



UNIL | Université de Lausanne

Unicentre

CH-1015 Lausanne

<http://serval.unil.ch>

Year : 2013

Application de nanoparticules luminescentes pour la détection de traces papillaires

Moret Sébastien

Moret Sébastien, 2013, Application de nanoparticules luminescentes pour la détection de traces papillaires.

Originally published at: Thesis, University of Lausanne

Posted at the University of Lausanne Open Archive.
<http://serval.unil.ch>

Droits d'auteur

L'Université de Lausanne attire expressément l'attention des utilisateurs sur le fait que tous les documents publiés dans l'Archive SERVAL sont protégés par le droit d'auteur, conformément à la loi fédérale sur le droit d'auteur et les droits voisins (LDA). A ce titre, il est indispensable d'obtenir le consentement préalable de l'auteur et/ou de l'éditeur avant toute utilisation d'une oeuvre ou d'une partie d'une oeuvre ne relevant pas d'une utilisation à des fins personnelles au sens de la LDA (art. 19, al. 1 lettre a). A défaut, tout contrevenant s'expose aux sanctions prévues par cette loi. Nous déclinons toute responsabilité en la matière.

Copyright

The University of Lausanne expressly draws the attention of users to the fact that all documents published in the SERVAL Archive are protected by copyright in accordance with federal law on copyright and similar rights (LDA). Accordingly it is indispensable to obtain prior consent from the author and/or publisher before any use of a work or part of a work for purposes other than personal use within the meaning of LDA (art. 19, para. 1 letter a). Failure to do so will expose offenders to the sanctions laid down by this law. We accept no liability in this respect.

Université de Lausanne
Faculté de Droit et des Sciences Criminelles
École des Sciences Criminelles
Institut de Police Scientifique

APPLICATION DE
NANOPARTICULES LUMINESCENTES
POUR LA DETECTION DE TRACES PAPILLAIRES

Thèse de doctorat

présentée à l'Institut de Police Scientifique
de l'Université de Lausanne
par

Sébastien Moret

Lausanne
2013



UNIL | Université de Lausanne
Ecole des sciences criminelles
bâtiment Batochime
CH-1015 Lausanne

IMPRIMATUR

A l'issue de la soutenance de thèse, le Jury autorise l'impression de la thèse de M. Sébastien Moret, candidat au doctorat en science forensique, intitulée

« Application de nanoparticules luminescentes pour la détection de traces papillaires »

Le Président du Jury



Professeur Pierre Margot

Lausanne, le 29 août 2013

APPLICATION DE
NANOPARTICULES LUMINESCENTES
POUR LA DETECTION DE TRACES PAPILLAIRES

Série Criminalistique LVII (57)

ISBN 2-940098-61-1

À mon épouse, Camille,
sans qui ce travail n'aurait jamais abouti.

Remerciements

Une thèse est un travail essentiellement personnel, mais qui ne peut en aucun cas être mené seul. Ce document ne saurait donc commencer par autre chose que la partie la plus importante : les remerciements. Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

Je voudrais premièrement, et avant tout, remercier mon épouse, Camille, pour son soutien inconditionnel tout au long de ce travail.

Cette thèse a été réalisée sous la direction du Professeur Christophe Champod, et sous la supervision du Docteur Andy Bécue, merci pour leur soutien et leurs précieux conseils. Merci également au président du Jury, le Professeur Pierre Margot, Directeur de l'École des Sciences Criminelles, ainsi qu'aux membres du Jury, les Professeurs Olivier Tillement, du Laboratoire de Physico-Chimie de Matériaux Luminescents, Université Claude Bernard, Lyon, et Chris Lennard, du National Centre for Forensic Studies, University of Canberra.

Merci à tous les membres du groupe Empreintes Digitales : Christophe, Andy, Nicole, Valérie, Flore, Alexandre, Thibault, Aline.

Merci à tous mes donneurs de traces papillaires, qui resteront anonymes, même s'ils ont grandement contribué à ce travail en donnant de leur personne.

Merci à tous les assistants et collaborateurs de l'IPS qui ont chacun à leur façon contribué au succès de ce travail.

Un merci tout particulier à Anne Marville pour son aide précieuse tout au long du mon séjour à l'IPS.

Merci à tous mes collègues et anciens collègues de bureau : Andy, Nicole, Matthieu et Marcela.

Merci à toute l'équipe du Laboratoire de l'Éprouvette : Patricia, Séverine, Delphine, Agnès, Lara, Aurèle, Simone.

Merci à Isabelle, Raymond, Du, Marie-Pierre, Matthieu, Marcela, Julien, Salvator, Paul pour leur soutien, leur aide, leurs conseils, leur sympathie, les pauses cafés, les apéros, les soirées sushis, entres autres.

Merci à toute ma famille et belle-famille, pour des raisons simples, mais d'une importance capitale.

Résumé

Application de nanoparticules luminescentes pour la détection de traces papillaires

Après avoir situé le contexte de la recherche et défini les enjeux principaux du travail, différents types de nanoparticules, ainsi que leurs principales caractéristiques, sont parcourues. L'élaboration de critères de sélection ayant permis de déterminer les types de nanoparticules potentiellement adaptés à la détection de traces papillaires, l'étude s'est alors focalisée sur deux familles de composés : les *quantum dots* et les nanoparticules d'oxyde de silicium.

Deux types de *quantum dots* ont été synthétisés : le tellure de cadmium et le sulfure de zinc). Ils n'ont toutefois pas permis la détection de traces papillaires réalistes. En effet, seules des traces fraîches et enrichies en sécrétions ont pu être mises en évidence. Toutefois, des résultats ont été obtenus avec les deux types de *quantum dots* pour la détection de traces papillaires sanglantes. Après optimisation, les techniques rivalisent avec les méthodes couramment appliquées en routine. Cependant, l'interaction se produisant entre les traces et les nanoparticules n'a pas pu être déterminé.

Les nanoparticules d'oxyde de silicium ont dès lors été appliquées dans le but de comprendre plus en détails les interactions avec les traces papillaires. Ces nanoparticules ont l'avantage d'offrir un très bon contrôle de surface, permettant ainsi une étude détaillée des phénomènes en jeu. Des propriétés de surface variables ont dès lors été obtenues en greffant diverses molécules à la surface des nanoparticules d'oxyde de silicium. Après avoir exploré différentes hypothèses d'interaction, il a pu être déterminé qu'une réaction chimique se produit lors qu'un groupement de type carboxyle est présent à la surface des particules. Ce groupement réagit avec les fonctions amines primaires des sécrétions. L'interaction chimique a ensuite pu être renforcée par l'utilisation d'un catalyseur, permettant d'accélérer la réaction.

Dans la dernière partie du travail, les nanoparticules d'oxyde de silicium ont été comparées à une technique utilisée en routine, la fumigation de cyanoacrylate. Bien que des études plus approfondies soient nécessaires, il s'avère que l'application de nanoparticules d'oxyde de silicium permet une détection de très bonne qualité, moins dépendante du donneur que les techniques courantes. Ces résultats sont prometteurs en vue du développement d'une technique possédant une sensibilité et une sélectivité accrue.

Summary

Application of luminescent nanoparticles to detect fingerprints

Having situated the background of research and identified key issues of work, different types of nanoparticles and their main features are reviewed. The development of selection criteria lead to the identification of nanoparticles types potentially suitable for fingerprints detection. The study focused then on two families of compounds: *quantum dots* and silicon oxide nanoparticles.

Two types of *quantum dots* were synthesized and characterised: cadmium telluride and zinc sulphide. Unfortunately, they did not allow the detection realistic fingerprints. Indeed, only fresh and groomed fingerprints have been detected. However, results have been obtained with both types of *quantum dots* for the detection of fingerprints in blood. After optimization procedures, the *quantum dots* based techniques compete with the methods currently used in routine. However, the interaction occurring between fingerprints and nanoparticles could not be determined.

Silicon oxide nanoparticles have therefore been applied in order to understand in detail the interactions with fingerprints. These nanoparticles have the advantage of providing a very good surface control, allowing an in-depth study of the phenomena involved. Versatile surface properties were therefore obtained by grafting various molecules on the surface of silicon oxide nanoparticles. Different hypotheses were investigated and it was determined that a chemical reaction occurred between the surface functionalised nanoparticles and the fingerprint residues. The carboxyl groups on the surface of the particles react with primary amines of the secretions. Therefore, this interaction was improved by the use of a catalyst.

In the last part of the work, silicon oxide nanoparticles were compared to a routinely used technique: cyanocrylate fuming. Although further studies are still needed, it appears that the application of silicon oxide nanoparticles allows fingerprint detection of very good quality, with a lowered donor dependency. These results are promising for the development of techniques with greater sensitivity and selectivity.

