



HAL
open science

Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or

Jonathan Piard, Franck Maisonneuve, Clémence Allain, Delphine Schaming

► **To cite this version:**

Jonathan Piard, Franck Maisonneuve, Clémence Allain, Delphine Schaming. Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or. *Le Bulletin de l'Union des Professeurs de Physique et de Chimie*, 2013, 107 (952), pp.327-339. hal-04065506

HAL Id: hal-04065506

<https://hal.science/hal-04065506>

Submitted on 11 Apr 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Synthèse et détermination de la taille de nanoparticules d'or

par **Jonathan PIARD**, **Franck MAISONNEUVE**

Département de Chimie

ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

jonathan.piard@ens-cachan.fr

franck.maisonneuve@ppsm.ens-cachan.fr

Clémence ALLAIN

Laboratoire PPSM

ENS Cachan - 94325 Cachan Cedex

clemence.allain@ppsm.ens-cachan.fr

et **Delphine SCHAMING**

Laboratoire ITODYS

Université Paris Diderot (Paris 7) - 75205 Paris Cedex 13

delphine.schaming@univ-paris-diderot.fr

RÉSUMÉ

Après une brève introduction sur les nanotechnologies et les nanoparticules d'or, la notion de résonance plasmon est abordée. Puis la synthèse à partir de KAuCl_4 et de citrate de sodium de deux échantillons de nanoparticules d'or par la méthode de Turkevich est décrite. La caractérisation de la taille des nanoparticules pour ces deux échantillons est ensuite effectuée en déterminant la longueur d'onde du maximum d'absorption (λ_{\max}) et en comparant sa valeur à une courbe d'étalonnage théorique ($\lambda_{\max} = f(\text{taille})$) obtenue via le logiciel libre MiePlot. Finalement, la formation d'agrégats de nanoparticules d'or est mise en œuvre par ajout de NaCl saturé.

1. LES NANOPARTICULES D'OR [1-2]

1.1. Les nanoparticules

Les nanosciences et nanotechnologies peuvent être considérées comme l'étude de la conception et de la caractérisation ainsi que de l'application de structures, de dispositifs ou de systèmes dont au moins une des dimensions est inférieure à 100 nm. Dans ce domaine, les nanotubes de carbone, grâce à leurs extraordinaires propriétés de résistance et dureté et leurs potentielles conductivités électrique et thermique élevées sont des exemples de nanostructures connues du grand public. Ces nanomatériaux sont parmi les premiers produits industriels issus des nanotechnologies ayant des applications industrielles : vêtements (gilets pare-balles), équipements sportifs (raquettes de tennis, vélos...) ou indus-

trie des polymères (composites polyéthylène-nanotube). D'autres types de nanomatériaux font l'objet de recherches, en particulier les nanoparticules.

Les nanoparticules sont des objets dont les trois dimensions sont inférieures à 100 nm. Ces nano-objets se situent donc au confluent des échelles macroscopique (matériaux massifs) et moléculaire (ou atomistique). D'un point de vue fondamental, l'étude des nanoparticules apparaît essentielle afin d'élargir notre compréhension de la matière. Toutefois, l'intérêt de la communauté scientifique pour les nanoparticules ne s'arrête pas là. En effet, ces nanomatériaux présentent des propriétés particulières et originales attribuables à des effets de taille. Ainsi, certaines nanoparticules semi-conductrices (quantum dots⁽¹⁾) présentent un élargissement de l'écart entre les bandes de valence et de conduction lorsque leur taille décroît, leur conférant des propriétés optiques originales. Les nanoparticules de métaux nobles (Au, Ag, Pt) montrent une forte bande d'extinction dans le domaine visible (bande plasmon) [3].

En outre, ces objets nanométriques sont assimilables à des briques de base vers la construction de dispositifs fonctionnels de tailles micrométriques. On note leur utilisation dans des domaines aussi divers que la santé (crèmes solaires, cosmétiques...), la biologie, le photovoltaïque, le stockage de l'information, l'imagerie, l'électronique ou encore la catalyse [4-6].

1.2. Les nanoparticules d'or

Les suspensions de nanoparticules d'or (« or colloïdal ») sont connues depuis l'Antiquité pour leur couleur rouge intense. Elles ont été notamment utilisées pour la coloration d'objets en verre. L'un des exemples les plus célèbres est la coupe de Lycurgus datant de 400 apr. J.-C. (cf. figure 1). Le verre de cette coupe contient des nanoparticules d'or



Figure 1 : Image de la Coupe de Lycurgus (A) en réflexion et (B) en transmission.
(© the Trustees of the British Museum).

