



VERS LA CARACTÉRISATION D'AGREGATS DE NANOPARTICULES PAR ANALYSE DE LA DIFFUSION STATIQUE DE LA LUMIÈRE

Cédric Montet^{a,b}, Matthias Sentis^a, Mariusz Wozniak^a,

Pablo-Eduardo Acosta-Alba^c, Fabrice Onofri^{a*}

(a) Aix-Marseille Université, CNRS, UMR 7343 IUSTI, 13453, Marseille, France

(b) CILAS, 8 Avenue de Buffon, 45100, Orléans, France

(c) CEMES-CNRS and Université de Toulouse, 31055 Toulouse, France

*Correspondant: fabrice.onofri@univ-amu.fr

Résumé: dans cet article, nous présentons les travaux en cours sur le développement de différents outils numériques et expérimentaux pour la caractérisation de la granulométrie et de la morphologie de suspensions colloïdales *via* des analyses multi angulaires.

1 Introduction

La caractérisation des nanoparticules devient un enjeu majeur de nos sociétés, tant pour leurs applications industrielles actuelles et futures que pour leur impact environnemental. Les spécificités des nanoparticules tiennent aux propriétés très particulières (conductivité, surface spécifique,...), voire singulières (résonances plasmoniques, émission cohérente,...) de la « matière divisée » aux échelles nanométriques. Les industries de la cosmétique et de l'agroalimentaire (crèmes solaires, fluidifiant du sucre,...), de l'électronique et des matériaux (photodiodes, catalyseurs,...) font ainsi largement usage de ces nanoparticules dont la capacité à pénétrer les membranes et noyaux cellulaires est maintenant reconnue.

L'optimisation des procédés industriels et le contrôle des taux de dissémination dans l'environnement de ces particules requière des techniques capables de caractériser rapidement et de manière non intrusive leur taille et leur concentration. Les techniques de microscopie électronique (MEB, TEM) sont largement employées à cet effet. Cependant, ces dernières étant longues et nécessitant un prélèvement d'échantillons, il a fallu mettre au point d'autres méthodes, souvent optiques [1-3], permettant de faire des mesures en temps réel.

Dans le cadre, notamment, d'une collaboration entre le laboratoire IUSTI et la CILAS, nous nous attachons à développer une méthode basée sur la diffusion statique de la lumière à plusieurs angles [4-6] (connues en anglais comme les techniques SLS pour « static light scattering » ou bien MALS pour « multiangle light scattering »). La diffractométrie laser et la technique arc-en-ciel sont des techniques SLS particulières, bien connues de tous [3]. Des variantes basées sur la diffusion des rayons X (SAXS pour « small-angle X-ray scattering ») ou la diffusion de neutrons (SANS pour « small-angle neutron scattering ») sont également bien connues des physiciens et biologistes qui les utilisent pour caractériser des cristaux, macromolécules,... L'originalité de

notre approche tient au fait, entre autres choses, que nous cherchons à caractériser des suspensions de particules dont les propriétés de diffusion et d'absorption ne peuvent pas être simplement modélisées et inversées par des méthodes traditionnelles (Théories de Rayleigh, Rayleigh-Gans-Debye,..., inversion par lois de puissance...) [4-8]), du fait de leurs propriétés (paramètre de taille, morphologie,...) ou bien de l'environnement (réflexions et réfractions parasites induites par les cuves d'analyse). Dans cet article, nous présentons les travaux en cours sur le développement d'un dispositif expérimental et de modélisations, ainsi que quelques résultats expérimentaux et numériques préliminaires.

2 Principe de la méthode et simulations

D'une manière générale l'approche SLS consiste à éclairer la solution colloïdale à l'aide d'un laser continu et à analyser sur une large plage angulaire l'intensité de la lumière diffusée par l'échantillon. A l'aide de modèles de diffusion et d'outils d'inversion *ad hoc*, on cherche alors à déterminer la distribution granulométrique et la concentration en nanoparticules de l'échantillon. Le challenge à terme est de pouvoir caractériser de manière fiable et routinière non pas seulement des particules sphériques mais des particules complexes ainsi que leurs agrégats [4-11].

