, traite d’un secteur en plein développement et plein de promesses.

C’est grâce à l’élaboration des différentes techniques de *La fabrication des nanostructures* que les nanotechnologies existent et se développent aujourd’hui. Ces techniques sont présentées dans le chapitre 7.

Outre leurs propriétés électroniques, les nanoparticules sont aussi utilisées pour leurs propriétés mécaniques et autres dans des matériaux composites, associations de matériaux immiscibles qui confèrent au matériau résultant des propriétés qu'aucun des matériaux de base ne possède individuellement. Parmi ceux-ci, les nanocomposites à matrice organique forment une catégorie intéressante et sont l'objet du chapitre 8 : *Les nanocomposites à matrice organique*. Après un exposé des méthodes de préparation, leurs propriétés mécaniques, de barrière aux fluides et de tenue au feu sont étudiées. Cela permet de démontrer la diversité des applications des nanotechnologies.

Les nanoparticules de matériaux magnétiques ont des propriétés qui intéressent des secteurs tels que le biomédical. C'est le thème du neuvième chapitre : *Le nanomagnétisme*. Après un rappel des différents types de magnétisme, les colloïdes magnétiques sont présentés. L'utilisation de nano-aimants en thérapie est ensuite décrite. Des nanoparticules magnétiques sont aussi présentes en biologie. Divers cas de biomagnétisme sont finalement décrits.



# I

## La révolution nanotechnologique

« Imaginez une machine tellement petite qu'elle est invisible à l'œil nu. Imaginez des machines avec des engrenages pas plus grands qu'un grain de pollen. Imaginez que ces machines soient fabriquées par milliers à la fois, chacune coûtant quelques dixièmes d'euros. Imaginez un monde si petit que la gravité ne joue plus de rôle, mais où les effets des forces atomiques prédominent... » (d'après Paul McWhorter).

Peu avant l'an 2000, imaginer de telles machines relevait encore du domaine de la science-fiction. Ainsi, en 1966, dans le film *Le Voyage fantastique*, Richard Fleischer conçoit l'envoi dans le corps d'un savant Tchéque d'un groupe de cinq chirurgiens miniaturisés avec leur vaisseau pour détruire un caillot de sang dans le cerveau. D'autres auteurs imaginent utiliser des engins miniatures pour déboucher nos veines encombrées de cholestérol en y faisant circuler des bulldozers miniatures, espionner discrètement l'adversaire en le surveillant par un avion de la taille d'une mouche, lui injecter un poison mortel par la piqûre d'une guêpe artificielle.

À la même époque, des scientifiques rêvent de manipuler les atomes. En 1959, Richard Feynman, futur prix Nobel de Physique, présente une conférence au congrès de l'American

Physical Society, intitulée : *There is plenty of room at the bottom*. (Il y a beaucoup de place [pour des applications pratiques] au fond). Il y exprime l'idée que, si on pouvait manipuler la matière à l'échelle nanométrique, de nombreuses applications en sortiraient. Étant lui-même théoricien, il ne sait pas comment on pourrait faire, mais anticipe une foule d'applications possibles. La conférence de Feynman est donnée à une époque où on ne dispose pas encore des moyens de fabriquer les actuelles « puces » en microélectronique. Ce qui ne l'empêche pas de rêver. Ainsi, il calcule que, si on pouvait manipuler les atomes, on pourrait écrire l'équivalent de *l'Encyclopædia Britannica* sur une pointe d'épingle. La chimie serait aussi affaire de manipulation d'atomes un par un, plutôt que de réactions chimiques complexes. On pourrait construire des fils, des outils à l'échelle microscopique, atome par atome. Et ainsi de suite.

