

# Synthèse et détermination de la taille de nanoprismes d'argent

par Jonathan PIARD, Sébastien ZIMMER, Geoffroy CHUPIN, Corentin BON, Yannis CHEREF

Département de chimie

ENS Cachan - 94235 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

sebastien.zimmer@ens-cachan.fr

geoffroy.chupin@ens-cachan.fr

corentin.bon@ens-cachan.fr

yannis.cheref@ens-cachan.fr

et Emmanuelle CAZAYUS-CLAVERIE

Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (LCMCP)

Université Pierre et Marie Curie (UPMC) - 75252 Paris Cedex 05

e.cazayus-claverie@alumni.enscp.fr

**A** PRÈS UNE BRÈVE INTRODUCTION sur les nanotechnologies et les nanoprismes d'argent, la notion de résonance plasmon est abordée. Par la suite, la synthèse de sept solutions de nanoprismes d'argent de tailles différentes par ajouts progressifs de bromure de potassium à partir de nitrate d'argent et de borohydrure de sodium est décrite. La taille moyenne des particules des divers échantillons sera évaluée à partir de leurs spectres d'absorption et l'utilisation d'une courbe d'étalonnage obtenue à l'aide du logiciel Mie plot. Les résultats obtenus sont par ailleurs comparés à ceux obtenus par DLS (Diffusion Light Scattering) et MET (Microscopie électronique en transmission).

## 1. LES NANOPRISMES D'ARGENT [1, 2]

### 1.1. Les nanoparticules

Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être considérées comme l'étude de la conception et de la caractérisation ainsi que de l'application de structures, de dispositifs ou de systèmes dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. Dans ce domaine, les nanotubes de carbone, grâce à leurs extraordinaires propriétés de résistance et dureté et leurs potentielles conductivités électrique et thermique élevées sont des exemples de nanostructures connues du grand public. Ces nanomatériaux sont parmi les premiers produits industriels issus des nanotechnologies ayant des applications industrielles : vêtements (gilets pare-balles), équipements sportifs (raquettes de tennis, vélos...) ou industrie des polymères (composites polyéthylène-nanotube). D'autres types de nanomatériaux font l'objet de recherches, en particulier les nanoparticules.

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Ces nanoobjets se situent donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomique). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là. En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots<sup>(1)</sup>) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) montrent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon) [3].

En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (crèmes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse [4-6].

## 1.2. Les nanoparticules d'argent

L'argent « colloïdal » ou suspensions de nanoparticules d'argent sont connues depuis l'Antiquité pour leur couleur intense. Elles ont été notamment utilisées pour la coloration d'objets en verre. L'un des exemples les plus célèbres est la coupe de Lycurgus datant de 400 ans après J.-C. (cf. figure 1, page ci-contre). Le verre de cette coupe contient des nanoparticules d'or et d'argent. Son originalité provient de sa couleur qui varie selon le mode d'observation. En réflexion (source lumineuse extérieure), la coupe apparaît verte (cf. figure 1A) alors qu'en transmission (source lumineuse intérieure), celle-ci possède une couleur rouge (cf. figure 1B, page ci-contre) [7].

De même, on a pendant longtemps utilisé des mélanges de nanoparticules d'or et d'argent dans les vitraux des églises, et pendant la Renaissance, c'est dans la poterie que les nanoparticules d'argent ont connu leur heure de gloire. En effet, les poteries étaient souvent recouvertes d'un vernis appelé « lustre », de couleur métallique irisée.

Beaucoup plus tard, à partir de la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, les nanoparticules d'argent ont commencé à être utilisées dans l'industrie pharmaceutique. Si l'argent a depuis longtemps été employé à des fins médicales (ses propriétés bactéricides sont en effet utilisées depuis l'Antiquité, où les liquides tel le vin étaient stockés dans des récipients en argent), les nanoparticules se sont avérées être de véritables remèdes contre certaines

---

(1) Les quantum dots (point ou boîte quantique en français) sont des nanocristaux de matériau semi-conducteur de taille inférieure à 10 nm.

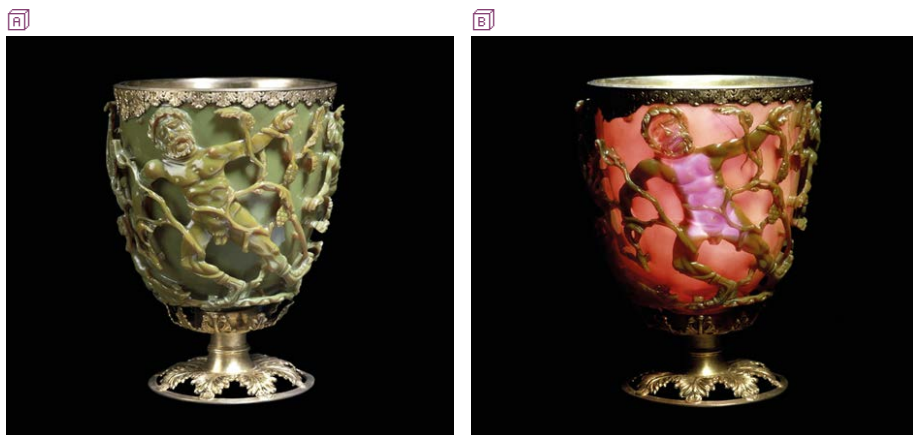
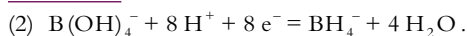
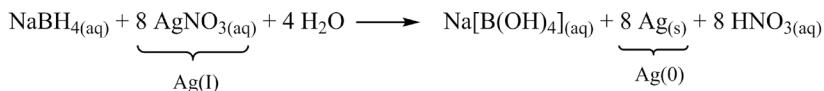


Figure 1 - Image de la Coupe de Lycurgus **A** en réflexion et **B** en transmission  
© the Trustees of the British Museum.

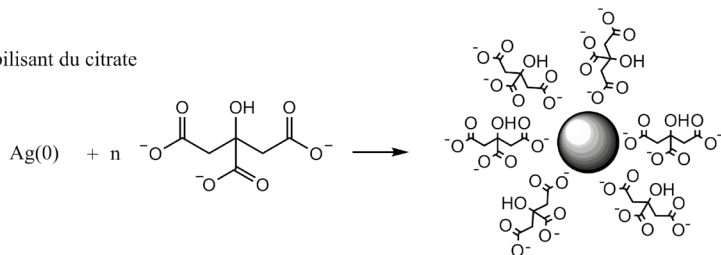
pathologies, tout comme les antibiotiques à large spectre. Il semblerait cependant que son utilisation ait progressivement régressé pour laisser place aux antibiotiques depuis les années 1950 [8]. L'argent sous forme colloïdale était capable d'initier certaines enzymes et de guérir certaines maladies telles des inflammations, problèmes de peau, ou infections bactériennes. Toutefois, certaines personnes promettent un grand avenir à l'argent colloïdal, qui serait plus efficace que les antibiotiques actuels [9].

Les propriétés optiques des nanoparticules d'argent dépendent fortement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de leur environnement local. Parmi les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules sphériques de tailles contrôlées, la plus courante pour les particules d'argent est un ajout de borohydrure de sodium (aussi appelé tétrahydruoborate de sodium) sur du nitrate d'argent [10]. La méthode s'appuie sur la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  par  $\text{NaBH}_4$ , en présence d'un stabilisant ( $E^\circ(\text{B}(\text{OH})_4^-/\text{BH}_4^-) = -1,24 \text{ V}^{(2)}$  à  $\text{pH} = 14$  et  $E^\circ(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$ ). Le stabilisant utilisé dans cet article est le citrate de sodium (utilisé également dans la méthode de Turkevich pour synthétiser des nanoparticules d'or [11]). Elle a lieu en milieu aqueux et est assez simple à mettre en œuvre (cf. figure 2, page ci-après). Le citrate ( $pK_{a1} = 3,13$ ,  $pK_{a2} = 4,76$  et  $pK_{a3} = 6,40$ ) permet aussi de maintenir le pH autour de 7-8, car il réagit avec l'acide nitrique formé ( $pK_a = -1,37$ ). Il joue donc un double rôle dans cette synthèse : stabilisant et régulateur du pH.

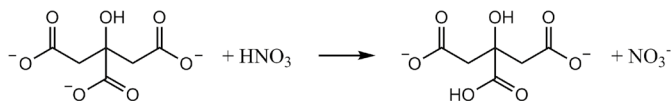




1- Rôle de stabilisant du citrate

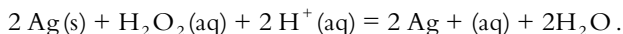


2- Rôle de tampon du citrate



**Figure 2** - Schéma de principe de la synthèse de nanoparticules d'argent par la méthode utilisée dans cet article.

Bien que la synthèse de nanoparticules d'argent ait beaucoup moins intéressé les chimistes au cours de l'histoire que celle des nanoparticules d'or, plusieurs méthodes et particules existent toutefois. Il s'agit ici de l'utilisation d'un réducteur et d'un stabilisant permettant le passage d'un sel d'argent aux nanoparticules sphériques [12]. Cet article se propose de synthétiser des nanoprismes d'argent, par ajout d'un oxydant (généralement le peroxyde d'hydrogène), afin de « limer » les contours des particules. La réaction d'oxydoréduction est la suivante :



Cette réaction qui conduit à la formation de  $\text{Ag}(\text{I})$  est réalisée en parallèle de la réduction par  $\text{NaBH}_4$  de ce même  $\text{Ag}(\text{I})$ . On peut par ailleurs trouver toutes sortes de formes de particules comme par exemple des nanotriangles [13].