La plupart des études traitant de SLS (cf. [7]) utilisent des modèles de diffusion asymptotiques et plus particulièrement la théorie de Rayleigh-Gans-Debye (RDG) dans le cas d'agrégats fractals. Cette dernière repose sur une approximation du type particule déphasante (« soft-particle »): $kd_p |\tilde{m}_p - 1| \ll 1$ avec $k = 2\pi / \lambda$ pour le vecteur d'onde, \tilde{m}_p pour l'indice complexe relatif de l'objet diffusant, d_p pour le diamètre de l'objet et λ pour la longueur d'onde incidente. Cette théorie permet d'obtenir des expressions quasi-analytiques pour les deux états de polarisation de l'intensité diffusée :

$$\begin{aligned}
 I_{a,\perp}(\theta) &= n_p^2 I_{p,\perp}(\theta) f(q, R_g, D_f), \\
 I_{a,\parallel}(\theta) &= I_{a,\perp}(\theta) \cos^2 \theta,
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

où $q = 2k \sin(\theta/2)$ est le vecteur de diffusion, θ l'angle de diffusion, n_p le nombre de particules, R_g le rayon de gyration, D_f la dimension fractale et f un facteur de forme dont l'expression dépend du régime de diffusion. Dans notre cas, on distingue plus particulièrement (a) le régime de Guinier, pour lequel $q^2 R_g^2 \leq 1.5 D_f$ et le régime (b) en loi de puissance ou "fractal" avec $q^2 R_g^2 > 1.5 D_f$ et

$$\begin{aligned}
 \text{(a)} \quad f(q, R_g, D_f) &= \exp\left(-\frac{q^2 R_g^2}{3}\right), \\
 \text{(b)} \quad f(q, R_g, D_f) &= (q^2 R_g^2)^{-D_f/2}.
 \end{aligned}
 \tag{2}$$

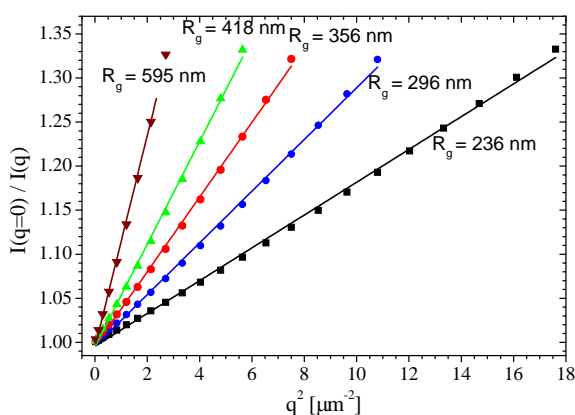


Figure 1 Comparaison des prédictions de la RDG (traits continus) et de la T-Matrice (Symboles) pour la décroissance de l'intensité diffusée aux petits angles par des agrégats fractals de différents rayons de gyration (R_g) [9-10]

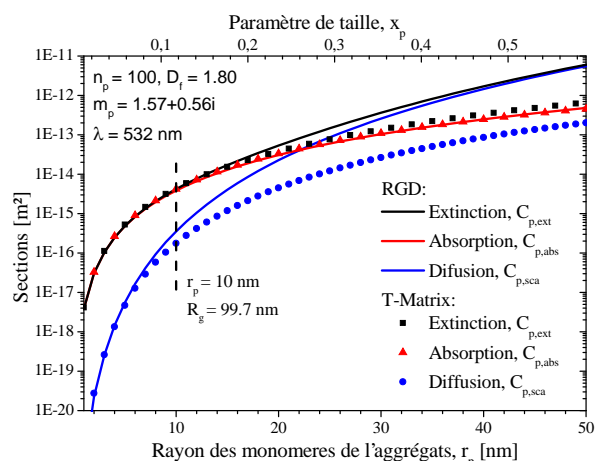


Figure 2 Comparaison des prédictions de la RDG (traits continus) et de la T-Matrice (Symboles) concernant les sections de diffusion, d'absorption et d'extinction d'agrégats fractals de taille croissante (R_g) [9-10]

