

ACHETER UN ANALYSEUR DE TAILLE DE NANOPARTICULES PAR DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIÈRE (DLS)



Hanna ANOP*, David JACOB*, Benoit MAXIT, Sylvain B

Cordouan Technologies – 11 av. de Canteranne, 33600 Pessac

*hanna.anop@cordouan-tech.com; *david.jacob@cordouan-tech.com

La technique de diffusion dynamique de la lumière, couramment désignée sous l'acronyme anglais DLS (Dynamic Light Scattering), s'est rapidement imposée au fil des décennies comme la méthode de mesure prédominante dans les laboratoires pour l'analyse de la taille et de la distribution des nanoparticules en suspension dans des liquides.

<https://doi.org/10.1051/photon/202312355>

En raison de sa simplicité de mise en œuvre et de son coût d'achat relativement abordable, la DLS est devenue une méthode incontournable pour la caractérisation des systèmes colloïdaux (nanoparticules dispersées dans un liquide) ainsi que pour l'étude des milieux complexes en phase liquide. Dans cet article, nous explorerons les principes fondamentaux de la DLS et fournirons des conseils pratiques pour vous aider à choisir l'appareil qui correspond le mieux à vos besoins.

LES PRINCIPES DE BASE DE LA DLS

L'acquisition d'un analyseur de taille de nanoparticules par DLS représente souvent un investissement important pour les laboratoires, il est donc crucial de faire le bon choix d'équipement. Pour faire ce choix, il est nécessaire de bien comprendre les principes fondamentaux de cette technique.

Rappel sur les nanoparticules et le mouvement Brownien

Les nanoparticules (NPs) sont des objets dont les dimensions sont comprises typiquement entre 1 nm (10⁻⁹m) et quelques centaines de

nanomètres. En suspension dans un milieu liquide, les NPs sont animées d'un mouvement désordonné et aléatoire (mouvement Brownien [1]) provoqué par les collisions incessantes avec les molécules du liquide (voir figure 1). On peut associer à ce mouvement aléatoire un coefficient de diffusion D qui caractérise la capacité de diffusion de particules dans un solvant. Celui-ci est lié au déplacement de la particule par l'équation:

$$\langle x^2(t) \rangle = 2Dt \quad (1)$$

Grâce aux travaux d'Albert Einstein sur le mouvement Brownien publiés en 1905, il est possible d'établir ●●●

une relation simple et directe (**relation de Stokes-Einstein**) entre le coefficient de diffusion D , le diamètre hydrodynamique \mathcal{O}_H des particules (supposées sphériques) et les propriétés du milieu liquide :

$$\mathcal{O}_H = \frac{kT}{3\pi\mu D} \quad (2)$$

où μ est la viscosité du solvant, T la température de l'échantillon, et k la constante de Boltzmann.

PRINCIPE DE LA DLS

La DLS est une technique optique basée sur l'équation de Stokes-Einstein et qui utilise 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 (Fig. 2) : une source laser polarisée linéairement éclaire, à une longueur d'onde λ , l'échantillon contenant les nanoparticules en suspension; la lumière diffusée par les nanoparticules est ensuite collectée, selon un angle de diffusion θ connu, par un détecteur à comptage de photons de haute sensibilité. Cette lumière diffusée crée donc au niveau du détecteur l'équivalent d'une figure de « speckle » ponctuelle dont les fluctuations dynamiques sont corrélées aux propriétés du mouvement Brownien des particules.

En calculant la fonction d'autocorrélation du signal collecté, on peut accéder aux variations de phase de l'onde optique dues au déplacement des particules. Le processus d'une mesure DLS peut ainsi se décomposer schématiquement en trois étapes: (i) le détecteur mesure, à un angle donné, les fluctuations d'intensité de lumière diffusée dues au mouvement des particules; (ii) ce signal est ensuite traité numériquement pour générer une fonction d'autocorrélation en intensité, (iii) dans une dernière étape de traitement, des algorithmes mathématiques d'inversion permettent d'extraire de façon précise