Il existe enfin d'autres méthodes telles que la réduction assistée par micro-ondes du précurseur  $\text{AgNO}_3$  par de l'éthanol en présence d'ammoniac [14], des synthèses de nanoparticules en milieu fluide supercritique [15], ou encore des synthèses avec stabilisation des nanoparticules par des polymères dendritiques [15].

Dans la synthèse proposée [16], on ajoute également du bromure de potassium (KBr) afin de contrôler la taille des nanoparticules formées. En effet, l'anion bromure est connu pour se lier très fortement à la surface des nanoparticules et ainsi empêcher la croissance des nanoparticules. Ceci s'explique par la forte valeur du  $pK_s$  de  $\text{AgBr}$  (12,3) qui peut se former à la surface des particules, car ces dernières possèdent de nombreux

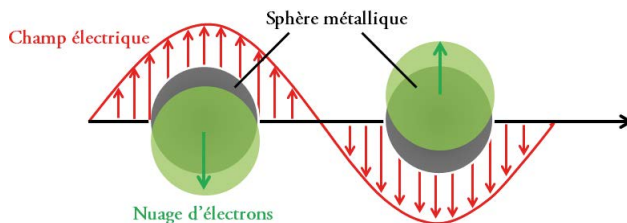
ions  $\text{Ag}^+$  dans leur première couche de solvation. En changeant la quantité de KBr ajouté, on peut donc jouer sur la taille des nanoparticules synthétisées.

En résumé, dans la synthèse proposée :

- ◆  $\text{AgNO}_3$  est la source d'ion  $\text{Ag(I)}$  ;
- ◆ le citrate de sodium joue le rôle de stabilisant de nanoparticules et de régulateur de pH ;
- ◆  $\text{NaBH}_4$  joue le rôle de réducteur (réduction de  $\text{Ag(I)}$  en  $\text{Ag(0)}$ ) ;
- ◆  $\text{H}_2\text{O}_2$  est un oxydant qui va façonner sous forme de prisme les nanoparticules formées. Sans  $\text{H}_2\text{O}_2$ , les nanoparticules formées sont de forme sphérique.
- ◆ KBr permet de contrôler la taille des nanoparticules.

### 1.3. Notion de résonance plasmon

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde  $\lambda$  est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. En effet, lorsque le nuage d'électrons est déplacé par rapport aux noyaux métalliques par interaction avec le champ électrique, il se crée une force de rappel due à l'attraction coulombienne entre noyaux et électrons (cf. figure 3). Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface.



**Figure 3** - Représentation schématique des oscillations de plasmon pour une nanoparticule sphérique, montrant le déplacement des électrons de conduction par rapport aux noyaux [19].

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal. Elle a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent, d'où la coloration particulière de ces nanoparticules. Si la particule est sphérique et beaucoup plus petite que la longueur d'onde (rayon  $<$  quelques dizaines de nanomètres) alors la position de la résonance plasmon est indépendante de la taille de la particule. Elle dépend de l'indice de réfraction complexe du métal ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions interparticules, et peut être calculée en considérant un dipôle dans un champ électrostatique (calcul de Rayleigh) [17, 18].

Ainsi, des nanoparticules d'argent de 20 nm présentent une bande de résonance de plasmon vers 430 nm (absorption dans le violet) et sont jaunes. L'argent sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur « argenté » gris si caractéristique.

Si la particule d'argent est sphérique et plus grande que quelques dizaines de nanomètres alors il faut prendre en compte les résonances quadrupolaires (théorie de Mie [17, 20]). Dans ce cas, le spectre d'absorption présente plusieurs pics, et globalement la position de la résonance se déplace vers les plus grandes longueurs d'onde si on augmente la taille de la particule. Mais il n'y a pas de relation simple entre la taille et la position de la résonance.

De même, lorsqu'une suspension d'argent colloïdal coagule partiellement et que deux nanoparticules se retrouvent à des distances inférieures à quelques diamètres l'une de l'autre, leurs plasmons interagissent et la bande de résonance plasmon est découpée en deux composantes, une longitudinale (décalée vers le rouge) et une transverse (faiblement décalée vers le bleu par rapport au cas de la particule sphérique) [21]. On retrouve aussi ces deux bandes si l'on regarde le spectre d'absorption de nanoparticules non sphériques.

## 2. SYNTHÈSE DES NANOPRISMES D'ARGENT [16]

### 2.1. Produits

$\text{AgNO}_3$ , nitrate d'argent solide ou solution d' $\text{AgNO}_3$  à  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,  $0,01 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ou  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (CAS n° 7761-88-8) ♦  $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}$ , citrate de sodium tribasique dihydraté (CAS n° 6132-04-3) ♦  $\text{H}_2\text{O}_2$ , peroxyde d'hydrogène à 130, 110, 30, 20 ou 10 volumes (CAS n° 7722-84-1) ♦ Solution aqueuse de KBr, bromure de potassium (CAS n° 7758-02-3) ♦ Solution aqueuse de  $\text{NaBH}_4$ , borohydrure de sodium (CAS n° 16940-66-2) ♦ Eau distillée.

### 2.2. Matériel

Spectrophotomètre UV-Visible ♦ Cuves en quartz, verre ou plastique ♦ Sept béchers de 25 mL ♦ Deux fioles jaugées de 50 mL ♦ Trois fioles jaugées de 100 mL ♦ Une fiole jaugée de 500 mL ♦ Un agitateur magnétique + plusieurs barreaux aimantés ♦ Éprouvettes graduées de 5 mL (ou seringues en plastiques) ♦ Une micropipette 10-100  $\mu\text{L}$  ♦ Une micropipette de 1000-5000  $\mu\text{L}$ .

### 2.3. Mode opératoire [22]

#### 2.3.1. Préparation des solutions

Préparer successivement les cinq solutions suivantes :

♦ Une solution d' $\text{AgNO}_3$  ( $M = 169,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) à  $3,75 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  en plaçant

6,4 mg d'AgNO<sub>3</sub> solide dans une fiole jaugée de 100 mL et en complétant jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On peut aussi préparer cette solution par dilution successive de solutions d'AgNO<sub>3</sub> à 0,1 mol · L<sup>-1</sup> (V<sub>ajouté</sub> = 0,375 mL = 375 μL), 0,01 mol · L<sup>-1</sup> (V<sub>ajouté</sub> = 3,75 mL) ou 1,0 · 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> (V<sub>ajouté</sub> = 37,5 mL).

- ◆ Une solution citrate de sodium (M = 294,10 g · mol<sup>-1</sup>) à 1,25 · 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> en plaçant 0,18 g de solide dans une fiole jaugée de 50 mL et en complétant jusqu'au trait de jauge.
- ◆ Une solution de peroxyde d'hydrogène à 5,0 · 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> dans fiole jaugée de 100 mL à partir d'une solution d'eau oxygénée à :
  - 130 volumes (10,8 mol · L<sup>-1</sup> ; V<sub>ajouté</sub> = 0,46 mL) ;
  - 110 volumes (9,13 mol · L<sup>-1</sup> ; V<sub>ajouté</sub> = 0,55 mL) ;
  - 30 volumes (2,49 mol · L<sup>-1</sup> ; V<sub>ajouté</sub> = 2,0 mL) ;
  - 20 volumes (1,66 mol · L<sup>-1</sup> ; V<sub>ajouté</sub> = 3,0 mL) ;
  - 10 volumes (0,83 mol · L<sup>-1</sup> ; V<sub>ajouté</sub> = 6,0 mL).
- ◆ Une solution de KBr (M = 119,0 g · mol<sup>-1</sup>) à 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> dans une fiole jaugée de 10 mL en diluant par dix une solution de KBr à 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup> (0,12 g dans une fiole de 100 mL et compléter par de l'eau distillée).
- ◆ Une solution de borohydrure de sodium (M = 37,8 g · mol<sup>-1</sup>) à 5,0 · 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup> en plaçant 9,40 mg de solide dans une fiole jaugée de 50 mL et en complétant jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée. On peut aussi préférer utiliser une fiole jaugée de 500 mL (94 mg de borohydrure de sodium) ou alors encore utiliser une fiole jaugée de 1 L (0,19 g de borohydrure de sodium). Cette solution doit être fraîchement préparée. Si ce n'est pas le cas, les résultats risquent alors de largement différer de ceux présentés dans cet article.

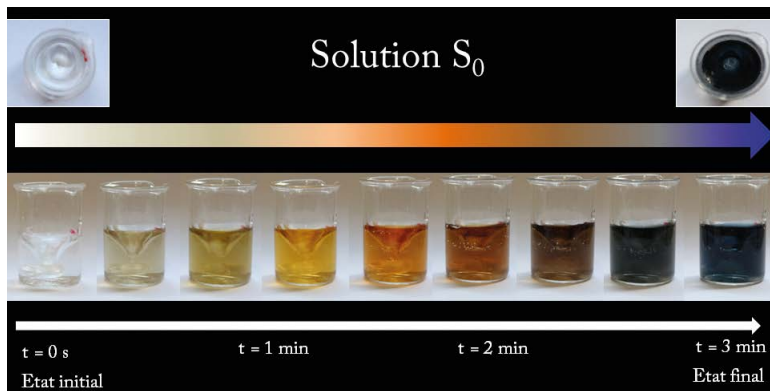
*Remarque* : Les solutions de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et NaBH<sub>4</sub> doivent être réalisées avec la plus grande précision, car leur degré de fraîcheur et leur préparation peuvent induire de très grandes variations dans les résultats obtenus par la suite.

