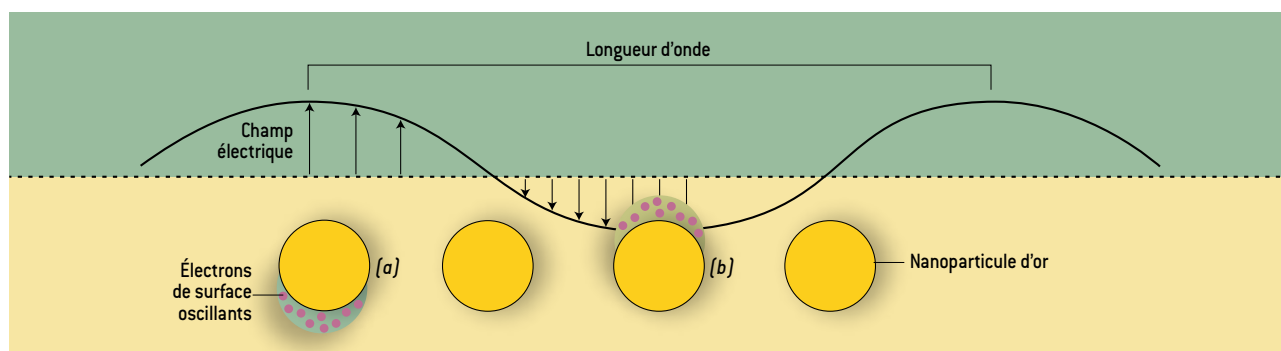




1. UNE ONDE LUMINEUSE est formée d'un champ magnétique et d'un champ électrique qui se propagent dans l'espace en oscillant. Comme tout champ électrique, celui d'une onde lumineuse repousse les charges électriques négatives quand il est positif [a], par exemple

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 .

La découverte de cette catalyse est prometteuse pour se débarrasser du gaz toxique qu'est le monoxyde de carbone à température ambiante dans les pots catalytiques des voitures. Aujourd'hui, ces pots catalytiques fonctionnent grâce à des nanoparticules de platine, de palladium et de rhodium, déposées sur de la cérine (oxyde de cérium) et de l'alumine (oxyde d'aluminium). Le passage des gaz d'échappement dans le pot permet d'oxyder le monoxyde de carbone, de réduire les oxydes d'azote (NO_x) et de brûler les hydrocarbures (non totalement brûlés lors de la combustion de l'essence). Cependant, les nanoparticules de platine servant à l'oxydation du monoxyde de carbone ne sont efficaces qu'à plus de 300 °C; de ce fait, tant que le moteur est encore froid, les voitures polluent beaucoup...

Dans l'industrie automobile, le pas vers les nanoparticules d'or n'a pas encore été franchi. Il l'a été en revanche par un laboratoire taïwanais, qui a mis sur le marché des masques respiratoires à base de nanoparticules d'or pour protéger les pompiers contre les intoxications au monoxyde de carbone.

Des masques pour protéger les pompiers

Il l'a aussi été dans l'industrie chimique, des nanoparticules d'or étant aujourd'hui employées pour catalyser de nombreuses réactions de chimie organique.

Les nanoparticules d'or pourraient aussi améliorer l'efficacité de la radiothérapie des tumeurs cancéreuses. Cette

méthode consiste à irradier la tumeur avec des rayonnements ionisants très énergétiques (rayons X, rayons γ , protons ou ions carbone accélérés) afin de la détruire. Mais l'irradiation, même appliquée localement, détruit aussi les cellules saines situées à proximité des cellules cancéreuses. Dès 2004, des recherches menées par James Hainfeld, du Laboratoire américain de Brookhaven, et par Henry Smilowitz, de l'Université du Connecticut, ont montré que l'injection intraveineuse de nanoparticules d'or au niveau des cellules tumorales améliore l'efficacité du traitement aux rayons X (voir la figure 3). Récemment, des équipes de recherche à l'Université Paris-Sud ont obtenu des résultats similaires *in vitro* avec des nanoparticules de platine et de gadolinium.

Les nanoparticules d'or dans l'histoire

La coupe de Lycurgue présente un bichromatisme - elle est rouge quand elle est éclairée de l'intérieur (voir l'illustration), verte quand elle est éclairée de l'extérieur. Ce phénomène a été expliqué dans les années 1990, grâce à un examen au microscope et aux rayons X.

On a ainsi mis en évidence des nanoparticules d'un alliage d'or et d'argent de quelques dizaines de nanomètres de diamètre et des traces de cuivre. Leur présence est due à l'utilisation, dans la pâte de verre, de sels métalliques d'ions d'or (Au^{3+}), d'argent (Ag^+) et de cuivre (Cu^{2+}), qui, réduits grâce à la présence probable d'antimoine (qui était utilisé d'abord pour opacifier le verre) dans la pâte de verre, ont précipité et formé de petits agrégats.

Si l'obtention de l'effet bichromatique à l'aide de particules d'or est rare, celle de la couleur rouge rubis grâce à des nanoparticules d'autres métaux est courante. De même, les vitraux rouges et jaunes des églises médiévales étaient en général obtenus grâce à des nanoparticules, de cuivre pour les premiers et d'argent pour les seconds.

Les premiers de ces verres colorés ont été obtenus par

hasard. Une formule précise est décrite au XVII^e siècle par un certain Cassius, dans son traité d'alchimie *De Auro*. Il y écrit notamment qu'il était possible d'obtenir une couleur pourpre à partir d'or métallique dissous dans un premier temps dans de l'eau régale (mélange d'acide nitrique et d'acide chlorhydrique), puis « précipité » dans une solution de chlorure d'étain.

Alors que les maîtres verriers auraient été bien en peine de donner une explication scientifique à l'obtention de cette couleur, nous savons à présent que le mélange d'acide, très corrosif, permet d'oxyder l'or métallique en ions métalliques, et que ces ions sont ensuite réduits par l'étain, ce qui produit des nanoparticules métalliques. De nos jours, on obtient encore des nanoparticules d'or à partir d'ions Au^{3+} réduits en atomes d'or qui s'agrègent en petits amas, même si des méthodes



physiques d'obtention à partir de l'or massif existent aussi.

Dès le XVII^e siècle, la production de verres rouge rubis se fait à grande échelle dans différentes manufactures de verre en Europe, puis la technique se répand à travers le monde avant d'être adaptée à la production d'émail rouge pour la coloration de céramiques. Ainsi, dans la Chine de la dynastie Qing au XVIII^e siècle,

on met à profit le procédé pour colorer la *Famille rose*, un type de porcelaine. À la même époque, la Manufacture royale de Sèvres produit aussi les porcelaines roses de la collection *Rose Pompadour*, tandis que les verriers vénitiens en font parfois usage. Aujourd'hui encore, la cristallerie *Baccarat* ou certains parfumeurs colorent ainsi certains récipiens.