

Collège des sciences et technologies pour l'énergie et l'environnement –

STEE

Campus de la Côte Basque

Licence Physique - Chimie

Etude des nanoparticules d'or par colorimétrie

Laura Chevalier

Stage effectué du 1^{er} avril au 31 mai 2019 à l'IPREM

2 Avenue du Président Pierre Angot

64000 Pau

Sous la direction scientifique de Mr Joachim ALLOUCHE



IPREM

Institut des sciences analytiques
et de physico-chimie
pour l'environnement et les matériaux

« Le présent rapport constitue un exercice pédagogique qui ne peut en aucun cas engager la responsabilité de l'Entreprise ou du Laboratoire d'accueil »

Remerciement

Je remercie Joachim ALLOUCHE et Hélène GARAY pour m'avoir permise de faire ce stage.

Et je remercie également Jean-Serge pour tous ce qui concerne le bricolage.

Sommaire

Introduction :	6
1 Etat de l'art	6
1.1 La colorimétrie ^[1]	6
1.1.1 Diagramme de chromaticité (x, y) de la CIE	8
1.1.2 L'espace CIELAB	9
1.1.3 La couleur des nanoparticules d'or	10
1.2 Les différentes synthèses des nanoparticules d'or	10
1.2.1 Méthode Turkevich ^[5]	10
1.2.2 Méthodes alternatives	11
1.3 Les nanoshells d'or	12
2 Appareils utilisés et protocole	12
2.1 Protocole appliqué pour les nanoparticules d'or	12
2.2 Synthèse des nanoshells d'or	15
2.3 Techniques utilisés	15
2.3.1 La Microscopie électronique à balayage (MEB)	15
2.3.2 Le spectroradiomètre	16
3 Résultats et Discussion	17
3.1 Les fioles utilisées pour les manipulations	18
3.2 Synthèse des nanoparticules d'or	18
3.3 Résultats des agrégations	22
3.4 Résultats des nanoshells	23
Conclusion :	25
Bibliographie :	26

Introduction :

Les nanoparticules sont de nos jours utilisées dans divers domaines tels que le transport, l'électronique et la santé. Les nanoparticules métalliques notamment celles constituées d'or ont des propriétés optiques uniques. Celles-ci varient en fonction de la taille, de leurs formes et sont différentes par rapport à celles du matériau massif.

Les nanoparticules d'or ont commencé à être utilisées avant même que le terme « nano » ne soit défini. En effet, on retrouve des objets qui possèdent des propriétés optiques particulières dues à la présence de nanoparticules d'or tel que la coupe de Lycurgus qui date de l'époque romaine. Lorsque cette coupe est éclairée de l'extérieur elle apparaît de couleur rouge, alors que lorsqu'elle est éclairée de l'intérieur, elle apparaît de couleur verte.

A ce jour, des recherches sur les nanoparticules d'or sont menées dans le but de diagnostiquer et de traiter le cancer grâce à leurs propriétés optiques et photothermiques.

L'objectif de ce stage est d'étudier les propriétés colorimétriques (spectres de réflectance) de nanoparticules d'or dans différentes conditions physico-chimiques et morphologique (tailles, état d'agrégation...). Il s'agit d'évaluer la possibilité de corréler les signatures spectrales des nanoparticules d'or à leurs propriétés physico-chimiques intrinsèques.

1 Etat de l'art

1.1 La colorimétrie ^[1]

La colorimétrie est la science qui étudie les couleurs en cherchant à les mesurer quantitativement. Elle est utilisée dans tous les domaines pour lesquels l'aspect visuel a une importance, tels que l'agriculture, la chimie, l'industrie (packagings) et la photographie par exemple.

Une couleur est le résultat d'une interaction entre la lumière et un matériau. Lorsqu'un rayonnement incident éclaire le matériau, une partie de ce rayon est réfléchi à sa surface. De la partie du rayonnement qui pénètre au cœur du matériau, et si tout le rayonnement n'est pas absorbé et/ou diffusé, une fraction du rayonnement incident sera transmise (cf Figure 1). La couleur perçue va dépendre de la répartition spectrale dans le domaine du visible des radiations électromagnétiques du spectre réémis par le matériau. Deux types de spectres peuvent être mesurés : un spectre de transmission et un spectre de réflexion.

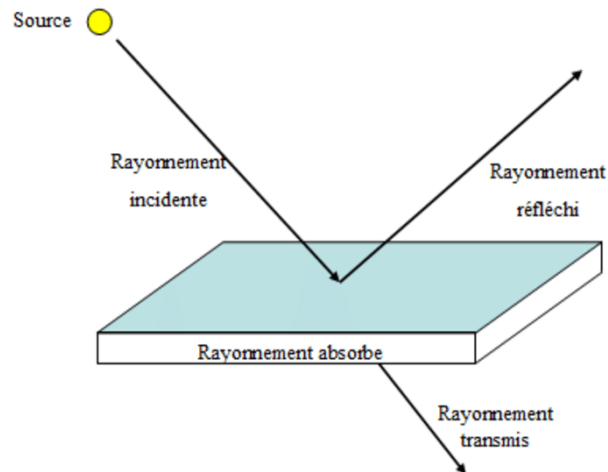


Figure 1 : Interaction entre la lumière et un matériau ^[2]

Le coefficient de réflexion est défini par le rapport du flux du rayonnement transmis à celui du rayonnement incident :

$$T = \frac{\Phi_t(\lambda)}{\Phi_i(\lambda)}$$

Le coefficient de réflexion est défini par le rapport du flux du rayonnement réfléchi à celui du rayonnement incident :

$$R = \frac{\Phi_r(\lambda)}{\Phi_i(\lambda)}$$

Cependant il est difficile de mesurer le flux du rayonnement incident. En effet, il faudrait mettre un capteur exactement dans la même configuration géométrique, ce qui n'est pas toujours possible. Une mesure indirecte est donc préférable. En effet, en utilisant un étalon blanc idéal, dit Lambertien, on peut calculer le facteur de réflectance d'un matériau. Celui-ci est défini par le rapport de la luminance de l'échantillon à celui d'un blanc de référence lambertien, tous deux éclairés dans les mêmes conditions.

$$\rho(\lambda) = 100 \frac{L_{\text{échantillon}}}{L_{\text{blanc référence}}} \text{ en } \%$$

La courbe ainsi obtenue est le spectre de réflectance, elle est la caractéristique du matériau, puisqu'on s'affranchit de l'influence de l'éclairage (à condition d'avoir un spectre continu).

En colorimétrie, la théorie de Young Helmholtz dit qu'une couleur peut-être représentée par un système de 3 coordonnées, qui peuvent être :

- L'une des grandeurs est la clarté. Elle représente la nuance de gris perçue qui est représentée par une échelle allant du blanc au noir.
- Une autre représente la teinte. Elle est définie dans le jargon populaire par la « couleur ». Pour désigner une teinte, les mots employés peuvent être par exemple : bleu, rouge, vert...

- La dernière grandeur qui caractérise une couleur est la saturation. Elle résulte du degré de saturation. Pour désigner le degré de saturation, les mots tels que vif ou ternes peuvent être utilisés.

Une couleur varie suivant la source lumineuse, l'observateur, le support ainsi que sa texture (papier, textile, vidéo,...). De part ces différents facteurs, il est compliqué de réaliser une couleur à l'identique. Pour pouvoir pallier ces difficultés, différents systèmes de représentation ont été mis en place afin de caractériser une couleur objectivement.

Il existe différents systèmes d'équations mais seulement deux seront utilisés lors des analyses.

1.1.1 Diagramme de chromaticité (x, y) de la CIE

Pour représenter les couleurs ce système utilise un plan orthogonal (x, y)

L'axe des x est défini par la droite réunissant les vecteurs unitaires X et Z. L'axe des y quant à lui aux vecteurs unitaires Z et Y

Les coordonnées trichromatiques x, y et z sont donc liées aux composantes X, Y et Z.

$$\begin{cases} x = \frac{X}{X + Y + Z} \\ y = \frac{Y}{X + Y + Z} \\ z = 1 - (x + y) \end{cases}$$

Les composantes trichromatiques quant à elle se calcul de la façon suivante :

$$X = K \int S(\lambda) \bar{x}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$Y = K \int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

$$Z = K \int S(\lambda) \bar{z}(\lambda) R(\lambda) d\lambda$$

Avec :

- K : coefficient de normalisation

$$K = \frac{100}{\int S(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda}$$

- $\bar{x}$, $\bar{y}$ et $\bar{z}$ fonction colorimétrique de l'observateur standard 2° ou 10°. Ce sont des constants établie par la CIE suivant la source. Des valeurs à quelques longueurs d'onde pour un observateur standard 2° sont représentées dans le Tableau 1
- $S(\lambda)$ est la distribution ou densité spectrale relative de l'illuminant. La CIE a déterminé quelques illuminants dits « standard » dont les valeurs de $S(\lambda)$ sont connues.

Tableau 1 : Exemple de valeurs des fonctions colorimétrique

nm	$\bar{x}$	$\bar{y}$	$\bar{z}$
360	0,0001299	3,917E-06	0,0006061
460	0,2908	0,06	1,6692
560	0,5945	0,995	0,0039
660	0,1649	0,061	0
760	0,00016615	0,00006	0

Grâce à cela il est possible de placer le point dans le diagramme Figure 2 et ainsi caractériser une couleur. Cependant il ne permet pas de comparer de couleurs entre elles. En effet, les couleurs ne sont pas réparties proportionnellement dans le graphique.

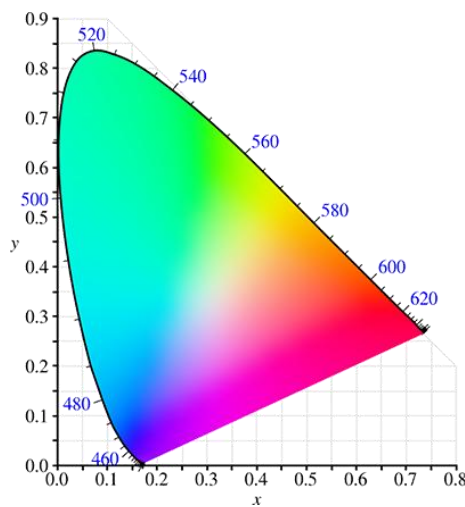


Figure 2 : Diagramme de chromaticité du système x, y ^[3]

1.1.2 L'espace CIELAB

Dans ce système, il y a deux coordonnées a^* et b^* qui sont les composantes chromatique et L^* qui représente la clarté.

$$L^* = f\left(\frac{Y}{Y_n}\right)$$

$$a^* = \frac{500}{116} [f(X/X_n) - f(Y/Y_n)]$$

$$b^* = \frac{200}{116} [f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)]$$

X, Y et Z sont les mêmes composantes trichromatiques que pour le système x, y.

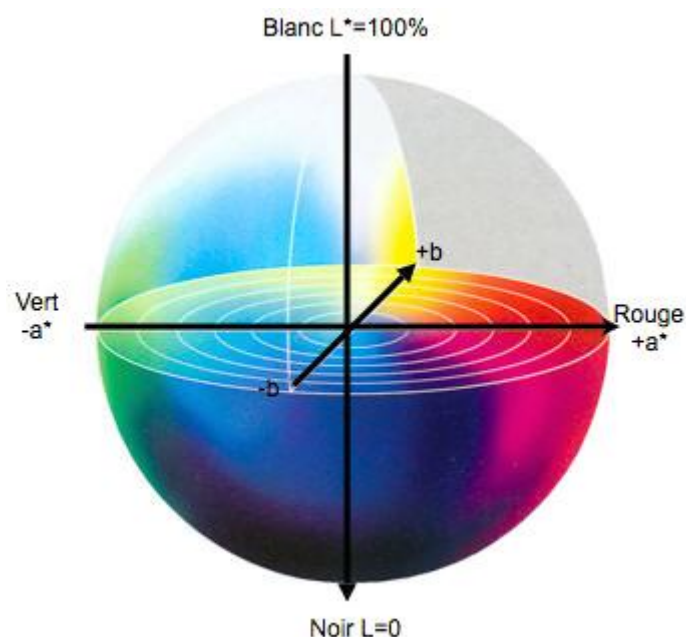


Figure 3 : Diagramme de chromaticité du système Lab ^[4]

Ce système, représenté dans la Figure 3, permet de comparer différentes couleurs entre elles car toutes les couleurs sont réparties proportionnellement contrairement au premier système.