Cette fiction commence à devenir réalité dans les années 1980. 1981 voit l'invention du microscope à effet tunnel (STM). Cette invention vaut à ses créateurs, G.K. Binnig et H. Rohrer, d'IBM Zurich (CH), de recevoir le prix Nobel de Physique en 1986. Dans un STM, une pointe métallique, si fine que son bout n'est composé que d'un ou de quelques atomes, se déplace à une fraction de nanomètre de la surface d'un solide. Grâce à un effet quantique, l'effet tunnel, des électrons peuvent passer de la pointe à la surface. En déplaçant la pointe sur la surface de manière contrôlée, on parvient à voir les atomes à leur propre échelle. La dimension d'un atome est de l'ordre du dixième de nanomètre.

Une étape supplémentaire est franchie en 1990, lorsque D. Eigler et E. Schweizer réussissent à déplacer des atomes de xénon un par un et à les arranger sur une surface de nickel pour dessiner le sigle IBM. Il devient ainsi possible de manipuler la matière, atome par atome. C'est le point de départ d'un nouveau domaine d'activités : les nanotechnologies.

À la même époque, la découverte de nouveaux matériaux encourage la recherche en nanotechnologies. En 1986, des chercheurs des universités de Tucson et Heidelberg découvrent, dans les suies formées dans un arc électrique entre électrodes de carbone, des molécules composées de 60 atomes de carbone. Ils en déduisent que la molécule de  $C_{60}$  a une structure en ballon de football, où chaque atome est situé à l'intersection de trois coutures, aux

sommets de pentagones et d'hexagones. En 1996, cette découverte vaut le prix Nobel de Chimie à R. Smalley, H. Kroto et R. Curl. Par la suite, de nombreuses études démontreront les propriétés physiques et chimiques étonnantes de ces molécules et de quelques autres similaires, connues maintenant sous le terme de *fullerènes* (voir chapitre 2).

Un peu plus tard, en 1991, au Japon, S. Iijima détecte dans les mêmes suies la présence de tubules, qui furent baptisés *nanotubes de carbone*. Leur structure est celle d'un feuillet de graphite enroulé sur lui-même. Un tel tube ne mesure que 1,5 nm de diamètre, mais sa longueur peut atteindre plusieurs micromètres (voir chapitre 2). De plus, leurs propriétés électriques sont étonnantes. Selon la manière dont l'enroulement des feuillets a lieu, les nanotubes sont soit métalliques, soit semi-conducteurs. Leurs propriétés mécaniques sont tout aussi surprenantes. Leur résistance mécanique est supérieure à celle d'un fil d'acier.

Ces découvertes ont, bien entendu, donné lieu à maintes supputations. Même si beaucoup sont exagérées, elles ont permis de mettre en avant l'existence de nouveaux matériaux et de créer, dans l'esprit du public et des décideurs, un nouveau domaine d'intérêt : les nanotechnologies.

## LES NANOTECHNOLOGIES

Les nanotechnologies pourraient être, selon divers spécialistes, l'élément d'une nouvelle ère industrielle : celle des technologies du petit. Les nanosciences et les nanotechnologies peuvent être définies comme étant les sciences et les technologies des systèmes nanoscopiques. Le préfixe « *nano* » se réfère au nanomètre (nm), soit le millième de micromètre. Les systèmes considérés ont une ou plusieurs de leurs dimensions comprise entre un et quelques centaines de nanomètres. Pour mémoire, le rayon typique des atomes est de l'ordre du dixième de nanomètre (0,1 nm).

Plus précisément, d'après la *Royal Society* britannique, la nanoscience est l'étude des phénomènes et la *manipulation* des matériaux aux échelles atomique, moléculaire et macromoléculaire, où les propriétés diffèrent significativement de celles à plus grande échelle. Cette nanoscience se développe parallèlement à leur

pendant technologique : les nanotechnologies. Les nanotechnologies sont la conception, la caractérisation, la production et l'application de structures, dispositifs et systèmes par contrôle de la forme et de la taille à l'échelle nanométrique. Souvent, nanoscience et nanotechnologies sont regroupées sous le terme de nanotechnologie.