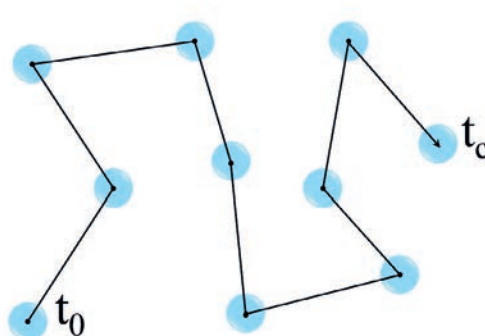


Figure 1. Représentation du mouvement Brownien

les distributions de taille (diamètre hydrodynamique) des particules. Dans le cas de particules animées d'un mouvement Brownien, la fonction d'autocorrélation peut s'exprimer de manière simplifiée sous la forme d'une (ou plusieurs) exponentielle(s) décroissante(s), comme indiqué dans l'équation (3):

$$G_2(\tau) = A + \exp(-2q^2 D \tau), \quad (3)$$

où τ (μs) est un délai de corrélation, A est un terme de contraste/ amplitude, appelé parfois « intercept » lié à la configuration de mesure (facteur d'instrument) et aux propriétés de l'échantillon, q (cm^{-1}) est le vecteur d'onde de diffusion $q = \frac{4\pi n_0 \sin(\theta/2)}{\lambda}$.

Comme le montre l'équation (3), le temps de relaxation du corrélogramme est lié au coefficient de diffusion. Ce dernier peut ainsi être déterminé à partir du corrélogramme expérimental au moyen d'algorithmes mathématiques dits d'inversion. La connaissance de ce coefficient de diffusion permet alors de remonter au diamètre hydrodynamique des NPs via l'équation de Stokes-Einstein eq. 2. À noter que pour chaque population de particules distinctes, on peut associer un coefficient de diffusion D . Le corrélogramme est alors constitué d'une somme d'exponentielles décroissantes.

L'algorithme d'inversion le plus connu et le plus utilisé dans la

littérature est l'algorithme des Cumulants. Il repose sur un modèle mono-exponentiel qui permet de déterminer un diamètre hydrodynamique moyen (le z-average) et un indice de polydispersité (PDI). Cet algorithme est décrit et recommandé dans la norme ISO13321 [2]. Aussi on le retrouve dans tous les instruments DLS commerciaux. Dans le cas d'échantillons présentant plusieurs populations de particules, sont proposés des algorithmes mathématiques plus complexes adaptés aux cas polymodaux: CONTIN, NNLS (Non Negative Least Square), SBL (Sparse Bayesian Learning), maximum entropie, etc. Ils utilisent des calculs matriciels, des techniques de régularisation et des méthodes d'inversion de Laplace, combinant des approches statistiques et analytiques. Ils sont ainsi conçus pour décrire très précisément l'ensemble de la distribution en taille d'un échantillon.

CHOISIR SON INSTRUMENT DE DLS

Aujourd'hui une dizaine de fabricants/fournisseurs sont référencés sur le marché des instruments de DLS (voir tableau des principaux fournisseurs en France en annexe), chacun proposant des solutions avec des spécifiques techniques propres. Aussi, avant de faire votre choix, il est très important de bien identifier votre besoin en fonction de différents critères en lien avec vos applications tels que : gamme de taille des particules, propriétés physico-chimiques des échantillons (concentration, absorption, opacité, fluorescence, viscosité, nature du solvant, etc.), volume d'échantillon, usage de l'instrument (contrôle de routine, recherche scientifique avancée, outils pédagogique etc.), contraintes d'utilisation spécifiques à votre application (expériences en température ou sous atmosphère contrôlée, mesure déportée et/ou sans contact, couplage instrumental etc.), ergonomie matérielle et logicielle, et enfin votre budget d'achat!

Configuration de mesure

On trouve aujourd'hui deux grandes catégories d'instruments de DLS commerciaux selon leur configuration de mesure: la plus répandue dans les laboratoires est la version dite «de paillasse», à angle fixe. Ces instruments sont relativement compacts et sont conçus pour être utilisés par des utilisateurs experts ou non-experts, avec des réglages automatiques, peu de maintenance et une prise en main simple.