1.1.3 La couleur des nanoparticules d'or

Lorsque la particule est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde est bien supérieure à la taille des particules, un mouvement d'oscillation collectif des électrons de la bande de conduction est créé. Lorsque la fréquence de cette oscillation et celle de l'onde électromagnétique sont égales, on observe un phénomène de résonnance, aussi appelé résonnance de plasmon de surface.

1.2 Les différentes synthèses des nanoparticules d'or

Plusieurs méthodes de synthèse des nanoparticules d'or existent à ce jour.

1.2.1 Méthode Turkevich ^[5]

La méthode de Turkevich est la méthode la plus utilisée pour synthétiser des nanoparticules d'or. Elle fut mise au point en 1951 par John Turkevich. Cette méthode consiste à faire chauffer une solution contenant un complexe d'or HAuCl_4 jusqu'à ébullition. Une solution aqueuse de citrate de sodium est ensuite ajoutée. L'ébullition est par la suite maintenue pendant 30 min. La synthèse est illustrée à la Figure 4.

Dans ce procédé le citrate de sodium joue le rôle de réducteur et de stabilisateur. En effet les ions citrate vont être absorbés à la surface des particules et ainsi créer une couche chargée négativement. Cette couche va entraîner une répulsion électrostatique, emmenant les nanoparticules d'or à des distances moyennes suffisantes pour ne plus être sujettes aux forces d'attraction. Si les nanoparticules d'or sont soumises aux forces d'attraction, elles auront tendance à s'agglomérer.

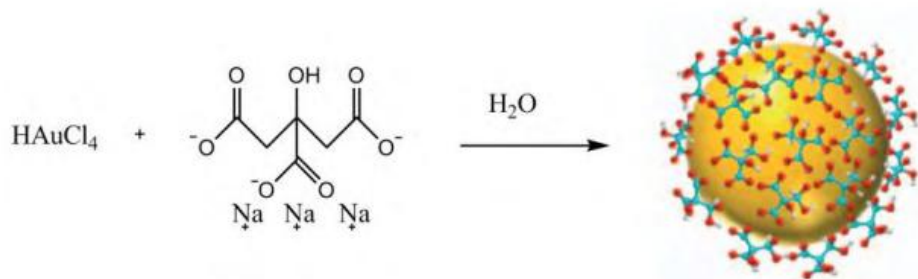


Figure 4 : Méthode de Turkevich pour synthétiser des nanoparticules d'or ^[5]

1.2.2 Méthodes alternatives

1.2.2.1 1^{ère} méthode ^[6]

Cette méthode comporte deux protocoles. La première permet de synthétiser des nanoparticules d'or d'un diamètre de 10 nm. Pour cela, une solution aqueuse de citrate de sodium est mise en réaction avec une solution aqueuse d' HAuCl_4 . Un changement de couleur se produit, cela signifie la fin de la réaction. Cette solution est appelée solution seed.

Après la synthèse des nanoparticules d'or à 10 nm, du citrate de sodium et une solution d' HAuCl_4 est ajouté à cette même solution. Ce protocole permet d'obtenir des nanoparticules jusqu'à 30 nm de diamètre.

Cette fois-ci, en utilisant également la solution seed, seulement une solution d' HAuCl_4 est injectée pendant un certain temps. La solution obtenue est ensuite diluée et une solution de citrate de sodium est ajoutée. Le processus est ensuite refait. Pour obtenir des nanoparticules à 180 nm il faut répéter le processus 14 fois, ce qui équivaut à 14h de réaction. Cette méthode ne sera donc pas utilisée lors des manipulations.

1.2.2.2 Deuxième méthode ^[7]

La solution seed, cette fois ci, a été préparée par la méthode de réduction au citrate. Une solution aqueuse de HAuCl_4 est diluée dans de l'eau distillée puis une solution de citrate de sodium est ajoutée.

Trois solutions sont préparées. La première est une solution aqueuse d' HAuCl_4 . La deuxième est une solution aqueuse d'acide ascorbique et de citrate de sodium. La dernière est une solution diluée de nanoparticules d'or. Le grossissement des nanoparticules d'or consiste à ajouter les deux premières solutions dans la troisième.

C'est donc cette méthode là que nous avons utilisé lors des manipulations.

1.3 Les nanoshells d'or

Les nanoshells d'or sont des particules généralement composées d'un noyau sphérique en silice enveloppée d'une fine couche d'or. Leurs propriétés chimiques et optiques uniques leur permettent d'être utilisées pour des applications médicales, notamment le traitement et le diagnostic du cancer. Pour leur synthèse, la plupart des méthodes utilisées sont basées sur la méthode créée par Oldenburg et al. Dans ce procédé, les nanoparticules de silice sont d'abord synthétisées puis modifiées par des groupements amine afin de fixer des clusters d'or : Ces clusters servent ensuite de sites de nucléation pour la réduction d'or supplémentaire jusqu'à la formation de coquilles d'or complètes.

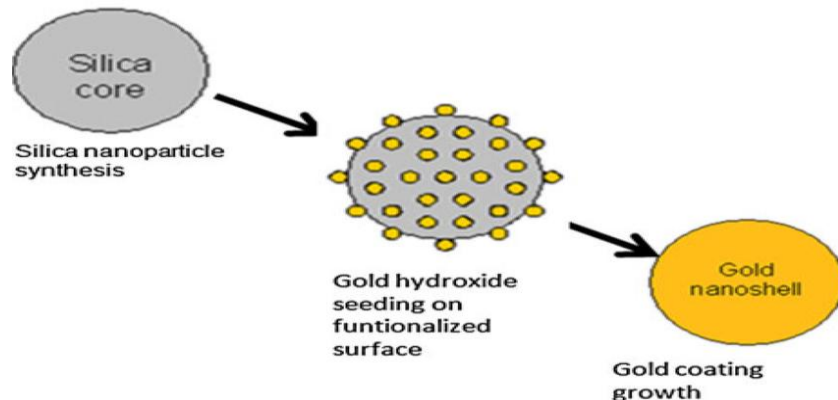


Figure 5 : Synthèse des nanoshells ^[8]

Dans cette méthode, un biopolymère : la gélatine est utilisée. On sait que la gélatine interagit fortement avec la silice par le biais d'interactions électrostatiques et est capable de lier des métaux nobles via des groupes amino ou carboxylate. Profitant de ces propriétés doubles, une méthode de synthèse basée sur la réduction des ions or par l'acide ascorbique en présence de particules de silice modifiées par la gélatine (NPSiGel) est décrite.

La méthode est décrite dans le protocole de la synthèse des nanoshells car elle est reproduite à l'identique.

2 Appareils utilisés et protocole

2.1 Protocole appliqué pour les nanoparticules d'or

- La préparation des solutions mères :
 - La solution de sel d'or hydraté dilué

Une solution de sel d'or Hydraté est concentrée à 0,25 % (0,25g pour 100 mL). Un volume de 0,8 mL de cette solution est dilué dans 4,2 mL d'eau distillée. Cette solution est par la suite nommée la solution A. En effet, elle est à refaire pour chaque grossissement.

○ La solution composée d'acide ascorbique et de citrate de sodium

Dans un premier temps on prépare une solution d'acide ascorbique à 1% (1 g pour 100 mL). Pour préparer cette solution 0,05g d'acide ascorbique ont été pesés. Cette masse a été dissoute par la suite dans 5 mL d'eau distillée.

De la même façon que pour l'acide ascorbique, 0,05 g de citrate de sodium sous forme de poudre a été pesé et ensuite dissout dans 5 mL d'eau distillée. Ceci est la solution de citrate de sodium à 1%.

Pour finir un volume de 0,250 mL de la solution d'acide ascorbique ainsi que 0,125 mL de la solution de citrate de sodium sont prélevés afin de les diluer dans 4,625 mL d'eau distillée. Cette solution sera par la suite nommée solution B, car comme pour la solution A, elle est à refaire pour chaque grossissement.

• La solution « seed » :

Un volume de 0,975 mL de la solution de sel d'or hydraté à 0,25 % a été ajouté à un volume d'eau distillée de 18.525 mL. Cette solution est chauffée jusqu'à ébullition. La température obtenue pour être dans un état d'ébullition est égale à 110°C. Une fois cet état atteint, 0,78 mL de la solution de citrate de sodium à 1% a été ajouté à la solution puis a été laissé chauffer pendant 5 minutes.

Tableau 2: Valeurs des différents réactifs de la solution seed

Seed solution	V (mL)	V H ₂ O ajoutée (mL)	C (mol/L)	n (mol)
HAuCl ₄	0,975	18,525	3,68E-04	7,17365E-06
Na ₃ -cit	0,78	0	1,49E-03	3,02255E-05

• Le premier grossissement

La solution A est disposée dans une première fiole et la solution B dans une seconde.

Dans la troisième fiole, un volume de 1,5 mL de la solution seed a été mélangé à 8,5 mL d'eau distillée. Et c'est dans cette fiole que les solutions A et B ont été rajoutées en même temps petit à petit grâce à une pipette pasteur. Le débit était d'une goutte toutes les 10 secondes. La solution obtenue est ensuite portée à ébullition puis laisser à cette même température pendant 17 min. La solution est ensuite laissée refroidir.

Tableau 3: Valeurs des différents réactifs du premier grossissement

Solution 1	V (mL)	V H2O ajoutée (mL)	C (mol/L)		n (mol)
Seed solution	1,5	8,5	HAuCl4	5,5182E-05	8,27729E-08
			Na3-cit	2,24E-04	2,23562E-06
HAuCl4	0,8	4,2	1,18E-03		5,88608E-06
Ac. asc	0,25	4,625	2,84E-03		1,41949E-05
Na3-cit	0,125		9,69E-04		4,84383E-06
V tot (mL)	20				

Tableau 4 : Concentrations des réactifs à la fin de la réaction

C H _{AuCl} ₄	C Ac. asc	C Na ₃ -cit
2,98E-04	7,10E-04	3,54E-04

- Le deuxième grossissement

Comme pour le premier grossissement les solutions A et B sont préparées dans deux fioles différentes. Dans une troisième fiole 2,25 mL de la solution du premier grossissement est dilués dans 7,75 mL d'eau distillée. La solution A et B y sont versées à l'aide de pipettes pasteurs avec un débit d'une goutte toutes les 10 secondes. Elle est également portée à ébullition puis maintenue à cette température pendant 17 min. La solution est ensuite laissée refroidir.

Tableau 5 : Différentes valeurs des réactifs lors du deuxième grossissement

Solution 2	V (mL)	V H2O ajoutée (mL)	C (mol/L)		n (mol)
1	2,25	7,75	HAuCl ₄	6,71495E-05	6,71495E-07
			Ac. asc	1,60E-04	1,59692E-06
			Na ₃ -cit	7,96438E-05	7,96438E-07
HAuCl ₄	0,8	4,2	1,18E-03		5,88608E-06
B	0,25	4,625	2,84E-03		1,41949E-05
Na ₃ -cit	0,125		9,69E-04		4,84383E-06
V tot	20				

Tableau 6 : Concentrations des réactifs à la fin de la réaction

C H _{AuCl} ₄	C Ac. asc	C Na ₃ -cit
3,28E-04	7,90E-04	2,82E-04

- Le troisième grossissement

Pour le troisième grossissement il faut que 3,5 mL de la solution du deuxième grossissement soit dilué dans 6,5 mL d'eau distillée. Les solutions A et B sont ajoutées de la même façon que pour les deux premiers grossissements. Il est également chauffé et maintenu à température de la même façon.