Si les applications dans ce domaine commencent à apparaître, d'importants efforts de recherche sont entrepris dans le domaine des nanotechnologies. À première vue, les nanosciences et les nanotechnologies ne sont que l'extension naturelle et nécessaire des travaux à l'échelle micrométrique (qui a porté les secteurs de la microélectronique et de l'informatique) vers une échelle plus basse, donc une miniaturisation plus poussée encore. En fait, il s'agit d'un saut très important, aussi important que celui qui consiste à passer de l'avion des frères Wright à la fusée Apollo. Pour le comprendre, examinons comment les propriétés de la matière évoluent lorsque l'on passe progressivement de notre échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

### **DU MACROSCOPIQUE AU NANOMONDE**

Lorsque les dimensions caractéristiques des éléments diminuent du macroscopique au microscopique (quelques micromètres), des effets prépondérants à notre échelle deviennent négligeables, alors que d'autres deviennent très importants. Par exemple, alors que les effets de la gravité terrestre sont importants à notre échelle, ils deviennent négligeables à l'échelle de quelques dizaines de micromètres. Ce sont alors les forces de tensions superficielles (ou d'interactions atomiques entre surfaces) qui sont de loin les plus intenses. Nous en discuterons plus loin. Cela signifie que les raisonnements « classiques », basés sur une expérience du monde macroscopique, doivent être modifiés et qu'il est essentiel de comprendre ce qui se passe. Notre intuition n'est plus toujours fiable. La limite entre les effets macroscopiques et microscopiques n'est pas nette, mais se situe dans le domaine situé entre quelques centaines et quelques micromètres.

Lorsque l'on diminue encore les dimensions pour atteindre le domaine des nanomètres, une autre frontière apparaît. Alors que,

au-dessus du micromètre, les propriétés macroscopiques de la matière restent valables, il n'en est plus de même dans le domaine nanométrique. Le nombre d'atomes en surface devient non négligeable vis-à-vis de ceux en volume. Le comportement de la matière donne alors lieu à de nouvelles propriétés physiques, chimiques, voire biologiques. Cette approche, dite *top-down* (de haut en bas), permet aussi de concevoir l'extrapolation des méthodes actuelles de la microélectronique ou de la chimie, par exemple, à des échelles plus petites. La plupart des produits labellisés « nano » aujourd'hui sur le marché résultent de cette approche.

En allant du macroscopique au nanoscopique, on rencontre donc une zone mal définie, entre mondes « classique » et « quantique ». C'est le domaine dit de la physique *mésoscopique*, terme apparu vers 1976. Cette physique date de plusieurs décennies mais son utilité ressort du développement des micro- et des nanotechnologies.

L'approche inverse, dite *bottom-up* (de bas en haut), permet de comprendre comment aller de l'échelle atomique à l'échelle des nanosystèmes. Lorsque les atomes se regroupent, ils forment des molécules plus ou moins complexes, puis des amas dont les formes évoluent le plus souvent vers un polyèdre. Lorsque l'amas compte plusieurs centaines d'atomes, voire plus, on obtient des nanoparticules qui peuvent croître jusqu'à des dimensions de l'ordre du micromètre.

À l'échelle atomique ou moléculaire, la physique classique n'est pas suffisante pour comprendre les propriétés de ces particules. Il faut faire appel à la mécanique quantique. C'est l'un des aspects des nanotechnologies qui rend leur étude à la fois intéressante, déroutante (notamment pour les ingénieurs) et difficile... En effet, les chimistes théoriciens savent depuis longtemps calculer les propriétés des molécules. C'est le domaine de la chimie quantique. Mais cela demande des ordinateurs puissants, car les calculs sont longs et complexes. Et plus le nombre d'atomes est grand, plus les ordinateurs doivent être puissants. Calculer les propriétés de nanoparticules comportant plusieurs centaines d'atomes est impossible.