### 2.3.2. Préparation des échantillons

#### 2.3.2.1. Solution S<sub>0</sub> (avec H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> et sans ajout de KBr)

Dans un bécher de 25 mL muni d'un barreau aimanté, introduire 2,0 mL de solution de citrate de sodium à 1,25 · 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup>, puis 5,0 mL de solution d'AgNO<sub>3</sub> à 3,75 · 10<sup>-4</sup> mol · L<sup>-1</sup>. Agiter la solution. Ajouter ensuite 5,0 mL de solution d'H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> à 5,0 · 10<sup>-2</sup> mol · L<sup>-1</sup>. La solution est à ce stade incolore (État initial, cf. figure 4, page ci-après). Tout en agitant vigoureusement, ajouter finalement le plus rapidement possible 2,5 mL de solution de NaBH<sub>4</sub> à 5,0 · 10<sup>-3</sup> mol · L<sup>-1</sup>. La solution change alors immédiatement de couleur et prend une coloration jaune au bout d'une minute puis orange avant de devenir marron, grise puis finalement bleue au bout d'environ trois minutes

(État final, cf. figure 4). On laissera toutefois évoluer la solution pendant environ dix minutes avant d'enregistrer un spectre d'extinction. On notera cette solution  $S_0$ . Il est important d'être précis ainsi nous invitons les expérimentateurs à utiliser des seringues graduées en plastique pour les différents ajouts (citrate de sodium,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) plutôt qu'une éprouvette graduée. Pour l'ajout de  $\text{NaBH}_4$ , nous conseillons d'utiliser une micropipette 1000-5000  $\mu\text{L}$  (voire une éprouvette graduée) afin à la fois d'être précis et de pouvoir ajouter cette solution le plus rapidement possible.



**Figure 4** - Évolution de la couleur lors de la fabrication de la solution  $S_0$  entre l'état initial incolore et l'état final bleu en fin d'expérience.

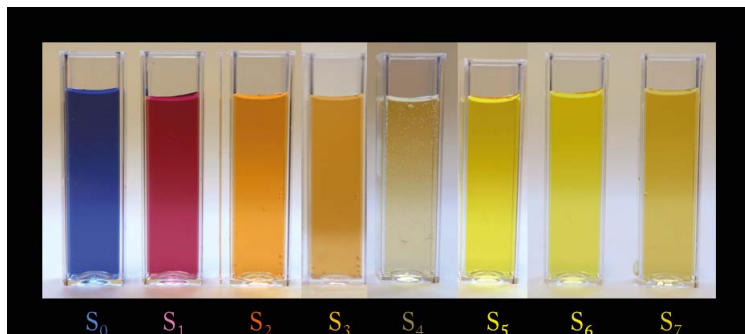
Enregistrer le spectre d'extinction<sup>(3)</sup> UV-vis entre 300 et 900 nm pour cette solution. La solution n'a pas besoin d'être diluée, car l'absorbance ne dépasse normalement jamais une valeur d'extinction de 1,5.

### 2.3.2.2. Solutions $S_1$ à $S_5$ (avec $\text{H}_2\text{O}_2$ et ajout de $X \mu\text{L}$ KBr) :

Suivre le même protocole que précédemment pour la solution  $S_0$ , mais en ajoutant à l'aide d'une micropipette cette fois-ci  $X \mu\text{L}$  de KBr entre les ajouts de peroxyde d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) et de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ). On note les solutions  $S_1$  à  $S_6$  pour des ajouts de KBr respectivement de 10, 20, 30, 50 et 100  $\mu\text{L}$  de KBr. Essayer de garder un intervalle de temps constant entre chaque ajout dans les béchers pendant la préparation de tous les échantillons  $S_1$  à  $S_5$ . En effet, une trop grande attente (quelques minutes) entre l'ajout de peroxyde d'hydrogène et celui de bromure de potassium (KBr) peut donner, après ajout de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), des teintes très différentes de celles attendues. Noter la couleur de la solution une fois

(3) On parle ici de spectre d'extinction car les spectres enregistrés par le spectrophotomètre tiennent compte tant de l'absorption que de la diffusion de la lumière de l'échantillon (car il s'agit d'une suspension colloïdale).

que celle-ci se stabilise pendant plusieurs minutes (couleur finale) et enregistrer alors le spectre d'extinction UV-vis entre 300 et 900 nm de toutes ces solutions. Les couleurs des états finaux (après dix minutes d'attente) pour les solutions  $S_1$  à  $S_5$  sont données en figure 5.



**Figure 5** - Évolution de la couleur pour l'ensemble des huit solutions ( $S_0$  à  $S_7$ ).

*Remarque* : On pourrait suivre directement le changement de couleur de chaque solution par un suivi d'absorbance, mais cela nécessiterait des mesures très rapides (un balayage des longueurs d'onde en quelques secondes maximum, et des spectres en continu pendant une à deux minutes), du fait de la rapidité du changement de couleur pour chaque solution.

### 2.3.2.3. Solutions $S_7$ (sans $H_2O_2$ et ajout ou non de KBr)

Suivre le même protocole que précédemment pour la solution  $S_0$ , mais en n'ajoutant pas de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). On obtient la solution  $S_6$ .

De même, suivre le même protocole que précédemment pour la solution  $S_5$ , mais en n'ajoutant pas de peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ). On obtient la solution  $S_7$ .

Ces deux solutions sont de couleur jaune. Enregistrer comme précédemment le spectre d'extinction UV-vis entre 300 et 900 nm de ces solutions.

*Résumé* : Les quantités de chacune des solutions ajoutées pour préparer les solutions  $S_0$  à  $S_6$  ainsi que les couleurs finales obtenues sont données dans le tableau 1 (cf. page ci-après). Dans tous les cas, la couleur initiale de la solution est jaune.

Solution	Ajout 1	Ajout 2	Ajout 3	Ajout 4	Ajout 5	Couleur finale
	Citrate de sodium (mL)	AgNO <sub>3</sub> (mL)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (mL)	KBr (μL)	NaBH <sub>4</sub> (mL)	
S <sub>0</sub>	2,0	5,0	5,0	0	2,5	Bleue
S <sub>1</sub>	2,0	5,0	5,0	10	2,5	Violet
S <sub>2</sub>	2,0	5,0	5,0	20	2,5	Orange
S <sub>3</sub>	2,0	5,0	5,0	30	2,5	Jaune-orange
S <sub>4</sub>	2,0	5,0	5,0	50	2,5	Jaune
S <sub>5</sub>	2,0	5,0	5,0	100	2,5	Jaune vif
S <sub>6</sub>	2,0	5,0	0	0	2,5	Jaune vif
S <sub>7</sub>	2,0	5,0	0	100	2,5	Jaune or

**Tableau 1** - Volumes des solutions de citrate de sodium, AgNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, KBr et NaBH<sub>4</sub> pour préparer les solutions S<sub>0</sub> à S<sub>7</sub>. Les couleurs finales des solutions sont également indiquées.

Remarques importantes :

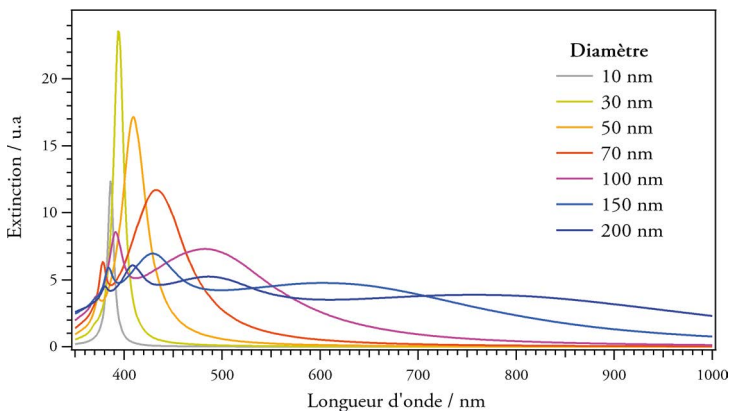
- ◆ La reproductibilité de telles expériences n'est pas aisée et les résultats obtenus sont très dépendants des solutions préparées et de leur mode d'ajout. Nous conseillons de préparer les solutions juste avant les manipulations (solutions fraîchement préparées) et d'ajouter le NaBH<sub>4</sub> le plus rapidement possible tout en agitant vigoureusement. Pour l'ajout de KBr, une micropipette est indispensable au vu de la très petite quantité ajoutée. Toutefois, si les résultats diffèrent très largement de ceux présentes nous invitons alors l'expérimentateur à re préparer les solutions.
- ◆ Par ailleurs, lors de la préparation des échantillons S<sub>0</sub> à S<sub>7</sub>, il n'est pas exclu que d'autres couleurs de solutions puissent être obtenues notamment à cause de la polydispersité des tailles de nanoparticules obtenues. Des exemples de telles solutions sont donnés en annexe 1 (couleur + spectre d'absorption). Pour arriver à reproduire les résultats obtenus, plusieurs tentatives peuvent être nécessaires et il n'est pas à exclure que les résultats attendus pour un ajout donné de KBr soient rencontrés pour un autre ajout de KBr. Afin de partir sur de bonnes bases, les auteurs préconisent de chercher dans un premier temps à obtenir les bonnes couleurs pour les solutions S<sub>0</sub> (bleu, sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) puis S<sub>5</sub> (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + 100 μL de KBr). Si cette dernière ne donne aucune couleur, cela signifie que la solution de KBr est trop concentrée. Tester alors un ajout de 50 μL de KBr.