Tableau 7 : Valeurs des réactifs lors du troisième grossissement

Solution 3	V (mL)	V H2O ajoutée (mL)	C (mol/L)		n (mol)
2	3,5	6,5	HAuCl ₄	1,15E-04	1,14757E-06
			Ac. asc	2,76E-04	2,76356E-06
			Na ₃ -cit	9,87048E-05	9,87048E-07
HAuCl ₄	0,8	4,2	1,18E-03		5,88608E-06
Ac. asc	0,25	4,625	2,84E-03		1,41949E-05
Na ₃ -cit	0,125		9,69E-04		4,84383E-06
V tot (mL)	20				

Tableau 8 : Concentrations des réactifs à la fin de la réaction

C H ₄ AuCl ₄	C Ac. asc	C Na ₃ -cit
3,52E-04	8,48E-04	2,92E-04

- Lavage des nanoparticules

Dans un premier temps, 1,5 mL des solutions ont été prélevés et placés dans des petits tubes Eppendorf puis centrifugés. Une fois centrifugés pendant quelques minutes, le surnageant a été retiré avec une pipette pasteur. De l'eau distillée a été ensuite ajoutée dans les tubes Eppendorf de sorte à ce que le volume reste à 1,5 mL. Ces tubes ont été par la suite mis sous ultrason pour homogénéiser les solutions et ont été de nouveau centrifugés. Le surplus de solvant a également été retiré. L'ajout d'eau distillée a cette fois été injecté de telle sorte que le volume soit à 0,5 mL. Les tubes ont été une nouvelle fois homogénéisés.

2.2 Synthèse des nanoshells d'or

Dans un premier temps 0,4 g de polyvinylpyrrolidone (PVP), de masse molaire 58 000 g.mol⁻¹, a été dissous dans 15 mL d'eau distillée. Le PVP permet une meilleure dispersion lorsque les nanoparticules d'or interagissent avec la silice.

Une fois cette dilution faite et que la solution est bien homogène 0,01g d'acide ascorbique a été ajouté à cette solution. Comme pour la synthèse des nanoparticules d'or, l'acide ascorbique réduit l'or. Ne jamais laisser trop longtemps cette solution ainsi car l'acide ascorbique s'oxyde facilement avec l'eau.

Par la suite 30 µL de nanoparticules de silice de 120 nm avec de la gélatine a été ajouté à cette même solution.

Trois ajouts de sel d'or à 0,25% ont été faits avec un volume de 1 mL pour chaque. Une fois le premier ajout injecté un changement de couleur est perçu (environ 15s) le deuxième volume de sel d'or est ajouté et 10 secondes après le troisième.

La solution obtenue a été par la suite lavée afin de pouvoir analyser les nanoshells seules. En effet, lors de la synthèse toutes les nanoparticules d'or d'un diamètre de 30 nm ne se collent pas aux nanoparticules de silice, elles sont en excès. On en retrouve donc en surplus dans le solvant. Un volume de 2 mL a donc été lavé à l'aide d'une centrifugeuse comme pour les nanoparticules d'or. Les 2 mL ont ensuite été dilués dans 8 mL d'eau distillée.

2.3 Techniques utilisés

2.3.1 La Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie électronique qui a pour principe d'envoyer un faisceau d'électron sur la surface de l'échantillon à analyser à l'aide d'un champ électrique. Le faisceau est focalisé par des lentilles magnétiques. Une fois que les électrons ont balayé la surface de l'échantillon, les électrons secondaires de celui-ci vont être détectés par plusieurs détecteurs pour réaliser une image de la surface de l'échantillon.

Afin de pouvoir analyser les solutions, elles ont été caractérisées au MEB. Ainsi les tailles et la forme des nanoparticules ont pu être contrôlées. Une fois lavés, une goutte pour chaque tube Eppendorf a été prélevée puis disposées sur un petit carré d'aluminium. Les échantillons ont été ensuite mis dans une étuve pendant 5 minutes puis passés au MEB.

2.3.2 Le spectroradiomètre

2.3.2.1 Principe

Le spectroradiomètre est un appareil de mesure mobile. Ainsi il peut être transporté pour mesurer in situ dans des environnements naturels les sols et les gemmes dans des endroits bien spécifiques. Le spectroradiomètre utilisée de ce stage est un CS 2000 (Minolta).

Cet appareil a pour principe de capter les photons qu'il reçoit. En effet l'énergie lumineuse passe tout d'abord par l'objectif. La lumière qui provient de la zone de mesure traverse l'orifice au centre du miroir vers la fibre optique, la lumière restante quant à elle est guidée par le miroir vers l'optique du viseur. C'est pour cela que la zone de mesure correspond à un cercle noir dans le viseur. (cf figure).

La lumière venant de la fibre optique est réfléchiée à plusieurs reprises, ceci la rend homogène et uniforme. Elle traverse par la suite le collimateur pour atteindre le réseau de diffraction plan. Celui-ci va permettre de séparer chaque longueur d'onde de la lumière, focalisée ensuite par la lentille convergente. Au point focal de cette lentille se trouve une matrice de capteurs. Ainsi la quantité d'énergie détectée pour chaque longueur d'onde est convertie en une valeur numérique.

2.3.2.2 Nanoparticule d'or

Le but du stage est de suivre les réactions impliquant les nanoparticules d'or grâce aux variations de couleur qu'on observe. C'est pourquoi il est nécessaire de connaître l'influence de la fiole, qui a un aspect visuel potentiellement différent sur toute sa surface. De même, des différences peuvent exister entre les fioles. Des mesures au spectroradiomètre ont été faites pour vérifier ces variabilités.

Pour cela quatre fioles ont été utilisées afin de pouvoir comparer leurs signaux. Une fois le blanc effectué avec le spectroradiomètre, la première fiole a été analysée dans une cabine à lumière. La cabine à lumière a la seule mission de présenter une pièce avec une lumière optimale pour pouvoir effectuer des comparaisons de couleur. Différentes zones de la fiole ont été ciblées afin de déterminer si dans une même fiole, il existe une variabilité. Pour cela, l'appareil a analysé le haut, le bas ainsi que le milieu de la fiole. De plus la fiole a été tournée d'un quart de tour jusqu'à faire le tour complet.

Une fois que l'appareil a effectué les mesures, une division a été faite avec le blanc afin de calculer la réflectance. En effet, la réflectance est définie par le rapport de l'intensité de l'onde réfléchiée à celle de l'onde incidente. Une fois cette division faite, les composantes trichromatiques X, Y et Z peuvent être calculées. Et ainsi les coordonnées a, b et x, y peuvent être déduites.

Les fioles contenant les nanoparticules ont été également installées chacune à leur tour dans la cabine à lumière afin de pouvoir les analyser au spectroradiomètre. La mesure a été faite en plein milieu de la solution et ce pour chaque échantillon.

Afin de voir l'influence de l'agrégation des nanoparticules au niveau de la colorimétrie, trois échantillons ont été préparés.

Dans trois fioles, 1,5 mL de la solution seed a été dilué dans 10 mL d'eau distillée.

Ensuite trois solutions de chlorure de sodium ont été préparées mais à des concentrations différentes. En vue d'avoir une solution à 10%, 1g de NaCl a été dilué dans 10 mL d'eau distillée. De la même façon, des solutions à 20% et 30% ont été faites avec respectivement 2g et 3g de NaCl.

Par la suite, 2 mL de solution seed ont été déposés dans trois fioles. Pour chaque fiole les nanoparticules ont été diluées dans 8 mL d'eau distillée.

Dans un premier temps, une première fiole a été analysée avec le spectroradiomètre. Une fois cette analyse faite, 1mL de la solution de chlorure de sodium à 10% a été ajouté dans la solution et ainsi le spectroradiomètre a pu analyser l'évolution de l'agrégation grâce à la couleur. Une analyse a été faite toutes les 5 secondes

Cette manipulation a donc été faite par la suite avec l'ajout de 1 mL de NaCl à 20 % dans une autre solution de nanoparticules diluées, et également pour une solution de NaCl à 30%.

2.3.2.3 Les nanoshells d'or

Une fois que l'acide ascorbique est ajouté lors de la manipulation, la solution est placée dans la cabine à lumière afin de pouvoir prendre des mesures pendant les ajouts de sels d'or. La réaction étant rapide, des lampes ont été ajoutées afin d'apporter plus de lumière à l'appareil et par conséquent avoir des mesures plus rapidement (environ 5s). En effet plus l'objet mesuré renvoie de lumière plus rapide sera la mesure car l'appareil calcule le temps de mesure de sorte à avoir un rapport signal/bruit suffisant.

Une fois les nanoshells lavées et diluées, elles sont placées au milieu de la cabine à lumière. Différents éclairages ont été utilisés :

- Les deux lampes situées à l'arrière de la cabine à lumière
- La cabine à lumière
- Les deux éclairages en même temps

3 Résultats et Discussion

Il est à noter que le blanc utilisé pour calculer la réflectance n'est pas dans les mêmes conditions d'éclairage que les fioles. En effet les rayons lumineux se réfléchissent sur toute la surface de la cabine à lumière. Les fioles sont transparentes, les échantillons reçoivent donc un apport en lumière provenant de l'arrière de la cabine contrairement au Blanc. La mesure du blanc est donc sous-estimée. Par conséquent la réflectance qui est normalement comprise entre 0 et 1 pourra être supérieure à 1.

3.1 Les fioles utilisées pour les manipulations

A partir des analyses des fioles au spectroradiomètre on observe une évolution quasi-nulle de la réflectance. Nous pouvons également observer qu'il n'y a aucune variabilité sur une même fiole qu'importe l'endroit où l'on se place pour l'analyse. Ceci nous permet donc d'affirmer que les fioles utilisées lors des manipulations n'auront aucune conséquence sur la variabilité des résultats obtenus.

3.2 Synthèse des nanoparticules d'or

Grâce au MEB la taille ainsi que les formes des nanoparticules ont pu être observés.

- La solution « seed »

La taille des nanoparticules est de 15 nm. La forme obtenue de ces particules d'or est bien sphérique.

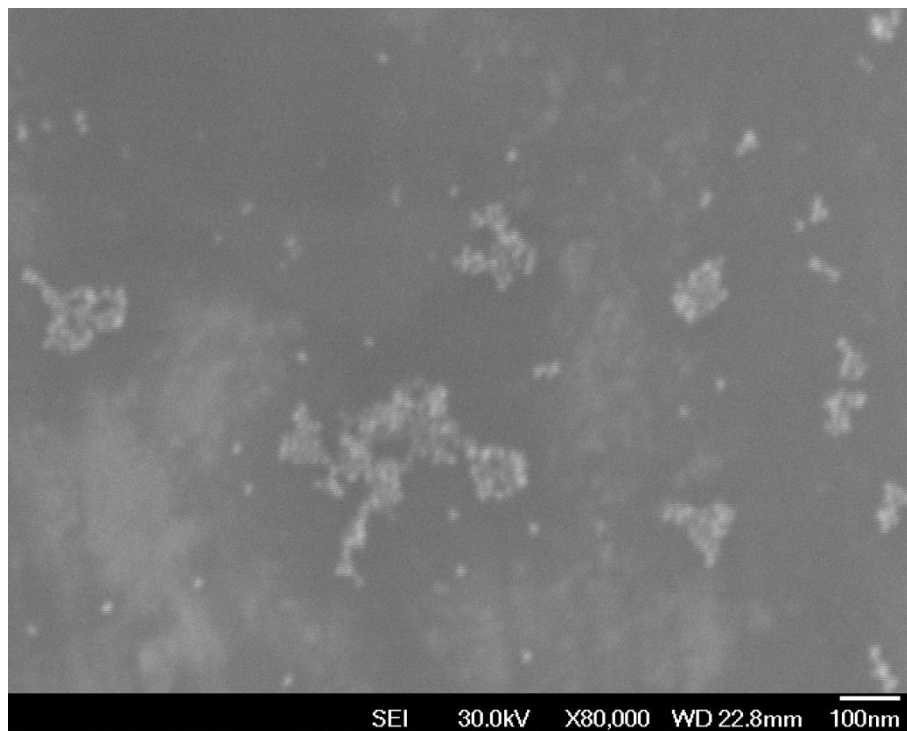


Figure 6 : Nanoparticules d'or de 15 nm

- Le premier grossissement

La taille des nanoparticules est de 30 nm. La forme des nanoparticules sont encore bien sphérique comme nous le montre la Figure 7.