La RDG donne également des expressions simples pour les sections d'absorption ($C_{a,abs}$), de diffusion ($C_{a,sca}$) et d'extinction ($C_{a,ext}$) :

$$\begin{aligned}
 C_{a,abs} &= n_p C_{p,abs}; C_{a,sca} = n_p^2 C_{p,sca} G(k, R_g, D_f); \\
 C_{a,ext} &= C_{a,abs} + C_{a,sca}
 \end{aligned}
 \tag{3}$$

avec pour le facteur de structure :

$$G(k, R_g, D_f) = \left[1 + 4k^2 R_g^2 / (3D_f)\right]^{-D_f/2}
 \tag{4}$$

En guise d'illustration [9], la figure 1 compare l'intensité diffusée aux petits angles, par différents agrégats, selon la RDG et la méthode de la T-Matrice (calculs "exactes") [11]. Force est de constater que la RDG donne de très bons résultats dans la zone angulaire dite de Guinier (c.-à-d. pour $qR_g < 1$). En revanche, voir la figure 2, les sections efficaces calculées avec la RDG s'écartent très rapidement de celles obtenues avec la T-Matrice, démontrant ainsi les limites de cette approche et l'intérêt des méthodes semi-analytiques et numériques [10-11]. Ajoutons que tous les modèles évoqués ne traitent que le cas de la diffusion d'une particule isolée, alors que nos échantillons sont des suspensions contenues dans des portes échantillons (type cuve spectrophotométrique) - imparfaits.

3 Modèle de type Monte-Carlo

Pour tenir compte des effets optiques induits par une cuve, un modèle est en cours de développement [12,13]. De type Monte-Carlo, il repose sur une décomposition en termes de probabilités les différentes lois, modèles et théories décrivant les interactions d'un photon virtuel (pas au sens quantique, mais plutôt de "rayon élémentaire") avec le milieu dans lequel il se propage. La diffusion simple et la diffusion multiple y sont traitées comme des processus stochastiques.

Après la définition aussi complète que possible de l'expérience (forme, nature et position de la cuve, des détecteurs, du faisceau,...), il convient de décrire de manière statistique les différentes propriétés et événements probables:

- distribution granulométrie de l'échantillon;
- diffusion angulaire et autres propriétés de l'échantillon (sections, diagrammes, libre parcours moyen des photons,...)
- profil du faisceau,
- nature de l'interaction d'un photon avec les dioptries (réfraction, réflexion...)
- nature de l'interaction d'un photon avec une particule de la suspension (absorption, diffusion),
- nature de l'interaction d'un photon avec un détecteur, les limites du domaine de calcul, etc.

4 Dispositif expérimental

Un banc expérimental automatisé a été mis en place au laboratoire IUSTI. Il permet d'enregistrer des diagrammes de diffusion sur une large plage angulaire, voir la figure 3. Un laser continu émettant à 407 nm (1) est envoyé sur une cuve cylindrique (ou rectangulaire) (8) contenant des nanoparticules (particules individuelles ou agrégats). La lumière diffusée par ces nanoparticules est enregistrée par un photomultiplicateur (10). Ce dernier est positionné sur un berceau goniométrique de précision (9) de manière à pouvoir faire varier sa position autour de la cuve. Le goniomètre, de chez Micos GmbH, est mû par un moteur pas à pas lui-même piloté par un contrôleur Pollux interfacé à un PC. Deux photodiodes avalanche (APD, de chez Thorlabs) sont utilisées pour compenser a posteriori les fluctuations de puissance du laser (2) et pour mesurer l'intensité du faisceau transmis et donc, in fine, le signal d'extinction (10).

