



Experiment title: « nanocoques » métalliques formées par greffage radiolytique d'ions métalliques sur des micelles de tensioactifs

Metallic « nano-shells » formed by radiolytic grafting of metallic

Experiment number:
02-01-125

Beamline: D2AM	Date of experiment: from: 14-06-2002 to: 17-06-2002	Date of report: 10-10-2002
Shifts: 9	Local contact(s): C. Rochas	<i>Received at ESRF:</i>

Names and affiliations of applicants (* indicates experimentalists):

GOLDMANN Michel*, Lab. des objets Complexes et Interfaces d'Intérêt Biologique (OCIIB), Université René Descartes, 45 Rue des Saints Pères, F-75270 PARIS CEDEX 06,

FONTAINE Philippe*, LURE, Centre Universitaire Paris Sud, Bat 209D, BP 34, 91898 ORSAY CEDEX

REMITA Samy*, Lab. de Chimie et Biochimie Pharmacologiques et Toxicologiques – Université René Descartes, 45, Rue des Saints Pères, F-75279 PARIS CEDEX 06.

Report:

Nous utilisons la méthode de synthèse radiolytique dans le but de créer des « coques » métalliques autour de micelles de tensioactifs. Ce procédé permet, par irradiation gamma, la préparation sous forme contrôlée et divisée, d'un grand nombre d'agrégats de métaux (nobles ou non, seuls ou alliés) : des ions métalliques sont réduits par irradiation en atomes qui coalescent et forment ainsi des agrégats métalliques de taille déterminée⁽¹⁾. Nous cherchons à adapter cette méthode afin de réduire les ions uniquement sur la surface de micelles directes de tensioactifs. Des mesures de spectroscopie UV sont encourageantes en ce sens.

Dans notre étude, le tensioactif choisi est l'acide linoléique (C₁₇H₃₁COOH). C'est un acide gras insaturé contenant deux doubles liaisons (en C9 et en C12). En pH basique, il s'auto-associe en solution aqueuse au-dessus d'une concentration (concentration micellaire critique) qui dépend du pH de la solution. Au pH auquel nous travaillons (pH=10.5), elle est estimée autour de 1mM. Le métal choisi est l'argent sous la forme d'ions Ag⁺ en solution avec le tensioactif. La radiolyse est effectuée par exposition des solutions à un rayonnement gamma (Institut Curie) avec une dose calculée pour réduire tous les ions argents.

Le but des expériences menées aux petits angles (neutrons et X) est d'étudier la forme des objets obtenus, et de localiser le métal dans la micelle. La diffusion des rayons x aux petits angles (SAXS) est une méthode parfaitement adaptée pour obtenir les informations structurales sur la coque métallique qui doit se former autour de la micelle de tensioactif après irradiation. En effet, grâce au faible contraste entre les agrégats organiques (les micelles) et le solvant (l'eau), et au fort contraste entre l'argent et l'eau, le signal de diffusion x sera essentiellement déterminé par la forme et la structure des agrégats d'argent. De manière complémentaire, nous utilisons la diffusion des neutrons pour déterminer la structure des parties organiques.

Sur la caméra petit angles de la ligne D2AM, nous avons mesuré les spectres de diffusion des rayons x aux petits angles de solutions d'acide linoléique et d'ions argents irradiées et non irradiées pour des concentrations en acide linoléique de 1, 2, 3mmol.l⁻¹ et en ion argent entre 10⁻⁵ et 10⁻² mol.l⁻¹. La figure 1 présente le résultat obtenu pour une solution d'acide linoléique à 3mmol.l⁻¹ et pour une concentration en ions argents de 10⁻² mol.l⁻¹. Les deux spectres des solutions irradiées et non irradiées s'écartent très fortement de l'eau pure, et sont aussi très différents. Le spectre de la solution non irradiée tend pour de grandes valeurs du