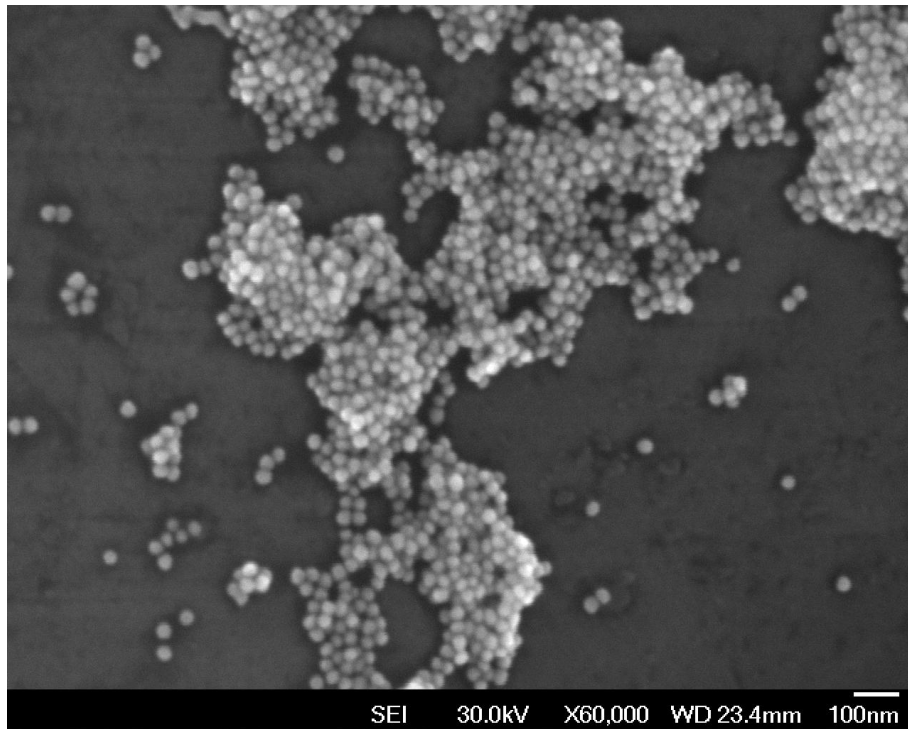


Figure 7 : Nanoparticules d'or de 30 nm

- Le deuxième grossissement

La taille des nanoparticules est de 60 nm. Les nanoparticules d'or ne sont plus bien sphériques comme illustré dans la Figure 8. Leurs formes peuvent être considérées comme sphéroïde.

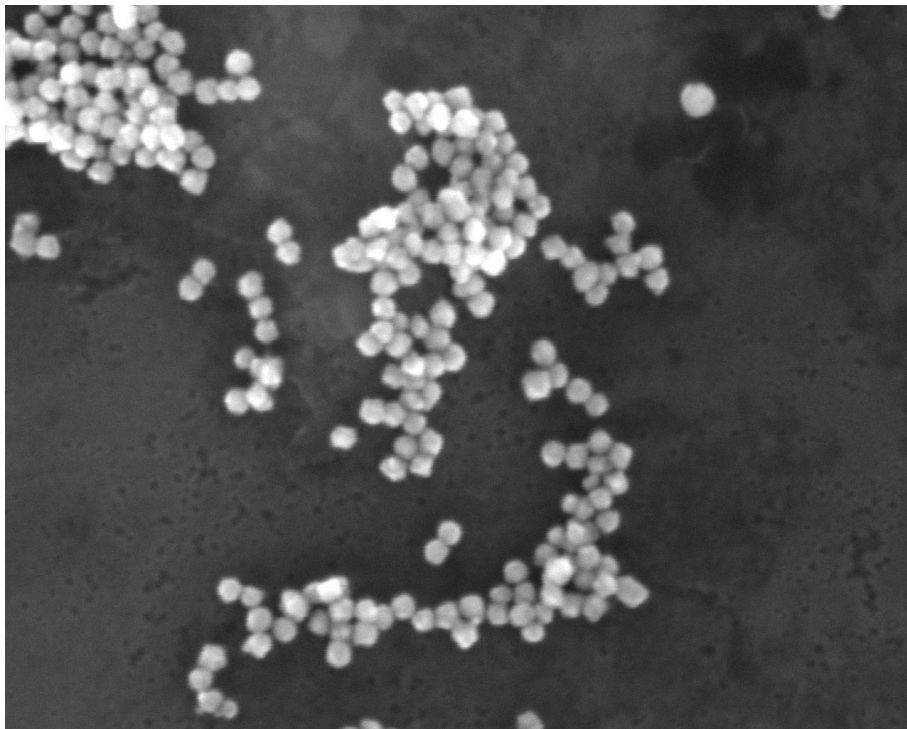


Figure 8 : Nanoparticules d'or de 60 nm

- Le troisième grossissement

La taille des nanoparticules est de 90 nm. Des nanoparticules d'or plus petite se sont fixées autour des nanoparticules plus grosses.

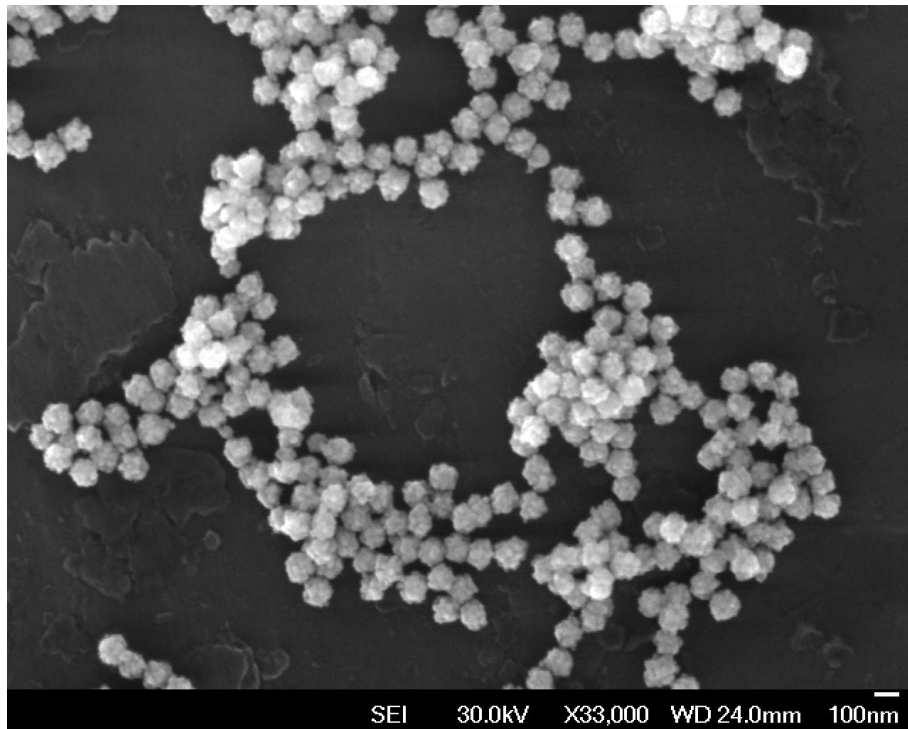


Figure 9 : Nanoparticules d'or de 90 nm

Les analyses avec le spectroradiomètre ont permis d'obtenir les spectres de réflectance des nanoparticules d'or. (Cf Figure 10)

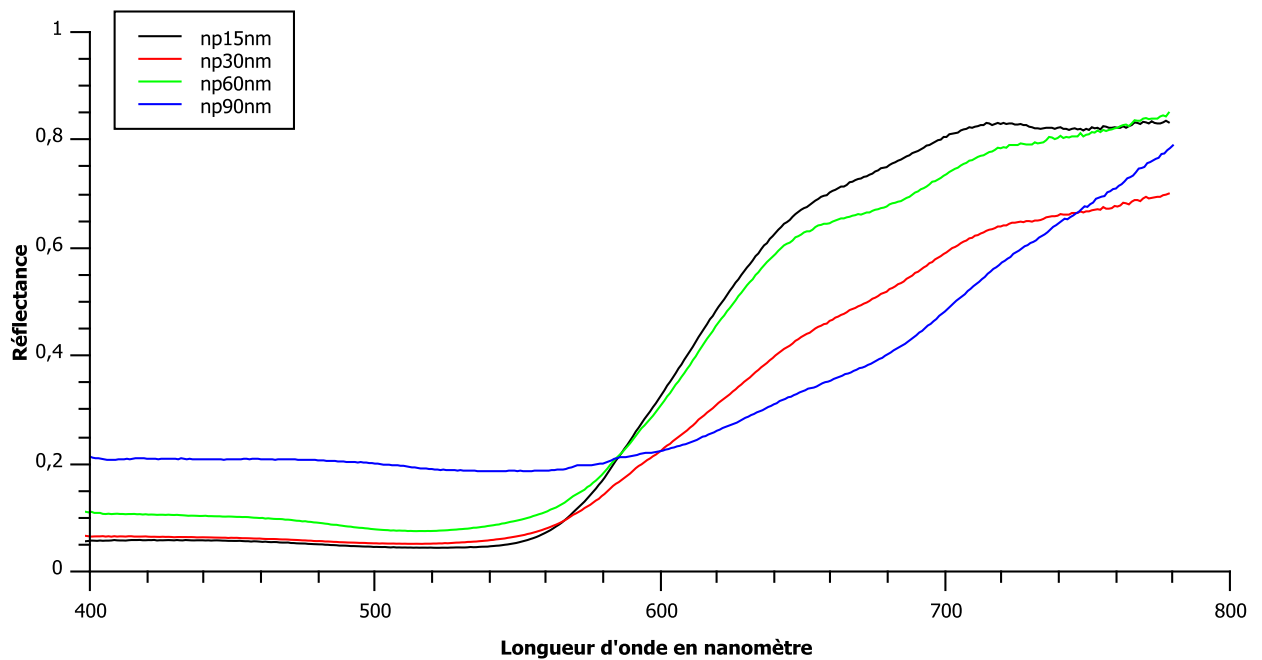


Figure 10 : Spectre de réflectance des nanoparticules d'or

Le spectre de réflectance nous permet de constater une augmentation de la réflectance de 400 à 560 nm avec l'augmentation du diamètre des nanoparticules. En effet dans la Figure 10 plus le diamètre est grand plus la réflectance est importante. Cela concorde avec la couleur des solutions, plus les nanoparticules d'or sont petite plus la solution est rouge et plus elles sont grandes plus la solution tire vers le bleu. Elles ont également toutes une réflectance maximale située dans le rouge.

L'évolution de la réflectance des nanoparticules d'or de 90 nm dans la gamme de longueur d'onde de 600 nm à 780 nm peut être expliquée par le fait que les nanoparticules ont une forme moins sphérique que les autres. De plus, visuellement nous pouvons constater que la solution n'absorbe pas la même longueur d'onde en réflexion et en transmission. En effet lorsqu'on observe la fiole dans la cabine à lumière, on voit un reflet bleu. Lorsqu'on l'observe tenue dans la main, on ne voit plus ce reflet bleu. Or lorsque la fiole est tenue dans la main, on supprime le phénomène de transmission puisqu'aucune lumière n'arrive à l'arrière de la fiole.

Avec les spectres de réflectances les coordonnées des nanoparticules ont pu être calculées. Elles sont donc représentées dans le Tableau 9 et illustré dans la Figure 11.