(1) Les quantum dots (point ou boîte quantique en français) sont des nanocristaux de matériau semi-conducteur de taille inférieure à 10 nm.

et d'argent. Son originalité provient de sa couleur qui varie selon le mode d'observation. En réflexion (source lumineuse extérieure), la coupe apparaît verte (cf. figure 1A) alors qu'en transmission (source lumineuse intérieure), celle-ci possède une couleur rouge (cf. figure 1B) [7].

De même, la coloration rouge rubis des vitraux de la cathédrale de Chartres est due à la présence de nanoparticules d'or. L'étude scientifique de ces nanoparticules a débuté avec les travaux de Michaël FARADAY au milieu du XIX^e siècle [8], et elles sont à l'heure actuelle l'objet d'un intérêt scientifique intense et présentent plusieurs applications prometteuses. Parmi ces applications, on peut citer la dépollution, notamment la catalyse par les nanoparticules d'or de la transformation du monoxyde de carbone CO en dioxyde de carbone CO₂ ainsi que des applications en biologie (agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses, et thérapie par hyperthermie)⁽²⁾.

Les propriétés optiques des nanoparticules d'or dépendent fortement de leur taille, de leur forme, de leur état d'agrégation et de leur environnement local. Parmi les différentes méthodes de synthèse de nanoparticules d'or sphériques de tailles contrôlées, la méthode de Turkevich [9-10] est la plus populaire, car elle est simple à mettre en œuvre. Elle se déroule en milieu aqueux et donne des résultats très reproductibles. Cette méthode est basée sur la réduction par le citrate de sodium d'un sel d'Au(III) (AuCl₄). Le citrate de sodium sert à la fois de réducteur (Red) et de stabilisant (cf. figure 2). En tant que stabilisant, il permet de diminuer la croissance des nanoparticules après la phase de germination et ainsi de contrôler leurs tailles et d'empêcher la formation d'agrégats.

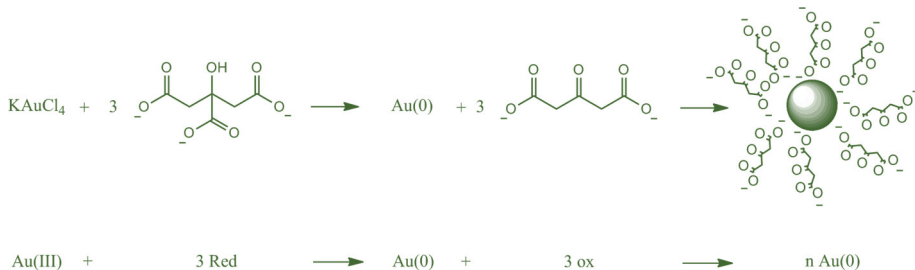


Figure 2 : Schéma de principe de la synthèse de nanoparticules d'or par la méthode de Turkevich⁽³⁾.

D'autres méthodes, notamment photochimiques ou basées sur la réduction de sels d'or en présence de germes cristallins, permettent d'obtenir des nanoparticules non sphériques, telles que des nano-bâtonnets.

(2) Pour des informations complémentaires, voir notamment le site Internet du Groupement de recherches (GdR) Or-Nano : <http://www.insp.jussieu.fr/webornano/index.html>

(3) Les nanoparticules d'or, en présence de citrates stabilisateurs, sont négativement chargées et l'équilibre électrostatique est assuré par les cations Na⁺ en solution. De plus des charges positives en surface des nanoparticules dues à de l'or non réduit peuvent être présentes et donc être neutralisées par les charges négatives des citrates.

Pour une synthèse de nanoparticules en milieu non aqueux, la méthode de Brust [11] est la plus utilisée. Elle consiste à mélanger une solution aqueuse d'acide chloraurique HAuCl_4 à une solution de bromure de tétraoctylammonium (TOAB) dans le toluène, puis à y ajouter du tétrahydroborate de sodium (NaBH_4) comme réducteur. Le TOAB joue le rôle de stabilisant et de catalyseur de transfert de phase.

