

# Modes de vibration de nano-objets : des nanoparticules métalliques aux virus biologiques

Bruno Stephanidis  
Directeur de thèse : Alain Mermet

*Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescents*

22 janvier 2008

Université Claude Bernard  Lyon 1



# Plan

## 1 INTRODUCTION

# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS

# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS
- 3 CAS DES NANOPARTICULES D'OR

# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS
- 3 CAS DES NANOPARTICULES D'OR
- 4 VIRUS

# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS
- 3 CAS DES NANOPARTICULES D'OR
- 4 VIRUS
- 5 CONCLUSION

# Introduction

Nanoparticules  $\Rightarrow$  Dimensions nanométriques

# Introduction

Nanoparticules  $\Rightarrow$  Dimensions nanométriques

- Confinement  
 $\leadsto$  propriétés optiques  
ex. : coloration des verres
- Rapport S/V  
grand  $\leadsto$  propriétés catalytiques



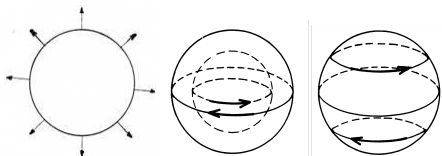
# Introduction

Nanoparticules  $\Rightarrow$  Dimensions nanométriques

- Confinement  
 $\leadsto$  propriétés optiques  
ex. : coloration des verres

- Rapport S/V grand  $\leadsto$  propriétés catalytiques

- Modes de vibrations à l'échelle de la nanoparticule



# Introduction

LPCML : étude par diffusion inélastique de lumière

- intérêt fondamental (effet de confinement élastique, couplage élastique, couplage lumière/vibration)
- détermination de la taille ( $\nu \propto 1/D$ )

# Introduction

LPCML : étude par diffusion inélastique de lumière

- intérêt fondamental (effet de confinement élastique, couplage élastique, couplage lumière/vibration)
- détermination de la taille ( $\nu \propto 1/D$ )

Pourquoi étudier les virus ?

# Introduction

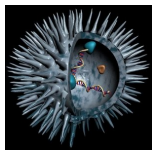
Les virus : des « nanoparticules biologiques »

Taille  $\sim 20 \text{ nm}$  - quelques centaines de  $\text{nm} \Rightarrow$  **nano-**

# Introduction

Les virus : des « nanoparticules biologiques »

Taille  $\sim 20 \text{ nm}$  - quelques centaines de  $\text{nm} \Rightarrow$  **nano-**



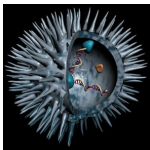
## Virus

Une **coque** protéique renfermant le matériel génétique

# Introduction

Les virus : des « nanoparticules biologiques »

Taille  $\sim 20 \text{ nm}$  - quelques centaines de  $\text{nm} \Rightarrow$  nano-



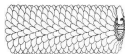
## Virus

Une **coque** protéique renfermant le matériel génétique

- formes très géométriques : sphère



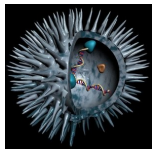
cylindre



# Introduction

Les virus : des « nanoparticules biologiques »

Taille  $\sim 20 \text{ nm}$  - quelques centaines de  $\text{nm} \Rightarrow$  **nano-**



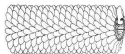
## Virus

Une **coque** protéique renfermant le matériel génétique

- formes très géométriques : sphère



cylindre

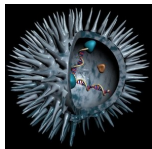


- monodisperses

# Introduction

Les virus : des « nanoparticules biologiques »

Taille  $\sim 20 \text{ nm}$  - quelques centaines de  $\text{nm} \Rightarrow$  **nano-**



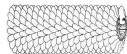
## Virus

Une **coque** protéique renfermant le matériel génétique

- formes très géométriques : sphère



cylindre



- monodisperses

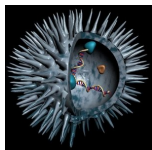
$\Rightarrow$  « nanoparticules biologiques »



# Introduction

Les virus : des « nanoparticules biologiques »

Taille  $\sim 20 \text{ nm}$  - quelques centaines de  $\text{nm} \Rightarrow$  **nano-**



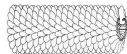
## Virus

Une **coque** protéique renfermant le matériel génétique

- formes très géométriques : sphère



cylindre



- monodisperses

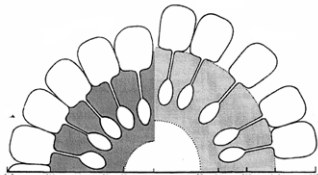
$\Rightarrow$  « nanoparticules biologiques »