	X	Y	Z	L	a	b
15 nm	23,0163842	13,9720763	5,17458213	44,1928591	52,2074193	31,3362415
30 nm	16,402067	11,1376227	5,8113381	39,8113023	37,8114941	20,9244709
60 nm	23,6022993	15,9850991	9,92252775	46,9549331	42,9243784	18,5404552
90 nm	21,5977279	20,5887467	22,5624747	52,4964335	9,87666394	-0,25486462

Tableau 9 : Coordonnées des nanoparticules

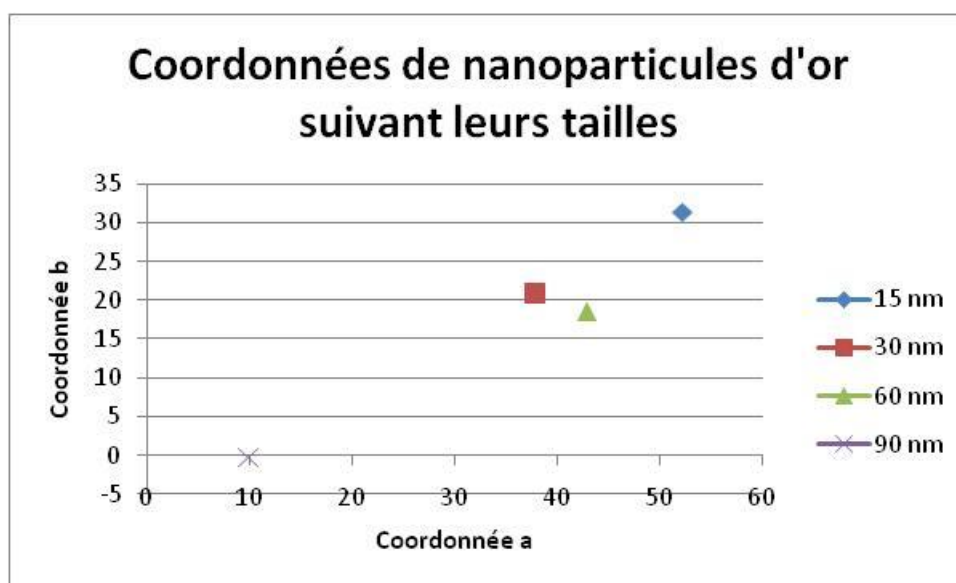


Figure 11 : Graphique représentant les coordonnées des nanoparticules d'or

3.3 Résultats des agrégations

Les résultats étant similaires seul un exemple est illustré dans le rapport les autres spectres obtenus sont disponibles en annexe.

L'agrégation des nanoparticules d'or engendre une diminution progressive de la réflectance dans le domaine du rouge contrairement aux longueurs d'onde situées entre 480 et 540 nm où on observe une augmentation comme nous montre la Figure 12. On retrouve dans les nanoparticules agrégées le même comportement que pour les nanoparticules avec un diamètre de 90 nm. Nous pouvons donc supposer que ces nanoparticules se sont agrégées lors de la synthèse.

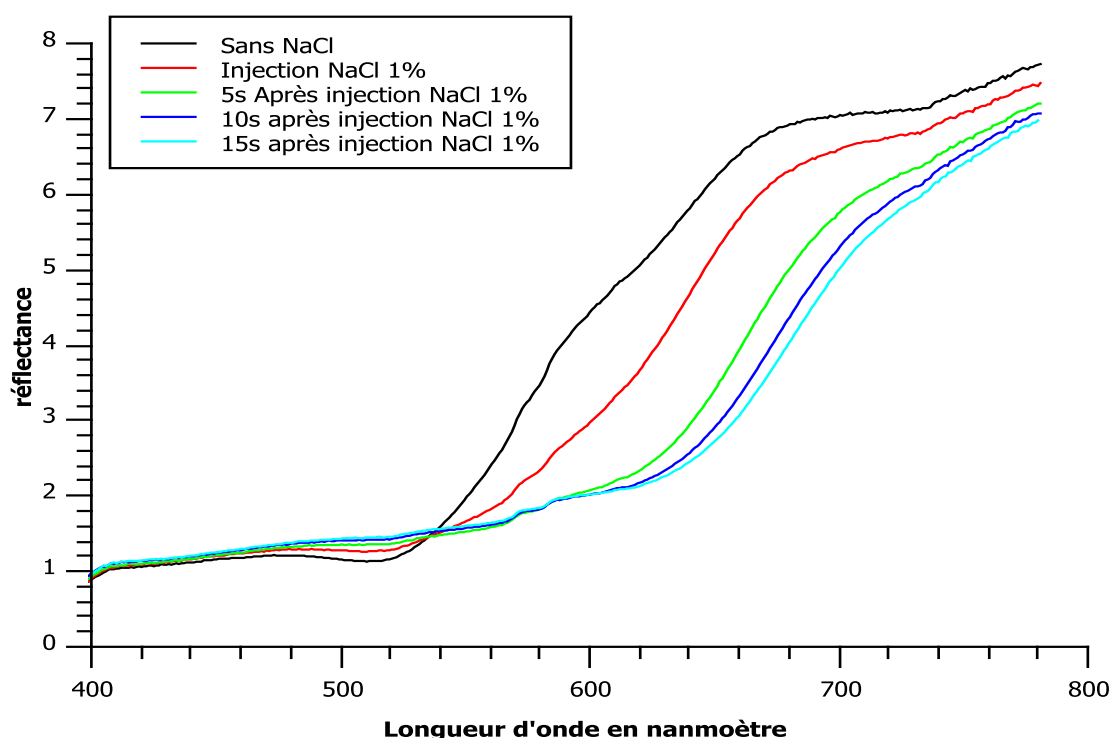


Figure 12 : Spectre de réflectance d'une agrégation avec du NaCl à 1%

Le pourcentage de NaCl semble avoir une légère influence sur l'évolution de l'agrégation des nanoparticules comme nous indique la Figure 13. En effet, plus le pourcentage est grand plus la diminution de la réflectance est rapide. Le fait que le spectre de réflectance pour le NaCl concentré à 2 % soit légèrement en dessous de celle à 3% dans les grandes longueurs d'onde est peut-être dû au temps de mesure. Ceci est dû à l'appareil qui ne met pas exactement le même temps pour analyser en plus du fait que la mesure manuelle peut engendrer une incertitude de 1s.

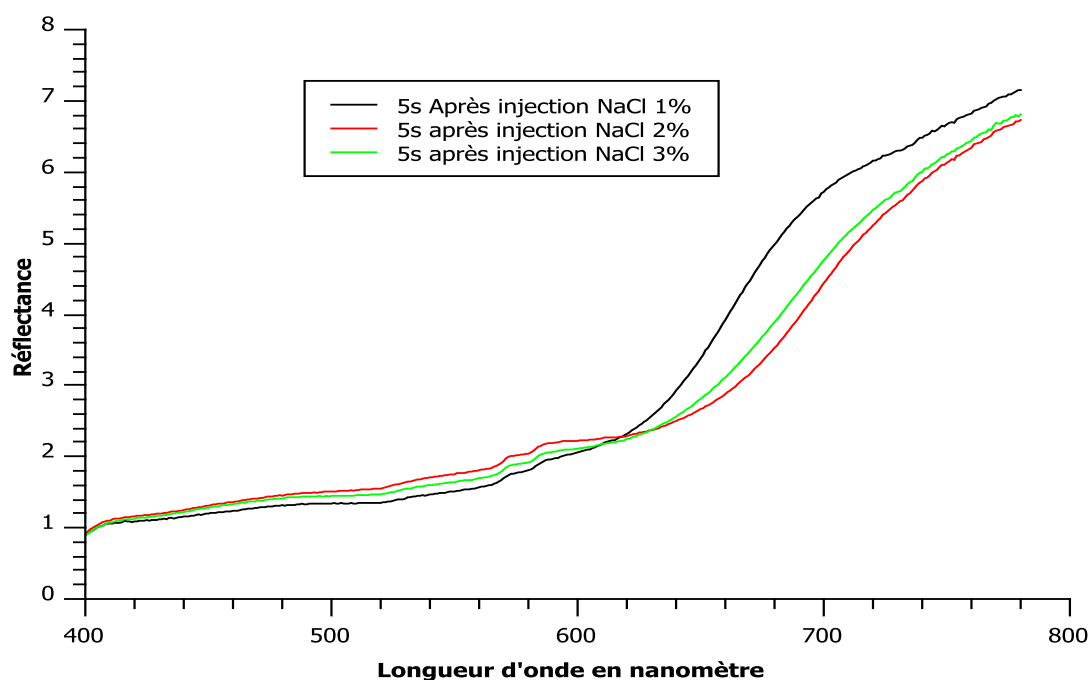


Figure 13 : Spectre de réflectance en fonction du temps d'ajout

3.4 Résultats des nanoshells

La synthèse des nanoshells ne se fait pas instantanément. Les deux premières mesures ne sont donc pas représentatives des nanoshells. La Figure 14 nous montre que la réaction entraîne une diminution de la réflectance importante

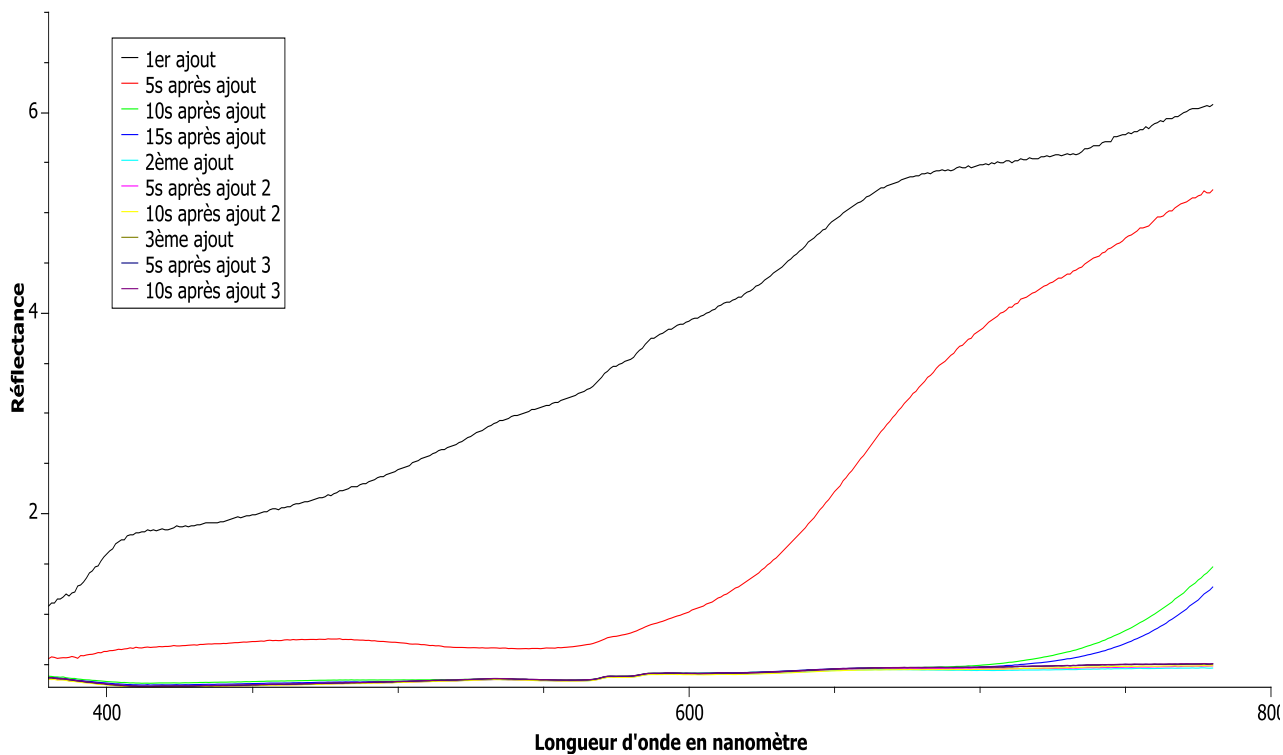


Figure 14 : Spectres de réflectance des nanoshells

Les spectres de nanoshells sont illustrés dans la Figure 15. Une tendance particulière est observée entre 540 nm et 640 nm. A partir du troisième ajout d'or la réflectance n'évolue plus. La Figure 16 montre également que cette évolution de la réflectance est due à la transmission. Cette figure a été normalisée car les mesures n'ayant pas été fait le même jour, le même blanc n'a pas été utilisé et donc les réflectances n'étaient pas de la même échelle.