1.3. Notion de résonance plasmon

Lorsqu'une particule métallique est soumise à un champ électromagnétique dont la longueur d'onde λ est beaucoup plus grande que la taille des particules, tous les électrons libres de la bande de conduction subissent le même champ et oscillent collectivement et en phase. En effet, lorsque le nuage d'électrons est déplacé par rapport aux noyaux métalliques par interaction avec le champ électrique, il se crée une force de rappel due à l'attraction coulombienne entre noyaux et électrons (cf. figure 3). Lorsque la fréquence de l'onde incidente correspond à la fréquence propre de ces oscillations, il se produit un phénomène de résonance, appelé résonance de plasmon de surface.

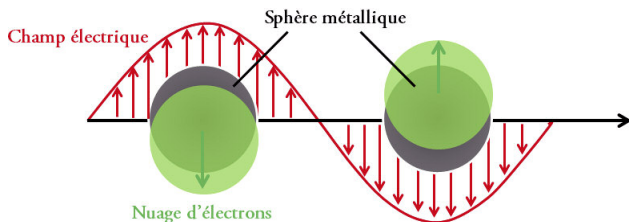


Figure 3 : Représentation schématique des oscillations de plasmon pour une nanoparticule sphérique, montrant le déplacement des électrons de conduction par rapport aux noyaux [14].

La fréquence de résonance de plasmon dépend de la nature du métal. Elle a lieu dans le domaine du visible, seulement pour l'or, le cuivre et l'argent, d'où la coloration particulière de ces nanoparticules. Si la particule est sphérique et beaucoup plus petite que la longueur d'onde (rayon $<$ quelques dizaines de nanomètres) alors la position de la résonance plasmon est indépendante de la taille de la particule. Elle dépend alors de l'indice de réfraction complexe du métal ainsi que des propriétés diélectriques du substrat ou du milieu environnant et des interactions inter-particules, et peut être calculée en considérant un dipôle dans un champ électrostatique (calcul de Rayleigh) [12-13]. Ainsi, des nanoparticules d'or de 20 nm ont une bande de résonance de plasmon vers 520-530 nm (absorption dans le vert) et sont rouges. L'or sous forme de nanoparticules perd donc sa couleur dorée si caractéristique.

Si la particule d'or est sphérique et plus grande que quelques dizaines de nanomètres alors il faut prendre en compte les résonances quadripolaires (théorie de Mie [12-15]). Dans ce cas, le spectre d'absorption présente plusieurs pics, et globalement la position de la résonance se déplace dans les plus grandes longueurs d'onde si on augmente

la taille de la particule. Mais il n'y a malheureusement pas de relation simple entre la taille et la position de la résonance.

De même, lorsqu'une suspension d'or colloïdal coagule partiellement et que deux nanoparticules se retrouvent à des distances inférieures à quelques diamètres l'une de l'autre, leurs plasmons interagissent et la bande de résonance plasmon est découplée en deux composantes, une longitudinale (décalée vers le rouge) et une transverse (faiblement décalée vers le bleu par rapport au cas de la particule sphérique) [16]. On retrouve aussi ces deux bandes si l'on regarde le spectre d'absorption de nanoparticules non sphériques.

2. SYNTHÈSE DES NANOPARTICULES D'OR

2.1. Produits

- KAuCl_4 , Tétrachloraurate (III) de potassium (CAS n° 13682-61-6) ;
- $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \cdot 3\text{Na}$, Citrate de sodium tribasique dihydraté (CAS n° 6132-04-3) ;
- Eau distillée ;
- Solution aqueuse de NaCl saturé.

2.2. Matériel

- Spectrophotomètre UV-visible ;
- Cuves en quartz, verre ou plastique⁽⁴⁾ ;
- 2 erlenmeyers de 25 mL ;
- 1 erlenmeyer de 50 mL ;
- 1 fiole jaugée de 20 mL ;
- 1 agitateur magnétique chauffant + 2 barreaux aimantés ;
- 1 pipette graduée de 10 mL ;
- Micropipette (100 - 1000 μL).