Glossaire

| | | |
|--------------|---|---|
| ACE-V | : | Analyse, Comparaison, Évaluation, Vérification |
| AFM | : | Atomic Force Microscope |
| APTS | : | 3-aminopropyl-triéthoxysilane |
| ASTM | : | American Society for Testing and Materials |
| BPS | : | Black Powder Suspension |
| BSI | : | British Standards Institution |
| DFO | : | 1,8-diazafluorén-9-one |
| DLS | : | Dynamic light scattering (ou diffusion dynamique de la lumière) |
| EDC | : | N-(3-diméthylaminopropyl)-N'-éthylcarbodiimide |
| IR | : | Infra-Rouge |
| IRM | : | Imagerie par résonance magnétique |
| ISO | : | International Organization for Standardization |
| LCD | : | Liquid Crystal Display |
| LED | : | Light-Emitting Diode |
| LFP | : | Latent fingerprint (ou empreinte digitale latente) |
| MET | : | Microscope électronique à transmission |
| MMD | : | Multi Metal Deposition |
| NHS | : | N-hydroxysuccinimide |
| OLED | : | Organic Light-Emitting Diode |

| | | |
|-------|---|--|
| PD | : | Physical developer |
| PEG | : | Polyéthylène glycol |
| PE | : | Polyéthylène |
| PMMA | : | Poly-(méthacrylate de méthyle) |
| PP | : | Polypropylène |
| QD | : | Quantum Dot |
| RO/DI | : | Reverse Osmosis/Delionized |
| RuBpy | : | Tris(2,2'-bipyridyl)dichlororuthenium (II) hexahydrate |
| SMD | : | Single Metal Deposition |
| SPR | : | Small Particle Reagent |
| SSP | : | Sticky Side Powder |
| STM | : | Scanning Tunneling Microscope |
| TEOS | : | Tetraethyl orthosilicate (ou orthosilicate de tétraéthyle) |
| TGA | : | Thioglycolic acid (ou acide thioglycolique) |
| THC | : | Δ -9-tétrahydrocannabinol |
| TOPO | : | Trioctylphosphine oxide ou oxyde de trioctylphosphine |
| U. A. | : | Unité arbitraire |
| UV | : | Ultra-violet |
| VMD | : | Vacuum Metal Deposition (ou déposition métallique sous-vide) |
| W/O | : | Water in oil |
| WPS | : | White Powder Suspension |

Table des matières

| | |
|--|----|
| Chapitre 1 : Introduction | 1 |
| 1.1 Les traces papillaires | 1 |
| 1.2 Buts du travail | 6 |
| 1.3 Structure du travail : les grandes lignes de la thèse..... | 8 |
| 1.4 Travaux connexes | 9 |
| Chapitre 2 : La détection des traces papillaires | 11 |
| 2.1 La problématique de la composition des traces papillaires | 11 |
| 2.2 Les techniques de détection et les principes mis en jeux | 16 |
| Chapitre 3 : Les nanoparticules appliquées à la détection de traces papillaires | 19 |
| 3.1 Apport de l'utilisation des nanoparticules pour la détection de traces papillaires | 19 |
| 3.2 Utilisations actuelles des nanoparticules pour la détection de traces papillaires | 22 |
| 3.3 Bilan..... | 35 |
| Chapitre 4 : Des nanoparticules adaptées | 39 |
| 4.1 Critères et possibilités | 39 |
| 4.2 Les nanoparticules envisageables..... | 50 |
| 4.3 Les <i>quantum dots</i> | 52 |
| 4.4 Les nanoparticules d'oxyde de silicium..... | 56 |
| Chapitre 5 : Matériels et méthodes | 61 |
| 5.1 Cadre de travail et limitations..... | 61 |
| 5.2 Synthèse et fonctionnalisation des <i>quantum dots</i> de CdTe | 62 |
| 5.3 Synthèse et fonctionnalisation des <i>quantum dots</i> de ZnS | 65 |
| 5.4 Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de silicium | 68 |
| 5.5 Les procédés de purification des solutions de nanoparticules | 69 |
| 5.6 Les méthodes de caractérisation des nanoparticules | 71 |
| 5.7 Les traces papillaires : de l'échantillonnage à l'évaluation des résultats..... | 78 |

| | |
|---|-----|
| Chapitre 6 : Les quantum dots, exploration des possibilités..... | 87 |
| 6.1 Synthèse et caractérisation des <i>quantum dots</i> de CdTe | 87 |
| 6.2 Synthèses et caractérisation du ZnS et ZnS dopé | 101 |
| 6.3 Détection de traces papillaires sanglantes..... | 108 |
| 6.4 Tentative de transposition aux traces non-sanglantes | 109 |
| 6.5 Bilan et discussion | 112 |
| Chapitre 7 : Les nanoparticules d'oxyde de silicium, étude des interactions avec les traces papillaires | 115 |
| 7.1 Synthèses et caractérisation..... | 115 |
| 7.2 Étude des interactions | 125 |
| 7.3 Considérations sur l'influence de la taille..... | 146 |
| 7.4 Bilan de l'application des nanoparticules d'oxyde de silicium fonctionnalisées | 148 |
| 7.5 Transposition à la SMD | 149 |
| Chapitre 8 : Applications pratiques et transposition à d'autres nanoparticules..... | 153 |
| 8.1 Application pratique des nanoparticules d'oxyde de silicium..... | 153 |
| 8.2 Transposition aux <i>quantum dots</i> | 166 |
| 8.3 <i>Quantum dots</i> et nanoparticules d'oxyde de silicium | 167 |
| Chapitre 9 : Bilan final..... | 175 |
| 9.1 Quelles sont les structures nanométriques les plus adaptées à la détection de traces papillaires ?..... | 175 |
| 9.2 Comment interagissent les nanoparticules avec les sécrétions papillaires et comment optimiser cette interaction ? | 176 |
| 9.3 Discussion..... | 176 |
| 9.4 Travaux futurs et perspectives | 178 |
| Bibliographie | 179 |
| A. Annexe : Composition des sécrétions papillaires | 201 |
| A.1 Sécrétion des glandes eccrines | 201 |
| A.2 Sécrétions des glandes sébacées | 203 |
| B. Annexe : Survol des techniques de détection de traces papillaires..... | 205 |
| B.1 Les interactions possibles..... | 205 |
| B.2 Les techniques fondées sur l'interaction physique..... | 210 |
| B.3 Les techniques fondées sur l'interaction chimique | 213 |

| | |
|--|-----|
| B.4 Les techniques fondées sur l'interaction physico-chimique..... | 218 |
| C. Annexe : Nanotechnologies et nanoparticules | 224 |
| C.1 Nanosciences, nanotechnologies, nanoparticules..... | 224 |
| C.2 Une nanoparticule sous la loupe..... | 228 |
| C.3 Les <i>quantum dots</i> | 232 |
| D. Annexe : Récapitulatif des publications sur l'utilisation de quantum dots pour la détection de traces papillaires | 241 |
| E. Annexe : Les alcoxysilanes | 245 |
| F. Annexe : Synthèse de CdTe..... | 247 |
| F.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du CdTe | 247 |
| F.2 Protocole de synthèse de CdTe | 247 |
| G. Annexe : Synthèse de ZnS..... | 249 |
| G.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du ZnS | 249 |
| G.2 Protocole de synthèse de ZnS:Cu-MPA, dopé à 1 % | 249 |
| H. Annexe : Synthèse de SiO ₂ | 251 |
| H.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du SiO ₂ | 251 |
| H.2 Protocole de synthèse de SiO ₂ | 252 |
| I. Annexe : Publications | 254 |

Chapitre 1 : *Introduction*

Cette thèse traite de la détection des traces papillaires à l'aide de nanoparticules luminescentes et constitue une étude exploratoire des possibilités d'application de ces structures dans ce domaine. Sans prétendre fournir une nouvelle technique de détection optimisée, l'enjeu principal de ce travail consiste à appréhender les mécanismes des interactions entre les nanoparticules et les traces papillaires, dans le but d'établir une meilleure compréhension de leurs fondements. Plus précisément, les propriétés des nanoparticules ayant directement une influence sur la détection sont parcourues et discutées. Puis, à l'aide de différents types de composés, dont les propriétés sont ajustées spécifiquement, les hypothèses d'interaction entre les sécrétions papillaires et les nanoparticules sont testées. Les résultats obtenus permettent alors d'identifier et d'explorer les voies et les mécanismes de détection les plus prometteurs. Sont présentées des démonstrations de faisabilité de différents modes d'application avec certains types de nanoparticules, dans le but d'inciter au développement et à l'optimisation de futures techniques plus sensibles et sélectives que les techniques utilisées en routine actuellement.

