



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:
02-01-618

Beamline: D2AM	Date of experiment: from: 19-10-2003 to: 23-10-2003	Date of report: 15-10-2003
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 Sammy*, 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 « nanocoques » métalliques autour de micelles de tensioactifs. Ce procédé permet, 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 ($C_{17}H_{31}COOH$). C'est est un acide gras insaturé contenant deux doubles liaisons. 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 (Laboratoire de Chimie Physique, Collaboration H. Remita) avec une dose calculée pour réduire exactement 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 la position du métal autour de 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 2 et $3mmol.l^{-1}$ et en ion argent entre 10^{-4} et $10^{-2} mol.l^{-1}$. La figure 1 rappelle le résultat obtenu pour une solution d'acide linoléique à $3mmol.l^{-1}$ et pour une concentration en ions argents de $10^{-2} mol.l^{-1}$. Elle 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 1, 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 1, 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. On retrouve les mêmes oscillations avec une statistique beaucoup moins bonne sur les solution à $10^{-4} mol.l^{-1}$ en argent.

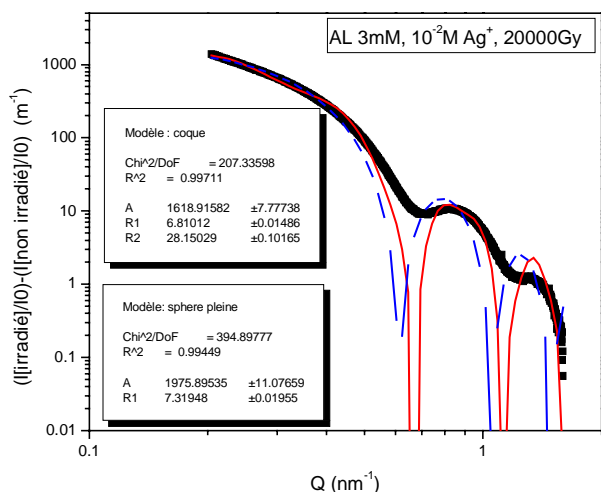


Fig. 1 : Section efficace de diffusion des agrégats d'argent pour une solution 3mM d'acide linoléique avec $10^{-2} M$ en ions argents, et irradiée avec une dose de 20000Gy. La ligne rouge est le meilleur ajustement par une coque de rayon intérieur 6.8nm et extérieur 28nm. Le pointillé bleu est le meilleur ajustement obtenu avec un facteur de forme de sphère pleine.

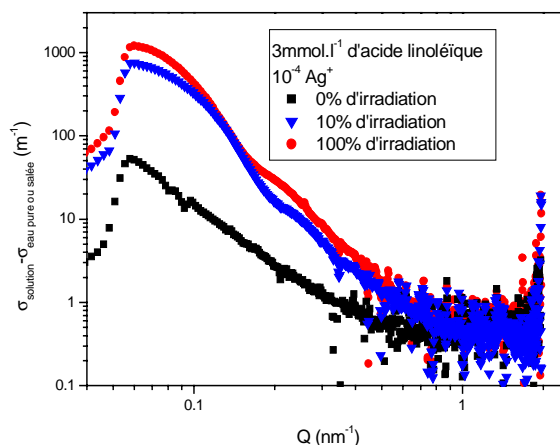


Fig 2 : Section efficace de diffusion de solution d'acide linoléique (3mM) et de sulfate d'argent ($10^{-4} mol.l^{-1}$) à différents temps d'irradiation (0, 10, 100%).

Nous avons également effectué des mesures des spectres de diffusion aux petits angles pour différents temps d'irradiation sur une même solution (Acide linoléique à $3mmol.l^{-1}$ et Ag^{+} à $10^{-4} mmol.l^{-1}$). Les différents spectres obtenus sont représentés sur la figure 2. Il s'agit du spectre de diffusion avant irradiation (0%), après avoir reçu une dose correspondant à 10% d'irradiation (10% seulement des ions argents réduit) et après avoir reçu 100% de la dose de radiation nécessaire pour réduire tous les ions argent. Cette figure montre que les spectres obtenus pour différentes doses d'irradiation sont très différents. Montrant qu'il est possible de mesurer la cinétique de formation des nano-coques par SAXS. De plus si on regarde la position des maxima des oscillations présentées par les courbes, on voit que ceux-ci se décalent vers les valeurs du vecteur d'onde de diffusion plus faibles ce qui correspond bien à un épaississement des objets diffusant. L'augmentation de l'intensité quand à elle est cohérente avec une augmentation de la masse des objets due aussi à l'augmentation d'épaisseur de l'objet diffusant.

En conclusion, ces résultats montrent qu'il est possible de déterminer la structure des nanocoques métalliques formées par radiolyse d'ions Argent dans des solutions d'acide gras au dessus de la concentration micellaire critique. Ils montrent aussi qu'il est possible de mesurer la cinétique de formation des nanocoques puisque la mesure des spectres de diffusion aux petits angles montre une réelle évolution des spectres pour différents temps d'irradiation.

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.