

## 3. Méthodes expérimentales

### 3.1 Méthodes de synthèse

#### 3.1.1 Nanoparticules d'or sphériques

Il existe plusieurs protocoles de synthèse pour obtenir des nanoparticules d'or sphériques (AuNPs) en solution. Ceux-ci permettent d'atteindre des tailles et des fonctionnalités de surface diverses, en fonction de l'application visée pour ces nanomatériaux. Une des méthodes les plus connues a été développée par Turkevich *et al.* en 1951.<sup>61</sup> Elle consiste en la réduction d'un sel d'or, l'acide chloraurique ( $\text{HAuCl}_4$ ), à l'aide de citrate de sodium tribasique dans l'eau et à reflux. Le citrate de sodium agit à la fois comme réducteur et stabilisateur de la surface des particules formées. Ce protocole mène habituellement à la formation d'une solution diluée de nanoparticules d'or d'un diamètre de 10 à 20 nm. Il est toutefois possible de moduler la taille des nanoparticules obtenues par cette méthode en modifiant simplement le ratio entre le sel d'or et le citrate de sodium. L'inconvénient de cette technique provient du fait que les particules ont tendance à agréger de façon irréversible lors d'une étape successive d'échange de ligands.<sup>62</sup>

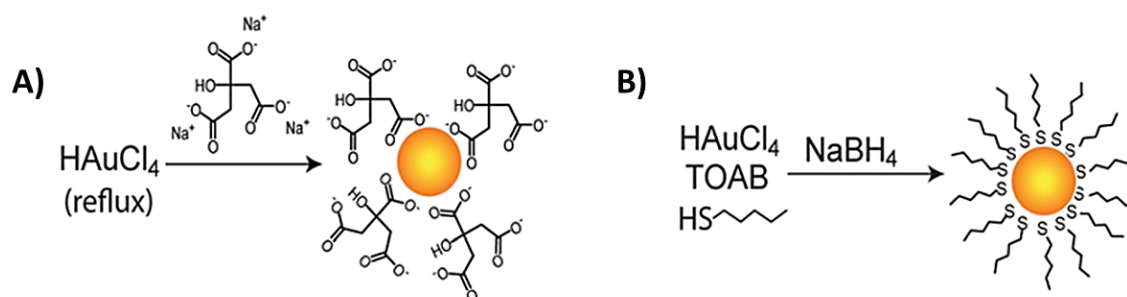
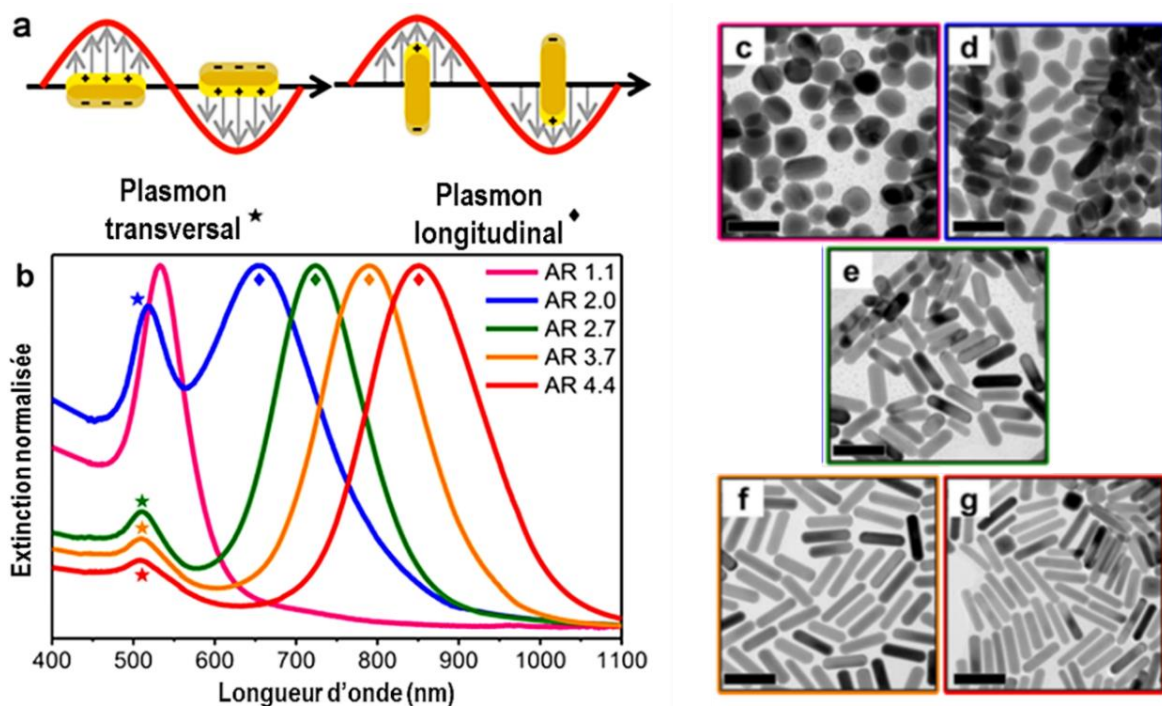


Figure 3.1 – Schéma de synthèse pour (A) le protocole de Turkevich et (B) le protocole de Brust.<sup>62</sup>

En 1994, Brust et Schriffin ont développé une nouvelle méthode de synthèse permettant d'obtenir des nanoparticules d'or solubles en phase organique.<sup>63</sup> Dans ce protocole, l'acide chloraurique est réduit à l'aide de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ), un réducteur fort, dans un milieu biphasique. Des alcanethiols sont également ajoutés au milieu réactionnel pour stabiliser la surface des nanoparticules, et le bromure de tétraoctylammonium (TOAB) est alors employé comme agent de transfert de phase. Cette méthode permet d'obtenir des AuNPs de plus petite taille, typiquement de 1,5 à 5 nm, avec une plus faible polydispersité et une meilleure stabilité colloïdale que la méthode de Turkevich. Le diamètre des particules peut être modulé en fonction du ratio entre le sel d'or et l'alcanethiol et de la température utilisée.<sup>62</sup>

### 3.1.2 Nanobâtonnets d'or

Les nanobâtonnets d'or (AuNBs) sont des architectures anisotropes possédant deux bandes plasmoniques distinctes. La première, à haute énergie, correspond à l'oscillation transversale des électrons de conduction et la seconde, dans le rouge ou le proche infrarouge, est attribuable à l'oscillation longitudinale des électrons. Il est possible de moduler le plasmon longitudinal simplement en faisant varier le ratio d'aspect (AR) des nanobâtonnets, c'est-à-dire le ratio entre leur longueur et leur largeur. Typiquement, plus le ratio d'aspect est élevé, plus cette deuxième bande plasmonique se déplace vers le rouge.