vecteur de diffusion vers une valeur supérieure à celle de l'eau pure ce qui peut s'interpréter par la présence dans la solution d'ions argents dissous de manière homogène. Le spectre de la solution irradiée est totalement différent, et présente des oscillations. Il tend vers la même valeur du signal diffusé que celui de l'eau pure pour de grandes valeurs du vecteur de diffusion ce qui démontre qu'il n'y a plus d'ions argents libres dans la solution. Ce résultat est cohérent avec la dose d'irradiation qui a été calculée pour réduire tous les ions argents. Les oscillations sont encore plus marquées si l'on soustrait le signal de l'acide linoléique seul en solution. Une telle soustraction retire au signal la contribution de la partie organique. La figure 2 représente donc la section efficace de diffusion des agrégats d'argent obtenus après irradiation. Ce signal a été ajusté par deux facteurs de forme calculés différents : celui d'une sphère pleine au cas où les agrégats métalliques seraient des colloïdes formés indépendamment des micelles ; et celui d'une coque métallique qui se serait formée autour des micelles⁽²⁾. Comme on peut le voir sur la figure 2, l'ajustement modélisant des sphères pleines (pointillé bleu) ne décrit pas les données expérimentales de façon satisfaisante. Si on force l'ajustement à décrire les maxima et/ou les minima du spectre, la courbe calculée ne peut décrire la chute d'intensité. Si on force, comme sur la figure 2, le modèle à décrire cette décroissance d'intensité, la position des extrema est très mal décrite. En revanche, le facteur de forme d'une coque (ligne rouge) décrit bien mieux la courbe expérimentale avec un rayon intérieur de 6.8nm et un rayon extérieur de 28nm. A grand vecteur d'onde, l'écart entre l'ajustement et les données expérimentales peut s'expliquer soit par des facteurs expérimentaux, soit par une polydispersité des coques, soit par une mauvaise corrections des spectres bruts par leur transmission qui rend la soustraction des spectres très délicate dans dans cette zone aux faible différences d'intensité entre spectres. On retrouve les mêmes oscillations avec une statistique beaucoup moins bonne sur les solution à $10^{-4} mol.l^{-1}$ en argent.

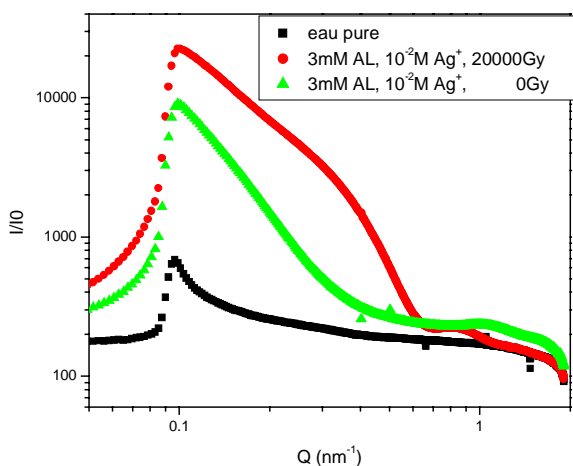


Fig. 1 : Spectre SAXS (D2AM, ESRF) de l'eau pure (carré noir), d'une solution 3mM d'acide linoléique avec $10^{-2}M$ en ions argents avant irradiation (triangles vert), et irradiée (rond rouge) avec une dose de 20000Gy.

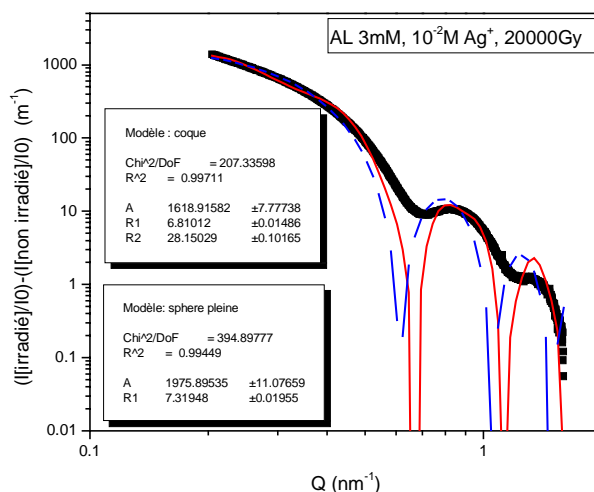


Fig. 2 : Section efficace de diffusion des agrégats d'argent pour une solution 3mM d'acide linoléique avec $10^{-2}M$ en ions argents, et irradiée avec une dose de 20000Gy. La ligne rouge est le meilleur ajustement par une coque de rayon intérieur 6.8nm et extérieur 28nm. Le pointillé bleu est le meilleur ajustement obtenu avec un facteur de forme de sphère pleine.

En conclusion, ces résultats confirment la fabrication par irradiation gamma d'une couche métallique autour des micelles organiques formée par auto-assemblage de surfactants en solution aqueuse. Ils permettent même de déterminer les caractéristiques des coques formées. Ils ont permis de délimiter la gamme de concentration en argent qui doit être explorée qui se trouve entre 10^{-2} et $10^{-4} mol.l^{-1}$. Il reste maintenant à contrôler le processus de fabrication des coques afin de contrôler leur dimensions.

Références :

- (1) J. Belloni, M. Mostafavi, H. Remita, J.L. Marignier, M.O. Delcourt, New. J. Chem., **11**, (1998) 1239.
- (2) "Polymers and Neutron Scattering", J.S. Higgins, H.C. Benoit, Clarendon Press, Oxford, 1994.