2.3. Mode opératoire [17]

2.3.1. Échantillon n° 1

Préparer une solution de KAuCl_4 à $1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ dans l'eau en plaçant 76 mg de poudre de KAuCl_4 dans une fiole jaugée de 20 mL et en complétant par de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Préparer 30 mL d'une solution de citrate de sodium à 1 % en masse dans un erlenmeyer de 50 mL. Dans un erlenmeyer de 25 mL, introduire 0,7 mL (700 μL) de cette solution d'or et ajouter 9,3 mL d'eau distillée. La solution obtenue

(4) Pour avoir des informations sur les bandes d'absorption dans l'UV, choisir des cuves en quartz.

est d'une couleur jaune pâle. Mettre la solution sous agitation et chauffer à ébullition en plaçant l'erenmeyer sur la plaque chauffante à 150 °C. Puis tout en poursuivant le chauffage et en agitant, ajouter 0,5 mL de la solution de citrate de sodium à 1 % en masse à l'aide d'une micropipette. Attendre quelques minutes que la solution passe du jaune clair à l'incolore (État intermédiaire I, EI I)⁽⁵⁾ puis au gris (État intermédiaire II, EI II) et rapidement au violet (État intermédiaire III, EI III) et enfin au rouge bordeaux (État final) (cf. figure 4)⁽⁶⁾. On obtient ainsi l'échantillon n° 1 de nanoparticules. Diluer alors dix fois la solution obtenue (1 mL dans 10 mL d'eau distillée)⁽⁷⁾ et enregistrer le spectre d'extinction UV-Vis entre 400 et 800 nm de cette solution diluée. Le blanc sera effectué avec une cuve remplie d'eau. Noter les maxima d'absorption.

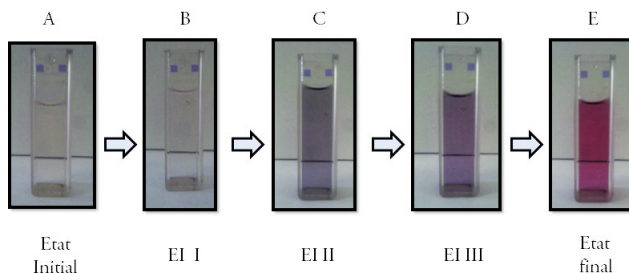


Figure 4 : Évolution de la couleur lors de la fabrication de l'échantillon n° 1.

(A) État initial jaune pâle ; (B) État intermédiaire I incolore (EI I) ; (C) État intermédiaire II gris (EI II) ; (D) État intermédiaire III violet (EI III) et (E) État final rouge bordeaux en fin d'expérience.

Les images correspondent aux solutions non diluées.

2.3.2. Échantillon n° 2

En suivant le même protocole que précédemment, mais en ajoutant cette fois-ci 0,1 mL de citrate de sodium, on obtient alors l'échantillon n° 2 de nanoparticules. Après l'ajout de citrate, attendre que la solution passe du jaune clair à l'incolore (État intermédiaire I, EI I) puis au gris-bleu (État intermédiaire II, EI II) puis bleu-violet (État intermédiaire III, EI III) et enfin au violet (cf. figure 5, page ci-contre). Diluer la solution dix fois et enregistrer le spectre d'extinction UV-Vis. Noter les maxima d'absorption.

2.3.3. Échantillon n° 3

Prélever environ 1 mL de l'échantillon n° 1 et ajouter environ 2 mL d'eau distillée. Ajouter ensuite quelques gouttes de solution saturée de NaCl ce qui provoque l'agrégation.

- (5) Ce changement de couleur n'est pas toujours observable et est fortement dépendant des conditions de chauffage.
- (6) La suspension obtenue en fin d'expérience peut encore évoluer dans certains cas pour prendre une coloration rouge très marquée. Cette évolution est à mettre sur le compte à la fois d'une diminution de la taille des nanoparticules et d'une distribution en taille plus homogène des nanoparticules.
- (7) La dilution par 10 est mentionnée à titre indicatif et toute autre dilution est possible pourvu que l'absorbance au maximum d'absorption se situe entre 0,1 et 1.

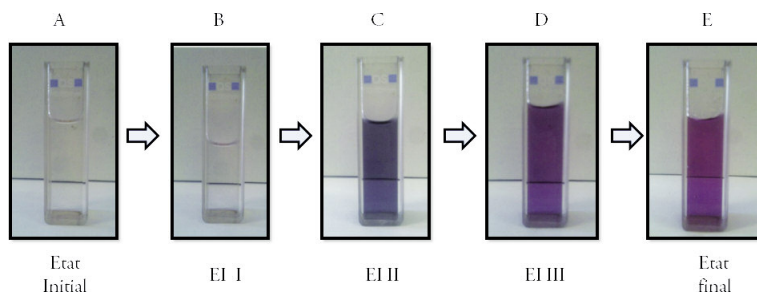


Figure 5 : Évolution de la couleur lors de la fabrication de l'échantillon n° 2.