Plusieurs chemins de synthèse ascendants mènent à la formation des nanobâtonnets d'or en solution. Les premières méthodes à avoir été développées reposent sur l'électrochimie<sup>65,66</sup> ou encore sur la réduction photochimique d'un complexe d'or<sup>67,68</sup> pour entraîner la croissance anisotrope des nanoparticules. Plus tard, la méthode de réduction d'un sel d'or, typiquement utilisée pour générer des nanoparticules sphériques, a été adaptée aux nanobâtonnets grâce à l'ajout d'ions d'argent et de surfactants en solution.<sup>69</sup>

De manière générale, pour une synthèse en une seule étape, du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) est utilisé comme réducteur fort pour réduire rapidement l'acide chloraurique ( $\text{HAuCl}_4$ ) dans un milieu contenant du nitrate d'argent ( $\text{AgNO}_3$ ), du bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et de l'acide L-ascorbique.<sup>70</sup> Cette synthèse peut également être séparée en deux étapes, soit la synthèse de germes suivie de leur croissance, afin d'obtenir un meilleur contrôle sur la taille des bâtonnets et sur leur polydispersité.<sup>71</sup> Dans ce cas, des germes de 1 à 4 nm sont d'abord préparés par réduction de l'acide chloraurique par du  $\text{NaBH}_4$  en présence de CTAB<sup>72</sup> ou de citrate de sodium tribasique<sup>73</sup> pour stabiliser leur surface. Un faible volume de cette solution de germes est ensuite injecté rapidement dans une solution de croissance composée typiquement de CTAB, de  $\text{HAuCl}_4$ , d' $\text{AgNO}_3$  et d'acide L-ascorbique.

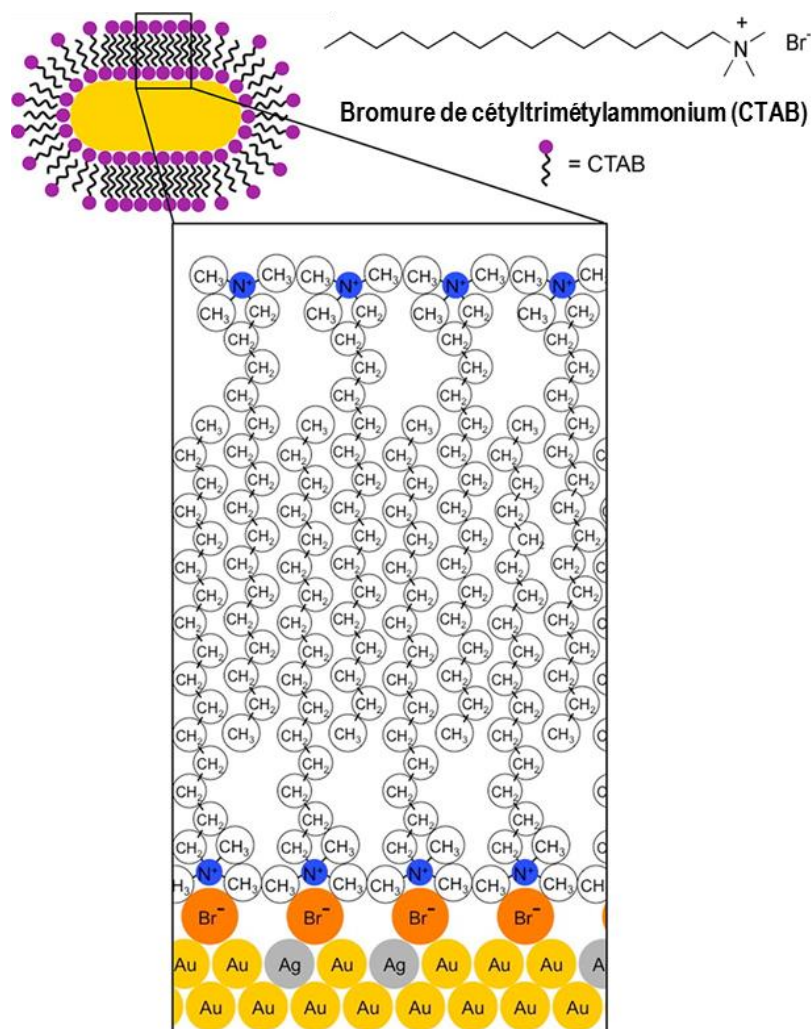


Figure 3.3 - Structure chimique du CTAB et son arrangement sous forme de bicouche à la surface des nanobâtonnets d'or.<sup>64</sup>

Plusieurs mécanismes sont proposés afin d'expliquer la croissance des nanoparticules dans un axe particulier. De manière générale, le contrôle des facettes cristallines serait attribuable à la fois au CTAB et aux ions d'argent, mais leur rôle précis dans la synthèse demeure sujet à débats. Tout d'abord, le bromure de cetyltriméthylammonium est un surfactant qui forme des micelles d'environ 6 nm au-delà de sa concentration micellaire critique (CMC) de 1 mM.<sup>70</sup> Son rôle principal lors de la synthèse est de stabiliser les nanoparticules en formant une bicouche à leur surface, de manière à empêcher leur agrégation.<sup>74</sup> Il a toutefois été proposé que le CTAB pourrait également contribuer à diriger la croissance anisotrope en passivant préférentiellement certaines facettes cristallines, permettant ainsi aux bouts des bâtonnets de croître plus rapidement. Il a aussi été suggéré que les micelles de CTAB pourraient servir de « moules » pour dicter la forme de nanoparticules. En effet, à une concentration supérieure à 20 mM, telle qu'utilisée lors de la synthèse, le CTAB forme des micelles cylindriques qui peuvent s'allonger encore plus en présence de certains additifs organiques.<sup>70</sup>

Le contre-ion bromure de ce surfactant joue également un rôle au sein du mécanisme de croissance. En effet, il a été démontré que l'utilisation d'iodure de cetyltriméthylammonium (CTAI) lors de la croissance de germes d'or en présence de nitrate d'argent favorise la formation de sphères ou de formes irrégulières, tandis que le chlorure de cetyltriméthylammonium (CTAC) mène plutôt à la formation de cubes concaves (voir figure 3.4). Pour cette raison, la présence d'ions chlorure et iodure en solution entraîne habituellement une diminution du rendement de nanobâtonnets.<sup>75,76</sup>