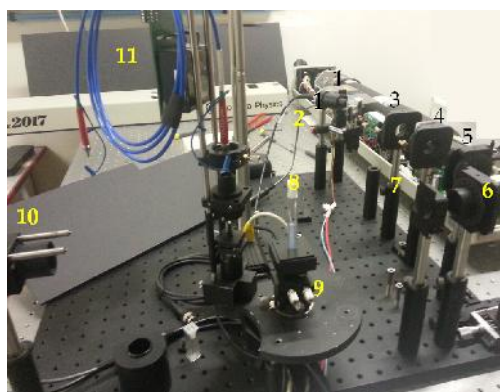


Figure 3 : Dispositif expérimental

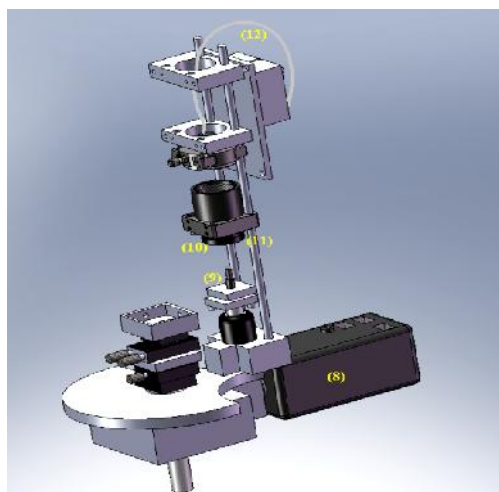


Figure 4 : Dispositif permettant l'enregistrement du signal diffusé

Comme on peut le voir sur la figure 3, plusieurs optiques sont utilisées pour former le faisceau et notamment deux lentilles cylindriques (3-4) positionnées de manière à former une nappe laser horizontale. Deux polariseurs (5-6) sont également utilisés pour contrôler la polarisation du faisceau laser et de la lumière collectée. Enfin, une fente optique (7) est positionnée avant la cuve pour bloquer certaines réflexions parasites.

La figure 4 illustre la partie du montage permettant l'enregistrement du signal diffusé. Comme on peut le voir, le signal diffusé est réfléchi par un prisme (9) vers une fibre optique de 10 à 100 μm de coeur (12), reliée au photomultiplicateur. Trois optiques supplémentaires sont placées sur le montage : un filtre dichroïque centré sur longueur d'onde laser (10), un diaphragme d'ouverture réglable (11), et une lentille permettant de focaliser le faisceau sur la fibre. Pour limiter les réflexions parasites, le miroir est positionné légèrement sous le plan de diffusion conventionnel.

Ce dispositif expérimental comporte trois caractéristiques innovantes: la forme du faisceau (une nappe laser horizontale), la forme de la cuve (cylindrique), la détection (sous le plan de diffusion usuel, angle α), voir le schéma de principe de la figure 5.

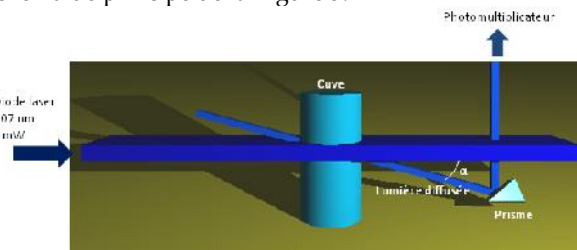


Figure 5 : Géométrie de la partie détection du dispositif

5 Résultats préliminaires

Dans cette première étape, des nanosuspensions de billes de latex sont utilisées pour tester globalement le système ainsi que certains effets.

5.1 Comparaison avec la théorie de Mie

Tout d'abord, l'effet de la cuve est étudié. Pour cela, le signal diffusé est enregistré avec de l'eau pure, en polarisation parallèle et perpendiculaire (figure 6). Ces diagrammes couvrent par pas de 1° quasiment toute la gamme angulaire 0° à 180° à l'exception d'une petite zone autour de 170° . Chaque mesure a été moyennée sur près de 3 s. La détection est située à 3° en dessous du plan de diffusion conventionnel.

Comme on peut le voir sur figure 6, la diffusion de l'ensemble : cuve + eau semble relativement plus importante vers l'avant (0° à $\approx 20^\circ$) et vers l'arrière ($\approx 170^\circ$ à 180°). Il s'agit vraisemblablement de contributions liées, indirect-

tement, vers l'avant, à la transmission et la diffraction du faisceau et, vers l'arrière, aux réflexions. En effet, il ne peut s'agir que de contributions indirectes car le détecteur étant sous le plan conventionnel de diffusion du faisceau laser, il ne peut pas collecter la réflexion spéculaire, ou les rayons réfractés qui se propagent uniquement dans le même plan de diffusion. Les nano- et micro-rugosités de surface de la cuve pourraient expliquer ce phénomène. Bien que très faible, la diffusion Rayleigh de l'ensemble (cuve + eau) semble également visible sur la figure 6. Cela semble confirmé par la figure 7 qui compare les diagrammes de diffusion obtenus pour de l'eau pure et de l'air - la polarisation parallèle. L'angle sous le plan de diffusion est ici de 4.5°. Ce signal, assimilé à un bruit de fond (optique) sera soustrait au signal de mesure.