À l'autre bout de l'échelle des dimensions, viennent les solides. Or les solides sont cristallins, et présentent donc des propriétés mathématiques utiles : les atomes s'arrangent périodiquement dans

l'espace, et cette périodicité permet de simplifier les calculs. C'est ici le domaine de la physique des solides.

Quant aux nanosystèmes, on s'aperçoit qu'ils ont des propriétés « intermédiaires » entre celles des atomes et molécules et celles des solides. Malheureusement, les simplifications de calculs de ces deux extrêmes ne sont plus possibles. C'est donc tout un nouveau domaine de recherches qui s'ouvre au monde scientifique.

### **DU FONDAMENTAL AUX APPLICATIONS**

Dans le passé, recherche fondamentale et applications étaient souvent séparées dans le temps. Dans le domaine des nanotechnologies, la séparation temporelle entre sciences fondamentales et appliquées est très réduite. Bien entendu, il y a longtemps que les scientifiques étudient des entités de la taille des atomes et molécules. La physique atomique et moléculaire, la spectroscopie, la chimie, la biochimie, la biologie sont concernées par les propriétés des atomes et molécules. Néanmoins, dans ces disciplines, on ne manipule pas directement des entités aussi petites, on ne les étudie pas isolément. Ce n'est que depuis les années 1980 que l'on peut manipuler isolément des nanoparticules.

À cette échelle, il n'est pas possible de distinguer les propriétés physiques et chimiques des nanosystèmes, lesquelles dépendent fortement de la manière dont on les synthétise, les arrange et les exploite. Dès lors, les physiciens, chimistes, spécialistes des matériaux, ingénieurs, voire les biologistes, doivent travailler ensemble afin de comprendre et d'utiliser les propriétés de ces nanosystèmes. De plus, la réalisation de nanosystèmes pour leur étude expérimentale fondamentale requiert des appareillages complexes, qui sont du ressort de la science appliquée et de l'ingénierie. L'interaction entre sciences et technologies doit donc être étroite. Recherches fondamentales et appliquées sont menées en parallèle. Cette interaction doit aussi avoir lieu entre tous les acteurs des diverses disciplines impliquées. Il ne s'agit cependant pas que chacun perde son identité propre. Un physicien, un chimiste, un ingénieur ont, chacun, des compétences et des modes de pensée propres. Les rassembler en un seul homme est irréaliste. Il est plus productif de les amener à travailler ensemble, sur des thèmes communs. C'est une des raisons

pour lesquelles les équipes travaillant sur ces sujets se doivent d'être pluridisciplinaires.

De ce qui précède, il ressort que la séparation entre nanosciences et nanotechnologies n'a guère de signification pratique. C'est pourquoi la plupart du temps le terme *nanotechnologie* recouvre aussi les nano-sciences.

## UNE PHYSIQUE DIFFÉRENTE ?

Pour comprendre comment le comportement de la matière diffère de celui que nous connaissons à l'échelle macroscopique, examinons comment les propriétés de la matière évoluent lorsque l'on passe progressivement de l'échelle macroscopique à l'échelle nanométrique.

Du macroscopique aux nanotechnologies, on traverse deux limites physiques. Le problème est compliqué par le fait que : 1) ces limites ne sont pas abruptes ; 2) elles dépendent de l'effet considéré ; 3) elles sont fonction du ou des matériaux impliqués. Un prérequis à tout travail sur les nanotechnologies demande donc de comprendre comment les propriétés varient avec l'échelle des dimensions. Pour cela, le recours aux lois d'échelle est d'une grande utilité.

### Lois d'échelle

Nous allons examiner successivement des lois d'échelle relevant de la mécanique, des fluides, de l'électromagnétisme, de la thermodynamique, de l'optique. Les plus importantes sont résumées dans le tableau 1.1.