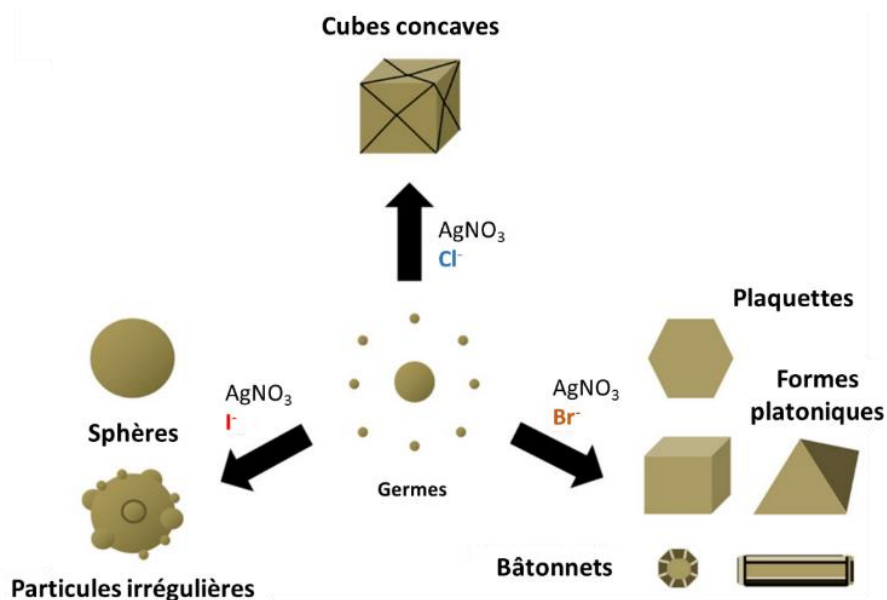


Figure 3.4 – Formes de nanoparticules attendues suite à l'ajout de différents halogènes à une solution de croissance de germes d'or contenant du nitrate d'argent.<sup>75</sup>

Ce phénomène peut être expliqué en partie par le fait que les ions bromure du CTAB semblent jouer un rôle dans la réduction de l'or en transformant le complexe  $\text{AuCl}_4^-$  en  $\text{AuBr}_4^-$  par échange d'ions. En présence d'acide L-ascorbique, qui est un réducteur faible à une température inférieure à  $100^\circ\text{C}$ , le complexe  $\text{AuBr}_4^-$  est réduit en  $\text{AuBr}_2^-$ , une espèce stable en solution. À l'ajout des germes, cependant, les ions  $\text{Au}(\text{I})$  peuvent se réduire de façon autocatalytique à la surface de nanoparticules d'or, tel qu'illustré à la figure 3.5. Cette réaction, qui alimente la croissance des bâtonnets, peut être exprimée de la façon suivante :  $3\text{Au}^{\text{I}} \rightarrow 2\text{Au}^0 + \text{Au}^{\text{III}}$ .<sup>72</sup>

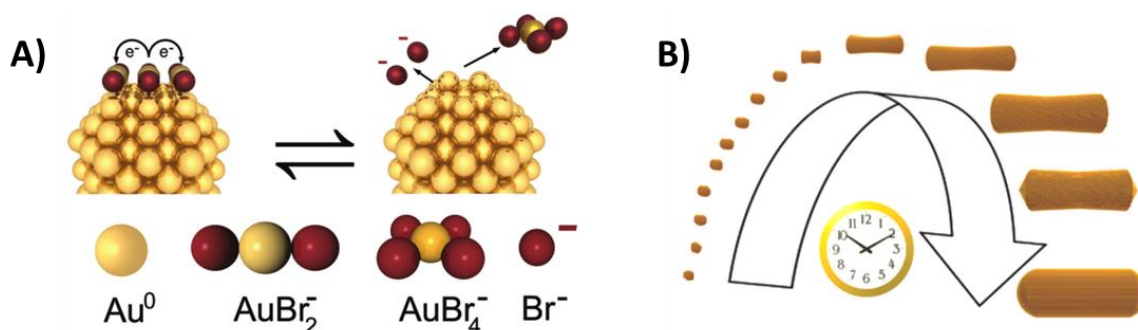


Figure 3.5 – (A) Schéma réactionnel de la réduction autocatalytique du complexe d'or à la surface des nanoparticules. (B) Croissance et changement de morphologie des nanobâtonnets au fil du temps.<sup>72</sup>

Trois principaux mécanismes sont suggérés dans la littérature pour expliquer le rôle de l'argent dans la croissance anisotropique des nanobâtonnets et deux d'entre eux font également intervenir les ions bromure. D'une part, il est proposé que les ions d'argent forment un complexe avec le CTAB et que ce complexe s'adsorbe plus fortement à la surface des nanoparticules d'or que le CTAB seul, améliorant ainsi la passivation de certaines surfaces.<sup>77</sup> Il est également possible que l'argent passive préférentiellement des facettes cristallines en se réduisant à leur surface,<sup>78</sup> mais certains proposent plutôt un mécanisme de passivation faisant intervenir l'argent sous forme  $\text{AgBr}$ .<sup>79</sup> Des mesures expérimentales obtenues par spectrométrie de photoélectrons induits par rayon X (XPS) de même que par spectroscopie de masse à plasma à couplage inductif (ICP-MS) ont permis de montrer que les nanobâtonnets d'or contiennent entre 2,5 et 9% d'argent et que cet élément se trouve préférentiellement à leur surface.<sup>80,81</sup> Toutefois, il semble que l'argent soit retrouvé sur l'ensemble des facettes cristallines des nanoparticules, selon des études effectuées par microscopie électronique à transmission à haute résolution (HR-TEM) ainsi que par spectrométrie à dispersion d'énergie couplée à la microscopie électronique à balayage par transmission (STEM-EDX).<sup>82</sup> Ceci suggère donc que le mécanisme de passivation de surface par l'argent est encore mal compris.