1.1 Les traces papillaires

1.1.1 Définitions générales

Avant de traiter des nanoparticules et de leurs utilisations, différentes notions inhérentes au domaine d'étude se doivent d'être préliminairement définies. La distinction entre une trace et une empreinte se fonde principalement sur la définition proposée par Champod et Chamberlain (2009). Les auteurs définissent en effet l'empreinte digitale comme étant l'impression volontaire laissée par un doigt sur une surface. Cette empreinte constitue donc une référence provenant d'une source connue, déposée avec la collaboration du donneur, dans des conditions maîtrisées. L'empreinte est obtenue soit par apposition du doigt encre sur une surface, à l'image d'un tampon, soit par l'intermédiaire d'un système optique, permettant d'obtenir l'image contrastée de l'empreinte. La trace digitale, quant à elle, est produite lors du contact du doigt avec une surface quelconque et résulte du transfert des sécrétions ou contaminants présents à la surface de la peau sur le support. Ces traces sont laissées involontairement. De fait, la nature non contrôlée de ce type de déposition rend la qualité de ces traces très variable en comparaison d'une empreinte.

Les marques papillaires utilisées pour ce travail sont à cheval entre la définition d'une trace et d'une empreinte. Il s'agit ici d'une déposition contrôlée, dont la source est connue, mais sans utilisation d'encre, et sur des surfaces variables. La qualité du dépôt n'est contrôlable que dans une mesure limitée. Comme les techniques étudiées dans ce travail ont pour but final la détection de traces telles que définies plus haut, les marques papillaires utilisées durant cette étude sont par extension nommées « traces ». Celles le

plus souvent rencontrées sont dites latentes. Elles ne sont pas visibles à l'œil nu, et, du fait de leur nature, constituent le type de traces le plus problématique¹.

Concernant le terme « papillaire », une précision doit également être apportée. Il se réfère aux plis particuliers de la peau présents exclusivement sur les surfaces internes des mains et des pieds. Ainsi, les traces papillaires regroupent les traces digitales (provenant des doigts), palmaires (provenant des paumes des mains), plantaires (provenant de la plante des pieds) et phalangiennes (provenant des phalanges). Le terme « papillaire » étant plus général, il est privilégié pour l'ensemble de ce document, même si les traces utilisées tout au long du travail sont essentiellement digitales, pour des raisons pratiques évidentes.

1.1.2 De la déposition d'une trace papillaire à son individualisation

L'utilisation des empreintes et des traces papillaires a connu de nombreuses évolutions et tournants historiques, dont les premiers vestiges remontent au Néolithique où des dessins papillaires étaient déjà représentés. Plusieurs travaux jalonnent le domaine, comme par exemple les contributions de Nehemiah Grew au 17^{ème} siècle, qui publia une étude sur la morphologie des crêtes papillaires et des pores ; et de Marcello Malpighi, qui présenta une thèse sur les fonctions des surfaces tactiles des doigts. D'autres scientifiques tels que Sir William Herschel et Sir Edward Henry sont reconnus comme les pionniers de la dactyloscopie².

L'exploitation des traces papillaires est un processus impliquant de nombreuses étapes, le succès de chacune dépendant de la précédente. La Figure I-1 illustre ce cheminement de la déposition d'une trace jusqu'à la conclusion de la comparaison de cette trace avec une empreinte de référence. Bien que simplifié, ce schéma permet de situer les diverses étapes dans leur contexte.

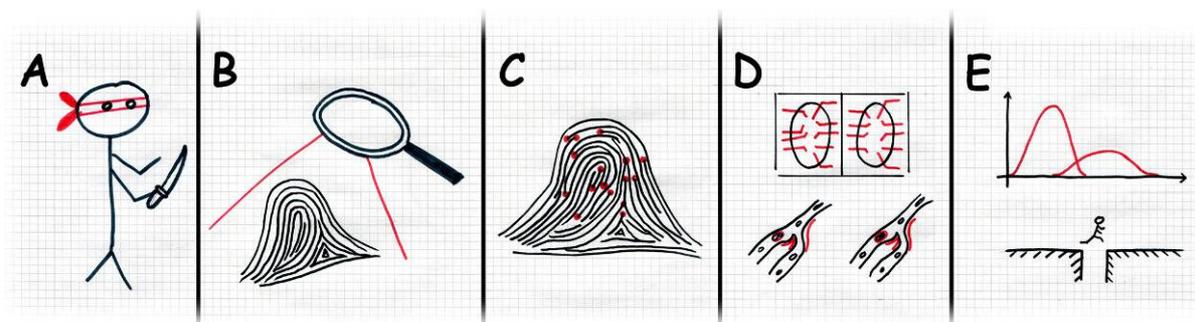


Figure I-1 : Déroulement schématique du processus d'exploitation des traces papillaires. A : Action menant à la déposition de traces, B : Recherche, détection et prélèvement des traces, C : Analyse, D : Comparaison, E : Évaluation et conclusion.

¹ « The latent fingermark is the most common form of fingerprint evidence and also the one that poses the most problems », (Champod *et al.*, 2004).

² Cependant, ce travail n'entend nullement refaire l'historique de l'utilisation des empreintes et des traces papillaires. Le lecteur peut se référer à d'excellents ouvrages retraçant ces évolutions (Ashbaugh, 1999 ; Berry et Stoney, 2001 ; Champod *et al.*, 2004 ; Barnes, 2011).

La première étape (A) correspond à l'action d'intérêt pour l'enquête au cours de laquelle la déposition des traces papillaires a lieu. Il s'agit de l'unique étape non maîtrisable du processus. En effet, la source des traces et leur localisation ne sont pas connues. De même, les conditions de déposition, telles que la pression exercée, les éventuels glissements ou la durée du contact du doigt avec la surface, sont autant de paramètres par définition inconnus. Cette étape est donc à l'origine de toute la problématique du domaine.

La seconde étape (B), intervenant après la découverte de l'acte, consiste en la recherche des traces papillaires présentes sur la scène et sur les différents objets potentiellement touchés par les intervenants. Suite à cette étape cruciale de détection, les traces mises en évidence sont enregistrées photographiquement et prélevées pour une exploitation ultérieure.

La suite du processus correspond à une méthodologie dont le protocole est connu sous le nom d'ACE-V³. Ce protocole a été proposé dans les années 1990 par Ashbaugh (1991), puis repris et discuté à de nombreuses reprises (Tuthill, 1994 ; Clark, 2002 ; Langenburg, 2004 ; Langenburg, 2009). Il peut être représenté par les trois étapes C, D et E de la Figure 1-1. La première phase d'exploitation d'une trace (C) consiste en une analyse détaillée de ses caractéristiques, afin de mettre en évidence des points particuliers, tels que minuties, bords de crêtes ou pores, et de juger de son potentiel investigatif en fonction de ses qualités.

L'étape suivante (D) est la comparaison de la trace avec l'empreinte de référence. Cette dernière peut provenir d'une banque de données ou être directement issue du processus de l'enquête (suspect potentiel). La comparaison consiste à rechercher des caractéristiques communes entre la trace et l'empreinte. Les caractéristiques concordantes, de même que les différences, sont alors mises en évidence.

L'évaluation de l'ensemble des caractéristiques mises en évidence est effectuée à la dernière étape (E). Elle permet alors d'énoncer une conclusion quant à l'origine de la trace. La qualité de cette conclusion dépend étroitement de chacune des étapes du processus décrit ci-dessus. Toute erreur ou élément négligé se répercute sur le résultat final.

Les différents critères permettant l'individualisation d'une trace ne sont pas l'objet de ce travail et ne vont pas être traités ici⁴. Cette thèse se limite exclusivement au point B, à savoir à l'étape de détection des traces, qui représente un maillon essentiel de la chaîne, cruciale à l'aboutissement du processus. De plus, cette phase se distingue des autres par le fait qu'elle ne peut être entreprise qu'une seule fois. En effet, plusieurs personnes peuvent s'atteler à l'analyse ou à la comparaison d'une trace avec une empreinte et cela, de manière indépendante et répétable. Ce n'est pas le cas de la détection, où la surface en examen porte des traces fragiles. L'échec de cette étape nuira donc au processus dans son ensemble, de manière irréversible.

³ Les lettres de cet acronyme correspondent respectivement à « Analyse, Comparaison, Évaluation et Vérification ».