### 3. DÉTERMINATION DE LA TAILLE DES NANOPRISMES

#### 3.1. Courbe d'étalonnage

Afin d'obtenir la taille des nanoprismses à partir des maxima d'absorption, il est

nécessaire de se référer à une courbe d'étalonnage. En effet, il n'existe pas de relation permettant de calculer simplement la taille à partir de longueurs d'onde. Pour obtenir cette courbe d'étalonnage, on peut utiliser le logiciel MiePlot<sup>(4)</sup>. La figure 6 détaille les spectres d'extinction obtenus à l'aide de ce logiciel pour différentes tailles de nanoparticules d'argent sphériques. On observe alors que plus la taille des nanoparticules augmente plus la longueur d'onde du maximum d'extinction se déplace vers le rouge (386 nm pour des particules de 10 nm de diamètre contre 794 nm pour des particules de 200 nm de diamètre) et la bande s'élargit. En effet, cette dernière est très fine pour des particules de 10 nm (largeur à mi-hauteur  $\approx$  8 nm) puis s'élargit pour des particules de 50 nm (largeur à mi-hauteur  $\approx$  30 nm) pour finalement être extrêmement large dans le cas de particules de tailles supérieures à 100 nm. On note également que pour des particules supérieures à 50 nm, deux ou plusieurs bandes sont observées. La figure 7 (cf. page ci-après) indique alors l'évolution de la longueur d'onde du maximum d'extinction pour des nanoparticules d'argent sphériques dans l'eau à 25 °C. Cette courbe donne une indication sur la taille des nanoprismes d'argent, mais rien d'exact dans la mesure où il ne s'agit pas de la même forme de nanoparticules. Néanmoins dans la suite de cet article, nous nous référerons à cette courbe en première approximation. Il

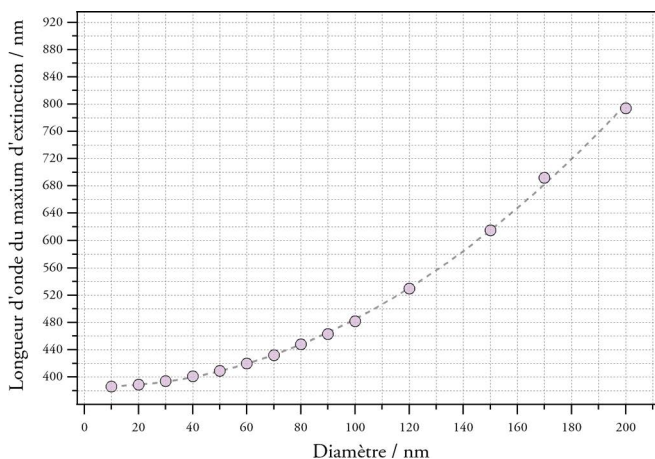


**Figure 6** - Spectres d'extinction calculés à l'aide du logiciel MiePlot pour des nanoparticules d'argent dans l'eau à 25 °C.

(4) <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>

Nous avons utilisé la version 4.5.02 en date de juillet 2015. Choisir de tracer  $Q_{ext}/Q_{sca}/Q_{abs}$  vs Wavelength et déterminer la longueur d'onde du maximum de  $Q_{ext}$ . Les paramètres choisis sont les suivants : sphère d'argent (Advanced  $\rightarrow$  Refractive index  $\rightarrow$  Sphere  $\rightarrow$  Silver), Eau segelstein (Advanced  $\rightarrow$  Surrounding medium  $\rightarrow$  Water  $\rightarrow$  Segelstein) et onde plane (Advanced  $\rightarrow$  Illumination  $\rightarrow$  Plane wave). Attention le rayon ou le diamètre sont en micromètres ( $\mu\text{m}$ ) donc 10 nm = 0,01  $\mu\text{m}$ .

est toutefois à noter que par conséquent, cette approximation tend à surévaluer la taille des nanoparticules obtenues.

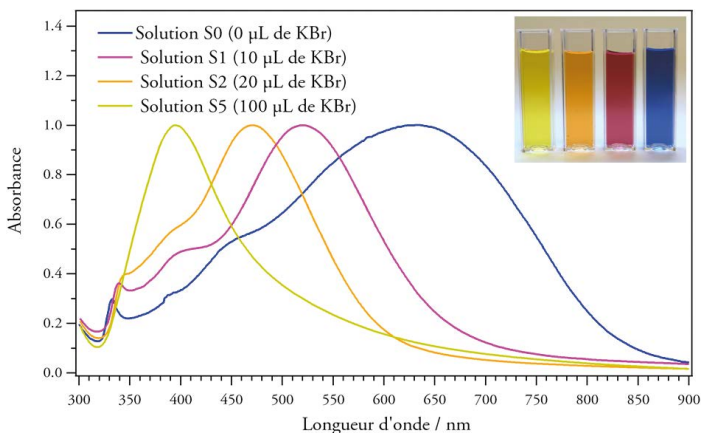


**Figure 7** - Longueur d'onde du maximum d'extinction (position de la résonance plasmon) en fonction du diamètre de la particule sphérique pour une nanoparticule d'argent dans l'eau à 25 °C.

### 3.2. Résultats

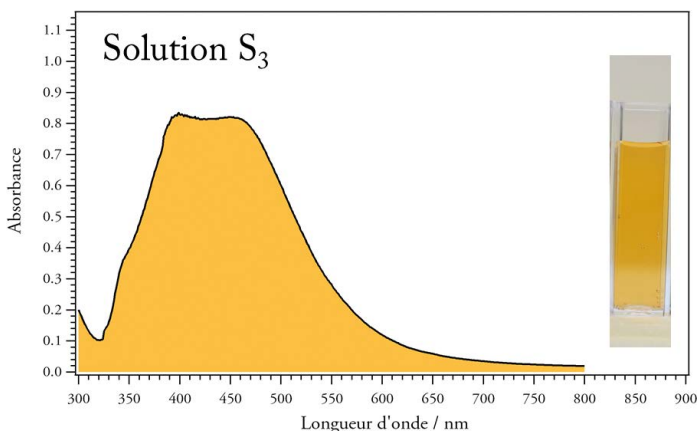
Les spectres d'extinction pour les solutions  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_5$  sont donnés en figure 8. On observe que dans le cas des solutions  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_5$  les bandes d'extinction sont relativement étroites (même si les largeurs à mi-hauteur sont supérieures à 100 nm) et ne laissent apparaître quasiment<sup>(5)</sup> qu'un seul maximum respectivement à 520, 470 et 395 nm. Les distributions en taille sont donc légèrement polydisperses avec des nanoparticules de tailles (cf. figure 7) comprises entre 100-150 nm dans le cas de la solution  $S_1$ , 50-100 nm dans le cas de la solution  $S_2$  et 10-50 nm dans le cas de la solution  $S_5$ . Les bandes vont en s'élargissant de la solution  $S_5$  à la solution  $S_2$  ce qui signifie que la distribution devient de plus en plus polydisperse. Dans le cas de la solution  $S_0$ , la bande d'extinction est beaucoup plus large que pour les solutions précédentes ce qui suggère une distribution en taille de nanoparticules beaucoup plus polydisperse. Le maximum d'extinction se situe à 630 nm si bien que les nanoparticules ont donc majoritairement une taille supérieure à 150 nm bien que des nanoparticules de tailles inférieures soient présentes.

(5) Dans le cas des solutions  $S_1$  et  $S_2$  ; des épaulements relativement faibles à 400 nm peuvent être observés. Ceci montre que la distribution en taille n'est pas totalement monodisperse et que des particules de petites tailles (10-50 nm) sont vraisemblablement présentes dans ces échantillons.



**Figure 8** - Spectres d'extinction pour les solutions  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$  et  $S_5$ . Les spectres sont normalisés à 1 au maximum d'extinction.

Les spectres d'extinction des solutions  $S_3$  et  $S_4$  sont donnés respectivement en figure 9 et figure 10 (cf. page ci-après). On observe dans les deux cas, des spectres laissant apparaître deux bandes d'extinction à 400 et 450 nm plus ou moins marquées : d'intensité identique dans le cas de  $S_3$  et plus importante pour celle à 400 nm que pour celle à 450 nm pour la solution  $S_4$ . On retrouve alors les maxima observés dans le cas des solutions  $S_2$  ( $\lambda_{\max} = 495$  nm) et  $S_5$  ( $\lambda_{\max} = 470$  nm). On peut donc en déduire que les solutions  $S_3$  et  $S_4$  contiennent vraisemblablement deux types de populations de particules :  $P_1$  autour de 10-50 nm et  $P_2$  autour de 50-100 nm.  $P_1$  étant plus importante que  $P_2$  dans le cas de la solution  $S_4$ .