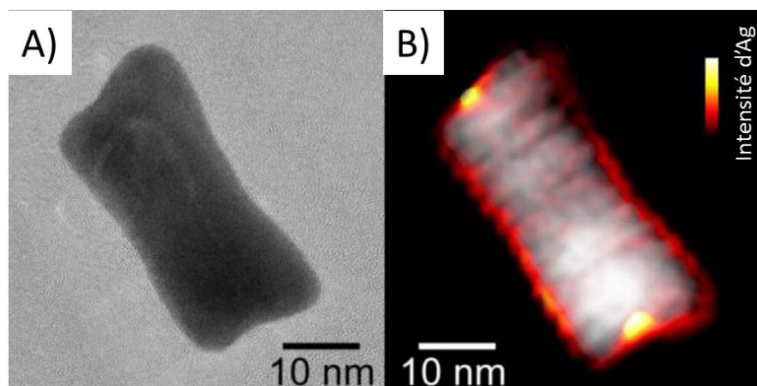


Figure 3.6 – (A) Image HR-TEM d'un nanobâtonnet d'or et (B) sa cartographie élémentaire correspondante obtenue par STEM-EDX montrant la présence d'argent sur toutes les facettes cristallines.<sup>82</sup>

Il existe plusieurs variantes à cette synthèse par croissance contrôlée de germes assistée par l'argent. Par exemple, certains protocoles de synthèse demandent l'ajout au CTAB d'un cosurfactant comme l'oléate de sodium, afin de modifier la morphologie des micelles et ainsi diminuer la polydispersité des nanobâtonnets.<sup>83,84</sup> Il est également possible de remplacer l'acide L-ascorbique par un phénol comme l'hydroquinone, afin de préparer des nanobâtonnets possédant un grand ratio d'aspect.<sup>85</sup> En effet, il a été démontré que l'hydroquinone ainsi que d'autres dérivés aromatiques peuvent s'intercaler dans le système micellaire de CTAB et modifier la réactivité de surface des nanobâtonnets au cours de leur croissance.<sup>86</sup>

## 3.2 Techniques de caractérisation

### 3.2.1 Microscopie électronique à transmission et à balayage

La microscopie électronique regroupe un ensemble de techniques d'imagerie permettant la caractérisation des nanomatériaux et se distingue de la microscopie optique en plusieurs aspects. Comme l'indique son nom, la microscopie électronique requiert l'utilisation d'une source d'électrons plutôt qu'une source de lumière visible. Il peut s'agir, par exemple, d'un filament de tungstène ou une pointe d'hexaborure de lanthane sous haut voltage. Les électrons sous haut vide se comportent de façon analogue à la lumière, mais ils ont l'avantage de posséder une longueur d'onde bien inférieure, soit de l'ordre du picomètre. Selon le critère de Rayleigh, la résolution spatiale d'un système de mesure est directement proportionnelle à la longueur d'onde de la source. Ainsi, les microscopes électroniques peuvent atteindre une résolution suffisante pour imager des structures dans le domaine du nanomètre.<sup>87</sup>

Pour mieux comprendre ce type d'imagerie, il est essentiel de s'attarder à la façon dont les électrons peuvent interagir avec la matière. La figure 3.7 résume l'ensemble des processus pouvant avoir lieu lorsqu'un faisceau d'électrons, dirigé par des lentilles magnétiques, entre en contact avec un échantillon. D'abord, certains électrons peuvent être absorbés par l'échantillon ou mener à la formation de paires électron-trou. D'autres interagissent plutôt avec la matière pour mener à l'émission de rayons X, de lumière visible, de rayonnement Bremsstrahlung ou d'électrons Auger. Des électrons peuvent également être diffusés de façon élastique ou inélastique par les atomes de l'échantillon ou encore entrer en collision avec les noyaux pour être rétrodiffusés.<sup>88</sup>

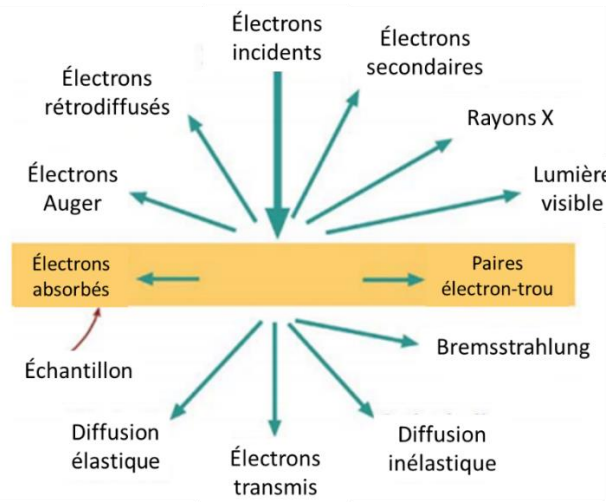


Figure 3.7 – Schéma des phénomènes pouvant avoir lieu lors de l'interaction entre un faisceau d'électrons incidents et un échantillon.<sup>88</sup>

La microscopie électronique à transmission (TEM), de son côté, permet de détecter les électrons qui sont transmis, c'est-à-dire les électrons qui traversent l'échantillon. La microscopie électronique à balayage (SEM) utilise plutôt les électrons secondaires qui sont émis suite à l'ionisation de la surface par les électrons incidents. En raison de cette différence fondamentale au niveau de la mesure, les plateformes de TEM et de SEM présentent une structure distincte (voir figure 3.8). La différence la plus notable est reliée à la position de l'échantillon en relation avec le détecteur. Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, l'échantillon est situé près de la source, au plan objet, et les électrons transmis sont récoltés plus bas, au plan image, sur un écran fluorescent ou encore sur une caméra. Dans une plateforme SEM, l'échantillon est plutôt situé dans une chambre au bas de l'appareil et les électrons secondaires émis lors du balayage sont récoltés par un détecteur plus près de l'échantillon.<sup>89</sup>

