

Bienvenue dans le monde de l'or nanométrique !

Regards croisés des chimistes, physiciens et biologistes

L'or a toujours occupé un statut très particulier dans l'histoire de l'humanité. Sa fascinante couleur et son caractère inaltérable lui confèrent un énorme pouvoir d'attraction. S'il était autrefois l'attribut des divinités et des rois, il est aujourd'hui entré dans les laboratoires de recherche où des chimistes, des physiciens et des biologistes s'intéressent à ses propriétés lorsqu'il est divisé en minuscules grains de la taille de l'ordre du nanomètre [1].

L'or de l'Antiquité à nos jours

Des objets de l'Antiquité romaine ont révélé que les artisans savaient déjà utiliser l'or sous forme de nanoparticules ou, plus précisément, sous forme d'or colloïdal^(a). Cet or colloïdal apparaît sporadiquement dans l'histoire des sciences et des arts, notamment en tant que colorant, connu comme le « pourpre de Cassius » au XVII^e siècle puis le « rose Pompadour » de la porcelaine de Sèvres au XVIII^e ou les porcelaines chinoises de « la famille rose » développées sous la dynastie Qing. Certes cette utilisation n'a jamais été massive, mais l'or colloïdal a attiré l'attention de Michael Faraday en 1857 : dans son article intitulé « The Bakerian Lecture - Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light », il établit un lien entre la taille des particules d'or et la couleur de leur suspension [2]. En 1908, Gustav Mie élabore la théorie de la diffusion de la lumière [3] qui pose les bases mathématiques pour expliquer la coloration de la lumière diffusée par des particules de taille nanométrique. Dans la longue histoire des découvertes scientifiques des deux derniers siècles, l'or occupe une place particulière, discrète mais constante, tantôt pour ses propriétés d'élément difficilement oxydable, tantôt pour sa couleur ou pour ses propriétés de malléabilité. Ces dernières décennies, il a dévoilé de nouvelles facettes sous sa forme de particules nanométriques.

Les progrès récents

Jusqu'aux années 1980, l'élément « or » est resté un acteur effacé dans les recherches en chimie. Mais si l'or massif est réputé relativement inerte chimiquement, il se révèle un catalyseur incroyablement actif à l'échelle de quelques

Le saviez-vous ?

Les Romains maîtrisaient-ils déjà la fabrication du verre incluant des nanoparticules d'or ? Cette image représente l'unique exemple connu d'une coupe, appelée la coupe de Lycurgue, datant du IV^e siècle ap. J.-C. dont les apparences lumineuses varient en fonction de la lumière (réfléchi, à gauche, ou transmise, à droite). Ce n'est que dans les années 1990 que les chercheurs ont montré, grâce à la microscopie électronique, que cette apparence visuelle changeante était due à la présence de nanoparticules d'alliage or-argent et cuivre dans le verre.



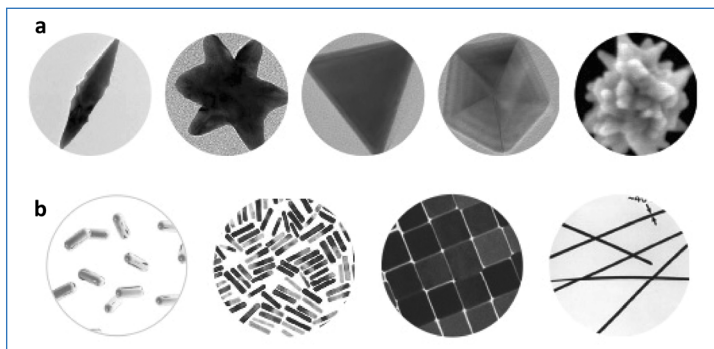
© The Trustees of the British Museum.

nanomètres. Cette découverte qui date de 1987 a suscité d'intenses recherches en catalyse (voir l'article de H. Guesmi et C. Louis, p. 17). Par ailleurs, des nanoparticules d'or de quelques dizaines de nanomètres confinent le champ électromagnétique d'une onde lumineuse du fait du phénomène de résonance de plasmon (voir l'article de J. Burgin et O. Pluchery, p. 21). Ce phénomène, étroitement lié à la taille nanométrique, a donné à ces nanoparticules d'or un statut de nano-objets idéaux pour accompagner le développement de la nano-optique depuis les années 2000. Ces développements ont été rendus possibles par la mise au point de nouvelles méthodes de synthèse chimique et d'assemblage des nanoparticules. Ainsi, outre les nanoparticules initialement sphériques, les chimistes savent fabriquer des nanoparticules mixtes cœur-coquille ou alliées, des nano-étoiles et quantités d'autres formes où sont imbriquées des considérations de croissance cristalline et de physicochimie de surface (voir *figure*). En parallèle, ces avancées ont largement bénéficié des progrès en microscopie avec l'apparition dans les années 1980 de nouvelles techniques comme la microscopie à effet tunnel (« scanning tunneling microscopy », STM), la microscopie à force atomique (« atomic force microscopy », AFM), sans oublier les perfectionnements continus de la microscopie électronique à transmission (« transmission electron microscopy », TEM).

Le saviez-vous ?

