

Mouvement brownien et DLS

Maëlle Mainard, David Jacob. Comprendre la mesure de taille de nanoparticules par diffusion dynamique de la lumière. Cordouan Technologies – Pessac. *Extraits*

[...] Il a fallu attendre 1905 et les travaux d'Albert Einstein pour avoir une première description physique du mouvement Brownien. Ainsi, à partir d'un modèle de sphères dures sans interaction et en utilisant une approche statistique, Einstein a établi une relation simple et directe entre le coefficient de diffusion D , le diamètre hydrodynamique des particules OH et les propriétés du milieu liquide : $D = -kT/3\pi\mu\theta_H$ (2)

Dans la relation (2), μ est la viscosité du solvant, T la température du solvant, k la constante de Boltzmann et θ_H le diamètre hydrodynamique de la particule qui prend en compte le diamètre de la particule et sa couche d'hydratation, comme représenté dans la figure 2. Connaissant la température et la viscosité du milieu liquide, on voit donc qu'une mesure du coefficient de diffusion D permet de déterminer θ_H selon l'équation de Stokes-Einstein (3) : $\theta_H = -kT/3\pi\mu D$ (3)

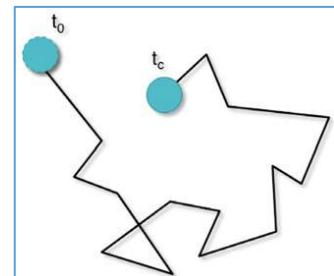


Figure 1. Représentation du mouvement brownien d'une particule entre t_0 et t_c .

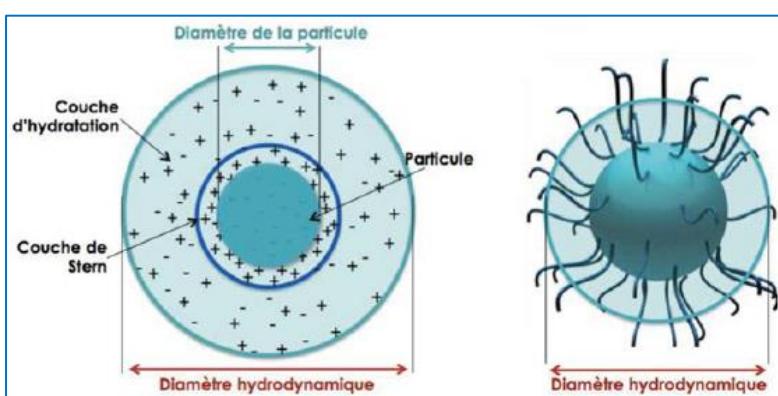


Figure 2. Représentation d'une particule avec sa couche d'hydratation constituant ensemble le diamètre hydrodynamique de la particule.

La technique de mesure par diffusion dynamique de la lumière

La DLS est une technique optique qui utilise donc le mouvement Brownien comme une signature de la taille des particules en suspension par la mesure de leur coefficient de diffusion D . Un dispositif de DLS classique est représenté sur le schéma de principe ci-dessous en figure 3 : une source laser polarisée linéairement éclaire à une longueur d'onde λ (typiquement 633 nm) l'échantillon contenant les nanoparticules à mesurer ; la lumière diffusée par les nanoparticules en mouvement Brownien est ensuite collectée à un angle de diffusion θ connu (typiquement 90° par rapport au faisceau incident) grâce à un détecteur à comptage de photons de haute sensibilité (photodiode à avalanche - APD ou tube photo multiplicateur - TPM). [...]

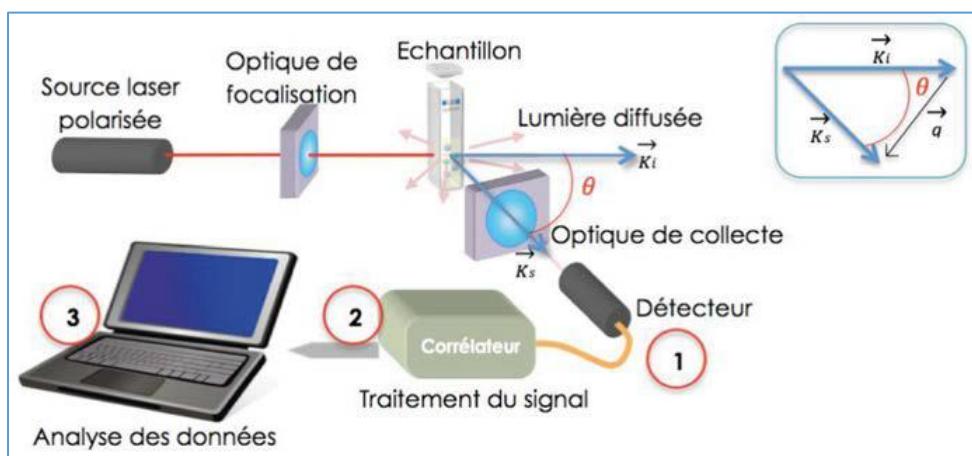


Figure 3. Schéma de principe d'une DLS classique

La figure 4 ci-dessous illustre les trois étapes d'une mesure de DLS : le détecteur convertit les fluctuations d'intensité diffusée dues au mouvement Brownien des particules ① en un signal électronique qui est ensuite traité numériquement par une carte électronique dédiée (l'auto-correlateur), pour générer une fonction d'autocorrélation ② en intensité. On peut montrer que la fonction d'autocorrélation s'écrit sous la forme d'une (ou plusieurs) exponentielle(s) décroissante(s) donnée(s) par l'équation (4) :

$$G(\tau) = A + B \exp(-2q D \tau) \quad (4)$$

ou τ est l'intervalle de temps, B une constante liée à la configuration de mesure (facteur d'instrument) et q le vecteur d'onde de diffusion donné par $q = (4\pi n_0 / \lambda) \sin(\theta/2)$; on notera dans l'équation (4) la présence du coefficient de diffusion D de l'équation de Stokes Einstein.

Dans une dernière étape de traitement ③, des algorithmes d'inversion permettent de « fitter » le corrélogramme et d'extraire de façon précise les distributions de taille (diamètre hydrodynamique) ainsi que l'indice de polydispersité (PDI) des particules. [...]

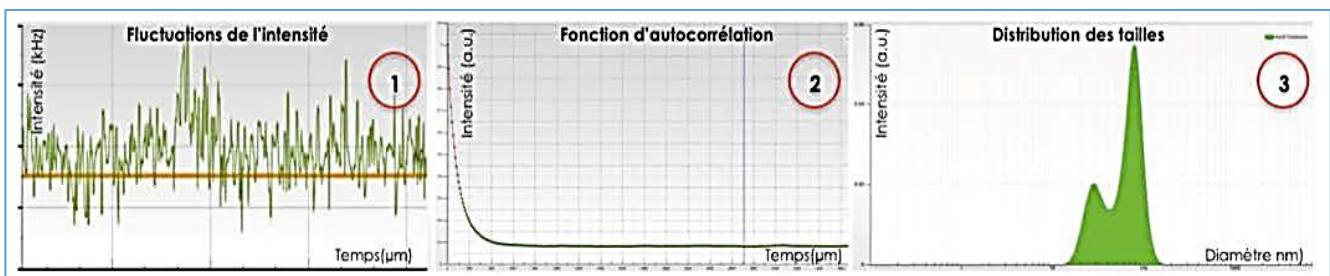


Figure 4. Les trois étapes clefs d'une mesure par DLS :
acquisition ①, corrélation ②, inversion ③.