(A) État initial jaune pâle ; (B) État intermédiaire I incolore (EI I) ; (C) État intermédiaire II gris-bleu (EI II) ; (D) État intermédiaire III bleu-violet (EI III) et (E) État final violet en fin d'expérience. Les images correspondent aux solutions non diluées.

tion des nanoparticules. La solution passe d'une couleur rouge à une couleur bleue (cf. figure 6) : l'échantillon n° 3.

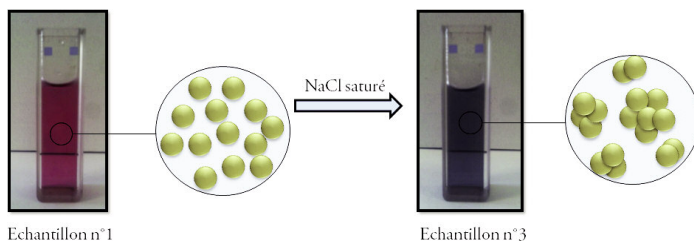


Figure 6 : Évolution de la couleur et schéma explicatif lors de l'ajout de NaCl à l'échantillon n° 1 pour former l'échantillon n° 3. Les images correspondent aux solutions non diluées.

Remarques

- ◆ Dans le cas des échantillons n° 1 et n° 2, des spectres d'extinction des états intermédiaires peuvent être enregistrés afin de suivre l'évolution de la taille et de la dispersion en taille au cours du processus de formation des nanoparticules (cf. paragraphe 3.2).
- ◆ Les spectres UV-Visible obtenus sont ici des spectres d'extinction, car ceux-ci tiennent compte à la fois de l'absorption et de la diffusion. En effet, on obtient ici des suspensions (particules solides dispersées dans un liquide) qui en plus de leurs propriétés d'absorption possèdent la capacité de diffuser la lumière.

3. DÉTERMINATION DE LA TAILLE DES NANOPARTICULES

3.1. Courbe d'étalonnage

Il n'existe pas de relation analytique simple permettant d'obtenir la position de la résonance plasmon en fonction de la taille de la nanoparticule d'or. Toutefois, celle-ci

peut être calculée numériquement en utilisant le logiciel libre *MiePlot*⁽⁸⁾. La figure 7 et le tableau 1 ci-dessous donnent les valeurs calculées pour une nanoparticule d'or sphérique dans l'eau à 25 °C.

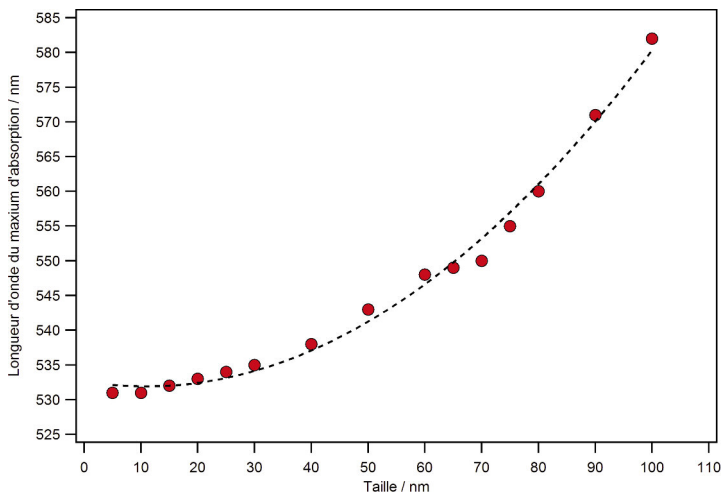


Figure 7 : Longueur d'onde du maximum d'absorption (position de la résonance plasmon) en fonction du diamètre de la particule, calculée à l'aide du logiciel *MiePlot* pour une nanoparticule d'or dans l'eau à 25 °C. La courbe en pointillés est un support visuel et n'a donc aucune signification physique.

| | | | | | | | | |
|----------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| Taille /nm | 5 | 10 | 15 | 20 | 25 | 30 | 40 | 50 |
| λ _{max} /nm | 531 | 531 | 532 | 533 | 534 | 535 | 538 | 543 |
| Taille /nm | 60 | 65 | 70 | 75 | 80 | 90 | 100 | |
| λ _{max} /nm | 548 | 549 | 550 | 555 | 560 | 571 | 582 | |

Tableau 1 : Tableau récapitulatif des valeurs de λ_{\max} théoriques obtenues en utilisant le logiciel libre *MiePlot* pour plusieurs tailles de nanoparticules à 25 °C.