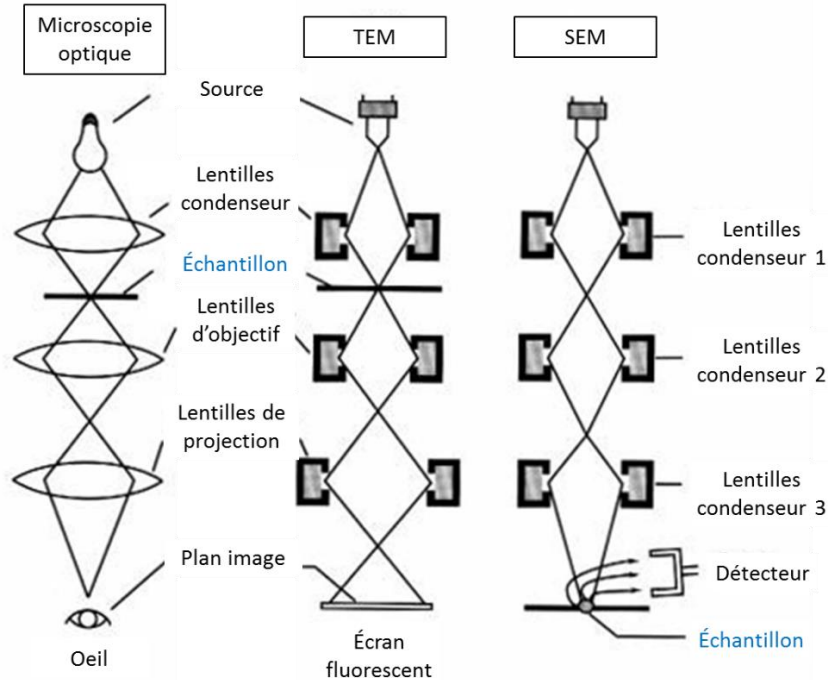


Figure 3.8 – Schéma des composantes d'un microscope optique en comparaison avec un microscope électronique à transmission et à balayage.<sup>90</sup>

La microscopie électronique à transmission, qui repose sur la détection d'électrons transmis, permet d'obtenir une image en deux dimensions de l'échantillon et dont les niveaux de gris donnent de l'information sur la densité du matériau observé. Ce type d'imagerie demande donc l'utilisation de hauts voltages et d'échantillons très minces afin de minimiser l'absorption et la diffusion des électrons. Ce type d'imagerie s'applique de façon relativement simple aux nanoparticules métalliques, puisque celles-ci sont peu affectées par un faisceau d'électrons énergétiques et peuvent être déposées en un mince film sur une grille de carbone. Cependant, la préparation d'échantillons s'avère plus complexe avec des spécimens biologiques, comme des cellules, qui sont plus épais et plus fragiles.<sup>89</sup>

L'imagerie SEM, de son côté, est plutôt une technique d'analyse de surface qui permet d'acquérir des informations sur la topographie d'un échantillon. En effet, le faisceau d'électrons n'est pas statique, mais se déplace afin de balayer la surface de l'échantillon. Le voltage utilisé est également beaucoup plus bas qu'en TEM. De plus, la chambre du microscope permet d'accommoder des spécimens de plus grande taille et la préparation des échantillons s'en trouve grandement simplifiée. Par conséquent, la microscopie électronique à transmission et à balayage sont des techniques d'imagerie complémentaires.<sup>87</sup>



### 3.2.2 Microscopie de fluorescence

La microscopie de fluorescence est une technique optique permettant d'imager des échantillons luminescents. Dans un montage conventionnel, une source polychromatique traverse un filtre optique afin de sélectionner la longueur d'onde d'excitation appropriée, contrairement à la spectrofluorimétrie qui demande habituellement l'utilisation d'un monochromateur. Par la suite, un miroir dichroïque placé sur le parcours optique à 45° a pour rôle de réfléchir la lumière d'excitation sur l'échantillon à travers un objectif. Les molécules fluorescentes du substrat sont alors excitées et retournent à l'état fondamental en émettant des photons. Par la suite, la lumière d'émission traverse le miroir dichroïque, qui est transparent à ces longueurs d'onde, avant d'atteindre le filtre d'émission. Ce filtre optique a pour fonction de permettre à la lumière d'émission d'atteindre le détecteur, habituellement une caméra, et de bloquer les photons de la source qui peuvent être diffusés par l'échantillon afin de diminuer le bruit de fond.<sup>91</sup>

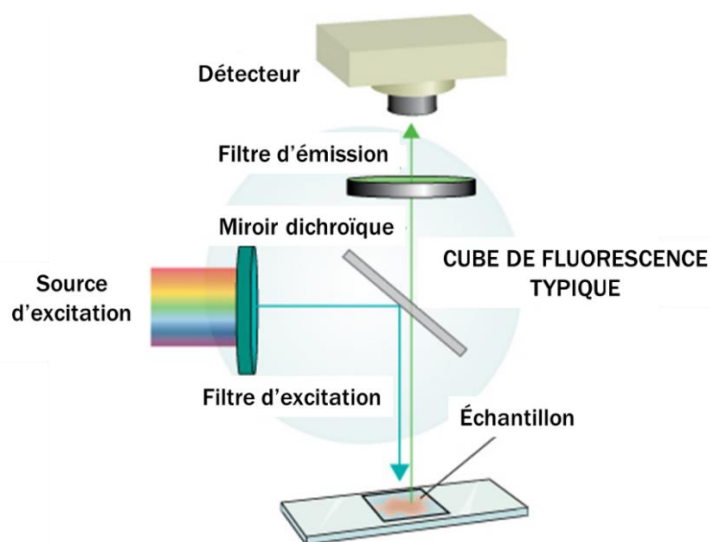


Figure 3.9 – Schéma des composants typiques d'un montage de microscope de fluorescence.<sup>92</sup>

Pour choisir le cube de fluorescence le plus approprié pour un échantillon, il est important de connaître le spectre d'excitation de même que le spectre d'émission du fluorophore qui doit être imagé. Tel qu'illustré à la figure 3.10, il est idéal de sélectionner des fenêtres d'excitation et d'émission bien distinctes, c'est-à-dire qui ne se superposent pas, afin de limiter la contamination du signal d'émission par celui de la source. Le miroir dichroïque, de son côté, doit réfléchir la lumière de la source de façon efficace, mais transmettre la lumière d'émission à des longueurs d'onde plus élevées. La combinaison des filtres optiques et du miroir dichroïque aura un grand impact sur l'intensité du signal ainsi que sur le rapport signal sur bruit mesurés.<sup>91</sup>