**Figure 9** - Spectre d'extinction pour la solution  $S_3$ .

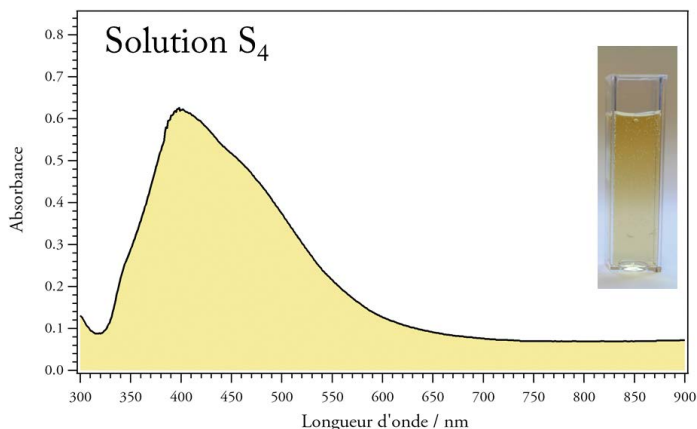


Figure 10 - Spectre d'extinction pour la solution S<sub>4</sub>.

L'étude de l'évolution des spectres d'extinction des solutions S<sub>0</sub> à S<sub>5</sub> montre donc que l'ajout croissant de KBr (de 0  $\mu$ L à 100  $\mu$ L) entraîne une diminution de plus en plus importante de la taille des nanoprismes. Ceci est en accord avec l'explication proposée au paragraphe 1.2.

Les spectres des solutions S<sub>6</sub> et S<sub>7</sub> (sans H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) sont donnés en figure 11. Dans ces deux cas, on obtient donc des suspensions de nanosphères. Les spectres d'extinction que ce soit avec (100  $\mu$ L) ou sans ajout de KBr possèdent le même maximum à 395 nm. Les particules ont donc une taille inférieure à 30 nm. La seule différence entre les solutions S<sub>6</sub> et S<sub>7</sub> est la quantité de nanoparticules générées. Celles-ci s'avèrent plus nombreuses dans le cas de la solution S<sub>7</sub> que S<sub>6</sub>.

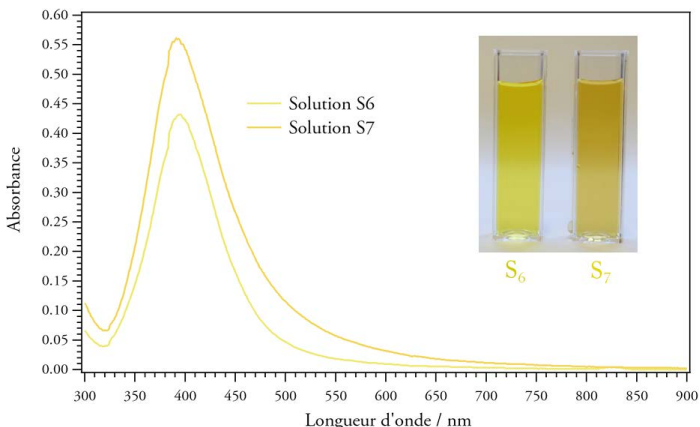


Figure 11 - Spectres d'extinction pour les solutions S<sub>6</sub> et S<sub>7</sub> diluée trois fois.

*Remarque* : Les spectres de solutions préparées dans les mêmes conditions que  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_3$ ,  $S_4$  et  $S_5$ , mais n'aboutissant pas à une distribution en taille homogène sont donnés en annexe 1.

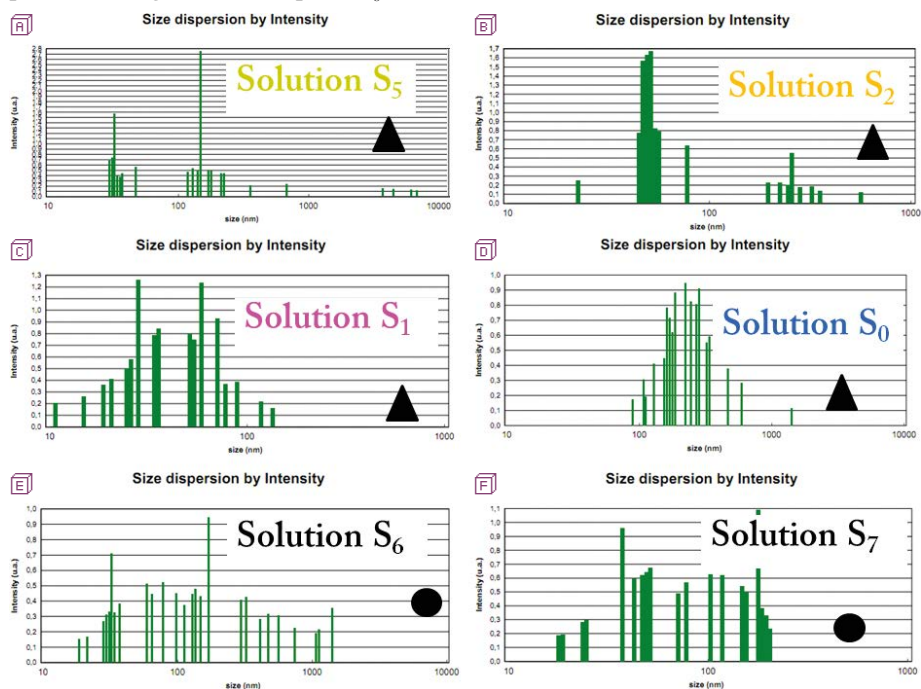
### 3.3. Mesures DLS et MET

En complément des spectres d'absorption, des mesures par DLS (Dynamic Light Scattering, en français Diffusion dynamique de la lumière, cf. annexe 2 pour le détail de cette technique) et MET (Microscopie électronique en transmission, cf. annexe 3 pour le détail de cette technique) ont été effectuées dans l'optique d'une caractérisation plus approfondie de la taille des nanoparticules et à titre de comparaison avec les résultats obtenus par spectrophotométrie. On gardera toutefois à l'esprit que les résultats issus de la DLS tout comme ceux issus de la spectrophotométrie reflètent le comportement d'un très grand nombre de particules (effet de moyenne) au contraire de la microscopie qui ne s'attache qu'à un plus petit nombre de particules (entre 100 et 150 par image typiquement). La polydispersité d'un échantillon est donc plus difficile à évaluer par MET même si une analyse statistique sur plusieurs images est possible. Concernant la DLS, la taille des particules est relative au rayon hydrodynamique (c'est-à-dire particule + tensioactif) et celles-ci sont supposées sphériques. En conséquence, la taille des particules est légèrement surévaluée en comparaison des résultats obtenus par MET notamment. Les distributions en taille obtenues par DLS ont pour ordonnée l'intensité de diffusion et ne sont donc pas représentatives de la réelle distribution en taille des particules. En effet, les particules de grosses tailles ont une intensité de diffusion plus importante que les petites particules. Ces dernières sont donc sous-représentées en nombre dans le cas d'une distribution en intensité. L'abscisse de ces distributions est logarithmique. Finalement, dans le cas de nanoprisms, il s'avère que le MET constitue la technique la plus fiable pour obtenir la taille réelle de ces objets et l'extinction celle permettant d'évaluer au mieux la dispersité en taille des échantillons. La DLS peut être alors vue ici comme une technique complémentaire.

#### 3.3.1. DLS

Les distributions en taille obtenues pour les solutions  $S_5$ ,  $S_2$ ,  $S_1$ ,  $S_0$ ,  $S_6$  et  $S_7$  sont données en figure 12 (cf. page ci-après). On observe que pour l'ensemble des solutions, la distribution est assez polydisperse même s'il ne faut pas oublier que les grosses particules sont largement surreprésentées. Toutefois, on retrouve bien une évolution croissante de la taille des particules de la solution  $S_5$  à la solution  $S_0$  comme nous avons pu le noter en spectrophotométrie. La distribution de la solution  $S_5$  met en exergue la présence d'un nombre important de particules entre 30 et 50 nm (cohérent avec la spectrophotométrie) puis quelques particules entre 100 et 200 nm. Pour  $S_2$ , la population de particule la plus importante est située entre 40 et 60 nm (cohérent avec

la spectrophotométrie) et quelques particules aux alentours de 80 nm et 200-250 nm. Pour la solution  $S_1$ , la distribution est beaucoup plus polydispersée que les deux précédentes ce qui est en accord avec les résultats de l'extinction. Les tailles de particules sont comprises entre 10 et 100 nm ce qui est un peu inférieur à ce que nous avons obtenu en spectrophotométrie. Pour la solution  $S_0$ , on retrouve une très forte polydispersité et des particules de taille supérieure, voire très supérieure à 100 nm comme en spectrophotométrie. Pour les solutions  $S_6$  et  $S_7$ , les distributions sont relativement polydispersées et les particules de tailles comprises entre 20 et 200 nm avec quelques particules de grosses tailles pour  $S_6$ .



**Figure 12** - Distributions en taille des solutions **A**)  $S_5$ , **B**)  $S_2$ , **C**)  $S_1$ , **D**)  $S_0$ , **E**)  $S_6$  et **F**)  $S_7$  obtenues par DLS.