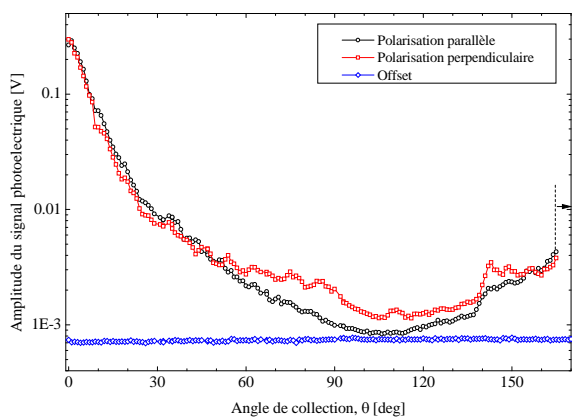


Figure 6 : Diagrammes de diffusion et bruit de fond obtenus pour de l'eau pure (HPLC)

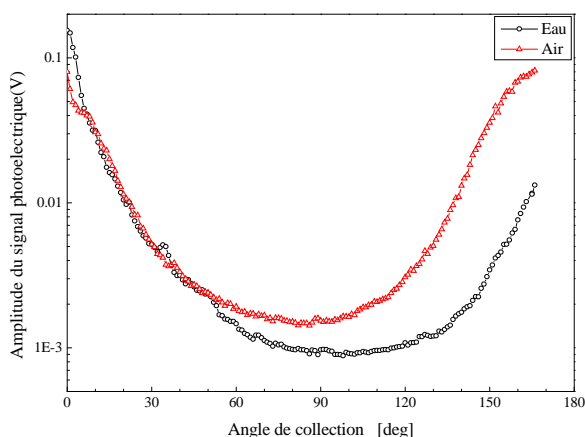


Figure 7 : Diagrammes de diffusion obtenus dans de l'eau pure et dans de l'air

Le code Mie utilisé pour ces premières comparaisons prend en compte la forme du détecteur et sa position angulaire dans l'espace (et notamment sa position sous

le plan de diffusion). La figure 8 compare les diagrammes expérimental et attendu (théorie de Mie avec paramètres nominaux de la suspension certifiée). Les conditions expérimentales restent inchangées, et on se replace à 3° sous le plan de diffusion. Pour pouvoir les comparer ces deux signaux, il faut tout d'abord les normaliser.

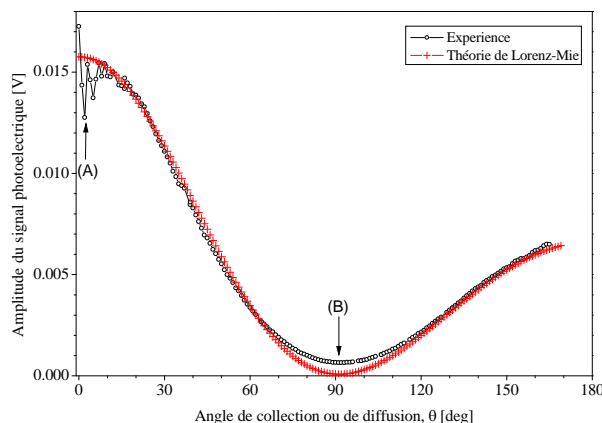


Figure 8 : Diagrammes de diffusion pour des particules de latex de 95.5 nm, comparaison entre expérience et théorie de Lorenz-Mie

Pour cela, on fait l'hypothèse que le expérimental est proportionnel au signal théorique :

$$S_{exp}(n_{exp}, t) = gS_{th}(n_{exp}) + K(n_{exp}) + b(n_{exp}, t) \tag{5}$$

où le facteur multiplicateur g permet à la fois de prendre en compte le gain du système de détection et la puissance du faisceau incident. Le terme K permet de traduire l'existence d'un décalage (offset) du signal de mesure (bruits de fond optique et électronique). Le terme b rend compte d'un bruit de mesure dépendant du temps. Pour rendre négligeable le terme de bruit, si ce dernier est du type bruit blanc, il suffit d'intégrer le signal dans le temps, $\langle b(n_{exp}, t) \rangle \approx 0$. Si, avant d'analyser l'échantillon on a pris le soin d'enregistrer le bruit de fond $\langle K(n_{exp}) \rangle$, on peut soustraire ce dernier au signal de mesure. Il vient alors que :

$$\langle S_{exp}(n_{exp}, t) \rangle = g \langle S_{th}(n_{exp}) \rangle \tag{6}$$

