

Les propriétés photothermiques des nanoparticules d'or

Mon intérêt pour ce sujet est avant tout dû aux possibles applications des propriétés photothermiques, notamment dans le domaine médical où l'on cherche à mettre au point un traitement contre le cancer s'appuyant sur les propriétés photothermiques des nanoparticules d'or. Le sujet s'inscrit dans le thème car il met en jeu des interactions, notamment entre ondes électromagnétiques et matière. La notion d'interface est également abordée car on étudie la résonance plasmon de surface. L'homogénéité est aussi évoquée car les solutions qui ont été utilisées pendant les expériences sont supposées homogènes.

Professeur encadrant du candidat :

Ce TIPE fait l'objet d'un travail de groupe.

Liste des membres du groupe :

Positionnement thématique (phase 2)

CHIMIE (Chimie Inorganique), PHYSIQUE (Physique Ondulatoire), PHYSIQUE (Physique Théorique).

Mots-clés (phase 2)

Mots-Clés (en français)	Mots-Clés (en anglais)
<i>Résonance plasmon de Surface</i>	<i>plasmon resonance surface</i>
<i>Photothermie</i>	<i>Photothermal effect</i>
<i>Nanoparticules d'or</i>	<i>Gold nanoparticles</i>
<i>Diffusion thermique</i>	<i>Thermal diffusivity</i>
<i>Collision électrons-phonons</i>	<i>Electron-phonon collision</i>

Bibliographie commentée

Les nanoparticules d'or sont connues depuis l'Antiquité, souvent utilisées en solution comme remède médicinal ou pour colorer le verre, donnant du rubis doré, verre à la couleur groseille [1]. L'exemple le plus marquant reste certainement la coupe de Lycurgue, une coupe qui, éclairée frontalement, est verte et devient rouge lorsque la source lumineuse est à l'intérieur. Comme le montrent les nombreuses publications scientifiques à ce sujet, les nanoparticules d'or sont actuellement l'objet d'une recherche intense, notamment pour leur propriétés photothermiques qui qualifient la capacité d'un corps à émettre de la chaleur lorsque ce dernier est soumis à des rayonnements électromagnétiques. Le domaine médical s'y intéresse de près car elles seraient au coeur d'un nouveau traitement de certains cancers. En effet, certains chercheurs [2] veulent les

utiliser en remplacement des traitements actuels, qui ont souvent recours à de la chimiothérapie ou radiothérapie, techniques présentant toutes les deux des effets secondaires considérables. L'idée est donc d'amener au voisinage de la tumeur des nanoparticules d'or, inertes biologiquement car l'or est un métal noble, et d'irradier ces dernières par des rayonnements de puissance bien inférieure à celles employées en radiothérapie. Ainsi, les nanoparticules, par dégagement de chaleur, conduiraient à l'apoptose des cellules cancéreuses tout en préservant les tissus sains. Pour que ce mode opératoire soit efficace, il faut donc que la fréquence des rayonnements excitateurs appartienne à la fenêtre de transparence biologique qui correspond au domaine des proches infrarouges (700nm-1300nm) : à ces longueurs d'onde là, les tissus biologiques absorbent le moins. Cependant, certains [3] doutent de l'efficacité de cette méthode pour plusieurs raisons, notamment la difficulté d'obtenir une température précise, homogène et localisée au niveau de la tumeur ainsi que la difficulté d'irradier des nanoparticules se trouvant à plusieurs centimètres sous la peau.

Les propriétés photothermiques des nanoparticules d'or sont le résultat de la résonance plasmon de surface, phénomène complexe qui peut être appréhendé simplement par une analogie avec un ressort mécanique. Une nanoparticule d'or peut se modéliser par une carcasse ionique et un nuage électronique superposés. Ce dernier, lorsqu'il est soumis à un champ électrique extérieur variable, se met à osciller. Entre alors en jeu un phénomène dissipatif, appelé collision électrons-phonons, l'analogue des frottements visqueux pour un ressort, qui transmet à la carcasse ionique une partie de l'énergie cinétique des électrons : les ions entrent alors en vibration. Il y a donc agitation thermique, et ainsi augmentation de température. Tout comme un ressort mécanique, un tel système présente une fréquence de résonance, c'est-à-dire une fréquence pour laquelle l'amplitude des oscillations est maximale. A cette fréquence, les collisions électrons-phonons et donc le dégagement de chaleur sont maximaux également. Cependant, la résonance plasmon de surface est un phénomène qui dépend de la taille et de la forme du corps considéré et qui ne se produit que lorsque celui-ci a une taille nanoscopique très inférieure à la longueur d'onde du rayonnement excitateur [4].

Emergent alors plusieurs problématiques : de quelles tailles et formes choisir les nanoparticules pour que le dégagement de chaleur soit optimal et les fréquences d'excitation appartiennent à la fenêtre biologique ? Est-ce que ce traitement est économiquement viable et développable à grande échelle ? Les effets photothermiques sont-ils réellement suffisants pour tuer des cellules cancéreuses ? Notre travail se concentre sur cette dernière question, et plus précisément, sur la mise en évidence et quantification des capacités des nanoparticules d'or, synthétisées selon la méthode de Turkevich [5], à fournir une augmentation de température du milieu dans lequel elles évoluent. Ce phénomène peut être simplement mis en évidence par diverses expériences [6][7].