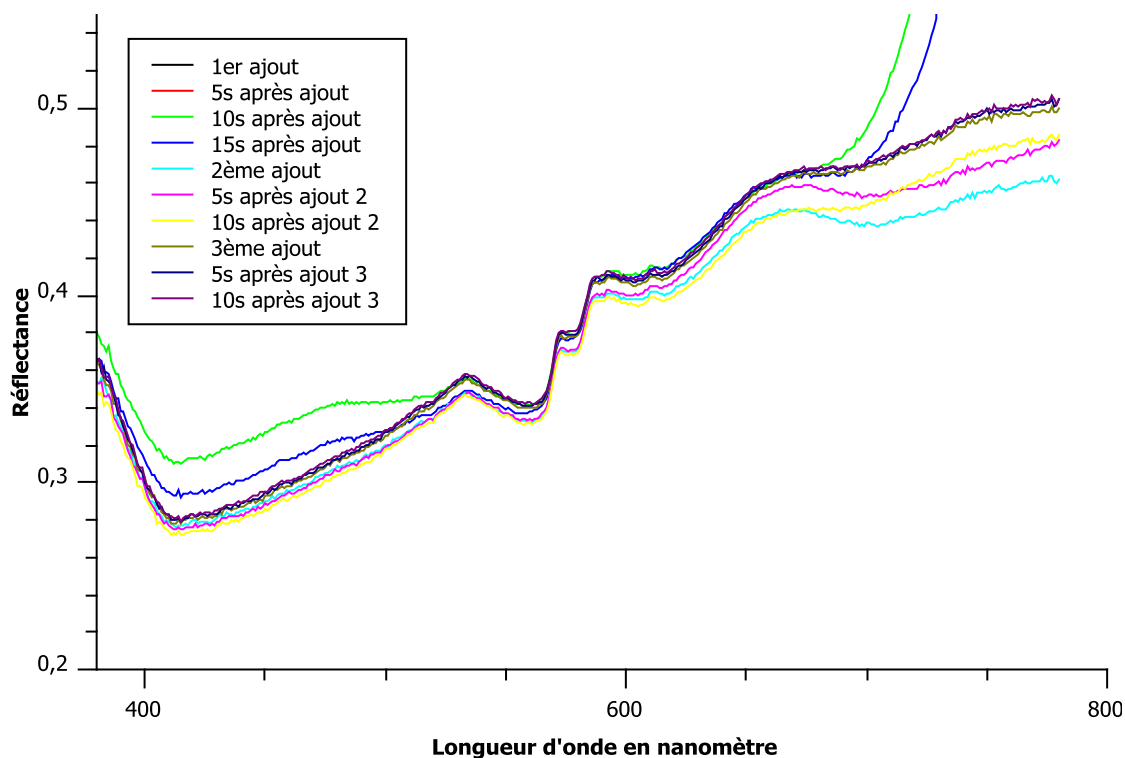


Figure 15 : Zoom sur les spectres de réflectance des derniers ajouts de sels d'or

Le comportement visualisé entre 540 nm et 640 nm, qui est obtenu avec les nanoshells, est retrouvé avec les nanoshells seuls avec les deux éclairages. On suppose que c'est un comportement lié à la transmission. En effet, de par le fait qu'il y a plus d'éclairage la transmission est plus importante. Si cela était dû à de la réflexion on aurait le même comportement avec un éclairage seulement constitué de la cabine à lumière seule. N'ayant aucun comportement similaire l'augmentation de la réflectance dans le domaine de 380 nm à 410 nm est sûrement due aux nanoparticules d'or qui sont présentes dans le solvant.

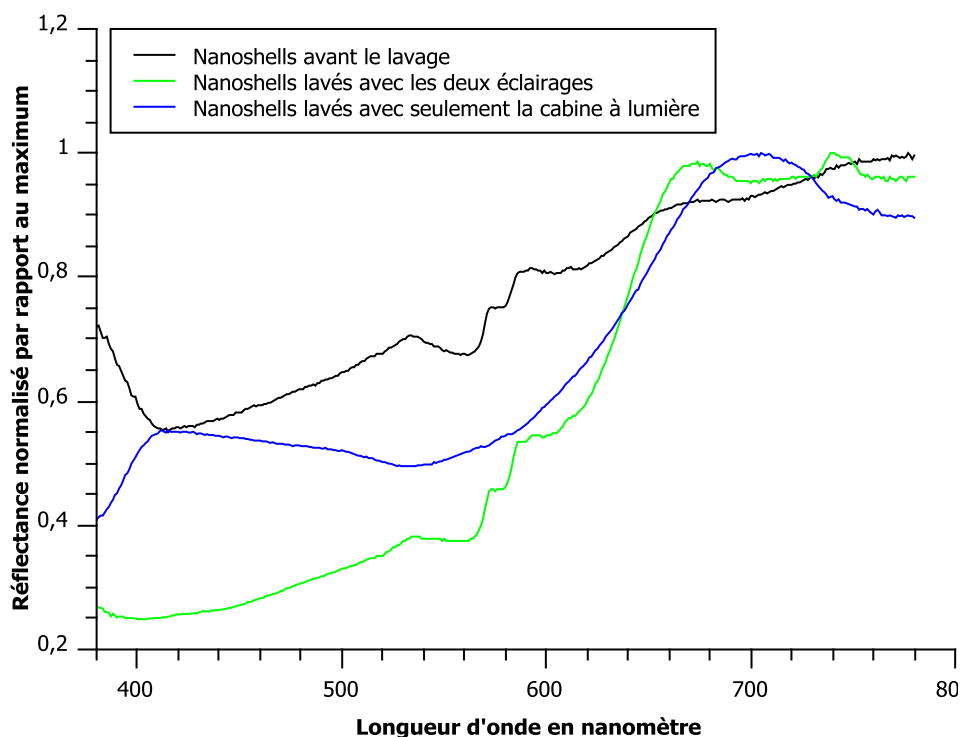


Figure 16 : Comparaison des spectres de réflectance des nanoshells suivant l'éclairage

Conclusion :

Les analyses faites lors de ce rapport ont permis d'évaluer optiquement la cinétique des nanoparticules d'or et des nanoshells. La mise en place des mesures a été longue afin d'optimiser et de conditionner au mieux les analyses ainsi que les synthèses.

Les résultats obtenus ont été difficiles à analyser de par les nombreuses causes possibles des variations observées ainsi que l'absence de référence des réflectances pour les nanoparticules et les nanoshells.

Néanmoins ce stage a permis de montrer la faisabilité de l'utilisation de cette technique de suivi colorimétrique des différentes synthèses à base de nanoparticules d'or.

Comme perspective, une ouverture vers la mise en œuvre de technique d'analyse sanguine peuvent être envisageable. En effet après une prise de sang, des nanoparticules d'or peuvent être mélangé à celui-ci. Les anticorps et/ou les antigènes réagissent donc avec les nanoparticules d'or ainsi une analyse colorimétrique pourra être effectuée. Une fois ces analyses faites un diagnostic pourra être posé. Ce domaine étant encore à exploiter

Bibliographie :

- [1] Belin, Mady Elias, Jacques Lafait, 2006 « *La couleur : Lumière, vision et matériaux* »
- [2] https://www.researchgate.net/profile/Gabriel_Vasile3/publication/316473815/figure/fig1/AS:487330940231686@1493200158859/Absorption-reflexion-et-transmission.png (consulté le 26 avril 2019)
- [3] <http://www.tempsdepause.ch/services/services/stages-formations/couleur/diagramme-de-chromaticite/> (consulté le 26 avril 2019)
- [4] <https://www.normaprint.fr/blog/modeliser-la-couleur-n8> (consulté le 15 mai 2019)
- [5] Amine MEZNI, *Synthèse et Caractérisation de Nanoparticules Métallique Vers la Nanomédecine*, Thèse de nanophysique : Université Toulouse III – Paul Sabatier le 21 novembre 2013
- [6] Neus G. Bastús, Joan Coenge and Víctor Puentes, *Kinetically Controlled Seeded Growth Synthesis of Citrate-Stabilized Gold Nanoparticles of up to 200 nm: Size Focusing versus Ostwald Ripening*. In: Langmuir 2011, 27, 11098-11105
DOI 10.1021/la201938u
- [7] Christoph Ziegler and Alexander Eychmüller, *Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15-30 nm*. In: The Journal Of Physical Chemistry 2011, 115, 4502-4506
DOI 10.1021/jp1106982
- [8] Mariano J. Garcia-Soto, Omar Gonzalez-Ortega, *Synthesis of silica-core gold nanoshells and some modifications/variations*. In: Literature review
DOI 10.1007/s13404-016-0188-2
- [9] Joachim Allouche, Samantha Soule, Jean-Charles Dupin, Sylvie Masse, Thibaud Coradin and Herve Martinez, *Design of gold nanoshells via a gelatin-mediated self-assembly of gold nanoparticles on silica cores*. In: RSC Advances, 2014, 63234-63237
DOI: 10.1039/c4ra13793k

Sommaire des figures

FIGURE 1 : INTERACTION ENTRE LA LUMIERE ET UN MATERIAU ^[2]	7
FIGURE 2 : DIAGRAMME DE CHROMACITE DU SYSTEME X, Y ^[3]	9
FIGURE 3 : DIAGRAMME DE CHROMACITE DU SYSTEME LAB ^[4]	10
FIGURE 4 : METHODE DE TURKEVICH POUR SYNTHETISER DES NANOPARTICULES D'OR ^[5]	11
FIGURE 5 : SYNTHESE DES NANOSHELLS ^[8]	12
FIGURE 6 : NANOPARTICULES D'OR DE 15 NM	18
FIGURE 7 : NANOPARTICULES D'OR DE 30 NM	19
FIGURE 8 : NANOPARTICULES D'OR DE 60 NM	19
FIGURE 9 : NANOPARTICULES D'OR DE 90 NM	20
FIGURE 10 : SPECTRE DE REFLECTANCE DES NANOPARTICULES D'OR	20
FIGURE 11 : GRAPHIQUE REPRESENTANT LES COORDONNEES DES NANOPARTICULES D'OR.....	21
FIGURE 12 : SPECTRE DE REFLECTANCE D'UNE AGREGATION AVEC DU NaCl A 1%	22
FIGURE 13 : SPECTRE DE REFLECTANCE EN FONCTION DU TEMPS D'AJOUT.....	23
FIGURE 14 : SPECTRES DE REFLECTANCE DES NANOSHELLS.....	23
FIGURE 15 : ZOOM SUR LES SPECTRES DE REFLECTANCE DES DERNIERS AJOUTS DE SELS D'OR	24
FIGURE 16 : COMPARAISON DES SPECTRES DE REFLECTANCE DES NANOSHELLS SUIVANT L'ECLAIRAGE.....	25

Sommaire des tableaux

TABEAU 1 : EXEMPLE DE VALEURS DES FONCTIONS COLORIMETRIQUE.....	9
TABEAU 2 : VALEURS DES DIFFERENTS REACTIFS DE LA SOLUTION SEED	13
TABEAU 3 : VALEURS DES DIFFERENTS REACTIFS DU PREMIER GROSSISSEMENT	13
TABEAU 4 : CONCENTRATIONS DES REACTIFS A LA FIN DE LA REACTION	14
TABEAU 5 : DIFFERENTES VALEURS DES REACTIFS LORS DU DEUXIEME GROSSISSEMENT	14
TABEAU 6 : CONCENTRATIONS DES REACTIFS A LA FIN DE LA REACTION	14
TABEAU 7 : VALEURS DES REACTIFS LORS DU TROISIEME GROSSISSEMENT.....	14
TABEAU 8 : CONCENTRATIONS DES REACTIFS A LA FIN DE LA REACTION	15
TABEAU 9 : COORDONNEES DES NANOPARTICULES	21

Résumé :

Lors de ce stage, des synthèses de nanoparticules d'or ont été réalisées. Une analyse colorimétrique par comparaison des spectres de réflectance des différentes solutions ont pu mettre en évidence des signatures spécifiques de particules en fonction de leur taille, leur état d'agrégation et leur morphologie (nanoshell d'or).

Abstract:

At this stage, syntheses of gold nanoparticles were carried out. A colorimetric analysis by reflectance spectra of different solutions to highlight signatures of particles according to their size, their state of aggregation and their morphology (gold nanoshell).