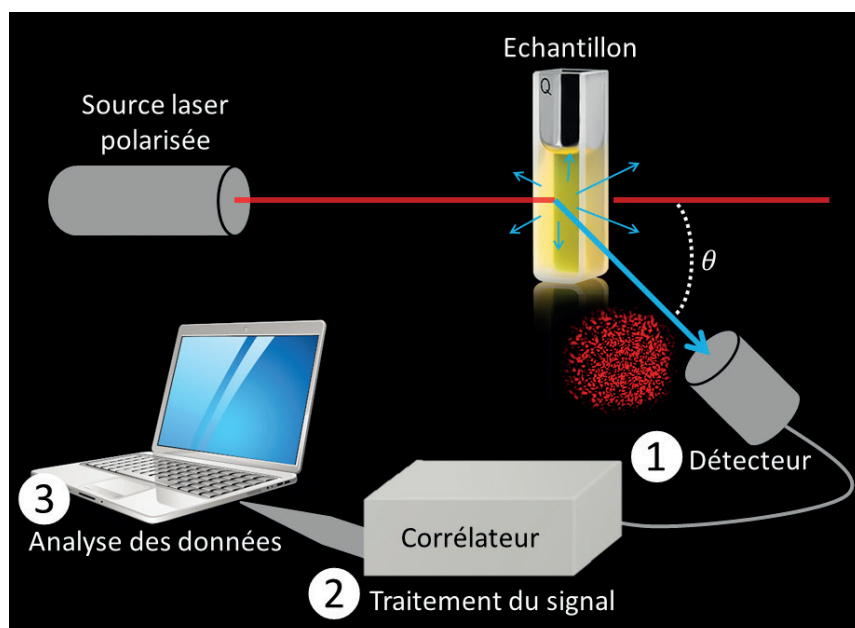
La deuxième catégorie d'instruments, dédiée généralement aux applications scientifiques avancées, concerne les bancs de diffusion de lumière statique et dynamique DLS/SLS à angle de détection variable avec goniomètre. Cette deuxième catégorie d'instrument, historiquement plus ancienne mais beaucoup moins répandue, s'adresse plutôt à des utilisateurs avertis car elle nécessite des réglages optiques précis et une maintenance plus importante. L'encombrement de ces bancs est également beaucoup plus important que les instruments de paillasse puisque qu'ils sont montés sur des tables optiques dédiées avec un environnement de protection laser.

A noter que quelques fournisseurs proposent également des solutions de DLS à angle variable intégrées avec mini goniomètre en format paillasse.

Environnement échantillon

Dans la configuration de paillasse (voir exemple figure 4), l'échantillon est généralement versé dans une cuvette de section carrée (10x10mm) en plastique transparent ou en verre/quartz placée dans un réceptacle contrôlé en température à l'intérieur de l'appareil. La détection de la lumière diffusée peut se faire selon différents angles; la configuration de mesure à 90° (par rapport au faisceau transmis) utilisée historiquement sur les premiers appareils de DLS reste la plus répandue aujourd'hui. Cependant, cette configuration ne permet pas de mesurer des échantillons concentrés et/ou opaques, obligeant à fortement diluer l'échantillon avant la mesure. Pour pallier à cette limitation, une alternative consiste à mesurer l'échantillon en rétrodiffusion. Ainsi, les appareils de DLS modernes proposent désormais une configuration de mesure avec un ou deux (voire trois) angles de détection entre 90° et 175°. Dans le cas d'échantillons très absorbants, une alternative efficace consiste à mesurer l'échantillon en couche mince grâce à une cellule de mesure intégrée et un dispositif de contrôle de l'épaisseur de l'échantillon (voir figure 4 - centre).