3.2. Résultats

La caractérisation de la taille des nanoparticules d'or obtenues est effectuée par l'enregistrement des spectres d'extinction au cours du processus de formation.

3.2.1. Échantillon n° 1

Les spectres d'extinction des états intermédiaires II et III ainsi que de l'état final sont donnés en figure 8 (cf. page ci-contre). On observe alors que pour l'état intermédiaire II

(8) <http://www.philiplaven.com/mieplot.htm>

gris, la bande de résonance est assez large (120-150 nm) ce qui est révélateur d'une grande variété de tailles et de formes des nanoparticules. Le processus de formation des nanoparticules est en cours⁽⁹⁾. Le passage de l'état intermédiaire II à III se caractérise par une diminution de la largeur de la bande de résonance et un déplacement hypsochrome ($\lambda_{\max} = 550$ nm). La taille des nanoparticules diminue pour atteindre une taille de l'ordre de 70 nm (cf. figure 7) et une distribution en taille plus faible. Cette tendance se poursuit alors entre l'état intermédiaire III et l'état final. Pour ce dernier, la bande de résonance est assez étroite et le maximum est situé à 530 nm. La taille des nanoparticules est alors de l'ordre de 10 nm.

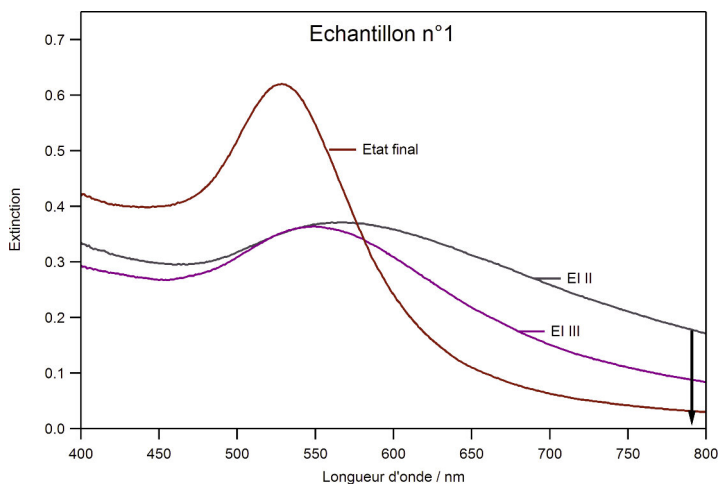


Figure 8 : Spectres d'extinction des états intermédiaire II (EI II), intermédiaire III (EI III) et de l'état final pour l'échantillon n° 1.

3.2.2. Échantillon n° 2

Les spectres d'extinction des états intermédiaires II et III ainsi que de l'état final sont donnés en figure 9 (cf. page ci-après).

Dans le cas de l'intermédiaire II (EI II), la bande de résonance est assez large et possède un maximum à 550 nm. Il existe donc une assez grande variété de tailles de nanoparticules autour de 70 nm. Tout comme pour l'échantillon n° 1, on observe une diminution de la largeur de la bande de résonance lors du passage de l'état intermédiaire II au III. La distribution en taille des nanoparticules diminue. Le maximum reste quant à lui situé à 550 nm⁽¹⁰⁾.

(9) À ce stade, la détermination d'une taille à l'aide de la figure 7 n'est pas envisageable car les nanoparticules ne sont pas sphériques. En effet, l'observation au microscope électronique à balayage (MEB) montre que les nanoparticules sont agrégées sous forme de serpent.

(10) De même que pour l'échantillon n° 1, à ce stade aucune taille précise ne peut être déterminée en raison de la disparité en taille et forme des nanoparticules.

L'état final se caractérise lui par une bande de résonance assez fine dont le maximum est situé à 548 nm. La taille finale des nanoparticules est donc de l'ordre de 60 nm.