Les propriétés singulières de l'or :

- il est le plus électronégatif des métaux ;
- son état d'oxydation peut être +1 ou +3 ;
- à l'état massif, il possède une grande affinité électronique ;
- il est le seul métal *d* qui n'ait pas d'oxyde stable ;
- son composé le plus stable est le complexe tétrachlorure ;
- à l'échelle nanométrique, son potentiel d'oxydo-réduction devient bien plus négatif qu'à l'état massif ;
- à l'échelle nanométrique, il devient biodégradable.



a) Images par microscopie électronique à transmission de différentes formes de nanoparticules d'or que l'on n'espérait pas observer il y a 30 ans ! b) Schéma et micrographies de nanoparticules d'or non sphériques synthétisées par voie chimique (échelle : 3 nm à 15 nm) [4].

Il a été ainsi possible de visualiser individuellement des nano-objets et de produire des images toujours plus intrigantes du nanomonde.

La grande stabilité chimique de l'or à l'origine de ses applications multidisciplinaires

Une conséquence de la maîtrise conjointe de la synthèse et de la connaissance des propriétés physiques (optique, électronique, magnétique) et chimiques (réactivité) a été l'utilisation de ces objets idéaux dans des environnements de plus en plus complexes, et notamment en biochimie puis en biologie (voir l'article de S. Pinel, C. Charnay et J.-O. Durand, p. 26). Cela tient en partie à la très grande stabilité chimique de l'or qui permet de disposer de nano-objets métalliques qui ne sont pas dénaturés par des phénomènes d'oxydation, ce qui n'est pas le cas de l'argent, ni même de la plupart des métaux. Dans le même contexte, la stabilité chimique des nanoparticules d'or en fait des objets modèles, pour lesquels les résultats des modélisations théoriques peuvent être comparés au plus près avec les observations expérimentales. Là encore, l'or nanométrique peut certainement se situer aux avant-postes des développements théoriques pour offrir des modèles de plus en plus complexes et de plus en plus réalistes. Enfin, la biocompatibilité de l'or et sa bonne acceptabilité [5] par les organismes vivants permettent son utilisation dans de nouvelles approches thérapeutiques ciblées qui dépassent maintenant le cadre des essais *in vitro* et s'approchent du stade clinique. Ces développements s'appuient sur une maîtrise de la synthèse des particules, sur leur fonctionnalisation chimique précise, et sur d'autres propriétés telles que la nano-thermique ou la nano-optique quand il s'agit de mettre au point la thérapie.

Le GDR Or-Nano



Le GDR Or-Nano est un groupement de recherche soutenu par le CNRS depuis 2006. Au fil des réunions annuelles, écoles d'été, discussions thématiques, Or-Nano rassemble une

large communauté (plus de 500 chercheurs) et est à l'origine de collaborations fructueuses autour des nanoparticules d'or. Ses principales « marques de fabrique » se retrouvent dans l'interdisciplinarité des collaborations engendrées, dans la large place donnée aux doctorants et dans la multiplicité des actions de vulgarisation. Ce GDR a certainement été une source d'inspiration scientifique pour nombre d'entre nous.

• www.or-nano.com

Rendez-vous

Gold 2018, Paris, 15-18 juillet 2018



La conférence internationale Gold 2018 est organisée tous les trois ans et aura lieu cette année à Paris du 15 au 18 juillet prochain sur le campus Jussieu de l'Université Pierre et Marie Curie. Elle abordera des thématiques liées à l'or nanométrique telles que la catalyse, la plasmonique, les complexes d'or, la nanoélectronique et les applications médicales.

• www.gold2018.org

Ce dossier présente quelques facettes scientifiques qui expliquent l'intérêt suscité par les nanoparticules, et notamment les propriétés singulières de l'or émergeant à l'échelle nanométrique : l'or massif est inerte chimiquement mais présente des propriétés catalytiques quand il se trouve à l'échelle nanométrique ; l'or est jaune mais prend une couleur rouge-rubis dans sa forme nanométrique (plasmonique) ; l'or est connu pour être biocompatible, et peut ainsi se transformer en nanovecteurs capables de cibler des tumeurs cancéreuses. Enfin, cet or fascine. Il éveille la curiosité intellectuelle et l'envie de savoir. Ainsi, les nanoparticules sont l'objet de multiples actions de vulgarisation et de sensibilisation de la société civile (voir l'article de K. Fajerberg, H. Remita et O. Pluchery, p. 29).

(a) L'or colloïdal est une forme d'or à l'état solide, mais capable de rester en suspension dans une solution. Quand les particules d'or sont assez petites (nanoparticules), elles ne précipitent pas et forment une suspension homogène dans le liquide.

[1] *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry, Biology*, C. Louis, O. Pluchery (eds), World Scientific, 2017.

[2] Faraday M., *The Bakerian Lecture - Experimental Relations of Gold (and other Metals) to Light*, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, **1857**, 147, p. 145.

[3] Mie G., Contributions to the optics of turbid media, particularly of colloidal metal solutions, *Annalen der Physik (Leipzig)*, **1908**, 25, p. 377.

[4] Images issues des travaux de Mona Tréguer-Delapierre (ICMCB Bordeaux).

[5] Guesmi H., Theoretical insights on the effect of reactive gas on the chemical ordering of gold-based alloys, *Gold Bulletin*, **2013**, 46, p. 213.

Hazar GUESMI,

chargée de recherche au CNRS, Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM)*.

Olivier PLUCHERY,

professeur à l'Université Pierre et Marie Curie, Institut des NanoSciences de Paris (INSP)**.

* hazar.guesmi@enscm.fr

** olivier.pluchery@insp.jussieu.fr