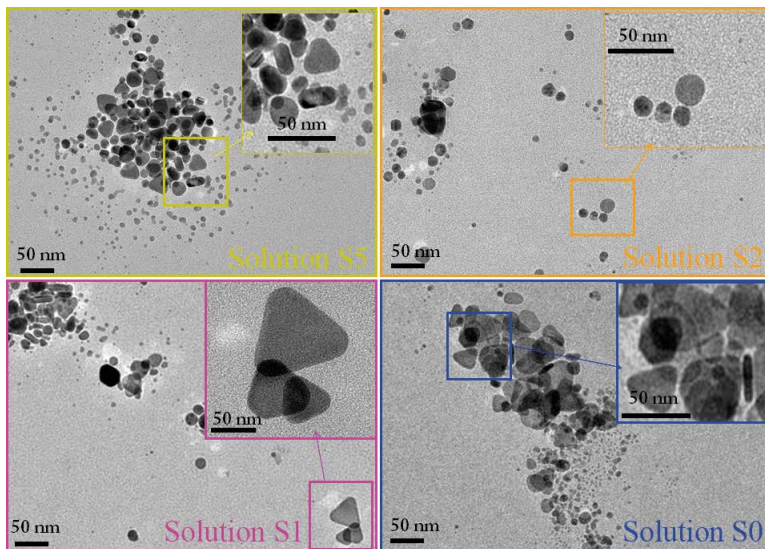
Les résultats obtenus par DLS sont donc en bon accord avec ceux obtenus par spectrophotométrie UV-Visible.

### 3.3.2. MET

Des images MET pour les solutions  $S_5$ ,  $S_2$ ,  $S_1$  et  $S_0$  sont données en figure 13. (cf. page ci-contre). Dans tous les cas, on observe la présence de nanoprismes (triangles vus de dessus), mais aussi d'autres formes telles que des sphères ou des quasi-prismes

voire de petits bâtonnets. Plus les particules sont de petites tailles plus les nanoprismes s'avèrent être d'une forme assez difficile à obtenir et les particules sont plus proches d'une forme sphérique. Par ailleurs :

- ◆ pour la solution  $S_5$ , on observe des particules de petites tailles comprises entre 10 et 30 nm ;
- ◆ pour la solution  $S_2$ , on observe des particules de petites tailles comprises entre 10 et 50 nm ;
- ◆ pour la solution  $S_1$ , on observe des particules de tailles moyennes comprises entre 50 et 100 nm ;
- ◆ pour la solution  $S_0$ , on observe des particules de tailles relativement différentes comprises entre 10 et 150 nm. Aucune grosse particule n'est observée sur cette image, mais quelques-unes peuvent être observées sur d'autres images.



**Figure 13** - Images MET de particules des solutions  $S_5$ ,  $S_2$ ,  $S_1$  et  $S_0$ .

Les tailles de particules sont légèrement inférieures à celles obtenues par DLS et spectrophométrie comme nous pouvions nous y attendre et augmentent de la solution  $S_5$  à la solution  $S_0$ . Il en va de même pour la polydispersité. Ces résultats sont donc en parfait accord avec ceux obtenus par DLS et spectrophotométrie UV-Visible.

Des images MET pour les solutions  $S_6$  et  $S_7$  sont données en figure 14 (cf. page ci-après). Aucune des nanoparticules observées ne présente une forme de prisme comme attendu sur ces images tant pour  $S_6$  que  $S_7$  (ceci s'avère vrai pour toutes les images enregistrées). Les particules sont par ailleurs de très petites tailles (10-20 nm)

avec néanmoins quelques particules de grandes tailles. Ceci est cohérent avec la spectrophotométrie, mais pas avec la DLS.

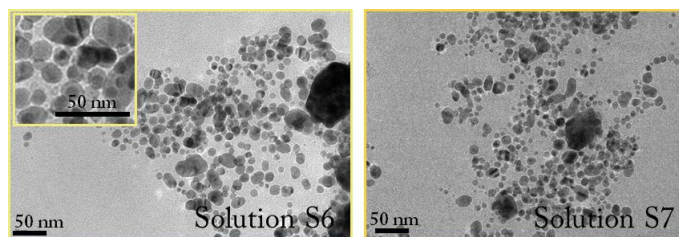


Figure 14 - Images MET de particules des solutions  $S_6$  et  $S_7$ .

### 3.4. Résumé

Les résultats pour les solutions  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$  sont répertoriés dans le tableau 2. La taille des particules ainsi que la dispersité augmente des solutions  $S_5$  à  $S_0$ . Pour  $S_6$  et  $S_7$ , les particules sont très petites et la distribution quasi monodisperse.

Solution	Taille des particules (nm)	Polydispersité	Type de particules
$S_0$	10-150	Très forte	Prisme
$S_1$	50-100	Forte	Prisme
$S_2$	10-50	Moyenne	Prisme
$S_5$	10-30	Faible	Prisme
$S_6$	10-20	Très faible	Sphère
$S_7$	10-20	Très faible	Sphère

Tableau 2 - Récapitulatif des résultats pour les solutions  $S_0$ ,  $S_1$ ,  $S_2$ ,  $S_5$ ,  $S_6$  et  $S_7$ .

## CONCLUSION

Dans cet article, il est proposé une voie de synthèse de nanoprismes d'argent relativement reproductible. La caractérisation de la taille moyenne des nanoprismes est effectuée à partir des maxima d'extinction correspondant à la résonance plasmon, et en les comparant à une courbe d'étalonnage. Il est alors montré que l'ajout du bromure de potassium diminue la taille moyenne des particules, et en augmente la sélectivité en taille. Des mesures de DLS et MET ont également été réalisées pour confirmer les résultats obtenus en spectroscopie. Les applications, notamment en biologie, laissent présager un grand avenir aux nanoparticules d'argent. La méthode suivie dans cet article permet une détermination de variations assez fines de la taille des particules, ainsi

qu'une sélection assez précise, le tout en s'appuyant sur de simples paramètres tels que des variations de couleurs visibles à l'œil nu. Un simple suivi d'absorbance peut alors donner des informations assez précises.

Ce manuscrit a été écrit afin de proposer une méthode de synthèse simple de nanoparticules d'argent ainsi qu'une détermination de leurs tailles au moyen d'appareils et de produits non toxiques disponibles au sein de la plupart des salles de travaux pratiques de lycée. Cet article s'inscrit dans le cadre du programme de terminale S en particulier du thème n° 3 de l'enseignement de spécialité traitant des matériaux et dans lequel des notions sur les nanoparticules doivent être abordées.

## REMERCIEMENTS

Les expériences décrites dans cet article ont été réalisées dans le cadre d'un TP sur le thème des nanomatériaux dispensé en Licence 3 au sein du Magistère de Physico-chimie moléculaire (UPSud - ENS Cachan). Les auteurs tiennent à remercier l'équipe technique du département de chimie de l'ENS Cachan pour leur aide matérielle ainsi que Cécile Dumas-Verdes et Guillaume Laurent pour leurs précieux conseils à la rédaction de cet article. Finalement, nous voudrions remercier Laurent Galmiche pour son aide sur les expériences de DLS.

## BIBLIOGRAPHIE

- [1] K. Fajerweg, J. Lalande et S. Zhu, « Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) », *L'Actualité Chimique*, n° 335, p. 39-44, novembre 2009.
- [2] O. Pluchery et M. Carriere, « Nanoparticules d'or », *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [3] D. Courjon et C. Bainier, *Le champ proche optique : théorie et applications*, Springer, 2001.
- [4] M. Lahmani, P. Boisseau et P. Houdy, *Les nanosciences - Tome 3 : Nanobiotechnologies et nanobiologie*, Belin, 2007.
- [5] M. Lahmani, C. Bréchnignac et P. Houdy, *Les nanosciences - Tome 2 : Nanomatériaux et nanochimie*, 2<sup>e</sup> édition, Belin, 2012.
- [6] M. Lahmani, C. Dupas et P. Houdy, *Les nanosciences - Tome 1 : Nanotechnologies et nanophysique*, 3<sup>e</sup> édition, Belin, 2009.
- [7] C. Terrien, « Une «enquête» sur les couleurs de la coupe de Lycurgus », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 102, n° 909 (1), p. 1383-1402, décembre 2008.

- [8] M. Dogna, « L'argent colloïdal, antibiotique interdit », *Alternative santé*, n° 1, 2014.
- [9] H. Crooks, "Use of Colloids in Health and Disease", *The British Medical Journal*, p. 83, 1913.
- [10] S. Solomon, M. Bahadory, A. Jeryarajasingam, S. Rutkowsky and C. Boritz, "Synthesis and Study of Silver Nanoparticles", *Journal of Chemical Education*, vol. 84, p. 322-325, 2007.
- [11] J. Piard, F. Maisonneuve, C. Allain et D. Schaming, « Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or », *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, vol. 107, n° 952, p. 327-339, mars 2013.
- [12] A. Andrieu-Ledier, « Élaboration de nanoparticules d'argent par réduction de sels métallo-organiques : contrôle de taille, stabilité, organisation et propriétés physiques », Thèse de doctorat, Laboratoire des matériaux mésoscopiques et nanométriques (LMMN), Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2012.
- [13] A. Mezni, « Synthèse et caractérisation de nanoparticules métalliques vers la nanomédecine », Thèse de doctorat, Sciences de la matière (SdM), Université Paul Sabatier, Toulouse III, 2013.
- [14] I. Hinkov, S. Diankov, M. Karshева, V. Lasheva, I. Ivanov and Y. Handzhiyski, « Synthèse de nanoparticules d'argent par voie micro-onde et leur intégration dans des feuilles de cellulose pour des applications agroalimentaires », *Revue de génie industriel*, vol. 6 p. 16-22, 2011.
- [15] S. Moisan, « Nouvelles approches pour l'élaboration de nanoparticules hybrides fonctionnelles en milieux fluides supercritiques », Thèse de doctorat, Université de Bordeaux, 2006.
- [16] K. Franklin, J.H. Song and P. Yang, "Photochemical Synthesis of Gold Nanorods", *Journal of American Chemical Society*, vol. 124, p. 14316-14317, 2002.
- [17] C.F. Bohren and D.R. Huffman, *Absorption and Scattering of light by Small Particles*, New York : John Wiley and Sons, Inc., 1983.
- [18] J.-Ph. Pérez, *Thermodynamique : fondements et applications*, Dunod, 2001.
- [19] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao and G. C. Schatz, "The optical properties of metal nanoparticles : The influence of size, shape and dielectric environment", *Journal of physical chemistry B*, vol. 107, n° 3, p. 668-677, 2003.
- [20] G. Mie, "Beitrag zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metallösung", *Ann. Phys.*, vol. 25, p. 377-445, 1908.