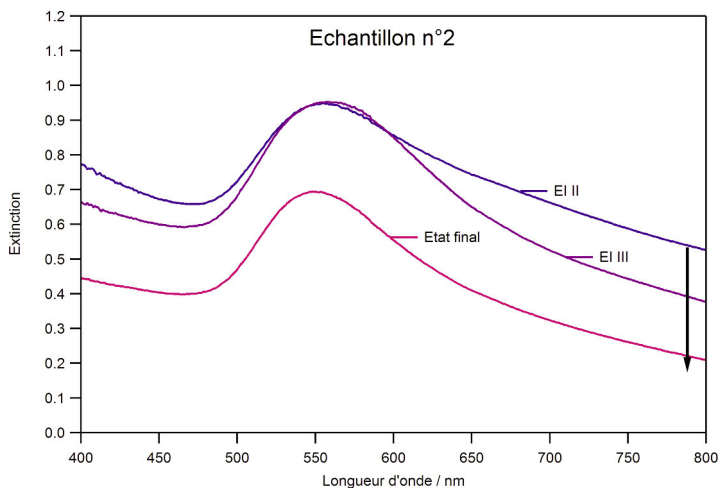


Figure 9 : Spectres d'extinction des états intermédiaire II (EII), intermédiaire III (EI III) et de l'état final pour l'échantillon n° 2.

La comparaison des tailles obtenues pour les échantillons n° 1 (10 nm) et n° 2 (60 nm) montre donc que la concentration en citrate influe de manière notable sur la taille des nanoparticules obtenues. Ainsi, une diminution de la concentration en citrate conduit à une augmentation de la taille des nanoparticules. Plus la taille des nanoparticules diminue, plus leur surface spécifique augmente. Par conséquent, puisque le citrate joue le rôle de stabilisant, une diminution de sa quantité entraîne donc la formation de particules de taille plus élevée. Il est à noter toutefois que l'obtention de nanoparticules de taille supérieure à 60 nm reste difficile par cette méthode malgré une diminution de la quantité de citrate.

Remarque : La valeur non nulle de l'extinction à 800 nm est révélatrice du caractère diffusif des suspensions ainsi qu'à la grande variété en tailles des nanoparticules (population non homogène). Pour les échantillons n° 1 et n° 2, le passage entre les différents états intermédiaires jusqu'à l'état final se caractérise par une diminution progressive de l'extinction à 800 nm. La taille des nanoparticules diminue et la distribution en tailles devient de plus en plus homogène.

3.2.3. Échantillon n° 3

Le spectre d'extinction de l'échantillon n° 3 est donné en figure 10 (*cf.* page ci-contre). On observe alors que l'ajout de NaCl à l'échantillon n° 1 entraîne une augmen-

tation drastique de l'extinction à 800 nm et donc de la diffusion de la suspension. De plus, la bande de résonance devient très large et l'on peut noter l'apparition d'un maximum à 670 nm. L'ajout de NaCl conduit donc à l'agrégation des nanoparticules d'or de l'échantillon n° 1, car celui-ci écran les charges à la surface des nanoparticules. Les agrégats possèdent des tailles et des formes assez variées.

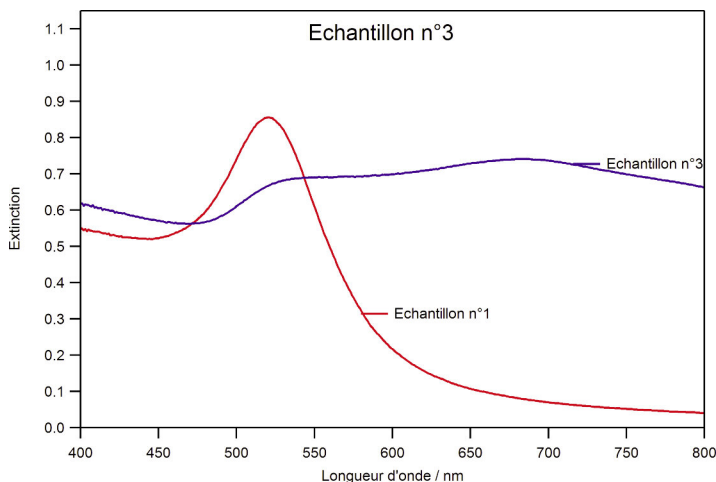


Figure 10 : Spectre d'extinction des échantillons n° 1 et n° 3. L'échantillon n° 3 est obtenu à partir de l'échantillon par ajout de NaCl saturé.

Remarque : En complément des spectres d'absorption, des mesures par DLS (Diffusion Dynamique de la lumière) et MEB (Microscopie électronique à balayage) peuvent être effectuées dans l'optique d'une caractérisation plus approfondie de la taille des nanoparticules.

