



est de l'ordre de 10^{15} hertz. Ils ne sont limités dans leurs mouvements que par les bords de la nanoparticule.

Comme tout système oscillant, cet ensemble d'électrons a une fréquence de résonance : la fréquence dite de résonance plasmon. Quand la fréquence lumineuse lui est égale, l'entrée en résonance du système constitué par les électrons de surface oscillants se traduit par une forte absorption de l'onde lumineuse incidente.

La fréquence de résonance dépend de la nature métallique de la nanoparticule, de sa forme et de sa taille. Dans le cas de nanoparticules d'or sphériques en suspension dans de l'eau, la résonance se produit pour des longueurs d'onde voisines de 520 nanomètres (ce qui correspond à $0,6 \times 10^{15}$ hertz), soit du vert. La couleur observée étant complémentaire de la couleur absorbée, les nanoparticules apparaissent rouges.

Pour la même raison, les nanoparticules d'argent sphériques apparaissent jaunes (avec une longueur d'onde de résonance plasmon vers 400 nanomètres), tandis que les nanoparticules d'or non sphériques, par exemple en forme de bâtonnets, peuvent

suivant leurs formes et leurs dimensions revêtir toute une gamme de couleurs.

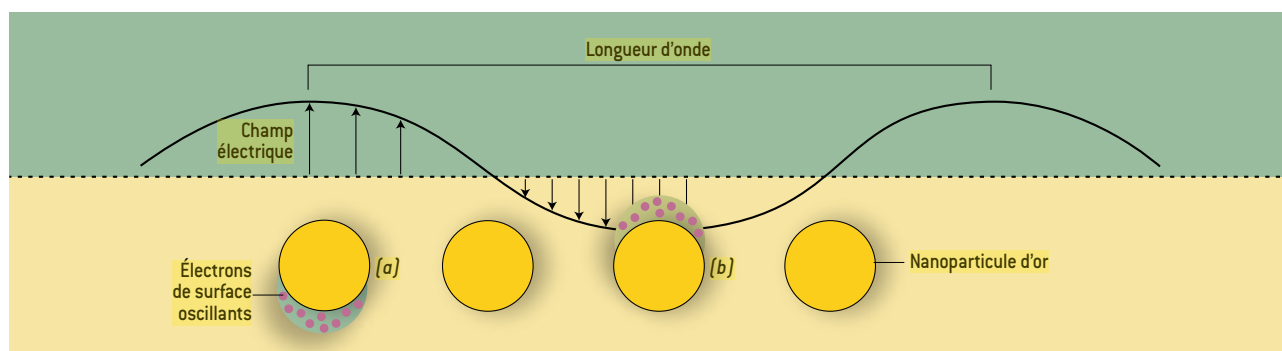
Dans le cas de nanoparticules d'une centaine de nanomètres, la diffusion de la lumière n'est plus négligeable devant son absorption. C'est pourquoi la coupe de Lycurgue apparaît différente suivant qu'elle est éclairée de l'intérieur (l'absorption domine) ou de l'extérieur (la diffusion domine).

Outre ces propriétés optiques, les nanoparticules d'or ont aussi un grand intérêt pour la chimie : elles catalysent de nombreuses réactions, c'est-à-dire qu'elles les facilitent ou les accélèrent. Les catalyseurs sont très utilisés dans l'industrie. Comme le catalyseur est régénéré au cours de la réaction, il peut resservir des centaines de fois, et agit en faible quantité (un atout dans le cas de l'or!).

Dans la majorité des cas, les catalyseurs sont solides et les réactions chimiques ont lieu à leur surface. On parle alors de catalyse hétérogène car les réactifs sont dans une phase liquide ou gazeuse. La catalyse est d'autant plus efficace que la surface de réaction est grande. Ainsi, pour limiter la quantité de matériau catalyseur à utiliser

L'ESSENTIEL

- L'or est inerte à l'état massif, mais pas à l'état de particules de taille nanométrique.
- Sous cette forme, l'or a des propriétés physiques et catalytiques intéressantes.
- Faciles à introduire dans un organisme, les nanoparticules d'or pourraient améliorer les traitements contre les cancers.
- Elles peuvent aussi dépolluer des gaz, servir à détecter des molécules ou des bactéries, etc.
- Leurs premières applications concrètes apparaissent.



1. UNE ONDE LUMINEUSE est formée d'un champ magnétique et d'un champ électrique qui se propagent dans l'espace en oscillant. Comme tout champ électrique, celui d'une onde lumineuse repousse les charges électriques négatives quand il est positif [a], par exemple

celles des électrons, ou les attire quand il est négatif [b]. À la surface de nanoparticules métalliques éclairées par une onde lumineuse, les électrons oscillent au même rythme que le champ électrique associé à la lumière.

et le coût, il faut choisir un matériau de façon à ce qu'il ait une surface spécifique (surface par unité de volume) très élevée. Comme le rapport surface / volume d'un objet est inversement proportionnel à sa taille, les matériaux catalytiques mis sous la forme de nanoparticules ont une très grande surface spécifique, ce qui augmente beaucoup leur efficacité.