☹ Faible cohésion et structure virale hétérogène

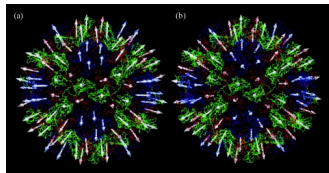
# Introduction

## Apports d'une étude dynamique des virus

- Etude des changements de conformation du virus (transition compact/gonflé)



Witz *et al.* 2001

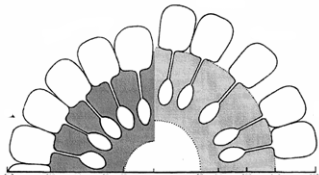


Tama *et al.* 2005

# Introduction

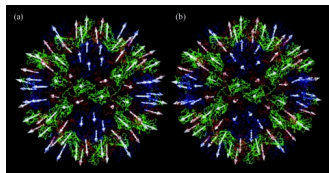
## Apports d'une étude dynamique des virus

- Etude des changements de conformation du virus (transition compact/gonflé)



Witz *et al.* 2001

- Détection ( $\nu \propto 1/D$ )

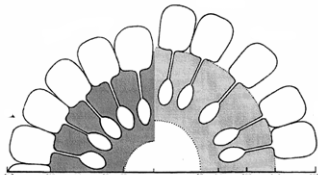


Tama *et al.* 2005

# Introduction

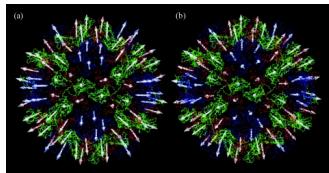
## Apports d'une étude dynamique des virus

- Etude des changements de conformation du virus (transition compact/gonflé)



Witz *et al.* 2001

- Détection ( $\nu \propto 1/D$ )
- Virocidie ?



Tama *et al.* 2005

# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS**
- 3 CAS DES NANOPARTICULES D'OR
- 4 VIRUS
- 5 CONCLUSION

# Modes propres d'une nanosphère

Modes propres d'une nanosphère  $\equiv$  ondes stationnaires

- 1D : superposition de deux ondes progressives se propageant en sens inverse
  
- 3D (Animations : L. Saviot)

Validité à toutes les échelles /  $\nu \propto 1/D$

- planète  $D = 13000 \text{ km} \Rightarrow \nu \sim 10^{-3} \text{ Hz}$
- nanoparticule  $D = 5 \text{ nm} \Rightarrow \nu \sim 10^{11} \text{ Hz}$

# Modes propres d'une sphère : calcul

Modèle simple : sphère élastique homogène (Lamb 1881)

$$-\omega^2 \vec{u} = v_L^2 \vec{\nabla}(\vec{\nabla} \cdot \vec{u}) - v_T^2 \vec{\nabla} \times (\vec{\nabla} \times \vec{u})$$

Symétrie sphérique  $\Rightarrow$  solutions indexées par  $\ell$

$$\ell = 0$$

mode de respiration

$$\ell \geq 1$$


torsionnel

sphéroïdal

# Ordres de grandeurs

$$\nu = \frac{S v_{L,T}}{D} \quad S \text{ facteur de forme (} = 0.5 \text{ corde, } 0.8 - 0.9 \text{ sphère)}$$

$$S = f(v_L/v_T) \text{ (et de } \rho \text{ si matrice)}$$


$$D = 5 \text{ nm}$$

Nanosphère « dure » (silice)

$$\nu = 19 \text{ cm}^{-1}$$

Nanosphère « molle »

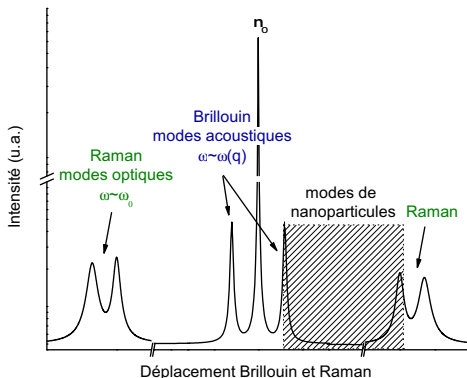
(biologique)

$$\nu = 5 \text{ cm}^{-1}$$

Virus :  $v_L$ ,  $v_T$ ,  $\rho$  ?