CONCLUSION

Dans cet article, il est démontré que la méthode de Turkevich peut consister en une voie assez simple de synthèse de nanoparticules d'or. La caractérisation de la taille des nanoparticules est effectuée en déterminant la position du maximum de la résonance plasmon (λ_{max}) à partir des spectres d'absorption et en la comparant à une courbe théorique ($\lambda_{\text{max}} = f(\text{taille})$) obtenue *via* le logiciel libre *MiePlot*. Il est alors démontré que la quantité de stabilisant (citrate) permet de contrôler la taille des nanoparticules obtenues.

Ces nanoparticules possèdent des applications telles que la réduction catalytique du monoxyde de carbone CO en vue d'applications pour la dépollution ou encore être utilisées comme agents de contraste pour localiser des cellules cancéreuses, et thérapie par hyperthermie pour des applications en biologie [4-6].

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier Cécile DUMAS-VERDES, Rachel MÉALLET-RENAULT et Joanne XIE pour leur aide et leurs précieux conseils pour la rédaction de cet article.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] PLUCHERY O. et CARRIERE M. « Nanoparticules d'or ». *Techniques de l'ingénieur*, 2011.
- [2] FAJERWEG K., LALANDE J. et ZHU, S. « Les nanoparticules d'or, un sujet pour les travaux d'initiative personnelle encadrés (TIPE) ». *L'Actualité Chimique*, novembre 2009, n° 335, p. 39-44.
- [3] COURJON D. et BAINIER C. *Le champ proche optique : théorie et applications*. Springer, 2001.
- [4] LAHMANI M., DUPAS C. et HOUDY P. *Les nanosciences - Tome 1 : Nanotechnologies et nanophysique*. 3^e édition, Belin, 2009.
- [5] LAHMANI M., BRÉCHIGNAC C. et HOUDY P. *Les nanosciences - Tome 2 : Nanomatériaux et nanochimie*. 2^e édition, Belin, 2012.
- [6] LAHMANI M., BOISSEAU P. et HOUDY P. *Les nanosciences - Tome 3 : Nanobiotechnologies et nanobiologie*. Belin, 2007.
- [7] TERRIEN C. « Une "enquête" sur les couleurs de la coupe de Lycurgus ». *Bull. Un. Prof. Phys. Chim.*, décembre 2008, vol. 102, n° 909 (1), p. 1383-1402.
- [8] FARADAY M. "Experimental Relations of Gold (and other metals) to Light". *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 1857, n° 147, p. 145.
- [9] TURKEVICH J., STEVENSON P. C. and HILLIER J. "A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold". *Discussions of the Faraday Society*, 1951, n° 11, p. 55-57.
- [10] TURKEVICH J. "Colloidal gold part I: historical and preparative aspects, morphology and structure". *Gold Bulletin*, 1985, n° 18, p. 86-91.
- [11] BRUST M., WALKER M., BETHELL D., SCHIFFRIN D. J. and WHYMAN R. "Synthesis of thiol-derivatized gold nanoparticles in a 2-phase liquid-liquid system". *Journal of the Chemical Society-Chemical Communications*, 1994, n° 7, p. 801-802.
- [12] BOHREN C. F. and HUFFMAN D. R. *Absorption and Scattering of light by Small Particles*. New York: John Wiley and Sons, Inc., 1983.
- [13] PÉREZ J.-P. *Thermodynamique : fondements et applications*. Dunod, 2001.
- [14] KELLY K. L., CORONADO E., ZHAO L. L. and SCHATZ G. C. "The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape and dielectric environment". *Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107, 3, p. 668-677.

- [15] MIE G. "Beitrag zur Optik trüber Medien speziell kolloidaler Metalllösung". *Ann. Phys.*, 1908, n° 25, p. 377-445.
- [16] TURKEVICH J. "Colloidal gold part II: Colour, Coagulation, Adhesion, Alloying and Catalytic Properties". *Gold Bulletin*, 1985, n° 18, p. 125-131.
- [17] KIMLING J., MAIER M., OKENVE B., KOTAIDIS V., BALLOT H. and PLECH A. "Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited". *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, n° 110, p. 15700-15707.



Jonathan PIARD
Professeur agrégé (PrAg)
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Franck MAISONNEUVE
Adjoint technique
 Département de chimie
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Clémence ALLAIN
Chargée de recherche CNRS
 Laboratoire PPSM
 École normale supérieure (ENS)
 Cachan (Val-de-Marne)



Delphine SCHAMING
Maître de conférences
 Laboratoire ITODYS
 Université Paris Diderot (Paris 7)
 Paris 13^e