Annexes:

Annexe 1 : Résultats des analyses des fioles

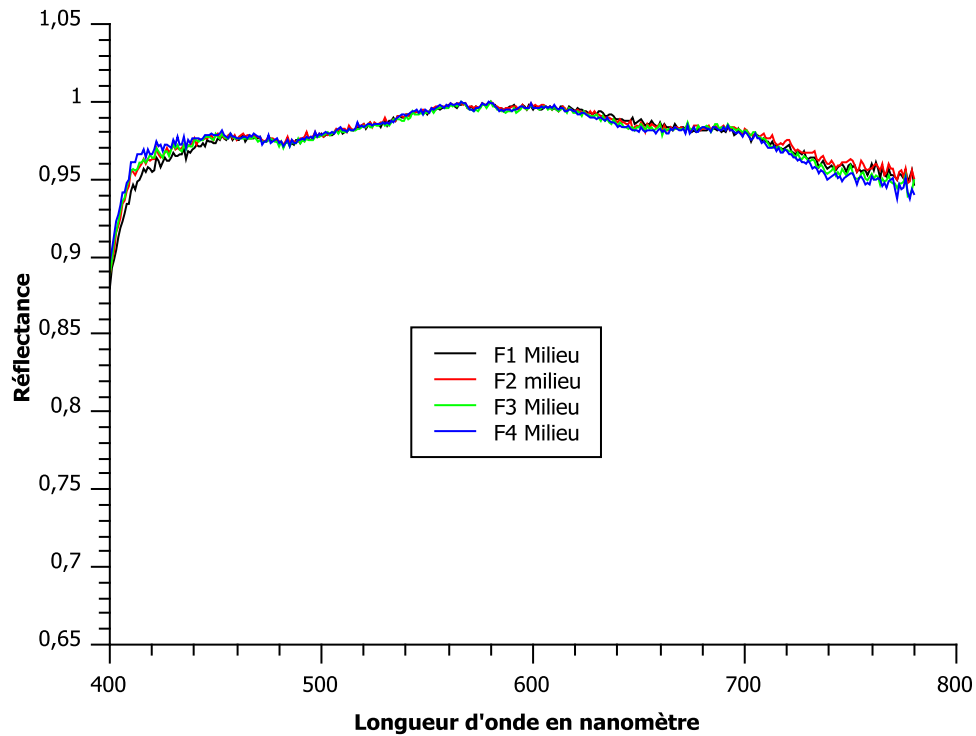


Figure 17 : Spectre de réflectance des fioles

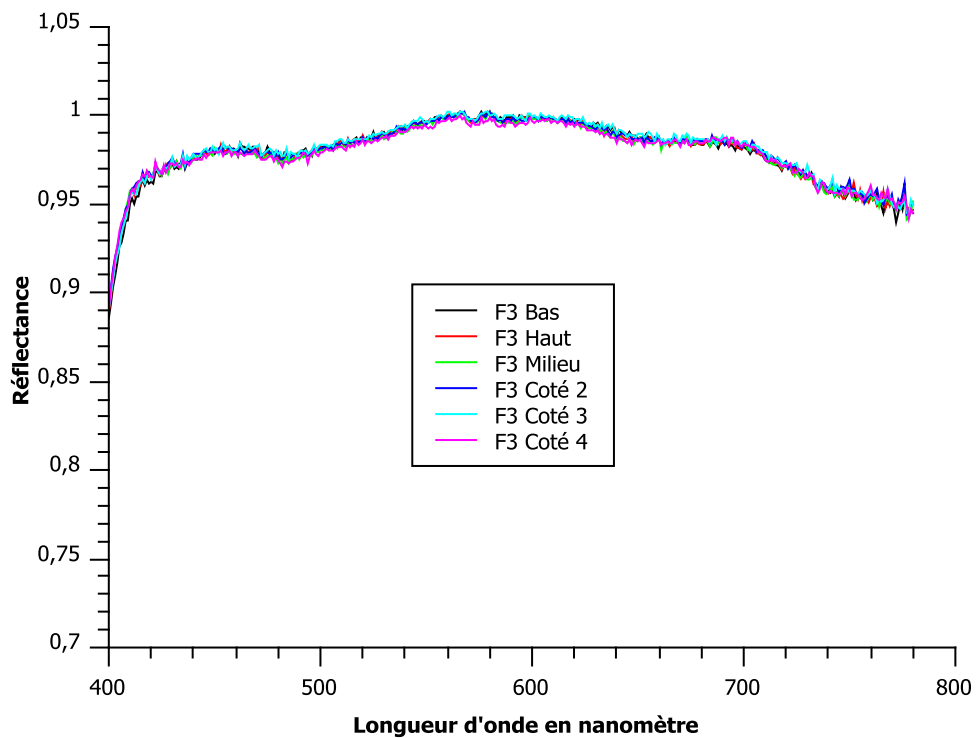


Figure 18 : Spectres de réflectance d'une même fiole en fonction de la zone d'analyse

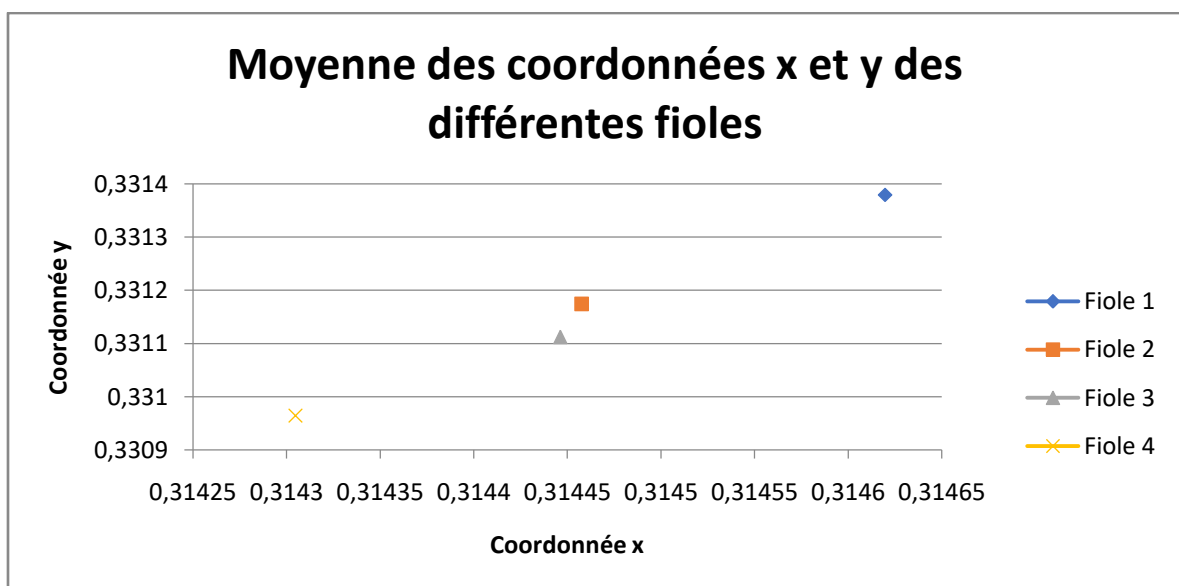
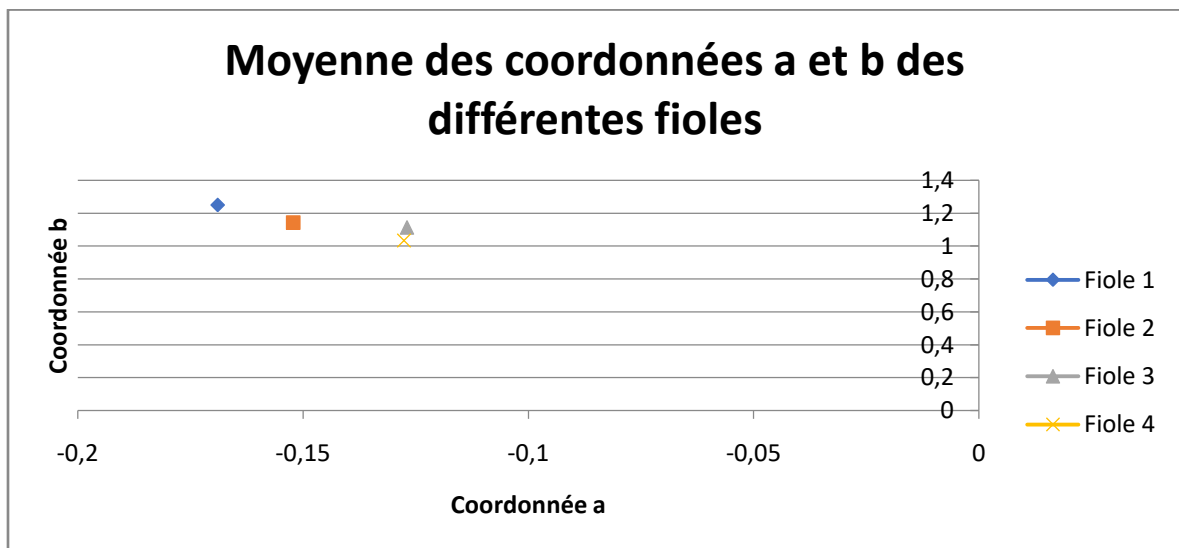
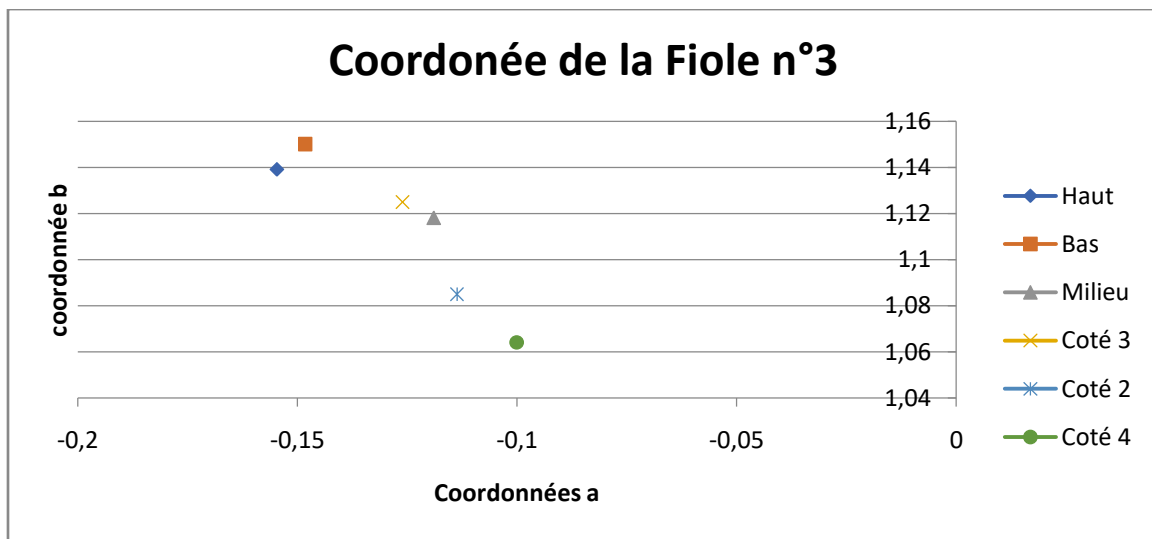
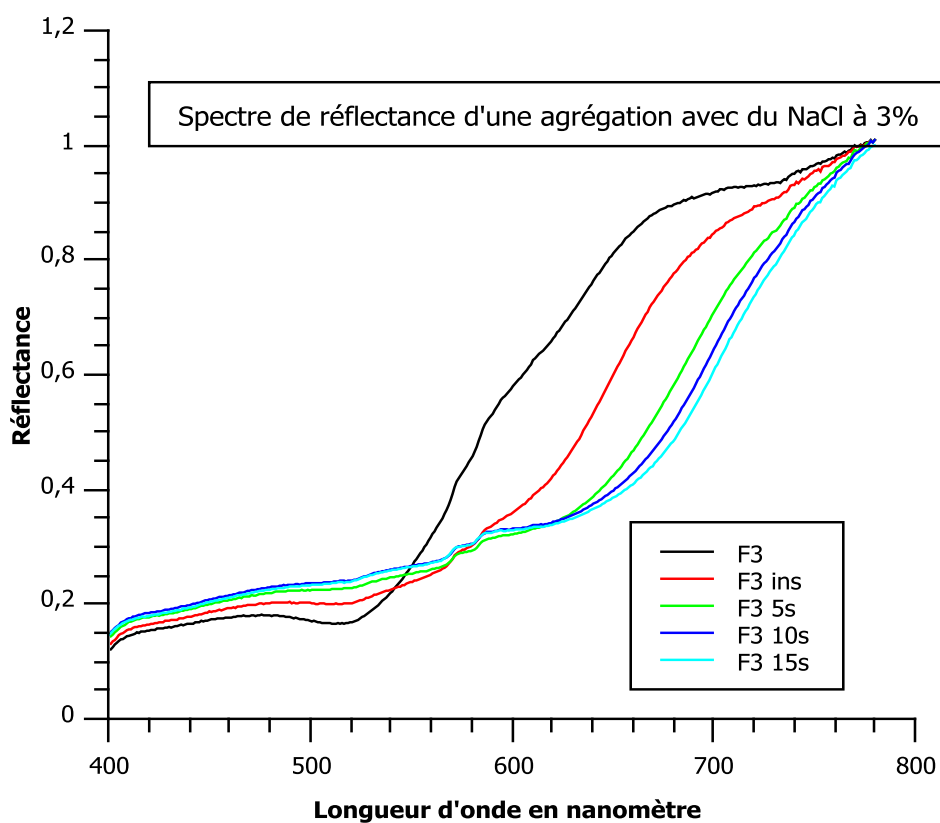
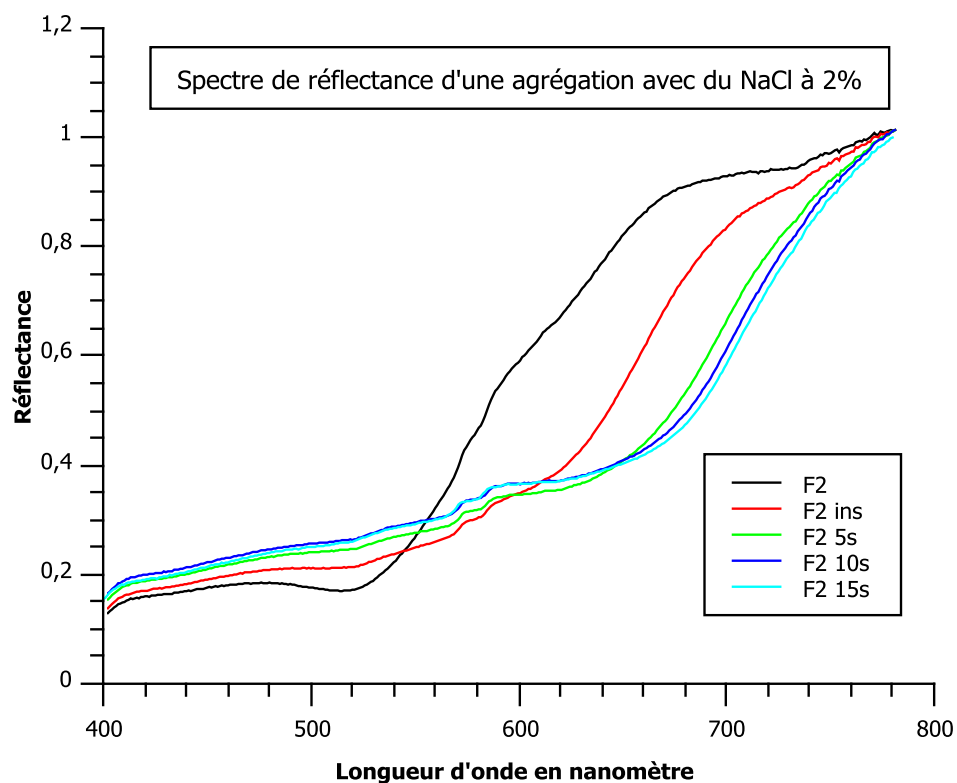