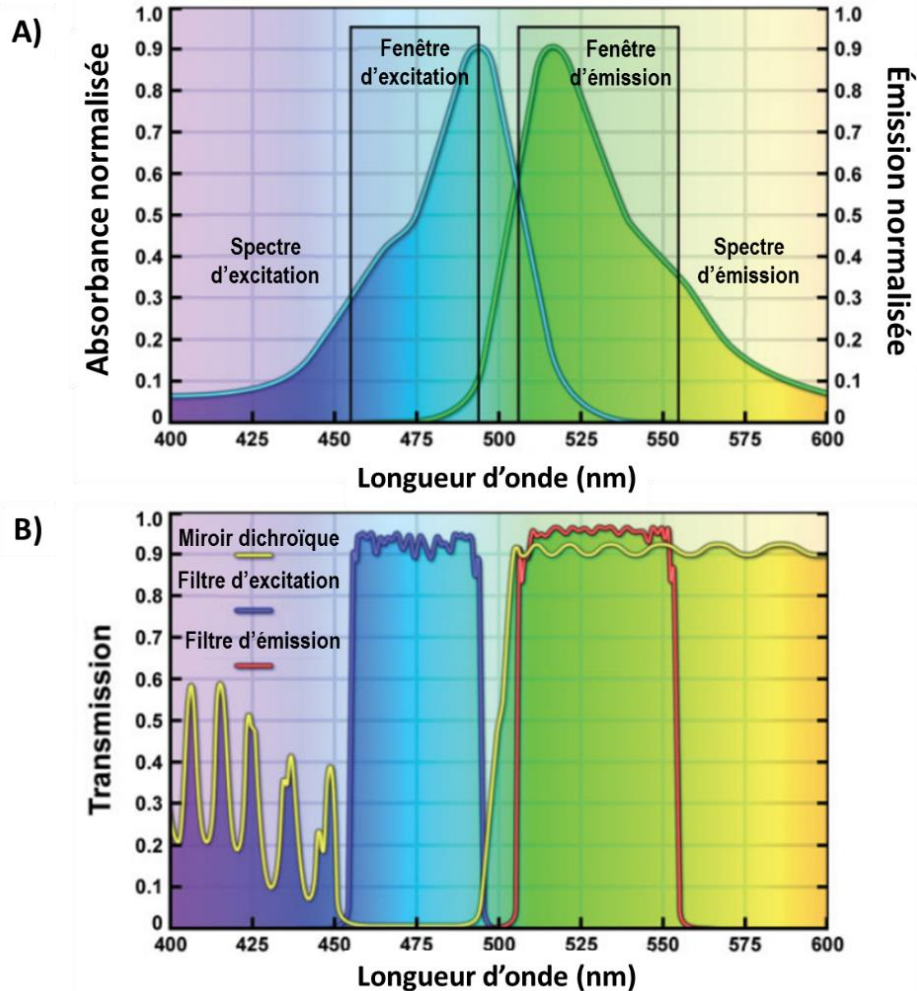


Figure 3.10 – (A) Spectres d'excitation et d'émission d'un fluorophore et (B) signatures de transmission des différentes composantes du cube de fluorescence utilisé pour imager ce fluorophore (filtre d'excitation, miroir dichroïque et filtre d'émission).<sup>91</sup>

La détection par microscopie de fluorescence possède plusieurs avantages par rapport à d'autres techniques d'analyse comme la microscopie Raman. L'utilisation de la fluorescence permet entre autres d'obtenir des mesures sensibles et sélectives à l'espèce luminescente choisie en sélectionnant un cube approprié. De plus, cette technique permet d'obtenir une réponse analytique rapide, ce qui en fait une méthode de choix pour la détection d'analytes en temps réel. Contrairement à la spectrofluorimétrie, la microscopie de fluorescence est adaptée à la fois à l'étude de solutions de fluorophores et à l'analyse de substrats solides. En générant une image de l'échantillon, la microscopie fournit donc de l'information sur la distribution spatiale des espèces fluorescentes.<sup>46</sup>

### 3.2.3 Spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif

La spectrométrie d'émission atomique à plasma à couplage inductif (ICP-AES) est une technique d'analyse élémentaire permettant de déterminer la concentration de métaux en solution. Pour ce faire, un échantillon aqueux est injecté dans un nébuliseur qui a pour rôle de le transformer en aérosol. Les gouttelettes sont ensuite acheminées dans une torche à plasma où elles subissent une étape de désolvatation puis de volatilisation pour obtenir des atomes libres en phase gazeuse. Ce procédé d'atomisation est permis grâce à la très haute température du plasma d'argon généré à l'aide d'une bobine d'induction et dont la température peut atteindre jusqu'à 10 000 K.

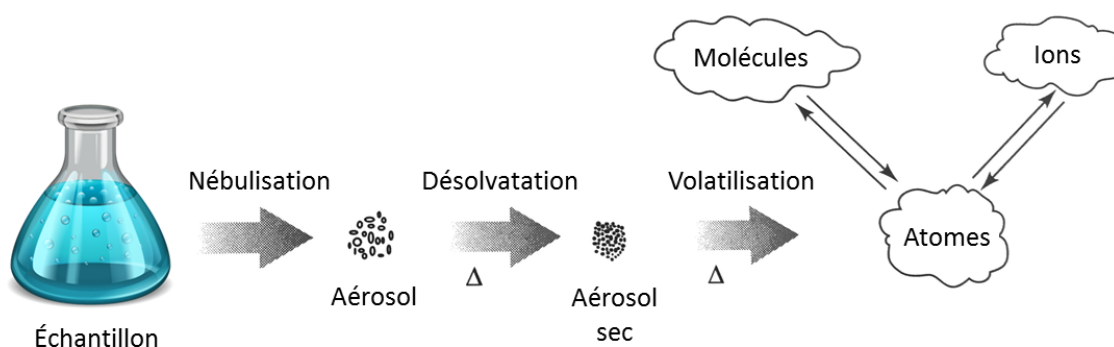


Figure 3.11 – Processus d'atomisation d'un échantillon introduit dans une source à plasma.<sup>93</sup>

Les atomes ainsi produits sont alors excités par cette source hautement énergétique. Les électrons de valence subissent donc une transition vers un ou plusieurs niveaux électroniques supérieurs et peuvent retourner à leur niveau fondamental par divers chemins en émettant des photons d'énergie quantifiée. Puisque les niveaux électroniques possèdent une énergie caractéristique à chaque élément, il est possible de déterminer la nature de l'espèce analysée en mesurant son spectre d'émission atomique. Pour y arriver, les photons émis par l'échantillon atomisé sont récoltés par un polychromateur tel que présenté à la figure 3.12. Typiquement, les photons sont acheminés vers un réseau de diffraction à échelle par une série de miroirs afin de séparer les photons de différentes longueurs d'onde. Un disperser croisé permet ensuite de séparer les photons dans le domaine du visible de ceux dans l'UV, de façon à ce qu'ils soient conduits vers un détecteur approprié. Afin d'effectuer la détection de plusieurs longueurs d'onde en simultanée, le détecteur le plus communément utilisé est une caméra de type dispositif à transfert de charge (CCD). Il est alors possible de corrélérer la concentration d'un métal en solution à l'intensité d'une de ses raies élémentaires.