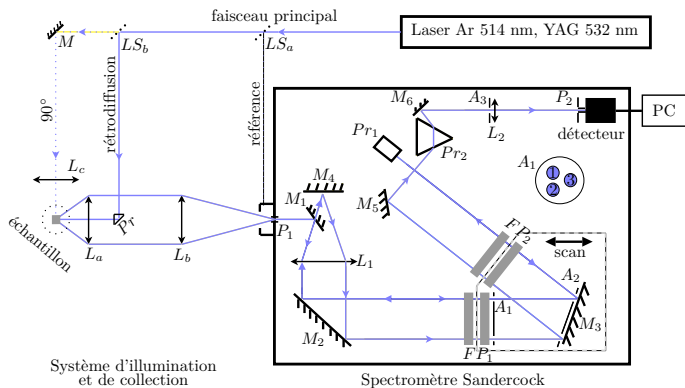


# Diffusion inélastique de lumière



Modes propres de nanoparticules  $\Rightarrow$  modes « quasi-optiques »

# Dispositif expérimental : tandem Fabry-Pérot



triple passage  $\Rightarrow$

- très bonne résolution
- très bon taux de réjection

# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS
- 3 CAS DES NANOPARTICULES D'OR**
- 4 VIRUS
- 5 CONCLUSION

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

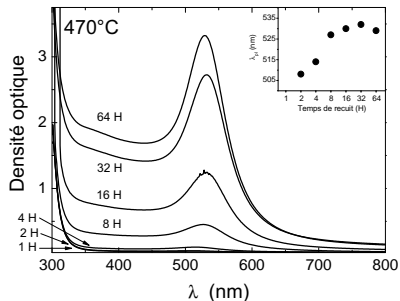


Verres complexes (au plomb) de la cristallerie Saint-Louis dopés à l'or recuits à  $470^{\circ}\text{C}$   $\Rightarrow$  couleur rouge

# Application à l'étude de nanoparticules d'or



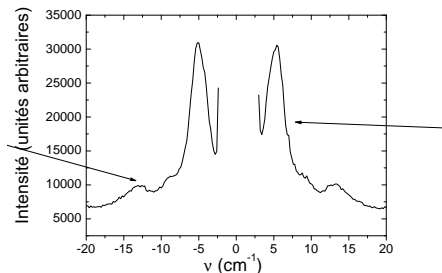
Verres complexes (au plomb) de la cristallerie Saint-Louis dopés à l'or recuits à  $470^{\circ}\text{C}$   $\Rightarrow$  couleur rouge



Spectres d'absorption : résonance plasmon de surface

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

## Spectres Raman basse fréquence « basse résolution »



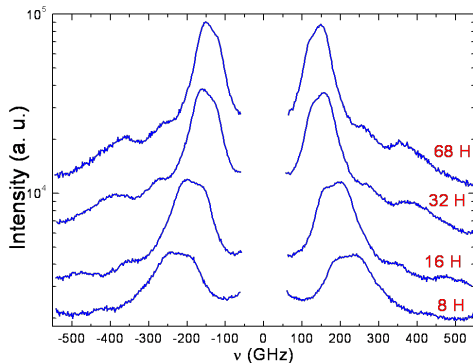
Spectres Raman basse fréquence « basse résolution »

⇒ 2 composantes

+ petite bande

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

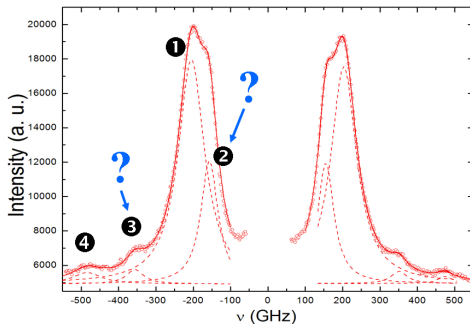
## Spectres Raman basse fréquence « haute résolution »



Spectres Raman basse fréquence « haute résolution »  
⇒ 2-composantes 4 composantes

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

## Spectres Raman basse fréquence : fits lorentziens



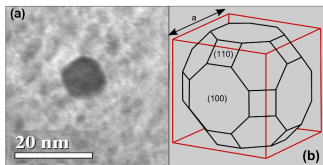
- ④ polarisée, ①, ② et ③ dépolarisée
- $\nu_1/\nu_4 \equiv \nu_{sph}/\nu_{quad}$

composantes ① et ④  $\equiv$  quadropolaire et sphérique



# Application à l'étude de nanoparticules d'or

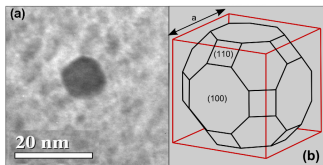
Interprétation : levée de dégénérescence



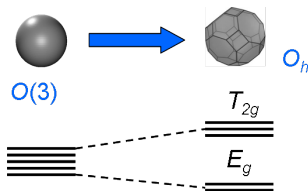
(a) observations au MET  
~ (b) morphologie facettée  
compatible avec un  
cuboctaèdre tronqué