⁴ Pour plus de détails concernant ce domaine, le lecteur peut se référer à Champod *et al.* (2001 ; 2004).

1.1.3 Détecter des traces papillaires

Même si d'autres types de traces, tels que l'ADN, conduisent à de nombreux succès, les traces papillaires sont toujours fréquemment rencontrées sur les scènes de crime et leur exploitation fournit d'excellents résultats. Dès lors, la recherche dans ce domaine demeure très active et fait encore actuellement l'objet d'un grand nombre de publications.

Toutefois, malgré les avancées des techniques actuelles, de nombreuses traces papillaires demeurent non-détectées. Ce nombre est même estimé à 50 % sur les surfaces poreuses (Jaber *et al.*, 2012). Un taux de réussite si bas est dû à plusieurs facteurs. Tout d'abord, les traces papillaires présentent une composition hautement variée et variable, rendant difficile le ciblage précis d'un composé en particulier. Une trace papillaire est en effet constituée d'un grand nombre de substances dont la nature, la concentration et la quantité relative varient d'un individu à l'autre, et également, pour un même individu. La composition est également influencée par l'environnement extérieur et par le support de la trace (ces problématiques font l'objet du second chapitre de ce travail). L'absence de détection peut également être due à un manque de sensibilité de la méthode appliquée. Le recours à l'utilisation de techniques luminescentes a déjà mené à une augmentation de la sensibilité en comparaison des techniques chromophoriques non-luminescentes. De plus, le seuil de détection peut encore être abaissé par l'utilisation de réactifs possédant un rendement quantique plus élevé, par exemple, ou en ciblant un plus grand nombre de composés à disposition dans les sécrétions papillaires. Une autre raison justifiant un succès limité est le manque de sélectivité relevé pour certaines techniques. En effet, des interactions parasites ont parfois lieu avec le support, menant à une coloration non-désirée de ce dernier et créant un bruit de fond. Cette interférence diminue le contraste des traces détectées, voire les masque totalement et empêche leur détection.

L'amélioration des techniques de détection est donc encore possible, ce qui incite à rechercher de nouvelles méthodes toujours plus performantes. De nombreux procédés de détection de traces papillaires découlent d'une dérivation de leur utilisation première. En effet, des techniques comme la ninhydrine – initialement pulvérisée sur des plaques de chromatographie pour mettre en évidence des acides aminés – ou la VMD – utilisant le principe de fabrication des miroirs – ont été adaptées afin d'optimiser la mise en évidence des traces papillaires⁵. Cette approche a mené au développement de techniques de détection très performantes, utilisées au quotidien par les services de police du monde entier. Dès lors, il semble naturel de continuer à s'inspirer des technologies connexes, dont l'évolution incessante est à elle seule une motivation suffisante pour poursuivre la recherche dans le domaine de la détection des traces papillaires. Parmi les nouveaux domaines d'intérêt, la nanotechnologie est en pleine expansion, comme l'illustre la Figure 1-2. Déjà à l'origine d'un grand nombre d'innovations techniques dans de nombreux domaines, elle pourrait offrir des solutions prometteuses pour la détection des traces papillaires. L'approfondissement de ce type d'études se justifie d'ailleurs pour plusieurs raisons.

⁵ Plus de détails concernant les techniques de détection et leur fonctionnement sont disponibles au Chapitre 2, ainsi qu'à l'Annexe B.

Premièrement, la nanotechnologie est une discipline récente qui a permis d'apporter bon nombre d'évolutions techniques dans des domaines variés, mais qui a actuellement peu été appliquée à la détection des traces papillaires. Or, les possibilités offertes par ces technologies et les premiers résultats obtenus incitent à approfondir les recherches dans ce domaine. L'utilisation de nanoparticules pourrait en effet constituer une solution prometteuse aux problèmes de sensibilité et sélectivité décrits ci-dessus.

Deuxièmement, des publications sur la détection de traces papillaires à l'aide de nanoparticules sont déjà disponibles, mais sont plus centrées sur les résultats empiriques que sur l'étude des principes d'interaction entre les traces et les nanoparticules. Même si l'obtention d'une efficacité supérieure aux techniques existantes constitue l'objectif final, il est important de recentrer la recherche sur la compréhension fondamentale des principes de détection inhérents à l'utilisation de nanoparticules. De cette manière, il sera plus aisé de déterminer les conditions optimales de fonctionnement la technique, de même qu'il sera possible d'éviter les phénomènes parasites tels que l'apparition de bruit de fond, par exemple. À l'étude, il apparaît en effet que ce domaine souffre d'un manque flagrant de recherche fondamentale.

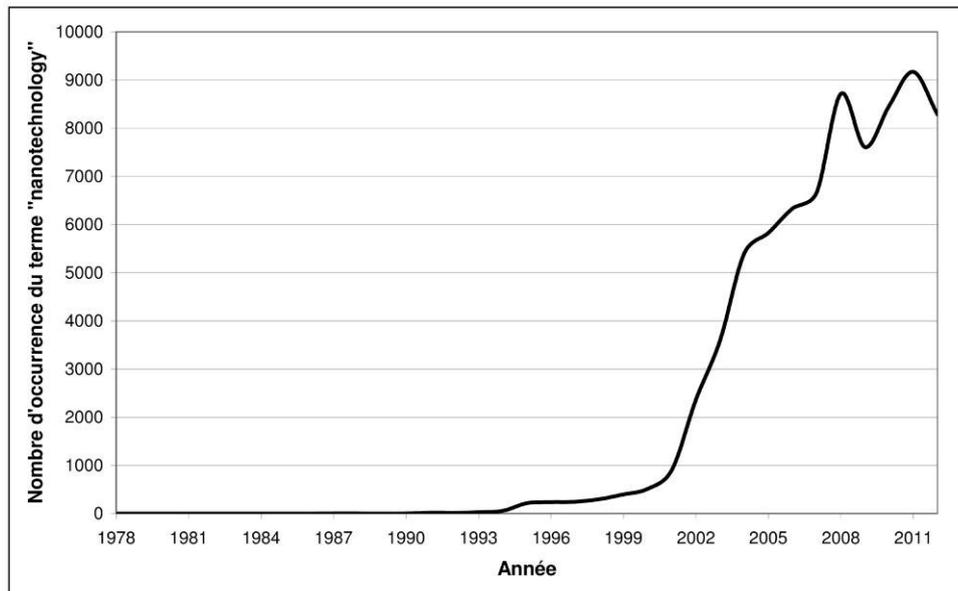


Figure 1-2 : Évolution du nombre d'occurrences (toutes publications confondues) du terme « nanotechnology » dans le titre, le résumé ou les mots-clés (données tirées du moteur de recherche Scopus).

1.2 Buts du travail

Deux questions générales, définissant les lignes directrices de ce travail, permettent de fixer les buts de cette recherche et d'en poser les bases :

- *Quelles sont les structures nanométriques les plus adaptées à la détection de traces papillaires ?*
- *Comment interagissent les nanoparticules avec les sécrétions papillaires et comment optimiser cette interaction ?*

1.2.1 Quelles sont les structures nanométriques les plus adaptées à la détection de traces papillaires ?

Répondre à cette question implique tout d'abord de déterminer et définir quels paramètres ont une influence sur la détection. La taille, la composition, les propriétés optiques, les possibilités de synthèse et de fonctionnalisation des nanoparticules sont autant de facteurs à considérer. L'établissement de ces critères permet de faire un choix parmi la pléthore de nanoparticules existantes, toutes n'étant pas appropriées à ce travail. La restriction du nombre de nanoparticules à un ou deux types permet l'étude spécifique de ces structures. Leurs synthèses, leurs propriétés et surtout leurs potentiels d'application comme outil de détection de traces papillaires sont étudiés.

1.2.2 Comment interagissent les nanoparticules avec les sécrétions papillaires et comment optimiser cette interaction ?

Cette question est le point central du travail. En effet, même si les particules répondent aux exigences fixées à la question précédente, encore faut-il qu'elles aient une affinité pour les sécrétions papillaires. Pour créer une telle affinité, une modification spécifique de la surface est effectuée en y greffant des fonctions chimiques. Une fois les groupements greffés, les propriétés ainsi créées et le comportement des nanoparticules en solution sont autant de paramètres à considérer. Les cibles potentielles, présentes au sein des sécrétions, doivent également être prises en compte, puisque les nanoparticules doivent évidemment demeurer spécifiques aux traces et non au support.