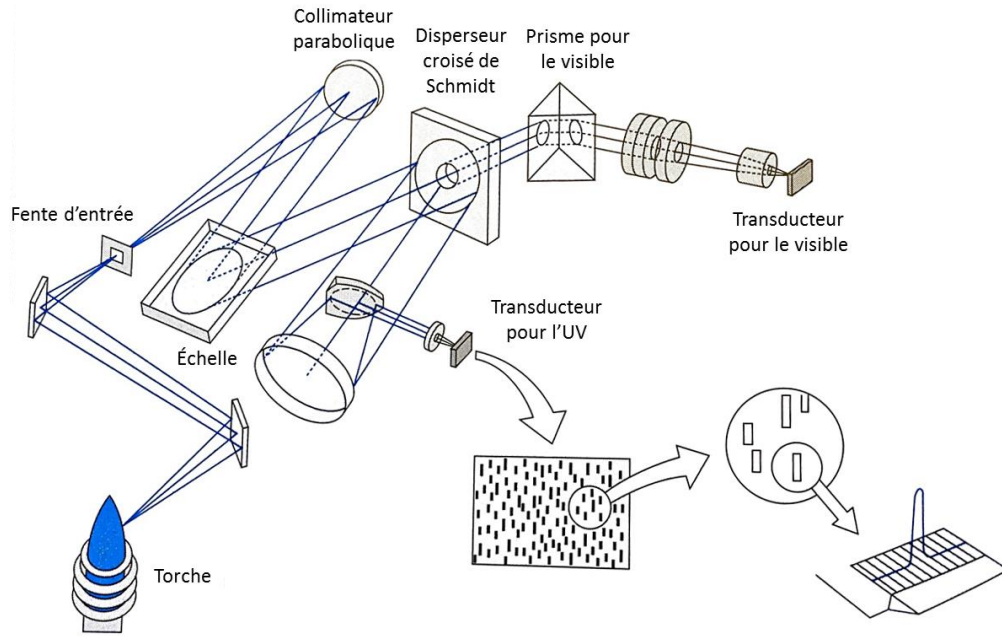


Figure 3.12 – Schéma des composantes d'un spectromètre d'émission atomique dans un ICP-AES.<sup>93</sup>

L'ICP-AES peut être utilisée pour déterminer la concentration d'une solution de nanoparticules métalliques ( $C_{NPs}$ ). Pour ce faire, il est nécessaire tout d'abord de dissoudre les nanoparticules pour favoriser leur atomisation. Dans le cas des nanoparticules d'or, il est possible d'utiliser l'eau régale, un mélange d'acide chlorhydrique et d'acide nitrique dans un ratio typique de 3:1, afin d'effectuer la dissolution. La concentration de nanoparticules peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$C_{NPs} = \frac{C_{\alpha}}{\rho V} \quad (3.1)$$

Où  $C_{\alpha}$  correspond à la concentration du métal dans la solution de nanoparticules dissoutes,  $\rho$  et la densité du métal et  $V$  est le volume d'une nanoparticule. Bien que l'ICP-AES soit une technique d'analyse très sensible et précise, le calcul de  $C_{NPs}$  est grandement limité par l'incertitude sur le volume des nanoparticules analysées. En effet, pour déterminer la valeur de  $V$ , il est nécessaire de choisir un modèle géométrique pour représenter la forme des nanoparticules, ce qui peut être simple dans le cas des nanoparticules sphériques, mais qui peut devenir plus complexe dans le cas de formes anisotropiques comme les nanobâtonnets. De plus, le calcul repose sur les dimensions des nanoparticules déterminées à l'aide d'images TEM ou SEM qui ont une précision limitée et qui peuvent varier grandement dans le cas d'un échantillon polydisperse. Pour des formes plus complexes, il est donc préférable d'utiliser d'autres techniques d'analyse pour déterminer  $C_{NPs}$ , comme l'analyse du suivi individuel des particules, abordé à la section 3.2.5.

### 3.2.4 Diffusion dynamique de la lumière

La diffusion dynamique de la lumière (DLS) est une technique d'analyse permettant de déterminer la taille de nanoparticules en solution en fonction de leurs mouvements browniens. En effet, des particules suspendues dans un solvant bougent de façon aléatoire en raison des collisions ayant lieu dans leur milieu fluide. Plus les particules sont grosses et plus leur mouvement est lent, puisqu'elles possèdent une inertie plus importante. Lorsqu'un échantillon de nanoparticules est illuminé à l'aide d'une source laser, les particules diffusent une certaine partie de cette lumière incidente et celle-ci peut être mesurée avec un détecteur placé à un angle précis, typiquement  $90^\circ$  ou  $173^\circ$ . La diffusion de la lumière par différentes particules peut créer des interférences positives ou négatives en fonction de leur position dans le médium. Puisque la position des particules varie selon leurs mouvements browniens, l'intensité résultant de la lumière diffusée varie également en fonction du temps, tel qu'illustré à la figure 3.13.<sup>94</sup> Cette variation est plus rapide dans le cas des nanoparticules de petite taille, puisque leurs mouvements browniens sont également plus rapides.

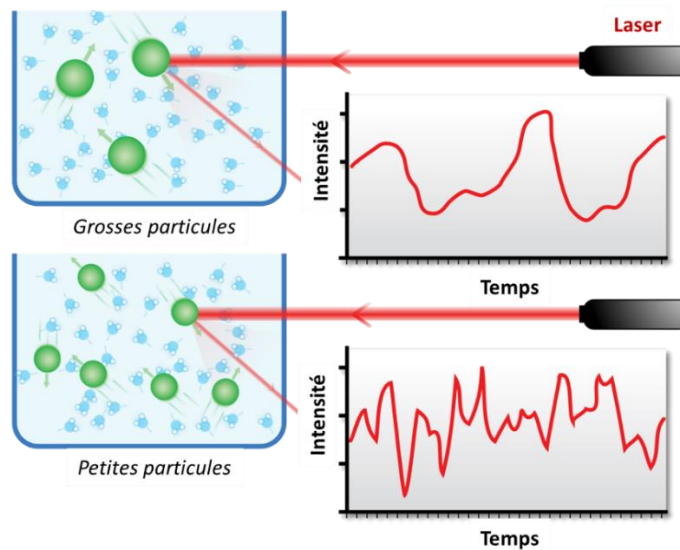
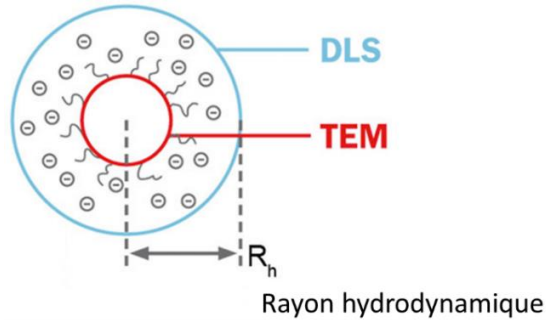