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

Interprétation : levée de dégénérescence



(a) observations au MET  
 ~ (b) morphologie facettée compatible avec un cuboctaèdre tronqué

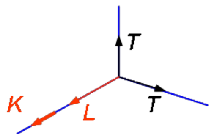


⇒ modes ② et ③

Levée de dégénérescence du mode quadrupolaire **5 fois** dégénéré (analogie avec théorie du champ cristallin)

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

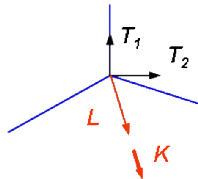
Interprétation : levée de dégénérescence



Onde selon [100]

L :  $C_{11}$

T :  $C_{44}$



Onde selon [110]

L :  $\frac{1}{2}(C_{11} + C_{12} + 2C_{44})$

T1 :  $C_{44}$

T2 :  $\frac{1}{2}(C_{11} - C_{12})$

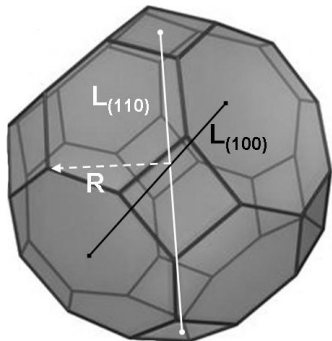
- $T_{2g} \iff$  onde T [100] à  $v_{T_{2g}} = \sqrt{C_{44}/\rho}$
- $E_g \iff$  onde T [110] à  $v_{E_g} = \sqrt{1/2(C_{11} - C_{12})/\rho}$

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

## Confrontation du modèle avec les données expérimentales

Dans le nanocrystal  $\Rightarrow$  ondes stationnaires entre faces octogonales (100) et entre faces rectangulaires (110)

$$\nu_{T2g} \simeq \frac{\nu_{T2g}}{L_{(100)}} \text{ et } \nu_{Eg} \simeq \frac{\nu_{Eg}}{L_{(110)}}$$



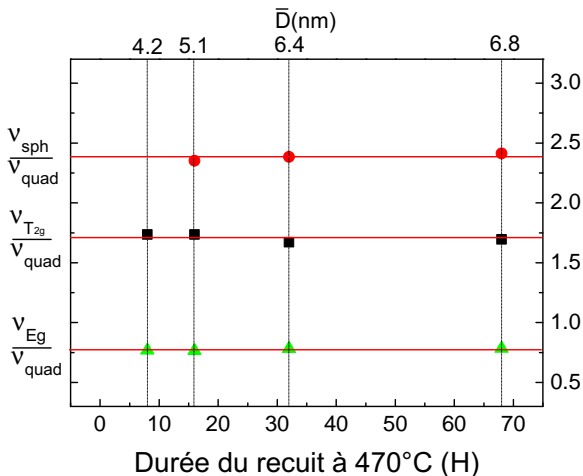
### Rapports des fréquences

$$\frac{\nu_{T2g}}{\nu_{quad}} \simeq \underbrace{\frac{\nu_{T2g}}{\langle \nu_T \rangle}}_{\text{anisotropie}} \cdot \underbrace{\frac{\bar{D}/S_{quad}}{L_{(100)}}}_{\text{confinement}}$$

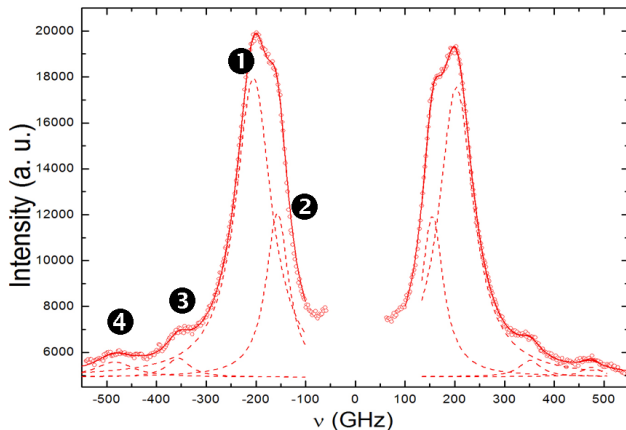
Diamètre de la nanosphère  $\bar{D}$

# Application à l'étude de nanoparticules d'or

## Confrontation du modèle avec les données expérimentales



⇒ Le modèle proposé et les données expérimentales sont en bonne adéquation.



composantes **1** et **4**  $\equiv$  modes de la nanosphère  
(quadrupolaire et sphérique)

composantes **2** et **3**  $\equiv$  modes « cuboctaédriques »  $E_g$  et  $T_{2g}$