Figure 2. Schéma de principe d'un instrument de DLS



cam²

M² METER AS EASY & QUICK AS A BEAM PROFILER

Compact

Live measurement

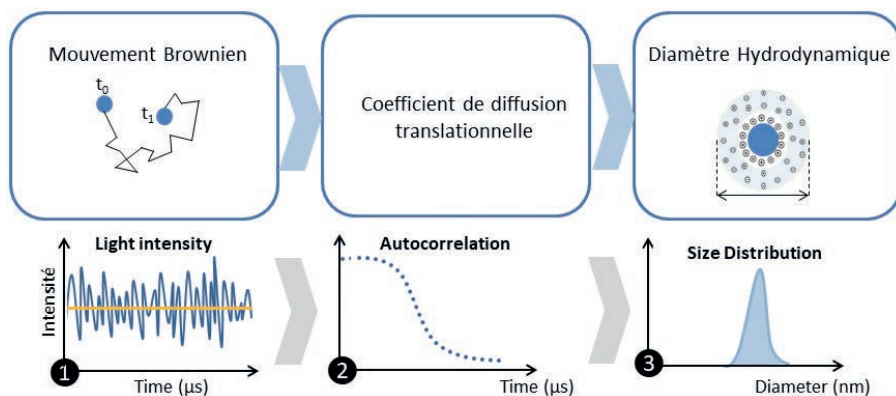
Alignment free

ISO 11 146

sales@imagine-optic.com
+33 164 861 560

www.imagine-optic.com





Dans le cas des bancs de DLS/SLS à goniomètre, l'échantillon est placé dans un tube cylindrique en verre de quelques mm de diamètre. Le tube est immergé dans un bac à reprise d'indice contenant un liquide d'indice de réfraction adapté à celui du verre, typiquement du toluène ou de la dodécaline, afin de minimiser les diffractions et réflexions parasites dans la zone de mesure. L'angle de diffusion peut varier continuellement dans une gamme ajustable comprise entre 30° et 160° typiquement.

On peut souligner qu'outre ces deux configurations d'environnements d'échantillons, deux fournisseurs proposent également des instruments équipés de sonde de mesure déposée par fibre optique qui fonctionnent soit par immersion dans l'échantillon, soit in situ et sans contact avec l'échantillon (voir figure 5).

L'intérêt de cette dernière configuration est de pouvoir faire des mesures à distance et dans des environnements confinés (autoclave, seringue, réacteur de synthèse, capillaire de

Figure 3. Les trois étapes clés d'une mesure de DLS: acquisition ①, corrélation ②, inversion ③.

liquide) sans prélèvement ni manipulation de l'échantillon, ouvrant ainsi la possibilité de suivi en ligne et de contrôle de procédé.

Gamme de tailles des particules
Elle est généralement comprise entre 1 nm et 5 - 10µm en fonction des propriétés des échantillons ; la limite basse est dictée par la sensibilité du détecteur, par le contraste d'indice de réfraction entre les particules et la phase liquide et la concentration en particule. La limite de taille

Figure 4. Exemples d'instruments commerciaux de DLS: à gauche, système de « paillasse » à cuvette; au milieu, système avec cellule de mesure intégrée et mesure en film mince d'épaisseur contrôlable (DTC). ; à droite bancs optiques comparables aux de DLS/SLS à angle variable avec goniomètre.

supérieure, associée aux effets de sédimentation, dépend du contraste de densité entre les particules et la phase liquide.