Figure 3.13 – Fluctuations temporelles de l'intensité de diffusion d'une lumière laser par de grosses particules comparativement à de petites particules.<sup>95</sup>

Mathématiquement, le temps de corrélation de cette fluctuation d'intensité peut être utilisé pour calculer le coefficient de diffusion des particules en solution ( $D$ ). Ce coefficient dépend à la fois des propriétés du médium utilisé (indice de réfraction, viscosité et température) et des propriétés du matériau composant les particules (indice de réfraction et coefficient d'absorption). Cette valeur du coefficient de diffusion est par la suite utilisée pour calculer le rayon hydrodynamique des particules, à l'aide de l'équation de Stokes-Einstein :

$$R_H = \frac{k_B T}{6\pi\eta D} \quad (3.2)$$

Où  $k_B$  correspond à la constante de Boltzmann,  $T$  est la température absolue du médium et  $\eta$  représente la viscosité du solvant. Ce rayon hydrodynamique correspond au rayon d'une particule sphérique, incluant sa sphère de solvatation, qui se comporte de façon similaire aux particules de l'échantillon analysé.<sup>94</sup> Cette valeur numérique de taille possède donc un sens réel uniquement dans le cas où les particules mesurées sont de forme sphérique. Dans le cas de particules allongées de type nanobâtonnet, cette valeur correspond plutôt au rayon d'une sphère se comportant de façon similaire en solution. L'analyse par DLS se distingue donc de l'analyse par TEM, puisqu'elle permet d'obtenir une distribution de taille de particules en solution, ce qui fournit des informations sur leur stabilité colloïdale de même que sur leur polydispersité.<sup>96</sup>



**Figure 3.14 – Distinction entre le rayon réel des nanoparticules, tel que mesuré au TEM, et le rayon hydrodynamique calculé à l'aide de l'analyse DLS.<sup>97</sup>**

### 3.2.5 Analyse du suivi individuel des particules

Le rayon hydrodynamique de nanoparticules en solution peut également être déterminé par une analyse du suivi individuel des particules (NTA). Cette technique d'analyse, développée en 2006, se distingue de la DLS par l'utilisation d'une plateforme d'imagerie comme outil de détection, tel qu'illustré à la figure 3.15. Dans un montage typique, une diode laser est utilisée pour irradier à un certain angle un échantillon placé dans une chambre microfluidique. La lumière diffusée par les particules est alors recueillie à l'aide d'un objectif monté sur une caméra CCD. Cette technique de microscopie permet d'imager les particules et de suivre leur mouvement brownien. Un logiciel de traitement d'images permet ensuite de repérer les nanoparticules et de suivre leur déplacement afin de calculer leur coefficient de diffusion en solution. De la même manière qu'en DLS, ce coefficient permet d'obtenir le rayon hydrodynamique des particules en passant par l'équation de Stokes-Einstein. Le logiciel peut également compter les nanoparticules pour fournir la concentration de l'échantillon analysé.

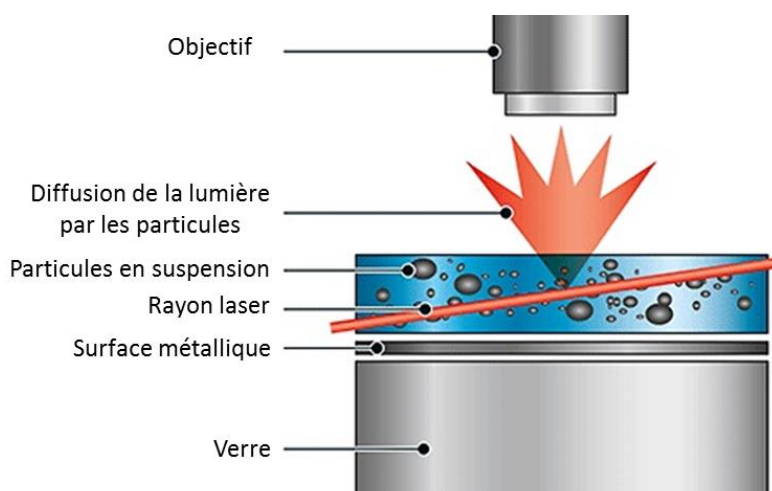


Figure 3.15 – Schéma du montage optique utilisé pour les mesures d'analyse du suivi individuel des particules.<sup>98</sup>

Pour que cette technique fournisse des mesures fiables, il est nécessaire que l'échantillon soit suffisamment dilué –typiquement entre  $1 \times 10^7$  et  $5 \times 10^9$  NPs/mL – pour permettre au logiciel d'imagerie de distinguer les particules individuelles. De plus, il est essentiel que les particules possèdent une taille suffisante pour être détectées par diffusion sans toutefois sédimenter au cours de la mesure. En général, la NTA permet donc d'analyser des échantillons de nanoparticules possédant un diamètre entre 20 nm et 1  $\mu$ m. De plus, elle permet de déterminer la concentration d'une solution de nanoparticules de formes complexes ou encore d'une solution possédant une grande polydispersité avec une meilleure précision qu'en ICP-AES.

### 3.2.6 Liste des appareils

Tableau 3.1 – Liste des appareils utilisés pour la caractérisation des nanoparticules d'or

Type d'analyse	Modèle de l'appareil	Compagnie
Spectroscopie UV-visible	Cary 50**	Agilent Technologies
Microscopie électronique à transmission	Tecnai G2 Spirit BioTwin	FEI
Microscopie électronique à balayage	Quanta 3D	FEI
Spectrométrie à plasma à couplage inductif équipé d'une détection par spectrométrie d'émission atomique	Optima 3000	Perkin Elmer
Diffusion dynamique de la lumière	Zetasizer Nano ZS	Malvern
Analyse du suivi individuel des particules	Nanosight NS300	Malvern

\*\*Un Cary 5000 est utilisé pour les spectres au-delà de 1100 nm.