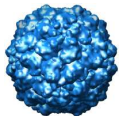
# Plan

- 1 INTRODUCTION
- 2 DYNAMIQUE DE NANO-OBJETS
- 3 CAS DES NANOPARTICULES D'OR
- 4 VIRUS**
- 5 CONCLUSION

# Virus étudiés

- Phytovirus

STMV  
17 *nm*



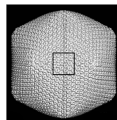
BMV  
28 *nm*



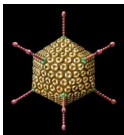
TBSV  
30 *nm*



PBCV-1  
190 *nm*



- Virus humain : Adénovirus 80 *nm*



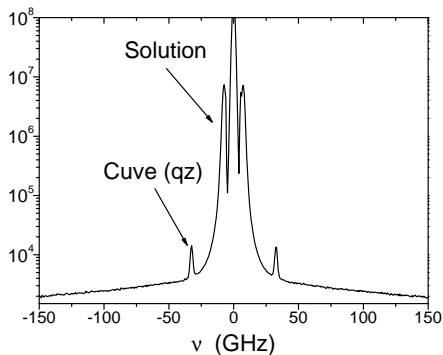
Estimation de la fréquence des modes de virus (pour le STMV)

- $\nu_{\ell=2} \sim 20 - 50 \text{ GHz}$
- $\nu_{\ell=0} \sim 100 \text{ GHz}$



# Expériences sur les solutions de virus

## Spectre d'une solution de STMV



On n'observe que le signal très intense de la solution.  
⇒ résultat identique pour tous les virus

# Expériences sur les solutions de virus

- fraction volumique en virus dans la solution  $\sim 0.2\%$
- impédances acoustiques des virus et du solvant proches  
⇒ amortissement ?
- activité Raman des modes de virus faible ?

## Idées

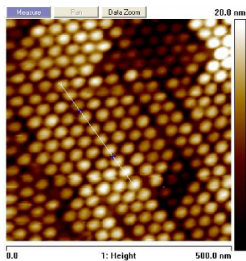
### Exalter le signal du virus

- diffusion Raman exaltée par des nanoparticules (SERS) ☹
- diffusion inélastique d'UV ☹

### Augmenter la concentration en virus

# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

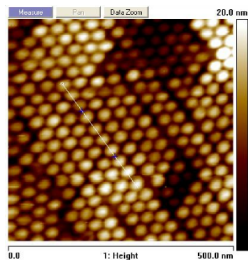
Observations AFM d'un cristal 2D de virus



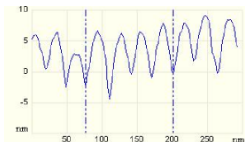
Réseau hexagonal  
compact  
de TBSV sur mica

# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

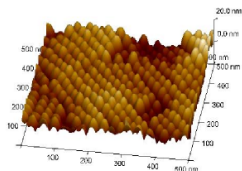
Observations AFM d'un cristal 2D de virus



Réseau hexagonal  
compact  
de TBSV sur mica



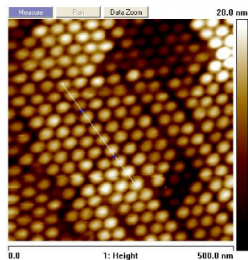
Profil 3D



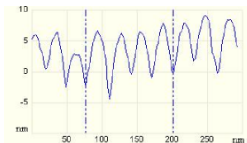
Reconstruction de la  
surface

# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

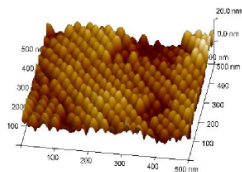
Observations AFM d'un cristal 2D de virus



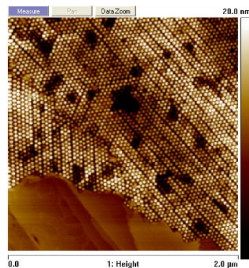
Réseau hexagonal  
compact  
de TBSV sur mica



Profil 3D



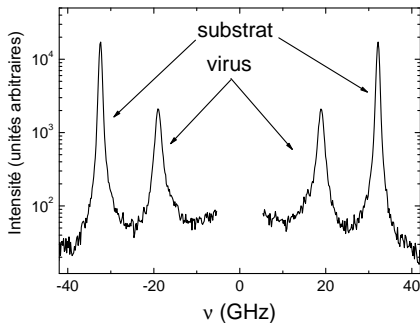
Reconstruction de la  
surface



A plus petite échelle

# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

Spectre d'une couche de TBSV sur une lame de silice

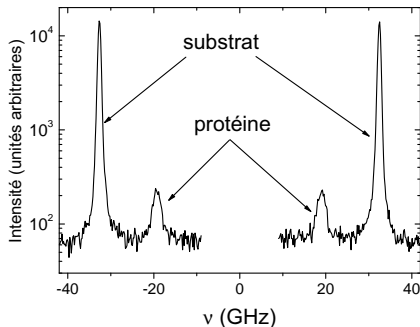


- mode de la couche virus
- pas de signal à plus haute énergie
- résultats similaires pour tous les virus

Nature du mode de la couche ?