Enfin, pour s'affranchir du gain, les deux signaux sont simplement normalisés par leur intégrale :

$$\frac{\int_{n_{min}}^{n_{max}} \langle S_{exp}(n_{exp}) \rangle dn_{exp}}{\int_{n_{min}}^{n_{max}} \langle S_{th}(n_{exp}) \rangle dn_{exp}} \equiv \frac{\langle S_{exp}(n_{exp}) \rangle}{\langle S_{th}(n_{exp}) \rangle} \tag{7}$$

Comme on peut le voir sur la figure 8, cette procédure tout comme les conditions de mesure utilisées permettent d'obtenir un assez bon accord entre théorie et expérience. On note cependant trois zones de désaccord. Sur le côté (zone B), le décalage observé pourrait s'expliquer

par un état de polarisation mal maîtrisé. Vers l'avant (zone A), la courbe expérimentale semble bruitée et présenter un déficit que nous attribuons à la diffraction (zone A). L'écart observé sur le côté (zone B) est attribué à une légère variation du volume de mesure.

5.2 Comparaisons avec le modèle de type Monte-Carlo

Les conditions de simulations du modèle Monte-Carlo sont illustrées sur la figure 9, voir également l'article de Sentis et al. [13]. La détection se fait au travers de 41 sténopés répartis sur près de 180°, voir la figure 9.

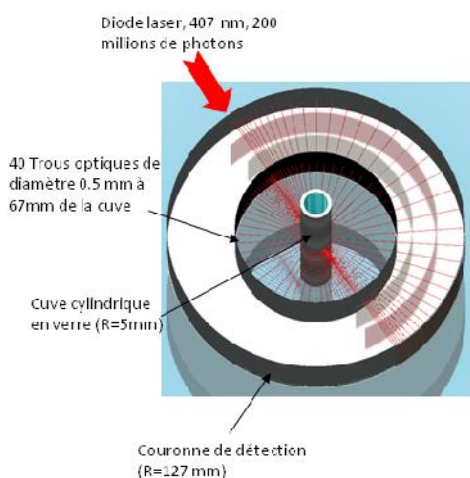


Figure 9 : Schéma du modèle de Monte-Carlo

Les figures 10 et 11 comparent les diagrammes expérimentaux et ceux simulés avec le modèle de Monte-Carlo (200 millions de photons), pour des particules de latex de diamètre 95.5 nm, la polarisation parallèle (figure 10) et la polarisation perpendiculaire (figure 11). Les paramètres de l'acquisition sont identiques à ceux du §5.1.

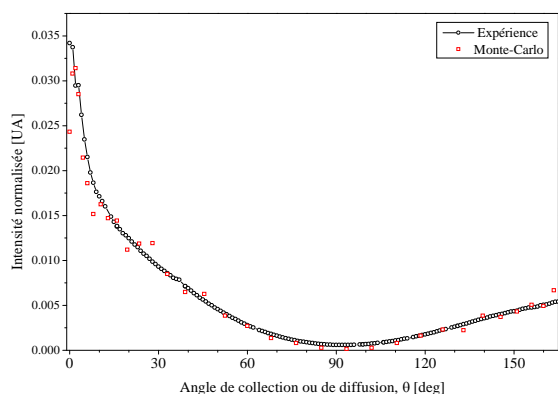


Figure 11 : Diagramme de diffusion pour des particules de latex de 95.5 nm - polarisation perpendiculaire

Comme on peut le voir sur les figures 10 et 11, il y a une assez bonne correspondance entre diagrammes expé-

riementaux et prédictions numériques. On constate cependant que le diagramme obtenu avec le modèle de Monte Carlo semble beaucoup plus bruité. Ce bruit, d'origine statistique, est lié au nombre de trop faible de photons lancés pour ce calcul (200 millions dans le cas présent). De plus, en polarisation perpendiculaire, on peut observer un décalage en diffusion avant pour des angles allant de 0° à 20°. Ce décalage provient soit d'une erreur de mesure, soit d'une erreur dans l'exécution du modèle.