Un autre effet géométrique intervient. Dans la masse du matériau, chaque atome d'or a 12 voisins immédiats; on dit que le nombre de coordination est 12, nombre qui est déterminé par la structure cristalline. En surface, en revanche, les atomes ont moins de voisins: sur un cube par exemple, ceux des faces n'en ont que 9, ceux des arêtes seulement 7 et les atomes situés sur un coin n'en ont que 6.

Plus une particule est petite, plus la proportion des atomes de surface augmente par rapport à celle des atomes de volume; il y aussi augmentation de la proportion des sites de basse coordination (coins, arêtes). Or ces sites de basse coordination présentent, en général, une réactivité plus élevée que les sites sur les plans, en raison de la propension des atomes à combler le manque de liaisons.

Ces effets géométriques expliquent en partie pourquoi les nanoparticules d'or ont un plus grand pouvoir catalytique que l'or massif. Mais un autre facteur joue aussi dans cette différence de réactivité. Il s'agit d'un effet relativiste (s'expliquant à l'aide de la théorie de la relativité restreinte d'Einstein) qui se traduit par une contraction de certaines couches électroniques, ou « orbitales », de l'atome. Or les principales propriétés physico-chimiques d'un élément sont données par la structure de ses orbitales les plus

externes. L'organisation périodique des orbitales est à l'origine de la répartition des éléments dans le tableau de Mendeleïev. Les éléments d'une même colonne ont des propriétés similaires. Mais cette règle n'est plus tout à fait respectée pour les éléments lourds, du fait des effets relativistes.

Pour décrire les orbitales, il faut utiliser des calculs quantiques relativistes. Et les effets relativistes sont particulièrement importants pour l'or. De quoi s'agit-il précisément? L'or est un gros atome. Il est constitué d'un noyau de 79 protons et 118 neutrons, et de 79 électrons. Le nombre important de protons oblige les électrons à se déplacer à

Les effets géométriques expliquent en partie pourquoi les particules d'or ont un plus grand pouvoir catalytique que l'or massif.

des vitesses proches de celle de la lumière. L'effet relativiste de « contraction des longueurs » tend alors à réduire la taille des orbitales atomiques. Les calculs des orbitales de valence – auxquelles est due la réactivité d'un atome – de l'or montrent que cet effet relativiste est très fort pour l'orbitale 6s, la plus externe. *A priori*, l'électron évoluant sur une orbitale 6s est le plus externe du nuage électronique de l'atome d'or; mais du fait que cette orbitale est sphérique, il a une probabilité importante de se trouver près du noyau, où les effets de contraction relativiste sont importants. Si l'on compare avec les électrons de l'orbitale 5d, qui forme des lobes avec une probabilité de présence nulle près du noyau, les effets de contraction relativiste de l'orbitale sont moindres et

peuvent être perçus comme une dilatation, un effet dit indirect (voir la figure 2).

On montre que l'un des effets de la contraction de l'orbitale 6s est de rendre l'or plus électronégatif, c'est-à-dire davantage apte à attirer des électrons. Elle rend même l'or plus électronégatif que l'oxygène. C'est pourquoi l'or ne forme pas de molécules d'oxyde avec l'oxygène, car elles seraient instables.

Cependant, quand l'or est sous forme macroscopique, les orbitales externes de chacun des atomes fusionnent pour former un ensemble nommé « bande de conduction », qui fait de ce métal l'excellent conducteur électrique que l'on sait. Ce comportement collectif des atomes d'or domine sur leur comportement individuel, y compris chez les atomes situés en surface. La raison pour laquelle les nanoparticules d'or sont plus réactives que l'or macroscopique est là.

C'est en 1987 que l'équipe de Masatake Haruta, de l'Université métropolitaine de Tokyo, a révélé le pouvoir catalytique de l'or nanométrique, après avoir synthétisé sur des supports de dioxyde de titane (TiO_2) des particules d'or assez petites. Les chercheurs ont constaté que des nanoparticules de moins de cinq nanomètres de diamètre peuvent catalyser efficacement à température ambiante la réaction d'oxydation du très toxique monoxyde de carbone (CO) en dioxyde de carbone (CO_2). L'efficacité de cette catalyse ne dépend pas seulement de la taille des particules, mais aussi du support sur lequel elles sont synthétisées. Dans la réaction en question, les meilleurs supports sont du dioxyde de titane ou de l'oxyde de fer, Fe_2O_3 .