Une fois les cibles choisies et les fonctions déterminées, la détection est mise en œuvre en se fondant sur les interactions théoriquement possibles entre les traces et les nanoparticules. Ces interactions peuvent être de nature physique, chimique ou physico-chimique (électrostatique). La Figure 1-3 illustre schématiquement ces trois principes. Le point a) présente l'interaction hydrophobe, souvent mise en œuvre par les chercheurs pour des techniques telles que le saupoudrage ou les poudres en suspension, nanométriques ou non. Ce principe se fonde sur l'utilisation de nanoparticules fonctionnalisées avec des chaînes aliphatiques ayant une affinité avec les composés hydrophobes des traces (lipide, squalène...). Une perte progressive d'efficacité, directement liée au vieillissement de la trace, est toutefois à prévoir, de même qu'une faible sensibilité. Cette interaction n'est pas spécifiquement étudiée dans ce travail. Le point b) schématise l'attraction électrostatique⁶. Pour mettre en œuvre une telle

⁶ Principe supposé de la MMD et de la SMD, développé au Chapitre 3.

interaction, des fonctions chargées sont greffées sur les nanoparticules. Le contrôle de cette charge, effectué conjointement avec l'ajustement du pH de la solution (influençant également la charge des sécrétions) permet de maîtriser l'attraction des composés sur les traces. Enfin, le point c) nécessite de greffer des fonctions chimiques pouvant spontanément – ou via l'utilisation d'un catalyseur – créer des liaisons covalentes avec certains composés des sécrétions. Cette interaction semble la plus prometteuse en termes de sélectivité, car elle réagit avec un groupement fonctionnel spécifique.

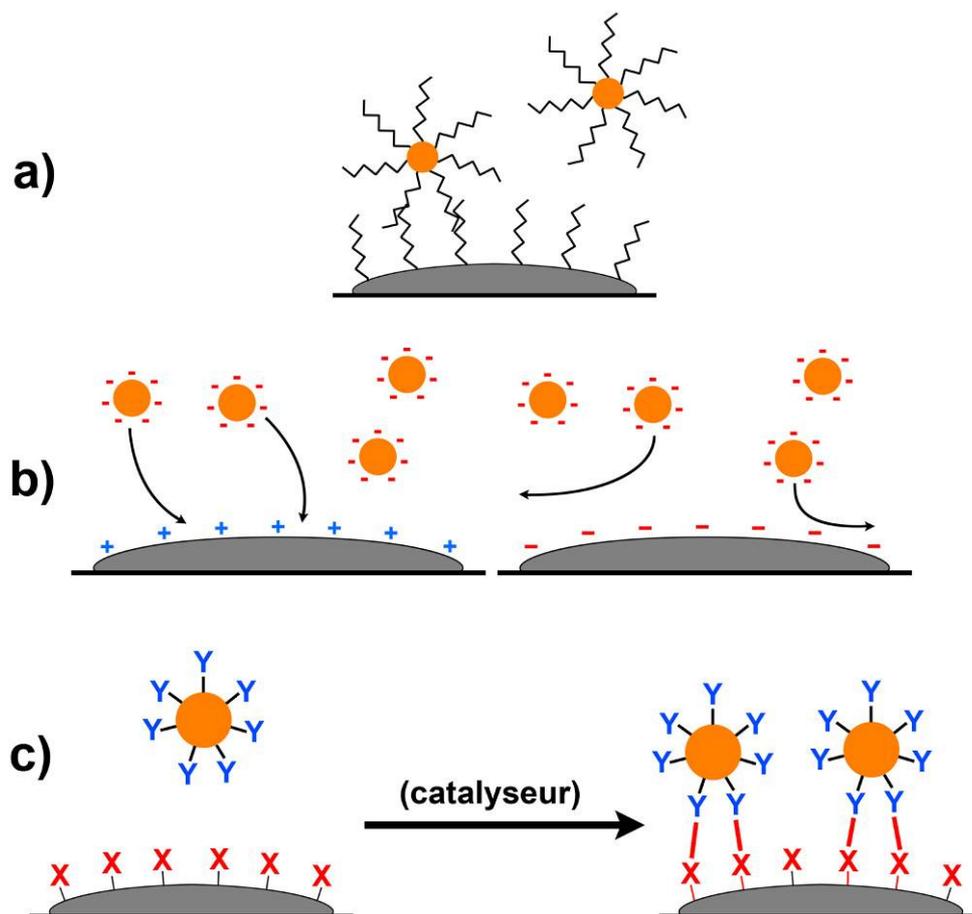


Figure 1-3 : Illustration des trois principales hypothèses d'interaction entre nanoparticules et sécrétions, a) physique, b) électrostatique, c) chimique.

Une fois la détection des traces accomplie, il convient de déterminer si l'interaction traces-nanoparticules mise en œuvre correspond réellement aux principes théoriques exposés ci-dessus. La compréhension fondamentale du phénomène est ici capitale, car elle permet une optimisation ultérieure, basée non plus sur des essais empiriques, mais sur des paramètres définis et mesurables. Par exemple, l'étude détaillée du phénomène de l'interaction électrostatique permet de déterminer le pH précis menant à la détection optimale. De même, il devient aisé de choisir quels composés greffer sur la surface pour conférer aux particules la charge électrique adéquate. La connaissance des groupements chimiques compatibles permet d'accélérer la détection ou de la rendre plus complète, à l'aide d'un catalyseur adéquat, par exemple. Une telle compréhension fondamentale

mènera à la création de techniques maîtrisées et maîtrisables. Les interactions parasites ou aléatoires avec le support pourront être expliquées et, de ce fait, évitées ou à tout le moins minimisées.

1.3 Structure du travail : les grandes lignes de la thèse

Après ce chapitre d'introduction permettant de définir les objectifs, ce travail est divisé en deux grandes parties. Les Chapitres 2 et 3 traitants successivement des notions théoriques liées aux traces papillaires et aux nanoparticules, en constituent la première. L'exploration des caractéristiques des nanoparticules, le matériel utilisé et les résultats obtenus, exposés aux Chapitres 3 à 8, forment la seconde partie du travail. Le détail de chacun des chapitres est indiqué ci-après :

Chapitre 1 - Introduction

Elle pose les lignes directrices du travail en resituant le domaine dans son cadre et en fixant les objectifs au travers de deux questions générales.

Chapitre 2 – La détection des traces papillaires

Le Chapitre 2 a pour objet les traces papillaires. Leur composition et les méthodes de détection sont parcourues, afin de pouvoir définir la problématique générale du domaine et dresser un état des connaissances.

Chapitre 3 – Les nanoparticules appliquées à la détection des traces papillaires

Le thème de la nanotechnologie est abordé en définissant ses grands principes et ses attraits en général, puis en se focalisant sur les nanoparticules, leurs modes de synthèse, leur composition, leurs propriétés et leurs différentes utilisations possibles. Les avantages de ces structures pour la détection des traces papillaires sont également discutés. La dernière partie établit l'état de l'art des utilisations de nanoparticules pour la détection des traces papillaires.

Chapitre 4 – Des nanoparticules adaptées à la détection

Nonobstant sa visée purement théorique, ce chapitre passe en revue et discute les caractéristiques des nanoparticules appropriées à la détection des traces papillaires. Les paramètres, tels que la taille, les propriétés optiques et les propriétés de la surface des nanoparticules, sont explorés. Une sélection de deux types de nanoparticules utilisées dans la suite du travail découle de ces discussions.

Chapitre 5 – Matériels et méthodes

Après avoir défini un cadre de travail et les limitations de cette recherche, il s'agit ici d'inventorier les diverses procédures de synthèses des nanoparticules utilisées durant cette étude, ainsi que les procédures de manipulation et d'analyse. La méthodologie inhérente aux traces papillaires est ensuite exposée, de l'établissement d'un échantillonnage à l'évaluation des résultats, en passant par le traitement des traces papillaires.

Chapitre 6 – Les quantum dots : exploration des possibilités

L'ensemble des résultats obtenus avec le premier type de nanoparticules étudié – les *quantum dots* – est ici exposé. L'analyse des nanoparticules obtenues après synthèse, ainsi que les résultats de la détection sont illustrés et discutés.

Chapitre 7 – Les nanoparticules d'oxyde de silicium : étude des interactions avec les traces papillaires

L'étude de l'aspect fondamental des interactions entre les traces et les nanoparticules d'oxyde de silicium constitue le point central de ce chapitre.

Chapitre 8 – Applications pratiques et autres nanoparticules

Quelques pistes découlant des observations effectuées au chapitre précédent sont présentées et mises en pratique avec d'autres nanoparticules.

Chapitre 9 – Bilan final

Conclusion de cette thèse, les dernières grandes lignes y sont résumées. Un essai de réponse aux questions du Chapitre 1 est donné, puis les résultats obtenus et leur impact sont discutés plus généralement. Différentes ouvertures, applications prometteuses ou travaux futurs sont finalement proposés.