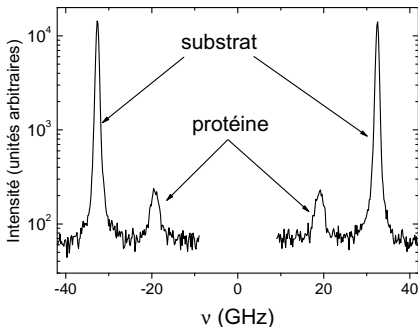
# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

Comparaison avec le spectre d'un film de protéines (BSA)



# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

Comparaison avec le spectre d'un film de protéines (BSA)

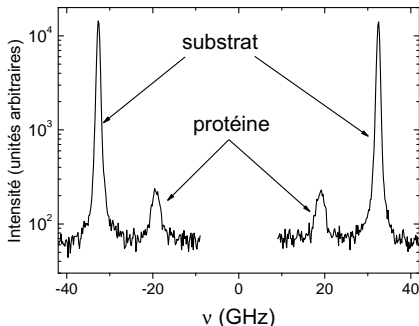


- grandes similitudes avec les spectres de couches de virus
- pic de la couche ou du film systématiquement entre 19 GHz et 23 GHz



# Cristaux bidimensionnels de phytovirus

Comparaison avec le spectre d'un film de protéines (BSA)

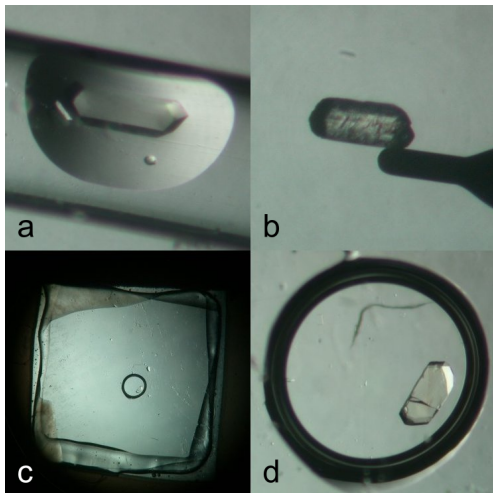


- grandes similitudes avec les spectres de couches de virus
- pic de la couche ou du film systématiquement entre 19 GHz et 23 GHz

⇒ mode Brillouin de la couche

⇒ BMV :  $v_L \sim 3300 \text{ m.s}^{-1}$ , TBSV :  $v_L \sim 3800 \text{ m.s}^{-1}$

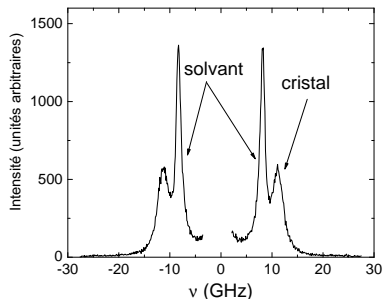
# Cristaux 3D de STMV



Cristaux de virus  
( $L \sim 300 \mu m$ ) sous  
différents  
conditionnements

# Cristaux 3D de STMV

## Spectres d'un cristal de STMV hydraté

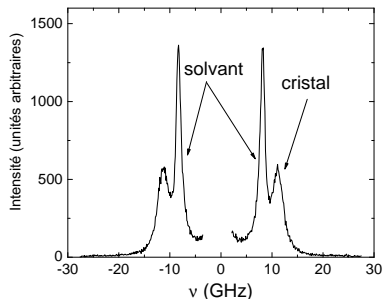


### Deux composantes

- mode Brillouin de la solution
- pic du cristal

# Cristaux 3D de STMV

## Spectres d'un cristal de STMV hydraté



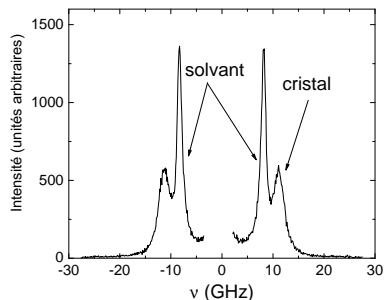
### Deux composantes

- mode Brillouin de la solution
- pic du cristal
  - polarisé
  - $\nu \equiv \nu(q)$

⇒ mode Brillouin  $L$

# Cristaux 3D de STMV

## Spectres d'un cristal de STMV hydraté



### Deux composantes

- mode Brillouin de la solution
- pic du cristal
  - polarisé
  - $\nu \equiv \nu(q)$