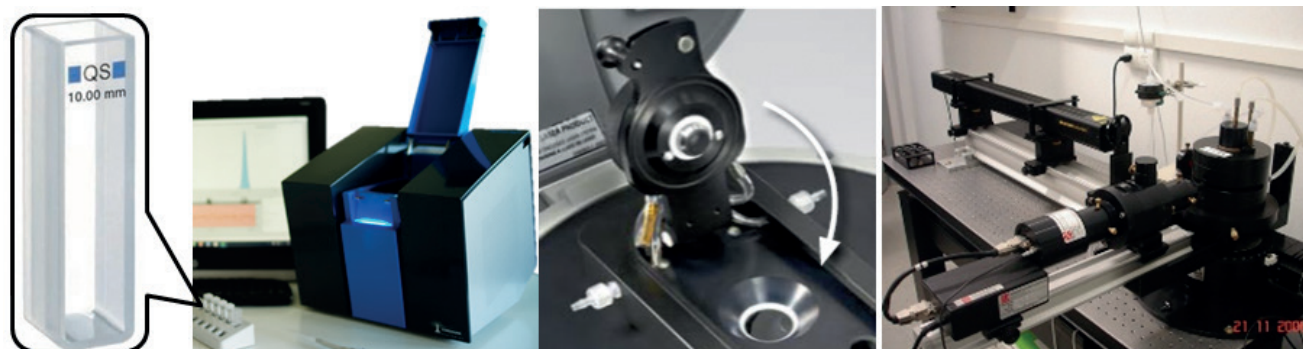
Gammes de température échantillon

Pour les appareils de paillasse, le contrôle de la température se fait par des modules Peltier placés sous le support de cuvette. Cette technologie permet de proposer des gammes de températures généralement comprises entre 5°C et 70°C-80°C voire 110°C pour certains modèles.

Dans le cas des bancs de DLS/SLS, l'environnement échantillon (bac à reprise d'indice) est thermalisé par une circulation d'eau en circuit fermé. Les gammes de températures, +/- 10°C autour de l'ambiante, sont donc beaucoup plus restreintes qu'avec les Peltiers.

Source laser

Historiquement, les premiers instruments de DLS commerciaux utilisaient des lasers Helium/Neon (He-Ne) à 633 nm du fait de leur stabilité, de leurs propriétés spectrales bien adaptées à la DLS et de leur maturité technologique. On retrouve encore aujourd'hui ce type de laser dans de nombreux modèles. Cependant, depuis quelques années, ces lasers He-Ne sont progressivement remplacés par des sources laser à semi-conducteur stabilisées à fréquence beaucoup plus compactes et plus puissantes, avec des caractéristiques spectrales comparables aux lasers He-Ne. La longueur d'onde du



ANALYSEUR DE NANOPARTICULES **DÉTECTER**

laser est un point important à prendre en considération si vos échantillons présentent des bandes d'absorption/émission dans le spectre visible (ex quantum dots, uorescéines, échantillons avec marqueurs uorescents, etc.). Typiquement les instruments de DLS commerciaux utilisent des lasers émettant dans le rouge avec des longueurs d'onde comprises entre 630 nm et 660 nm. Dans ces cas-là, cette longueur d'onde peut ne plus être adaptée. Certains fournisseurs proposent ainsi des longueurs alternatives comme 532 nm (vert) ou 785 nm (proche IR) plus adaptées aux propriétés spectrales des échantillons à mesurer.

Détecteur : APD vs PMT

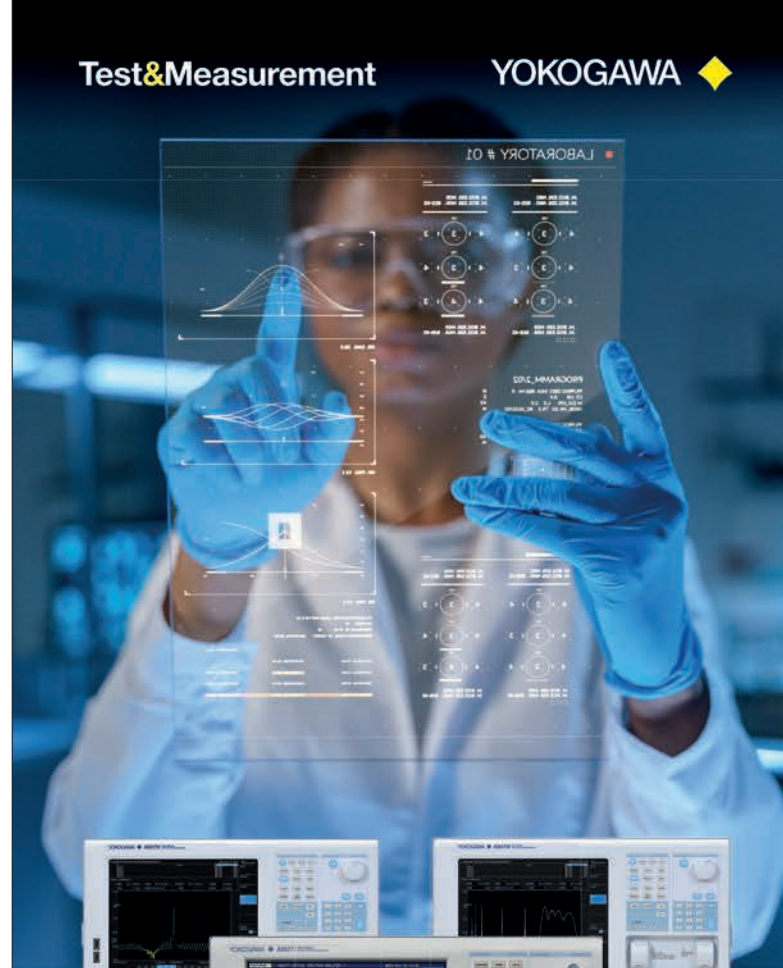
Le détecteur est un élément important de la chaîne de détection d'un instrument de DLS. Les premiers systèmes utilisaient des détecteurs à comptage de photon très sensibles de type Photomultiplicateur (PMT). Si ces détecteurs sont encore utilisés dans quelques modèles, les instruments de DLS modernes utilisent majoritairement des photodiodes à avalanches (APD) de hautes sensibilités. Plus faciles à mettre en œuvre que les PMTs, les APDS présentent un gain d'amplification plus élevé d'un facteur 10 et une plus grande dynamique de mesure que les PMTs. Par ailleurs les APDS sont moins sensibles aux effets parasites tels que l'AERPulse ou le risque d'endommagement en cas de surexposition à la lumière.