1.4 Travaux connexes

Publications et travaux en lien direct avec cette thèse

Hazard D., Bécue A., Moret S., Drapel V., Milon M.-P., Dobler A., Pun K.-M., Jung B., Comment S., Jolliet F., Mizrahi S. (2009), Détecter et reconnaître, *Revue internationale de criminologie et de police technique et scientifique*, *LXII*, 17-36.

Bécue A., Moret S., Champod C., Margot P. (2009), Use of *quantum dots* in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, *191*, 36-41.

Moret S., Bécue A., Champod C. (2013), Cadmium-free *quantum dots* in aqueous solution: Potential for fingerprint detection, synthesis and an application to the detection of fingerprints in blood on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, *224*, 101-110.

Publications effectuées durant la thèse, mais sans lien direct avec les nanoparticules luminescentes

Bécue A., Moret S., Champod C., Margot P. (2011), Use of stains to detect fingerprints, *Biotechnic & Histochemistry*, *86*, 140-160.

Bécue A., Scoundrianos A., Moret S. (2012), Detection of fingerprints by colloidal gold (MMD/SMD) - beyond the pH 3 limit, *Forensic Science International*, *219*, 39-49.

Congrès et présentations

Use of water soluble *quantum dots* to detect fingerprints, présentation de poster, Nano Hybrides 6, La Marana, Haute-Corse, France, 6 - 10 juin, 2009. (*Participation grâce au soutien de l'Association des Anciens Élèves de l'Institut de Police Scientifique*)

Use of water soluble *quantum dots* to detect fingerprints, présentation orale, IFRG, Unil, Lausanne, Suisse, 29 juin - 3 juillet, 2009.

Fingermarks detection with nanoparticles: current uses and futur prospects, présentation orale, présentation orale, International Conference on Forensic Nanotechnology, Gujarat Forensic Science University, Gandhinagar, Inde, 25 - 26 mars, 2011. (*Participation grâce au soutien de la Fondation du 450^e Anniversaire*)

Les méthodes de révélation, présentation orale, Cours de Perfectionnement en Dactyloscopie Institut Suisse de Police (IPS), Police Fédérale, Berne, Suisse, 1^{er} novembre, 2012.

Déposition multimétallique : Nouvelles évolutions, présentation orale, Workshop Dactyloscopie, Polizei-kommando Aargau, Aarau, Suisse, 5 mars, 2013.

Interaction between fingerprints and nanoparticles: a deeper understanding, présentation orale, IFRG, Israël, 9 - 14 juin, 2013.

Chapitre 2 : *La détection des traces papillaires*

2.1 La problématique de la composition des traces papillaires

Avant d'entreprendre une détection de traces papillaires, il est nécessaire de définir précisément la cible visée. En effet, il n'est pas pensable de tenter de détecter des traces sans en connaître leur composition. Les points suivants explorent donc cette question, en se fondant principalement sur trois publications établissant l'état de l'art du domaine (Bramble et Brennan, 2000 ; Ramotowski, 2001 ; Girod *et al.*, 2012).

2.1.1 Provenance des sécrétions et composition

Les composés présents à la surface des zones papillaires ont plusieurs origines distinctes. Ils peuvent soit être produits naturellement par différentes glandes de la peau, comme les glandes eccrines, apocrines ou sébacées, soit provenir de sources exogènes. La Figure 2-1 illustre les diverses glandes à l'origine des sécrétions.

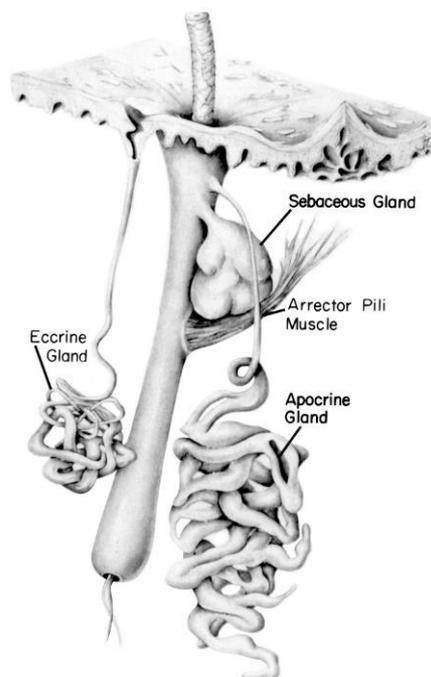


Figure 2-1 : Représentation schématique des trois différentes glandes de la peau, responsables de la production des sécrétions eccrines, sébacées et apocrines, (Ramotowski, 2001).

Sécrétions eccrines

Responsables de la production de la sueur, les glandes eccrines sont réparties sur l'ensemble de la surface de la peau ; les sécrétions produites par ces glandes sont donc naturellement présentes sur les régions papillaires. Majoritairement composées d'eau (à 98 %), elles contiennent deux classes de substances : inorganique et organique. La première est essentiellement composée de sels minéraux, alors que les acides aminés sont les constituants principaux de la seconde. Des protéines sont présentes, ainsi que du glucose, du lactate, de l'urée, des vitamines et également certains acides gras. Le tableau de l'Annexe A.1 présente un récapitulatif détaillé des composés pouvant être trouvés dans les sécrétions eccrines, ainsi que leur concentration respective.

Sécrétions sébacées

Le second type de sécrétions provient des glandes sébacées, souvent associées à la base des poils. De ce fait, elles ne sont pas présentes sur les zones papillaires. Toutefois, les substances sécrétées se retrouvent dans les traces par contamination, résultant d'un contact des mains avec le visage, par exemple. Contrairement aux sécrétions précédentes, ces composés sont hydrophobes et donc insolubles dans l'eau. Parmi eux, les triglycérides, les acides gras et le squalène en sont les composés majeurs. Le tableau de l'Annexe A.2 présente un récapitulatif détaillé des composés pouvant être trouvés dans les sécrétions sébacées.

Sécrétions apocrines

Les glandes apocrines constituent un second type de glandes sudoripares, situées uniquement dans les régions génitales, inguinales et axillaires. Contrairement aux glandes eccrines, les glandes apocrines sécrètent des cellules cytoplasmiques. Peu d'études sur la composition des sécrétions apocrines sont disponibles, car elles sont souvent contaminées par les deux autres glandes. Leur contribution aux sécrétions papillaires n'a jamais été étudiée, mais semble jouer un rôle mineur, à l'exception des traces retrouvées lors de crimes d'ordre sexuel.

Sang

Associées aux crimes violents, les traces sanglantes sont souvent porteuses d'informations supplémentaires pour l'enquête (lien direct avec l'action criminelle). Elles sont également intéressantes du point de vue de la détection, car elles contiennent des composés différents et en quantité plus importante que dans des traces formées de sécrétions eccrines et/ou sébacées⁷. En effet, le sang est un mélange très riche, composé d'environ 45 % de cellules, comme les globules rouges (contenant l'hémoglobine et responsables du transport de l'oxygène et du dioxyde de carbone) et les globules blancs (participant aux défenses immunitaires). La partie liquide du sang (le plasma) contient les cellules responsables de la coagulation (les plaquettes) et le sérum. Ce dernier étant constitué en grande partie d'eau, de divers ions, de glucose, de lipides et d'autres protéines (Alberts *et al.*, 2002). Tout ces éléments ne sont en général pas retrouvés dans les sécrétions eccrines et sébacées.

⁷ Pour rappel, les sécrétions eccrines contiennent 98 % d'eau.

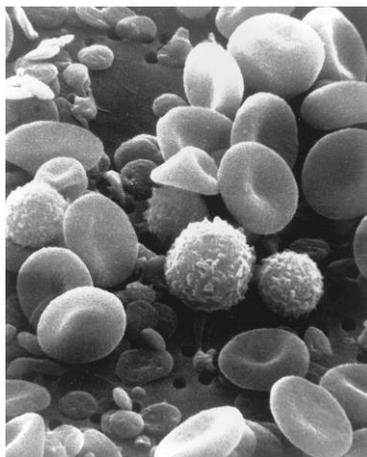


Figure 2-2 : Illustration au microscope électronique à balayage de différentes cellules du sang. Sur l'image sont visibles des globules rouges et divers globules blancs, National Cancer Institute (<http://visualsonline.cancer.gov/details.cfm?imageid=2129>), dernière visite le 11.04.2013.

