

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.

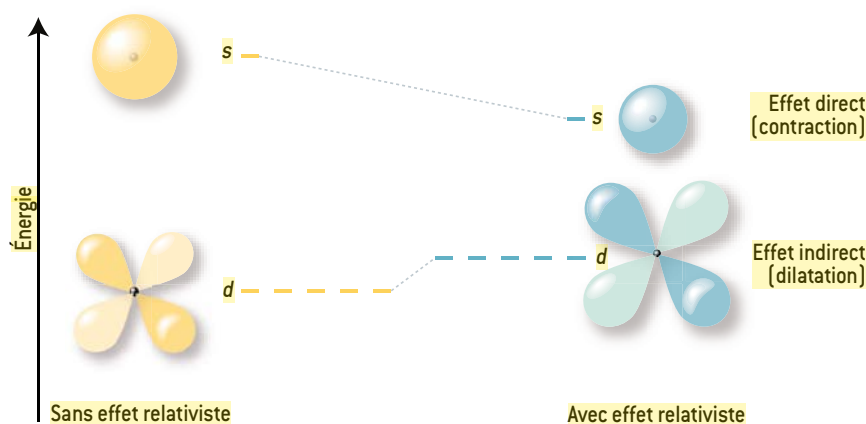
Alors que les maîtres verriers auraient été bien en peine de donner une explication scientifique à l'obtention de cette couleur, nous savons à présent que le mélange d'acide, très corrosif, permet d'oxyder l'or métallique en ions métalliques, et que ces ions sont ensuite réduits par l'étain, ce qui produit 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 récipients.



2. DANS UN ATOME LOURD, LES ÉLECTRONS en orbite près du noyau atteignent des vitesses proches de celles de la lumière. Les effets prévus par la théorie de la relativité ne sont alors plus négligeables. Selon la valeur du moment cinétique associé à l'orbite, cet effet relativiste contracte ou dilate les orbitales électroniques (*ci-dessus visualisées par des lobes*), c'est-à-dire la répartition spatiale de la probabilité de présence de l'électron. La contraction des orbitales notées s, c'est-à-dire de moment cinétique orbital nul, est particulièrement forte. Les orbitales d sont moins contractées, ce qui est perçu comme une dilatation dite indirecte. Ainsi l'écart entre les orbitales s et d passe de 4 électronvolts à 2,4 électronvolts quand on tient compte des effets relativistes.

Pourquoi les nanoparticules ont-elles cet effet ? Lorsqu'elles subissent un rayonnement ionisant, les atomes d'or (ou de platine) émettent certains de leurs électrons internes : c'est l'effet Auger. Or les électrons Auger, eux-mêmes des particules chargées, arrachent à leur tour d'autres électrons appartenant aux atomes voisins dans la nanoparticule. De proche en proche, toute une cascade électronique se forme. Cela entraîne une décomposition de molécules de l'eau environnante en radicaux oxydants OH, qui amplifient les effets du rayonnement ionisant incident.

Il est ainsi possible d'obtenir les effets destructeurs recherchés sur les tissus cancéreux tout en diminuant l'énergie du rayonnement incident, afin de moins toucher les tissus sains voisins. Cette technique conduit donc à une meilleure précision spatiale de l'irradiation destructrice ainsi qu'à un meilleur taux de destruction des cellules cancéreuses.

Toujours dans le domaine de la thérapie anticancéreuse, les nanoparticules d'or pourraient aussi servir à détruire les tumeurs par photothermie. Les cellules humaines ont en effet la propriété de s'auto-détruire spontanément quand elles sont soumises à des températures dépassant de six à huit degrés les 37°C. Les cellules cancéreuses sont encore plus sensibles à une telle hausse de la température. En 2008, Mostapha El-Sayed, de l'Institut Geor-

gia Tech, et Naomi Halas, de l'Université Rice, aux États-Unis, ont positionné près de cellules tumorales des nanoparticules d'or, avant de les faire chauffer à l'aide d'un laser. Ces recherches ont établi qu'un réglage approprié de l'intensité du laser permet de chauffer (et détruire) seulement les cellules tumorales, sans endommager les cellules saines environnantes.

Comment s'opère ce chauffage ? Le laser est choisi pour que l'onde lumineuse absorbée par les nanoparticules d'or ait la fréquence de plasmon. Forcés à osciller par le champ électrique de l'onde lumineuse, les électrons de surface de la particule d'or dissipent, *via* leurs collisions avec les atomes, l'énergie qu'ils reçoivent (effet Joule). La température des nanoparticules augmente et, par conduction, les cellules voisines s'échauffent aussi, ce qui conduit à leur destruction.

Pour que ce principe thérapeutique fonctionne, il est nécessaire que la longueur d'onde d'irradiation se situe à la fois dans la fenêtre spectrale de transparence des tissus biologiques (650 à 900 nanomètres) et dans le domaine des longueurs d'onde de résonance plasmon des nanoparticules utilisées. Avec des nanoparticules d'or de taille et de forme adéquates, on peut obtenir une longueur d'onde de résonance plasmon supérieure à 650 nanomètres, c'est-à-dire dans la fenêtre de transparence. Cette technique de photothermie a été testée sur des souris, où elle s'est révélée efficace (*voir la figure 3*).

Promesses anticancéreuses

L'association possible de nanoparticules d'or aux traitements anticancéreux fait l'objet aujourd'hui de nombreux travaux, avec des résultats toujours plus prometteurs. Des recherches récentes ont notamment porté sur la forme et la taille optimales des nanoparticules, ou sur la possibilité d'améliorer leurs effets thérapeutiques et le ciblage des tumeurs en leur associant des co-agents, par exemple un second métal afin d'obtenir des particules bimétalliques ou en adsorbant des molécules actives à la surface des particules.

Les nanoparticules d'or ou d'un autre élément n'ont pas encore fait leur entrée dans les traitements anticancéreux dispensés à l'hôpital, mais ce moment est proche. Ainsi, l'entreprise française *Nanobiotix* teste chez l'homme une technique à base de nanoparticules d'oxyde d'hafnium,

■ LES AUTEURS

Delphine SCHAMING est chimiste et travaille au Laboratoire ITODYS de l'Université Paris-Diderot.

Olivier PLUCHERY est physicien à l'Institut des nanosciences de Paris.

Hynd REMITA, physico-chimiste au CNRS, travaille au Laboratoire de chimie physique de l'Université Paris-Sud, à Orsay.

■ À ÉCOUTER

Le jeudi 16 octobre 2014, de 14h à 15h, Olivier Pluchery parlera de la recherche sur les nanoparticules d'or dans la partie *Actualités* de l'émission **La marche des sciences** sur France Culture. www.franceculture.com