- [21] J. Turkevich, "Colloidal gold part II : Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties", *Gold Bulletin*, vol. 18, p. 125-131, 1985.
- [22] J. Kimling, M. Maier, B. Okenve, V. Kotaidis, H. Ballot and A. Plech, "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited", *Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, p. 15700-07, 2006.

### **Complément de l'article**

*Cet article comporte un complément nommé :*

◆ *Videos\_NPS.wmv*

*L'ensemble est disponible sous la forme d'un fichier zippé 09881339.*

## Annexe 1

### Exemples de solutions polydisperses obtenues lors de la préparation des solutions $S_0$ à $S_5$

- ◆ La solution  $S'_0$  présente une bande d'extinction très large allant de 400 à 800 nm. La distribution en taille est donc extrêmement polydisperse avec des tailles supérieures à 100 nm (cf. figure 15)<sup>(6)</sup>.
- ◆ La solution  $S'_1$  présente deux bandes d'extinction à 395 nm et 497 nm correspondant à deux populations de particules autour de 10-50 nm et 50-100 nm (cf. figure 16).
- ◆ La solution  $S'_1$  présente deux bandes d'extinction à 400 nm et 545 nm correspondant à deux populations de particules autour de 10-50 nm et 100-150 nm (cf. figure 17).
- ◆ La solution  $S'_2$  présente deux bandes d'extinction à 395 nm et 525 nm correspondant à deux populations de particules autour de 10-50 nm et 100-150 nm également, mais en proportion différente de la solution  $S'_1$  (cf. figure 18).
- ◆ La solution  $S'_3$  présente deux bandes d'extinction à 398 nm et 461 nm correspondant à deux populations de particules autour de 10-50 nm et 50-100 nm (cf. figure 19).
- ◆ La solution  $S'_4$  présente deux bandes d'extinction : l'une étroite à 400 nm et une autre plus large allant de 500 à 700 nm. La distribution en taille est très polydisperse avec beaucoup de petites particules autour de 10-50 nm, mais également de nombreuses particules allant de 30 nm à plus de 100 nm (cf. figure 20).
- ◆ La solution  $S'_5$  ne présente aucune bande d'absorption ce qui laisse penser que les nanoparticules n'ont pas pu croître et que par conséquent seuls des germes (1-2 nm) sont en solution. Ces derniers sont de tailles trop faibles pour donner naissance à un effet plasmon (cf. figure 21).

(6) Pour une question de lisibilité de l'article, les figures 15 à 21 sont données à la fin de l'annexe 1.

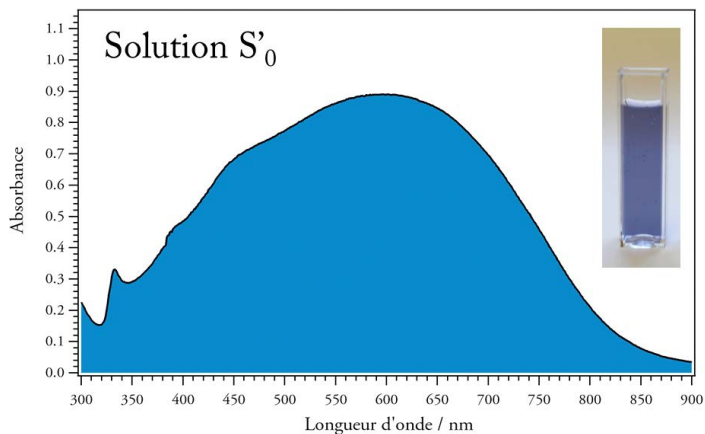


Figure 15 - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_0$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_0$ .

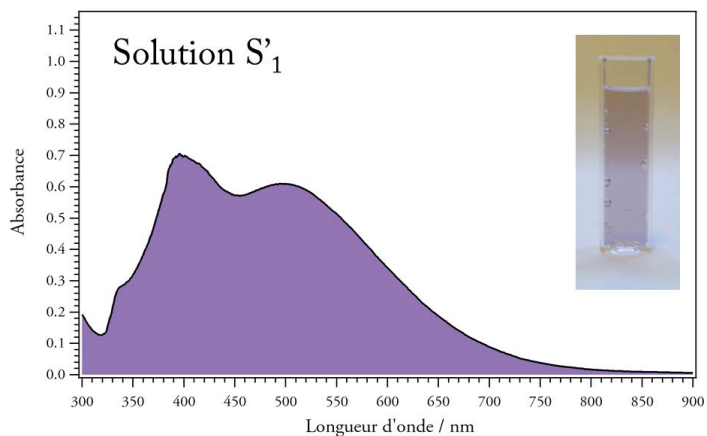


Figure 16 - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_1$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_1$ .

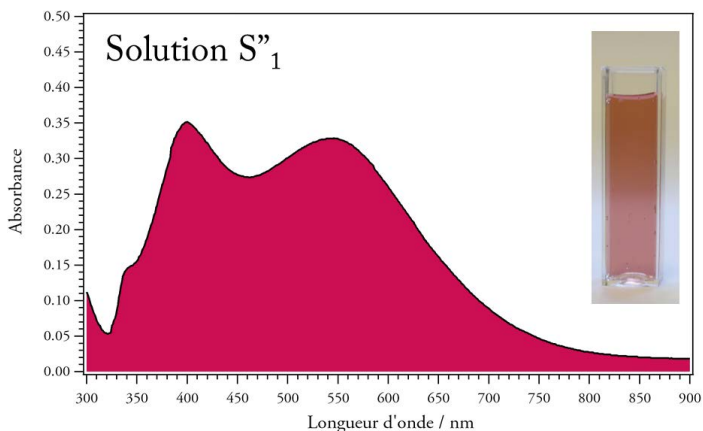


Figure 17 - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_1$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_1$ .

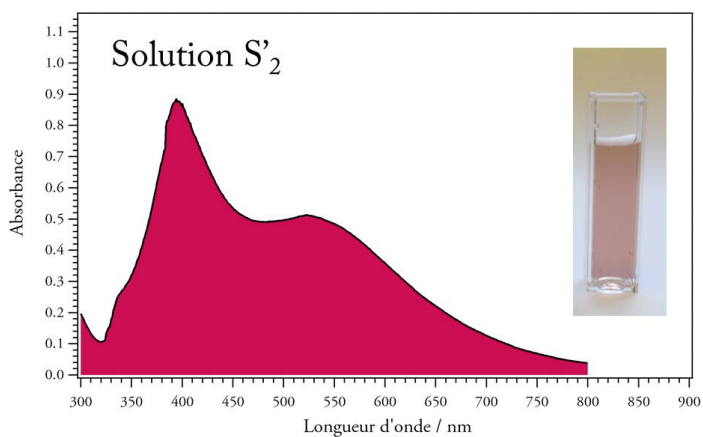
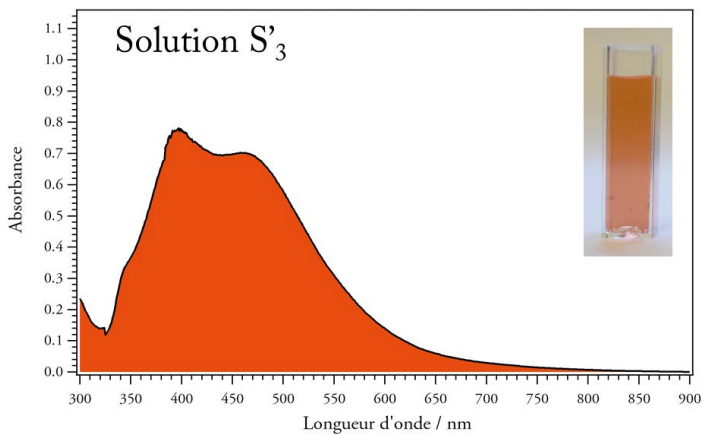
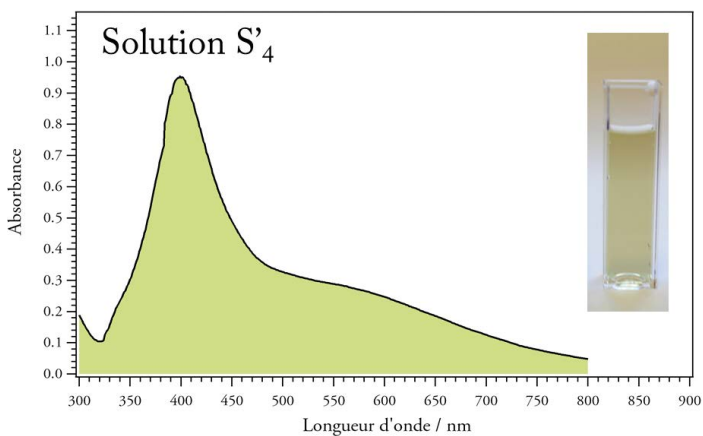


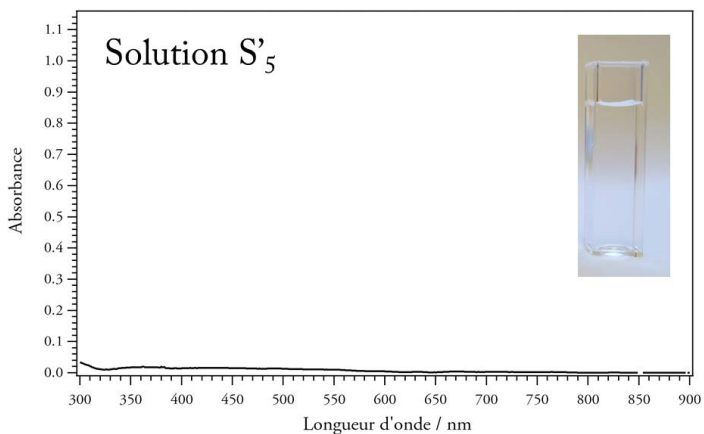
Figure 18 - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_2$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_2$ .