⇒ mode Brillouin  $L$

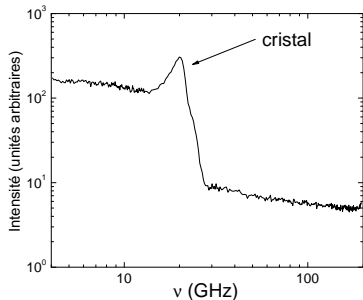
### Evaluation des constantes élastiques de virus « *in vivo* »

- $v_L = 1920 \pm 70 \text{ m.s}^{-1} \rightsquigarrow$  calculs des modes
- module d'Young :  $E = 3.3 \text{ GPa}$  (compatible avec mesures par indentation AFM)
  - cristal sec  $E \sim 10 \text{ GPa}$  (rigidité des capsides)

# Cristaux 3D de STMV

Recherche de modes à plus haute énergie

## Spectre d'un cristal de STMV sec



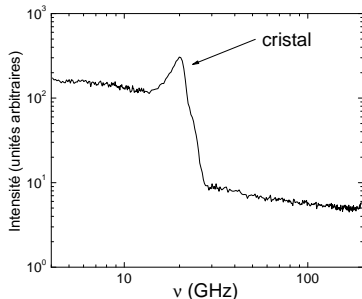
⇒ Pas de modes de vibration de virus

Pour quelles raisons ?

# Cristaux 3D de STMV

Recherche de modes à plus haute énergie

## Spectre d'un cristal de STMV sec



⇒ Pas de modes de vibration de virus

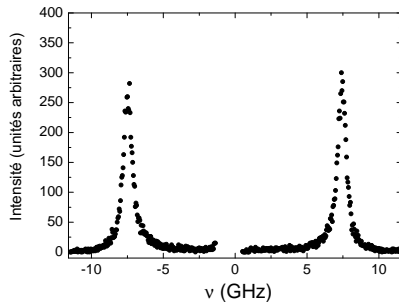
Pour quelles raisons ?

- pas de mouvements cohérents au sein du virus
- modes amortis par le solvant
- modes de virus de trop faible amplitude ⇒ indétectables par diffusion inélastique de lumière

# Derniers résultats

## Cas d'un gros virus en solution

- PBCV-1 : gros virus ( $D = 190 \text{ nm}$ )
- Solution-mère très concentrée

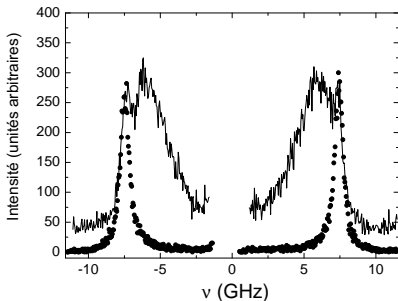




# Derniers résultats

## Cas d'un gros virus en solution

- PBCV-1 : gros virus ( $D = 190 \text{ nm}$ )
- Solution-mère très concentrée



- intensité  $\propto$  concentration en virus
- position du pic compatible avec calculs

# Derniers résultats

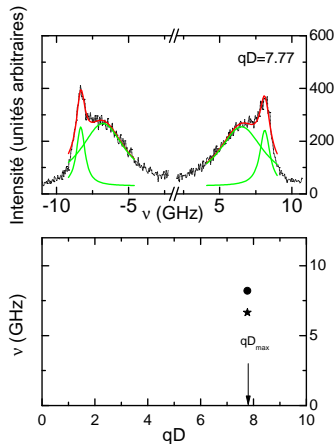
Mode de particule ou mode acoustique ?

Etude de la relation de dispersion

# Derniers résultats

Mode de particule ou mode acoustique ?

## Etude de la relation de dispersion



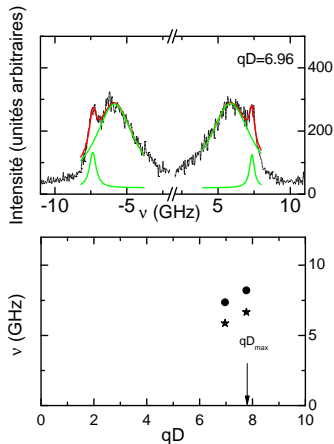
- variation linéaire de la position du pic (●) du solvant  $\Rightarrow$  mode acoustique
- mode ★ : position varie peu en fonction de  $q$

$\Rightarrow$  Mode propre de virus !

# Derniers résultats

Mode de particule ou mode acoustique ?