Le logiciel

Un instrument de DLS doit être piloté par un logiciel dédié. Fournis par la plupart des fabricants, celui-ci est parfois accessible depuis une interface intégrée à l'instrument, mais plus généralement, il s'exécute depuis un PC connecté à l'équipement. Essentiel pour le traitement des données de mesure et l'exploitation des résultats, le logiciel et son Interface Homme Machine (IHM) doivent également être pris en considération dans votre choix d'équipement.

On rencontre différentes philosophies de logiciel selon les fabricants avec, en particulier, des interfaces plus ou moins ouvertes proposant des niveaux de paramétrage très différents : certaines IHM se présentent comme des « boîtes noires » avec un mode de fonctionnement entièrement automatisé et un processus de mesure relativement masqué pour l'utilisateur. D'autres IHM sont à l'inverse très ouvertes et permettent un contrôle poussé des paramètres de mesure et d'analyse. Elles nécessitent néanmoins une plus forte implication de la part de l'opérateur.

Évaluez également bien l'ergonomie du logiciel. Une interface conviviale simplifie l'acquisition, l'analyse et la génération de rapports de données. Bien conçue, elle peut accroître votre productivité et votre efficacité. Examinez les capacités d'analyse de données du logiciel ainsi que le nombre de licences incluses avec votre instrument, vérifiez la possibilité d'accéder à vos données et les analyser sans devoir être connecté à l'appareil. En fonction ●●●



Discover our range of Optical Spectrum Analyzers

World-class optical performance for wellbeing, biomedical, and environmental sensing applications.

In cooperation with:



www.wavetel.fr
about@wavetel.fr

Discover it here:



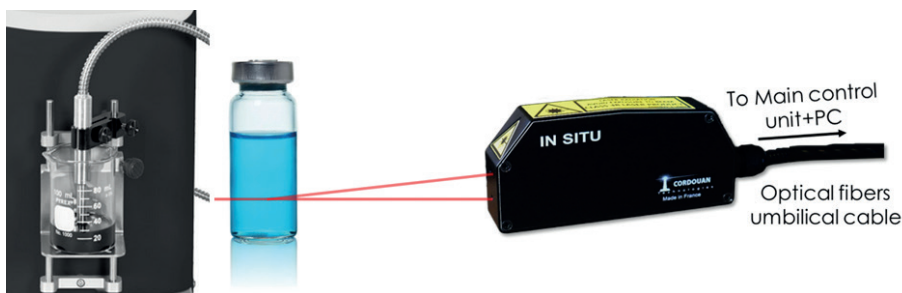


Figure 5. Solution de sonde mesure déportée par fibre optique immergeable (gauche) ou *in situ* et sans contact (droite)

de gamme (mesure à 90°) et jusque à 80-100 k€ pour les instruments les plus sophistiqués (mesures multi angles, bancs DLS/SLS). Assurez-vous que votre budget d'achat soit bien ajusté par rapport à vos besoins, en évitant de payer pour des fonctionnalités spécifiques inutiles pour vos applications.