Problématique retenue

L'étude des nanoparticules d'or dans le domaine médical dans l'espoir de développer un traitement contre le cancer repose sur les propriétés photothermiques de ces nanoparticules. L'objectif de ce travail est donc, après synthèse des nanoparticules, de mettre en évidence et d'évaluer leurs propriétés photothermiques.

Objectifs du TIPE du candidat

Pour répondre à la problématique retenue, il a d'abord fallu se pourvoir en nanoparticules d'or. Nous en avons donc synthétisé sous forme de nanosphères de différents diamètres. Nous avons également utilisé la spectroscopie visible pour déterminer le diamètre effectif à titre post-synthétique grâce à des longueurs d'onde d'absorption maximale tabulées et essaierons d'autres méthodes si l'on en a la possibilité. Ensuite, je me propose d'étudier les effets photothermiques en mesurant les variations de température de solutions de nanoparticules de tailles différentes à diverses concentrations irradiées par un LASER.

Objectifs du TIPE du second membre du groupe

L'objectif de ce TIPE est la mise en évidence de l'effet photothermique des nanoparticules d'or, et l'étude du lien entre les divers paramètres d'une solution de nanoparticules d'or et cet effet. Pour cela, je veux synthétiser des nanoparticules d'or et préparer plusieurs solutions (de différents diamètres, différentes concentrations). J'aimerais déterminer de façon précise la taille des nanoparticules synthétisées à l'aide de diverses méthodes. Enfin j'aimerais comparer l'effet photothermique des solutions grâce à la mesure des variations de température de celles-ci irradiées par un laser.

Abstract

The goal of our work is to reveal the photo-thermal properties of gold nano-particles. The latter are currently the object of numerous studies and hopes for oncology, which triggered our curiosity. We managed to synthetise nano-particles of different sizes and made solutions with several dilution factors in order to study the size and concentration effects upon the rise of temperatures observed when a powerful laser radiates the solution. We obtained the following tendency : the bigger the diameter is and the lower the dilution factor is, the higher the temperature rise is.

Références bibliographiques (phase 2)

- [1] M.C. DANIEL, D. ASTRUC : Gold Nanoparticles: Assembly, Supramolecular Chemistry, Quantum-Size-Related Properties, and Applications toward Biology, Catalysis, and Nanotechnology : *Chem. Rev.*, vol. 104 (2004), p. 293–346
- [2] C. AYALA-OROZCO, C. URBAN, M. W. KNIGHT, A. SKYRME URBAN, M. SHEA, R. ROY, S. NANDA, R. SCHIFF, N. J. HALAS, A. JOSHI : Au Nanomatryoshkas as Efficient Near-Infrared Photothermal Transducers for Cancer Treatment : Benchmarking against Nanoshells : *American Chemical Society Nano*, vol. 8 (2014), n°. 6, p. 6372–6381
- [3] G. BAFFOU : Thermoplasmonics : Heating Metal Nanoparticles Using Light : *Chapitre 6*, Cambridge University Press, 2017, DOI 9781108289801
- [4] G. BAFFOU, R. QUIDANT : Thermo-plasmonics : using metallic nanostructures as nano-sources of heat : *Laser Photonics Rev.*, vol. 7 (2013), No. 2, p. 171–187
- [5] J. PIARD, F. MAISONNEUVE, C. ALLAIN, D. SCHAMIN : Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or : *BUP*, vol. 107, n° 952 (2013) , p. 327- 339
- [6] N. J. HOGAN, A. S. URBAN, C. AYALA-OROZCO, A. PIMPINELLI, P. NORDLANDER, N. J. HALAS : Nanoparticles Heat through Light Localization : *American Chemical Society Nano Letters*, n°14 (2014), p. 4640–4645

[7] O. NEUMANN, A. S. URBAN, J. DAY, S. LAL, P. NORDLANDER, N. J. HALAS : Solar Vapor Generation Enabled by Nanoparticles : *American Chemical Society Nano*, vol. 7 (2013), n°. 1, p. 42-49

DOT

- [1] Recherche d'un contact pouvant nous fournir du chlorure d'or
- [2] Première synthèse de nanoparticules d'or selon la méthode du Turkevich et tentative peu concluante de caractérisation de la taille des nanoparticules par spectroscopie UV-visible
- [3] Rencontre le 29 novembre avec Bruno Palpant et première expérience à l'école Centrale : compréhension du phénomène de résonance plasmon et mise en évidence des propriétés photothermiques des nanoparticules d'or
- [4] Tentative vaine de reproduction de l'expérience réalisée à l'école Centrale : le laser du lycée n'est pas assez puissant
- [5] Nouvelle synthèse de nanoparticules selon la méthode de Turkevich en contrôlant mieux les paramètres
- [6] Rencontre le 21 mars avec Marie-Paule Pileni et recherche de contact pouvant nous donner accès à un TEM
- [7] Rencontre le 16 avril avec Christian Ricolleau à l'université Paris-Diderot : obtention de clichés de nos nanoparticules d'or pris au TEM
- [8] Dilution de nos solutions de nanoparticules d'or de façon à pouvoir étudier les effets de taille et de concentration indépendamment et ultime expérience à l'école Centrale