Cosmétiques

Les cosmétiques représentent une autre catégorie de composés pouvant être retrouvés à la surface des zones papillaires (Ricci et Kazarian, 2010). Il s'agit d'un groupe hétérogène hautement variable, dont il n'est pas possible de lister les composants de manière exhaustive. Les crèmes ou autres cosmétiques sont en général des émulsions eau dans huile ou huile dans eau (Masmoudi *et al.*, 2005). Les composés contenus dans ces produits peuvent être hydrophiles ou hydrophobes. Leur présence peut avoir des conséquences non négligeables pour la détection. Elle peut être bénéfique lorsque le cosmétique contient par exemple une concentration importante d'acides aminés, ou néfaste à la détection en provoquant des réactions parasites. Le maquillage (fond de teint, rouge à lèvres...) est également intéressant car les traces laissées sont parfois colorées, et donc directement observables.

Autres contaminants

D'autres composés tels que de la saleté, de la peinture, des produits stupéfiants ou même des explosifs peuvent être présents dans les sécrétions papillaires. À l'instar des cosmétiques, il n'est pas possible de lister tous les composés pouvant être retrouvés. Toutefois, certains d'entre eux peuvent être mis en évidence grâce à leurs propriétés optiques particulières (absorption, luminescence) ou en mettant en œuvre des procédés analytiques plus avancés, comme certains types de spectrométrie. De cette manière, des traces contenant de l'arsenic, des résidus de tir ou mêmes certains produits stupéfiants ont pu être mises en évidence (Szynkowska *et al.*, 2010). Il est également important de mentionner que certains métabolites peuvent être excrétés par les pores de la peau, et ainsi se retrouver dans les traces papillaires. La cotinine, un métabolite de la nicotine, peut être ciblée spécifiquement pour mettre en évidence des traces laissées par des fumeurs (Leggett *et al.*, 2007).

2.1.2 Formation d'une matrice

Ce rapide survol illustre la diversité des éléments pouvant être présents sur les zones papillaires. Chaque groupe possède ses propres particularités physiques ou chimiques. Certains composés sont hydrophiles, comme les acides aminés, alors qu'à l'inverse, les composés provenant des glandes sébacées sont insolubles dans l'eau. Certaines molécules telles que les protéines ou les acides aminés peuvent présenter des charges électriques pouvant être positives ou négatives selon les conditions extérieures (pH du milieu).

Les composés présents à la surface des zones papillaires (sécrétions eccrines et sébacées, composés exogènes) se mélangent pour former une émulsion constituant donc la matrice à l'origine des traces papillaires. La quantité de matière déposée lors du contact du doigt avec une surface est influencée par de nombreux paramètres (quantité de sécrétions sur le doigt, pression, durée du contact, type de support...), mais elle n'est pas supérieure à 10 µg et l'épaisseur moyenne du dépôt est estimée à 0.1 µm (Scruton *et al.*, 1975).

2.1.3 Variation de la composition et évolution d'une trace

Même s'il était possible de déterminer la composition exacte des sécrétions d'un individu à un instant donné, la généralisation de ce résultat à l'ensemble de la population est utopique. En effet, les sécrétions sont caractérisées par une grande variabilité entre les individus (inter-variabilité). La composition est influencée par l'âge du donneur, en particulier les lipides comme le cholestérol dont la quantité varie énormément jusqu'à la puberté, ou le squalène qui présente une concentration très variable durant l'enfance et qui se stabilise à l'âge adulte (Ramasastry *et al.*, 1970 ; Bohanan, 1998 ; Mong *et al.*, 2001). En dehors de l'âge, le sexe a également une influence, même si ce paramètre ne fait pas l'unanimité (Girod *et al.*, 2012). La composition des sécrétions d'un individu n'est elle-même pas constante. Cette variation (intra-variabilité) est influencée par l'état de santé, l'alimentation, l'activité et même l'état émotionnel ou les conditions atmosphériques.

Il est également important de faire la distinction entre les composés présents – naturellement ou non – à la surface des zones papillaires, et la composition de la trace papillaire elle-même. Celle-ci résulte de la déposition de composés sur une surface, puis de l'exposition de cette surface à diverses conditions non maîtrisables. L'analyse de la provenance et de la composition des sécrétions présentes à la surface des doigts ne fournit qu'une image partielle de composition réelle d'une trace papillaire. Elle doit donc être complétée par l'étude des paramètres pouvant influencer cette composition après la déposition des sécrétions. Les études issues de domaines tels que la biologie ou la médecine apportent des éléments de réponse à la première question (Olsen, 1972). Toutefois, la réponse à la seconde est nettement plus complexe et nécessite des études spécialisées et spécifiques au domaine forensique (Ramotowski, 2001).

La composition d'une trace est donc difficilement prévisible. De plus, une fois déposées sur un support, les sécrétions évoluent et se modifient en fonction d'une multitude de facteurs. Un grand nombre de phénomènes peuvent influencer le vieillissement d'une trace, comme par exemple la dégradation, le métabolisme, le séchage, l'évaporation, la migration, l'oxydation ou la polymérisation (Girod *et al.*, 2012). Des modifications physiques différentes ont lieu selon le type de substrats. Sur certains supports poreux

comme le papier, une partie des sécrétions pénètre au sein du substrat, comme illustré sur la Figure 2-3a. Les composés hydrophiles diffusent plus ou moins dans la trame du support. Par exemple, la pénétration des acides aminés est liée aux propriétés physiques du papier. En effet, il a été montré que plus le support est lisse, moins les sécrétions y pénètrent (Almog *et al.*, 2004a)⁸. Quant aux composés gras, ils demeurent en surface.

Pour un support non-poreux (Figure 2-3b), l'entièreté de la matière reste en surface et sèche progressivement. L'eau s'évapore et réduit grandement la masse du résidu (une perte de 85 % de la masse d'une trace est reportée par Mong *et al.*, (1999)). Les composés gras se solidifient et les sels cristallisent. Une trace vieillissante perd ainsi progressivement ses propriétés adhésives. Sur une surface semi-poreuse, le comportement est moins prévisible et dépend de la porosité du substrat.

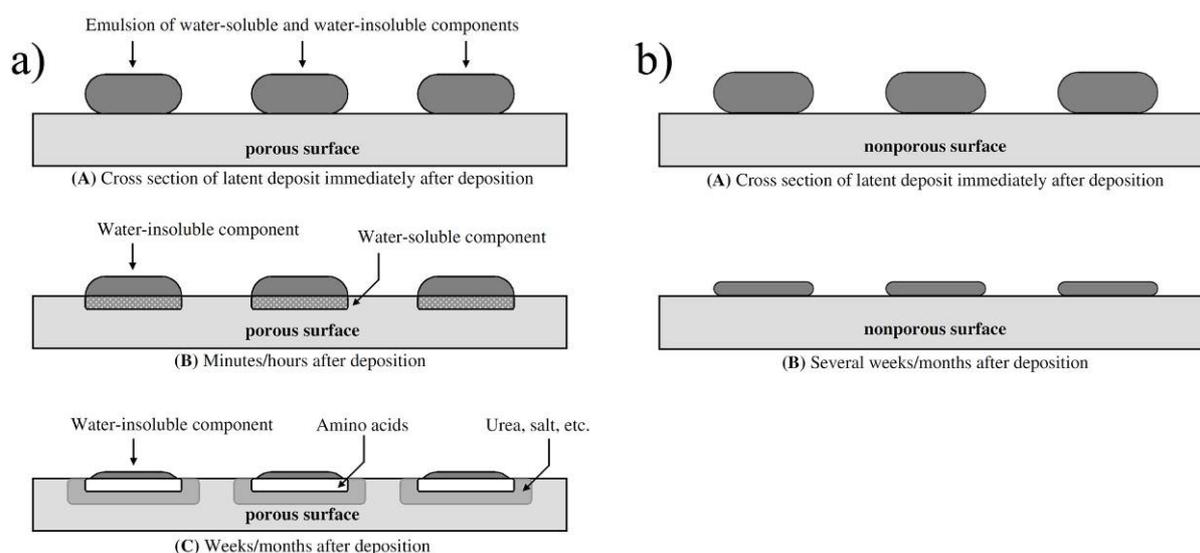


Figure 2-3 : Illustration du vieillissement d'une trace papillaire sur différents supports poreux a) et non-poreux b), (Champod *et al.*, 2004).

Des modifications chimiques ont également lieu au sein de l'émulsion ; certaines substances comme le squalène se dégradent naturellement avec le temps (Archer *et al.*, 2005 ; Mountfort *et al.*, 2007). Des facteurs extérieurs tels que les conditions de stockage, les conditions météorologiques, le type de support, la température... influencent la cinétique de ces processus, mais il n'est pas possible d'établir une liste exhaustive des paramètres ayant une influence, ni même de les contrôler.