de vos objectifs de recherche, vous pourriez également avoir besoin de fonctionnalités avancées telles que l'analyse multimodale, la visualisation des données en temps réel ou la personnalisation des algorithmes de traitement des données. Si vous envisagez d'intégrer les données DLS avec d'autres logiciels ou systèmes de gestion de données (par exemple, des logiciels d'analyse de données ou des systèmes de gestion d'informations de laboratoire), vérifiez que le logiciel DLS facilite l'export des données. En outre, assurez-vous que le logiciel dispose d'un support technique fiable et qu'il propose des mises à jour régulières pour améliorer ses fonctionnalités et résoudre d'éventuels problèmes.

Services: formation, garantie, assistance technique & maintenance

Il est important de vérifier les conditions de garanties proposées par les fabricants. Pour les équipements usuels de laboratoires la durée de garantie est généralement de 12 mois; cependant, depuis quelques années la période de garantie des appareils de DLS est désormais proposée à 24 mois en standard. Des extensions de garantie sont possibles dans le cadre d'un contrat de maintenance. Certains systèmes de DLS nécessitent plus d'entretien que d'autres. Renseignez-vous sur les conditions de maintenance, la fréquence des calibrations/vérifications, la disponibilité des pièces de rechange et le niveau de formation requis pour l'utilisation et l'entretien de l'appareil. Assurez-vous que le fournisseur propose un support technique fiable et

prenez en considération le coût de ces services.

Budget

Le dernier point et non des moindres, votre budget d'investissement ! Le prix d'un appareil de DLS dépend beaucoup de ses fonctionnalités, de ses performances et, dans une moindre mesure, de son fabricant. Ainsi, il faut compter sur un prix d'environ 25-30k€ pour les appareils de DLS d'entrée

CONCLUSIONS

Compte tenu de la grande diversité d'instruments de DLS disponibles sur le marché aujourd'hui, le choix du meilleur instrument pour vos applications peut s'avérer difficile pour un utilisateur non averti. Cet article présente les principaux éléments techniques et fonctionnels à prendre en considération pour vous aider à faire le bon choix. Dans cette démarche, il est fortement recommandé d'engager un dialogue avec les fournisseurs/fabricants pour bien préciser votre besoin afin qu'ils puissent vous orienter vers la solution qui correspond le mieux à vos exigences et vos contraintes. ●

RÉFÉRENCES

- [1] Richard Feynman, "The Brownian Movement." The Feynman Lectures of Physics, Volume I. p. 41 (1964).
- [2] ISO 13321:1996 Particle size analysis — Photon correlation spectroscopy.

FOURNISSEUR	SITE INTERNET	TYPES D'ANALYSEURS DLS PROPOSÉS
ALV GmbH (Allemagne)	www.alvgmbh.de	• Banc DLS/ SLS à goniomètre
Anton Paar (Autriche)	www.anton-paar.com	• DLS de paillasse multi-angles fixes (MADLS)
Cordouan Technologies (France)	www.cordouan-tech.com	• DLS de paillasse à angle fixe • DLS déportée <i>in situ</i> sans contact; mesure en ligne • DLS & DDLS de paillasse à angle variable avec mini goniomètre.
Horiba (Japon)	www.horiba.com	• DLS de paillasse multi-angles fixes (MADLS)
LS Instruments (Suisse)	www.lsinstruments.ch	• Banc DLS/ SLS à goniomètre • 3D X-corrélation DLS de paillasse
Malvern Panalytical (Royaume-Uni)	www.malvernpanalytical.com	• DLS de paillasse multi-angles (MADLS)
Microtrac MRB (Allemagne)	www.microtrac.com	• DLS de paillasse à angle fixe • DLS déportée <i>in situ</i> par immersion
Wyatt Technologies (USA)	www.wyatt.com	• Système SLS multi-angles fixes MALS avec module DLS externe