Etude de la relation de dispersion



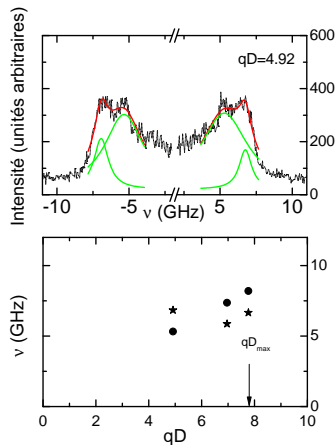
- variation linéaire de la position du pic (●) du solvant  $\Rightarrow$  mode acoustique
- mode ★ : position varie peu en fonction de  $q$

$\Rightarrow$  Mode propre de virus !

# Derniers résultats

Mode de particule ou mode acoustique ?

Etude de la relation de dispersion



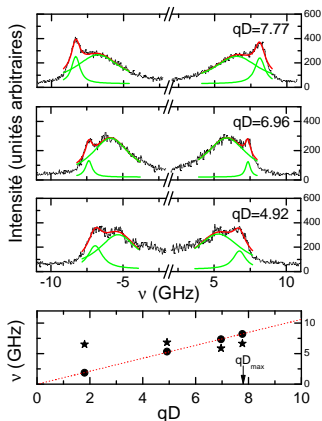
- variation linéaire de la position du pic (●) du solvant  $\Rightarrow$  mode acoustique
- mode ★ : position varie **peu** en fonction de  $q$

$\Rightarrow$  Mode propre de virus !

# Derniers résultats

Mode de particule ou mode acoustique ?

Etude de la relation de dispersion



- variation linéaire de la position du pic (●) du solvant  $\Rightarrow$  mode acoustique
- mode ★ : position varie peu en fonction de  $q$

$\Rightarrow$  Mode propre de virus !

# Conclusion

Modes de vibration de nanoparticules d'or

Anisotropie élastique  $\Rightarrow$  levée de dégénérescence du mode quadrupolaire

# Conclusion

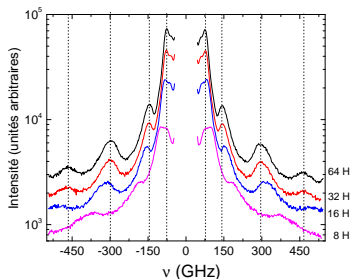
## Modes de vibration de nanoparticules d'or

Anisotropie élastique  $\Rightarrow$  levée de dégénérescence du mode quadrupolaire

### Perspectives

Etude d'autres systèmes différant par

- la composition : Au/Ag (spectres riches) et Cu
- la morphologie : nanobâtonnets





# Conclusion

## Recherche de modes de virus

### Etude de plusieurs virus

- Solutions : petit virus ☹  
gros virus (sensibilité ?) ☺
- $2D$  et  $3D \Rightarrow$  première détermination de certaines constantes élastiques de virus

# Conclusion

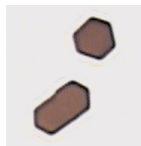
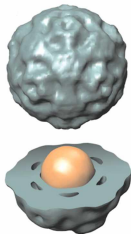
## Recherche de modes de virus

### Etude de plusieurs virus

- Solutions : petit virus ☹  
gros virus (sensibilité ?) ☺
- $2D$  et  $3D \Rightarrow$  première détermination de certaines constantes élastiques de virus

### Perspectives

- étude d'autres gros virus (vérification de  $\nu \propto 1/D$ )
- exaltation du signal



# Collaborations

Sergei Adichtchev, Sergei Sirotkin, Eugène Duval, LPCML

Patrice Gouet, IBCP, Lyon I : Cristaux de virus et de protéines

Lucien Saviot, Univ. Bourgogne (Dijon) : Simulations et calculs de modes

Alain Polian, IMPMC, Paris VII : Diffusion Brillouin

Serge Etienne, Sylvie Migot Ecole des Mines (Nancy) : Verres Saint-Louis

Alexander McPherson, Université de Californie (Irvine) : STMV

Laure Franqueville, Pierre Boulanger, Laboratoire de Virologie, Lyon 1 :

Adénovirus

Eric Larquet, Nicolas Boisset, IMPMC, Paris VI : BMV, TBSV

James Van Etten, Université de Nebraska-Lincoln : PBCV-1

Diego Guerin, Université du Pays Basque (Bilbao) : GroEI

Claudio Masciovecchio, Alessandro Gessini, synchrotron ELETTRA, Trieste (Italie) : IUVS

Juliette Tuaille-Combes, LPMCN, Lyon 1 : Agrégats

Stéphane Roux, LPCML : nanoparticules d'or sur virus

Armel Descamps, CLAMS (INSA Lyon) : AFM

Estela Bernstein, LPMCN, Lyon 1 : MET