Tableau 10: toutes les coordonnées des différentes fioles

		Haut	Bas	Milieu	Coté 2	Coté 3	Coté 4
F1	X	92,7125981	91,29872	91,3459432	91,446747	91,3074832	91,3599769
	Y	97,671968	96,1396722	96,212404	96,3258404	96,1591513	96,2323726
	Z	104,454062	102,995018	102,695871	102,787204	102,662868	102,657076
	L	99,0927504	98,4877099	98,5165734	98,5615616	98,4954416	98,5244954
	a	-0,2046614	-0,13041892	-0,16978529	-0,18225782	-0,14796099	-0,17866383
	b	1,18332817	1,06289095	1,30291836	1,32235532	1,28749724	1,34127831
	x	0,31445201	0,31435337	0,31471013	0,31472609	0,31471285	0,31476368
	y	0,33127263	0,33102139	0,33147633	0,33151814	0,33143527	0,3315506
F2	X	94,6545448	90,4302152	91,4936567	91,6459338	91,6565449	91,5186774
	Y	99,699462	95,2432394	96,3517804	96,5092799	96,5259499	96,3827559
	Z	106,851887	101,889295	103,074771	103,222516	103,325806	103,024423
	L	99,8836754	98,1307598	98,5718442	98,6342378	98,6408376	98,5841206
	a	-0,17546925	-0,16120838	-0,14218992	-0,13738242	-0,14676617	-0,15010521
	b	1,04903461	1,15256726	1,15728783	1,17107855	1,11694513	1,21043375
	x	0,31425197	0,31447124	0,31449743	0,31452621	0,31442173	0,31457732
	y	0,33100103	0,33120854	0,33119659	0,33121708	0,3311259	0,33129663
F3	X	91,7500511	90,4684489	90,9244874	91,0049682	90,9234804	90,8382303
	Y	96,6290369	95,2759596	95,7390149	95,8206704	95,742108	95,637224
	Z	103,401728	101,928388	102,476732	102,616771	102,469333	102,45194
	L	98,6816342	98,1438279	98,3284478	98,3609421	98,3296791	98,287915
	a	-0,15468247	-0,14823824	-0,1189481	-0,11369012	-0,12607403	-0,1000822
	b	1,13915764	1,15008292	1,11817446	1,08495934	1,12501479	1,06409763
	x	0,31444854	0,31448385	0,31446501	0,31441477	0,31446731	0,31439812
	y	0,33116994	0,33119558	0,33111162	0,33105263	0,33113298	0,33100781
F4	X	92,4460451	90,6078767	91,6535631	91,5471888	91,6351713	91,6042484
	Y	97,3582379	95,4013386	96,5160998	96,3993905	96,4976708	96,447108
	Z	104,315562	102,439441	103,412481	103,154481	103,344626	103,502047
	L	98,9693892	98,1938755	98,636938	98,5907122	98,6296411	98,6096164
	a	-0,14861888	-0,11141359	-0,13531414	-0,12724923	-0,13690692	-0,10616274
	b	1,05785671	0,90993066	1,05528125	1,13920994	1,08570881	0,95143454
	x	0,3143142	0,31412133	0,31433188	0,31448593	0,31438166	0,31419372
	y	0,33101554	0,33073941	0,33100827	0,33115438	0,33106391	0,33080426

Annexe 2 : Comparaison des spectres de réflectance des agrégations avec une concentration en NaCl différentes



Annexe 3 : Comparaison des agrégations en fonction du temps

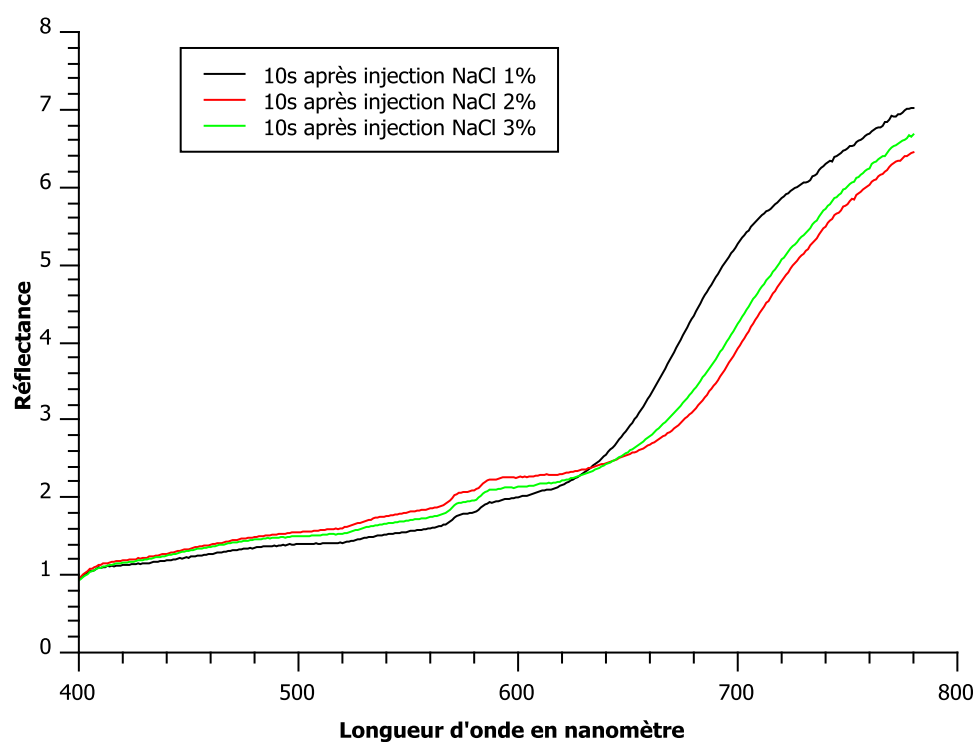


Figure 19 : Spectre de réflectance des agrégations 10 secondes après l'injection

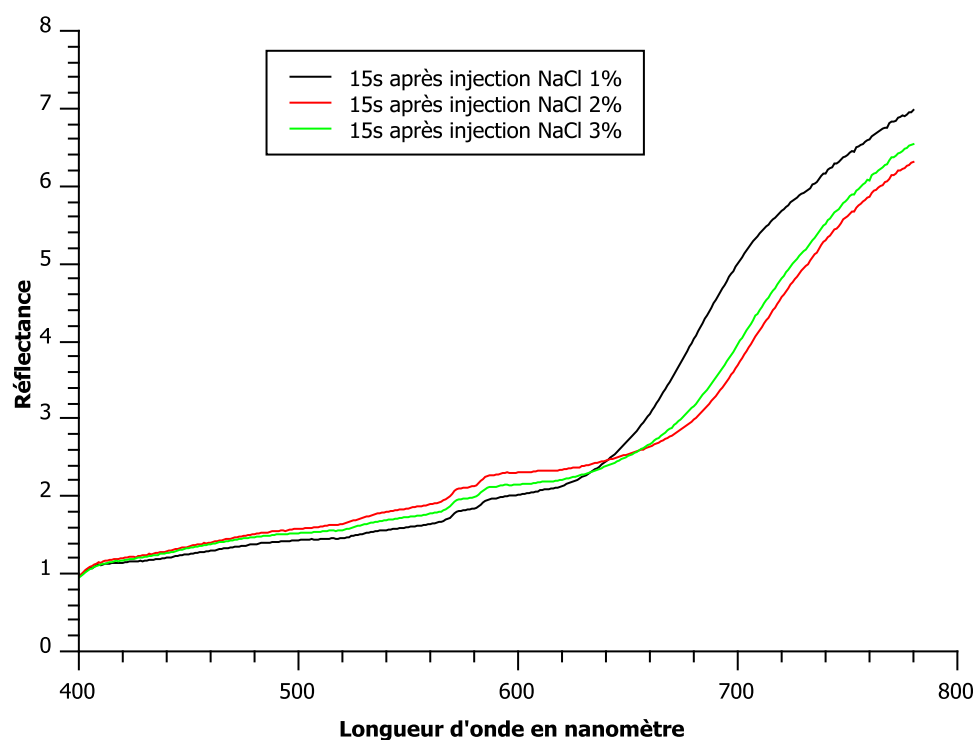


Figure 20 : Spectre de réflectance des agrégations 15 secondes après l'ajout