**Tableau 1.1**  
Lois d'échelle générales.

Grandeur	Définition	L <sup>n</sup>	Remarques
Force de gravitation	$F_{gr} = mg$	L <sup>3</sup>	—
Pression sur le sol	$p_{gr} = F_{gr}/S$	L	—
Force d'adhésion	$F_{vdw}$	L <sup>2</sup>	Van der Waals, Casimir
Force de frottement macroscopique	$F_{fr} = \mu F_{gr} = \mu mg$	L <sup>3</sup>	—

LES NANOTECHNOLOGIES

Grandeur	Définition	L <sup>n</sup>	Remarques
Force de striction microscopique	$F_{str}$	L <sup>2</sup>	—
Énergie cinétique	$E_c = mv^2/2$	L <sup>3</sup>	v constant
		L <sup>5</sup>	v ~ L
Énergie potentielle gravifique	$E_{pot} = mgh$	L <sup>3</sup>	h constant
		L <sup>4</sup>	h ~ L
Moment d'inertie	$I = cst.mL^2$	L <sup>5</sup>	—
Energie cinétique de rotation	$K = (1/2)I\omega^2$	L <sup>5</sup>	$\omega$ constant
Déformation maximale d'une tige pendante	$\zeta$	L <sup>2</sup>	Sous son propre poids
Fréquence fondamentale d'oscillation	$\nu$	L <sup>-1</sup>	Tubes, lames, ressorts,....
Vitesse limite de chute dans un fluide	$v_{lim} = 4\rho g r^3/18\eta r$	L <sup>2</sup>	—
Temps d'amortissement	$\tau$	L <sup>2</sup>	—
Nombre de Reynolds	$Re = \rho vL/\eta$	L <sup>2</sup>	v ~ L
Temps de diffusion	$\tau_{diff} = L^2/\alpha D$	L <sup>2</sup>	—
Résistance électrique	$R_{el} = \rho_{el} L/A$	L <sup>-1</sup>	—
Courant électrique	$I_{el}$	L	$V_{el}$ constant
Effet joule	$W = R_{el} I_{el}^2$	L	$V_{el}$ constant
Par unité d'aire	$W_{un}$	L <sup>-1</sup>	$V_{el}$ constant
Champ électrique	$E_{el}$	L <sup>-1</sup>	$V_{el}$ constant
Capacité du condensateur	$C = \epsilon_0 A/d$	L	plaques parallèles
Charge du condensateur	$Q = C.V_{el}$	L	$V_{el}$ constant
Énergie stockée	$E_{cap} = Q^2/2C$	L	$V_{el}$ constant
		L <sup>3</sup>	Densité de charge constante
Force entre les plaques	$F_{cap}$	L <sup>2</sup>	—
Champ magnétique dans un solénoïde	$B = \mu_{el} n/L$	L	n constant ; densité de courant constante : $I_{el} \sim L^2$
Énergie magnétique dans le solénoïde	$E_{magn} = B^2.V/2\mu$	L <sup>5</sup>	—



Grandeur	Définition	$L^n$	Remarques
Force magnétique	$F_{\text{magn}}$	$L^4$	—
Énergie thermique	$E_{\text{th}}$	$L^3$	—
Pertes thermiques : Puissance dissipée	$P_{\text{diss}}$	$L^2$	conduction, rayonnement
Temps pour homogénéiser la température	$\tau_{\text{th}}$	$L^2$	—

## Mécanique

Considérons des éléments dont la dimension linéaire caractéristique est  $L$ . Dans la suite, sauf lorsque cela sera dit explicitement, nous considérons que toutes les dimensions linéaires varient proportionnellement à  $L$ . Donc, toutes les aires,  $S$ , varient comme  $L^2$  :

$$S \sim L^2 \quad (1.1)$$

et les volumes comme  $L^3$  :

$$V \sim L^3 \quad (1.2)$$

Donc les masses,  $m$ , varient comme :

$$m \sim L^3 \quad (1.3)$$

Examinons d'abord comment les forces varient avec  $L$ . La force la plus connue est la gravitation. À la surface terrestre, la force de gravitation est  $F_{\text{gr}} = mg$ , où  $g$  est l'accélération de la pesanteur :