**Figure 19** - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_3$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_3$ .



**Figure 20** - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_4$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_4$ .



**Figure 21** - Spectre d'extinction pour la solution  $S'_5$  préparée dans les mêmes conditions que la solution  $S_5$ .

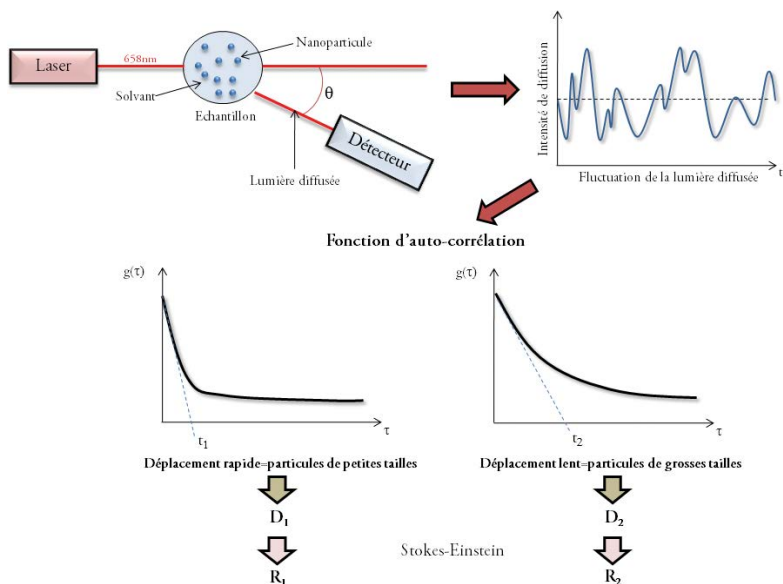
## Annexe 2

### Principe de la DLS

Les mesures de diffusion de la lumière des solutions ont été effectuées sur un modèle VASCO-1, de la marque Cordouan Technologie. Un faisceau laser de longueur d'onde 658 nm (diode laser, 15 mW) est dirigé vers une cellule contenant l'échantillon. Des volumes allant de 50 µL à 5 mL de suspensions peuvent être analysés. Les fluctuations de la lumière rétrodiffusée à 135° sont enregistrées (cf. figure 22). Ces fluctuations résultent du mouvement brownien des molécules et permettent d'estimer le coefficient de diffusion. Pour cela, la fonction d'autocorrélation  $g(t)$  de l'intensité de diffusion est tracée selon l'équation suivante :

$$g(\tau) = \langle I(t) I(t + \tau) \rangle$$

Pour calculer pratiquement  $g$ , on découpe l'observation de la grandeur fluctuante (ici l'intensité de diffusion) en intervalles de temps  $\Delta t$ , suffisamment petits pour que  $I(t)$  varie peu. Comme le montre la figure 22, les fluctuations rapides de l'intensité de diffusion sont attribuables à des petites particules qui se déplacent rapidement alors que les fluctuations lentes correspondent à des déplacements lents liés de grosses particules.



**Figure 22** - Principe de la diffusion dynamique de la lumière.

La fonction d'autocorrélation est ensuite ajustée grâce à un algorithme mathématique (Padé-Laplace) :

$$g(\tau) \propto \sum_i A_i \exp(-2D_i q^2 \tau) \quad \text{avec} \quad q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta}{2}\right)$$

avec  $A_i$  le facteur pré-exponentiel,  $D_i$  le coefficient de diffusion et  $q$ -le vecteur de diffusion de lumière. L'appareil applique alors un modèle de diffusion pour le mouvement brownien des particules assimilées à des sphères pour en déduire la taille des particules selon l'équation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta R}$$

Avec,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température,  $\eta$  la viscosité dynamique et  $R$  le rayon hydrodynamique. Les tailles de particules détectables par l'appareil sont comprises entre 2 nm et quelques micromètres.

À l'issue de la mesure, les tailles détectées sont représentées sous forme d'un Dirac dont la hauteur est proportionnelle à l'intensité de diffusion. La détermination de la courbe d'autocorrélation est alors répétée plusieurs fois afin d'obtenir une distribution en taille des particules.

L'étude de la taille des nanoparticules est réalisée par le dépôt d'un volume d'échantillon compris entre 0,2 mL et 2 mL. L'intervalle de temps  $\Delta t$  a été choisi à 10  $\mu s$  pour des temps allant jusqu'à 1 ms et le signal a été accumulé pendant soixante secondes. Pour chaque échantillon, dix mesures de la courbe d'autocorrélation ont été effectuées. La température de la suspension a été fixée à 25 °C et la viscosité de la suspension assimilée à celle de l'eau (1,003 cP).

## Annexe 3

### Principe du MET

La microscopie électronique en transmission est une technique d'observation de la matière à l'échelle nanométrique qui consiste à faire passer un faisceau d'électrons à travers un échantillon de très faible épaisseur. Les électrons qui ont traversé la matière (d'où le nom de microscopie électronique en transmission) vont former une image qui va être agrandie à l'aide de lentilles magnétiques et projetée sur un écran phosphorescent ou bien visualisée par une caméra CCD.

Initialement, cette technique repose sur le même principe que la microscopie optique. Or, la résolution d'un microscope optique, c'est-à-dire sa capacité à discerner des détails très voisins, est intrinsèquement limitée par la diffraction de la lumière. D'après la théorie d'Abbe, la limite de résolution transverse d'un microscope peut s'exprimer de la manière suivante :

$$d = \frac{\lambda}{2n \sin \alpha}$$

avec :  $\lambda$  la longueur d'onde d'illumination ;

$n$  l'indice de réfraction en sortie d'objectif ;

$\alpha$  le demi-angle du cône de lumière maximum accessible.

On peut donc théoriquement augmenter la résolution spatiale et ainsi voir de plus petits objets en diminuant la longueur d'onde. Cependant dans le domaine du visible on ne peut pas descendre en dessous de 400 nm. C'est comme cela qu'au début du  $xx^e$  siècle, l'idée d'utiliser un faisceau électrons (dont on savait qu'il se comportait comme un faisceau d'ondes électromagnétiques d'après la mécanique ondulatoire de Louis de Broglie) pour sonder la matière a émergé.

Ainsi, alors que la limite de résolution d'un microscope photonique classique est d'environ  $0,2 \mu m$ , un microscope électronique en transmission est capable quant à lui, de voir des détails mille fois plus petits. En outre, contrairement aux microscopes optiques, la résolution en MET n'est pas limitée par la longueur d'onde des électrons, mais par les aberrations dues aux lentilles magnétiques.

L'instrument se compose principalement de trois parties :

- ◆ Un canon à électrons, où un filament, souvent en tungstène, génère les électrons qui sont ensuite accélérés par un champ électrique puis focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques.
- ◆ Le porte-échantillon, au niveau duquel les électrons interagissent avec l'échantillon.

Le contraste observé sur les images étant le fruit des différences de densité, épaisseur et/ou de composition chimique au sein de l'échantillon.

- ◆ Un détecteur d'électrons (caméra CCD ou écran phosphorescent) situé dans le plan image et qui permet d'observer une image par transparence de la zone choisie.

Ces éléments sont placés dans un vide variant de  $10^{-7}$  mbar pour le détecteur CCD à  $10^{-10}$  mbar pour la source d'électrons.

Les études au microscope électronique en transmission ont été menées sur un appareil Tecnai Spirit G2-120 kV situé au Laboratoire de chimie de la matière condensée (Université Pierre et Marie Curie) au Collège de France.

**Jonathan PIARD**

*Professeur agrégé (Pr.Ag)*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)

**Sébastien ZIMMER**

*Élève normalien*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)

**Geoffroy CHUPIN**

*Auditeur libre*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)

**Corentin BON**

*Auditeur libre*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)

**Yannis CHEREF**

*Auditeur libre*  
Département de chimie  
École normale supérieure (ENS)  
Cachan (Val-de-Marne)

**Emmanuelle CAZAYUS-CLAVERIE**

*Doctorante*  
Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris (LCMCP)  
Université Pierre et Marie Curie (UPMC)  
Paris