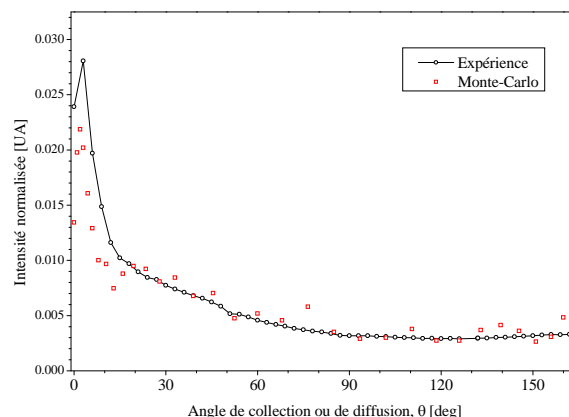


Figure 10 : Diagrammes de diffusion de suspensions de latex de 95.5 nm - polarisation parallèle.

6 Conclusion

Les premiers résultats obtenus montrent que la configuration optique proposée, très particulière à bien des égards, permet de s'affranchir de l'étape de calibration du volume de mesure tout en permettant l'enregistrement des diagrammes de diffusion sur une large plage angulaire - sans distorsion des diagrammes. Des progrès restent à faire sur, notamment, la prise en compte de la diffraction de bord de la cuve, les contributions des nano rugosités de surface, la prise en compte de la diffusion moléculaire. Une fois ces problèmes résolus, le dispositif expérimental conçu sera testé sur des particules et agrégats de formes complexes, avec des comparaisons aux prédictions des modèles électromagnétiques.

7 Remerciements

Nous tenons à remercier l'association nationale de la recherche et de la technologie (ANRT) qui a rendu ce travail possible, de même que l'Agence Nationale de la Recherche via le projet Nanomorph (ANR-2011-NANO-008-06).

8 Références

[1] Xu, R., Particle characterization: light scattering methods, Kluwert Academic Publisher, Dordrecht, (2002).
 [2] Pecora, R., Dynamic Light Scattering: Applications of Photon Correlation Spectroscopy, Plenum Press, New-York, 1985.

- [3] Onofri F., Barbosa S., "Granulométrie Optique (Chapitre 2)" dans Boutier, A (ed.) "Métrologie laser pour la mécanique des fluides: granulométrie et techniques spectroscopiques", Hermès-Lavoisier, Paris (2012)
- [4] A. Quirantes, R.Plaza, and A.Delgado, Static Light Scattering Study of Size Parameters in Core-Shell Colloidal Systems. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1996. 189: p. 236-241.
- [5] H. Schnablegger and O.Glatter, Simultaneous Determination of Size Distribution and Refractive Index of Colloidal Particles from Static Light-Scattering Experiments. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992. 158: p. 228-242.
- [6] R. Finsy, et al., Inversion of Static Light Scattering Measurements for Particle Size Distributions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 1992. 153: p. 337-354.
- [7] Sorensen, C.M., Light Scattering by Fractal Aggregates: A Review. *Aerosol Science and Technology*, 2001. 35: p. 648-687.
- [8] Sorensen, J.Cai, and N.Lu, Light-scattering measurements of monomer size, monomers per aggregate, and fractal dimension for soot aggregates in flames. *Applied Optics*, 1992. 31(30): p. 6547-6557.
- [9] M. Wozniak, Characterization of Nanoparticle Aggregates with Light Scattering Techniques, Ph.D. Thesis, Aix-Marseille Université, 2012.
- [10] Mroczka J., Wozniak M., Onofri F., Algorithms and methods for the analysis of the optical structure factor of fractal aggregates, *Metrology and Measurement Systems XIX(3)*: 459-470 (2012)
- [11] Mishchenko M.I., and Travis L.D., "Capabilities and limitations of a current FORTRAN implementation of the T-matrix method for randomly oriented, rotationally symmetric scatterers," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* 60, 309-324 (1998)
- [12] Sentis, M., Size distribution of particle systems analyzed with organic photodetectors. PhD thesis in preparation, Aix-Marseille University: Marseille (expected defense; Dec. 2014)
- [13] M.Sentis, F. Onofri, F. Chauchard, O. Dhez, J-Y. Laurent (2014). Les Photodétecteurs Organiques : une Avancée pour le Développement de Techniques Granulométriques Innovantes. Congrès Francophone sur les Techniques Laser pour la Mécanique des Fluides (CFTL2014), 15-19 Sept., Marseille.