$$F_{\text{gr}} \sim L^3 \quad (1.4)$$

La pression exercée par un corps sur le sol est  $p_{\text{gr}} = F_{\text{gr}}/S$ , et :

$$p_{\text{gr}} \sim L^3/L^2 = L \quad (1.5)$$

À l'échelle microscopique, les forces d'adhésion dominent, comme on le verra plus loin. Considérons d'abord l'adhésion entre deux surfaces séparées d'une distance  $x$ . L'adhésion entre deux solides est due aux forces entre atomes et molécules. La principale force d'adhésion est la force de Van der Waals, lorsque  $x$  est compris entre environ 2 et 10 nm. Il est évident que  $F_{\text{vdw}}(x)$  est proportionnelle à l'aire de contact :

$$F_{\text{vdw}}(x) \sim L^2 \quad (1.6)$$

Puisque  $F_{\text{gr}}$  et  $F_{\text{vdw}}$  varient différemment avec  $L$ , leurs valeurs relatives varient aussi avec  $L$ . On obtient aisément que :

$$F_{\text{vdw}}/F_{\text{gr}} \sim L^{-1} \quad (1.7)$$

C'est-à-dire que la force d'adhésion domine la force de gravitation (due à l'attraction terrestre) lorsque  $L$  est faible. La valeur critique pour laquelle les deux forces sont égales dépend de  $x$  et de la nature du milieu entre les deux plaques. En dessous d'environ  $L = 1$  mm,  $F_{\text{gr}}$  est plus petit que  $F_{\text{vdw}}$ . Dès lors, la gravitation peut être négligée à l'échelle micrométrique et en dessous.

Lorsque deux surfaces glissent l'une sur l'autre, au niveau macroscopique, la force de frottement est donnée par :  $F_{\text{fr}} = \mu F_{\text{gr}} = \mu mg$ , où  $\mu$  est le coefficient de frottement. Lorsque  $\mu$  est constant,

$$F_{\text{fr}} \sim L^3 \quad (1.8)$$

$F_{\text{fr}}$  est indépendant de l'aire de la surface de contact. La raison généralement admise est que, géométriquement, deux corps rugueux ne se touchent qu'en peu de points. À l'échelle microscopique, les choses se présentent différemment à cause des interactions interatomiques. Les forces d'adhésion sont très fortes. Les forces de striction (c'est-à-dire la combinaison de l'adhésion et de la friction),  $F_{\text{str}}$ , doivent être considérées. Elles varient proportionnellement à l'aire de contact, soit :

$$F_{\text{str}} \sim L^2 \quad (1.9)$$

Cette dernière relation est applicable lorsque  $L$  est petit, de l'ordre de plusieurs nanomètres, alors que la relation (1.8) s'applique lorsque  $L$  est grand. À quelles valeurs de  $L$  les deux relations sont-elles comparables ? À l'heure actuelle, il n'est guère possible de répondre à cette question. En effet, trop de paramètres entrent en jeu, comme la rugosité des surfaces en contact ou les résistances des matériaux aux contraintes. Néanmoins, si des questions surgissent pour les microsystèmes, aux échelles des nanosystèmes, la relation (1.9) est prépondérante.

Examinons maintenant le cas des ressorts. La force de rappel est donnée par  $F_{\text{ressort}} = -k \cdot \delta L$ , où  $k$  est la constante de rappel et  $\delta L$  est l'élongation. Lorsque  $k$  reste constant, on obtient :

$$F_{\text{ressort}} \sim L \quad (1.10)$$

La fréquence d'oscillation correspondante est :

$$\nu_{\text{ressort}} = (1/2\pi)(k/m)^{1/2} \text{ et :}$$

$$\nu_{\text{ressort}} \sim L^{-3/2} \quad (1.11)$$

Dès lors, la période d'oscillation varie comme :