L'influence des conditions environnementales a fait l'objet de plusieurs recherches. La possibilité de retrouver des traces après une immersion prolongée a été étudiée (Soltyszewski *et al.*, 2007 ; Wood et James, 2009). Les résultats obtenus, relativement intuitifs, indiquent que plus l'immersion dans l'eau est longue, moins grandes sont les chances de succès. La même corrélation est obtenue avec la température de l'eau. Une

⁸ Les auteurs ont également pu montrer une corrélation entre la profondeur de pénétration des sécrétions et la qualité de la détection avec un réactif aux acides aminés. Une profondeur de 40 à 60 μm mène à l'obtention des résultats optimaux.

température plus élevée est plus délétère. L'obtention de résultats dépend également du type de surfaces et du type de techniques appliquées (en relation directe avec le type de composés ciblés).

L'influence de l'exposition au soleil ainsi qu'à des températures plus élevées, rencontrées par exemple lors d'un incendie, a également été étudiée pour des sécrétions eccrines (De Paoli *et al.*, 2010). Il a été montré que des substances telles que les acides aminés et l'urée ne subissent pas de dégradation notable lors d'une exposition au soleil. Ces composés sont également stables à la chaleur. Une dégradation est tout de même observée pour des températures supérieures à 100 °C. L'acide lactique quant à lui se dégrade rapidement à la lumière, et dès une température de 50 °C, pour former de l'acide pyruvique. Des composés comme le 3,6-diméthylpiperazine-2,5-dione ou le 2,5-furandione peuvent être produits à partir de certains acides aminés (alanine et acide aspartique) lorsqu'ils sont soumis à des températures élevées (400-500 °C) (Richmond-Aylor *et al.*, 2007).

Une trace papillaire est donc composée d'un très grand nombre d'éléments provenant de diverses sources (glandes eccrines et apocrines, glandes sébacées, sang, contaminants exogènes). De plus, une trace possède une composition très variable pour un même individu et entre individus (en fonction de l'âge, du sexe, de l'état de santé, de l'alimentation...), et se modifie avec le temps, de manière non contrôlable, en fonction de facteurs externes tels que le type de substrat ou les conditions de stockage. Ainsi, les traces possèdent des propriétés physiques et chimiques variées et variables. De nombreuses techniques permettant de cibler plusieurs types de composés ont dès lors été mises au point.

2.2 Les techniques de détection et les principes mis en jeu

2.2.1 Principe général

Le principe, commun à toute technique de détection, est la création d'un contraste entre la trace et son support. Cela est généralement effectué par coloration ou marquage sélectif de la trace, tout en préservant le détail du dessin formé par les sécrétions, en interagissant le moins possible avec le support. En effet, les techniques utilisées doivent être douces et ne détériorer ni le substrat (solvants agressifs, acides forts), ni la trace (dissolution de l'émulsion). Une légère dégradation reste inévitable, d'où la nécessité de photographier toute trace visible avant l'application de la première technique et avant de mettre en œuvre la suivante. Les composés utilisés pour la détection peuvent être colorés et/ou luminescents, par nature ou après réaction chimique avec les sécrétions. L'utilisation de produits luminescents permet de mettre en évidence une plus faible quantité de matière, diminuant ainsi le seuil de détection. De plus, les surfaces foncées ou texturées n'empêchent pas la visualisation des traces luminescentes, contrairement aux produits colorés.

Etant donné le nombre de composés présents dans une trace papillaire et leurs disparités physiques et chimiques, cibler tous les constituants en une seule étape n'est pas ou peu envisageable. De ce fait, plusieurs techniques de détection sont appliquées successivement afin de mettre en évidence les différents constituants (ou groupe de constituants) en plusieurs étapes. Cette application en séquence maximise les chances de

détection en permettant la détection de nouvelles traces ou en améliorant la qualité des traces déjà détectées par une technique précédente. Toutefois, l'ordre d'application est primordial. En effet, la première étape ne doit pas dégrader les éléments ciblés par une technique subséquente. Lennard et Margot (1988) présentent une étude sur la mise en séquence. L'ordre est dicté par les propriétés de solubilité des constituants. Par exemple, sur une surface poreuse, les techniques à base aqueuse sont appliquées en dernier, afin de ne pas solubiliser, et de ce fait, perdre les acides aminés présents dans la trace. Ainsi, suite aux examens purement optiques, les composés solubles sont ciblés en premier par un réactif solubilisé dans un solvant organique apolaire. Sur une feuille de papier, les acides aminés des sécrétions (composés solubles) sont donc détectés avant les lipides, insolubles. Un réactif aux acides aminés, dissout par exemple dans de l'éther de pétrole est appliqué. Une technique à base aqueuse peut ensuite être mise en œuvre pour cibler des composés insolubles. La Figure 2-4 illustre le résultat d'une application en séquence de deux techniques. La trace, très peu visible en lumière blanche sans traitement (image a) est mise en évidence suite à une exposition du support à des vapeurs de colle (cyanoacrylate) ayant une affinité pour les sécrétions (image b). Les polymères blancs ainsi formés peuvent ensuite être colorés sélectivement par l'application d'un colorant organique luminescent, comme le Basic Yellow 40 par exemple (image c).

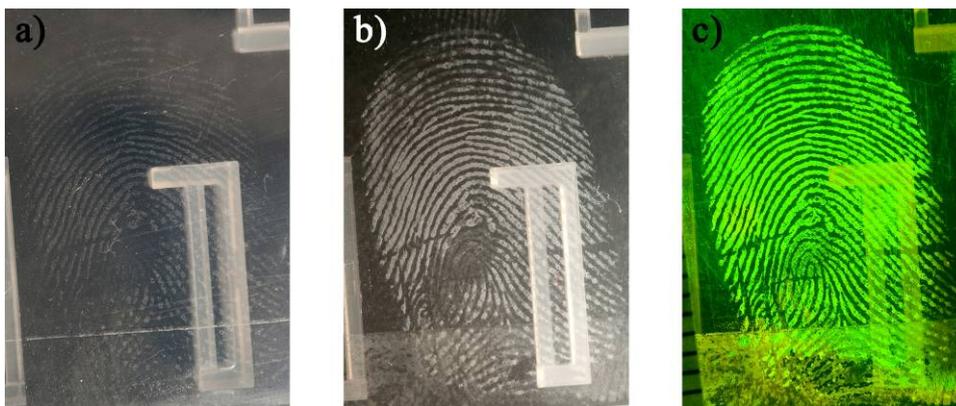


Figure 2-4 : Illustration de la mise en séquence de plusieurs techniques. Une trace déposée sur une surface lisse (plastique transparent) peut être faiblement observée en lumière blanche sans traitement (image a). Le contraste peut être renforcé par un traitement aux vapeurs de cyanoacrylate (image b), suivie de l'application d'un colorant à cyanoacrylate luminescent, le Basic Yellow 40 (image c).

Etant donné la problématique liée à la détection des traces papillaires, illustrée précédemment, il n'est pas surprenant que la mise au point de techniques de détection occupe les scientifiques depuis le 19^{ème} siècle. Par exemple, en 1891, Forgeot décrivait déjà l'utilisation de diverses méthodes (vapeurs d'iode, nitrate d'argent) permettant de mettre en évidence des traces sur du papier (Forgeot, 1891). La variabilité des traces papillaires, ainsi que la pléthore de substrats existants ont mené à la mise au point d'un grand nombre de méthodes, souvent dérivées d'autres domaines scientifiques ou techniques. Avant de procéder à l'étude d'une nouvelle technique fondée sur l'utilisation de nanoparticules, il est important de connaître et de comprendre les techniques de

détection actuelles, ainsi que leurs principes de fonctionnement, ceci afin d'appréhender la problématique dans sa globalité.

À cette fin, l'Annexe B, présente un survol des différentes techniques de détection, classées selon leur interaction avec les sécrétions, en se focalisant sur les composés ciblés. Cette annexe n'expose pas de nouvelles techniques, et sa présence dans ce travail s'adresse au lecteur non accoutumé au domaine de la détection des traces papillaires. Les notions abordées à cette annexe seront exploitées dans la suite de ce travail, sans explications préalables.

2.2.2 Problématique de l'utilisation de ces techniques

Les points précédents ont permis de rendre compte, d'une part de la problématique des traces papillaires (composition très variable, évolution dans le temps, grande inter- et intra-variabilité), et d'autre part de la diversité des techniques de détection pouvant être mises en œuvre (Annexe B). Les méthodes permettent de cibler de nombreux composés allant des acides aminés aux lipides, en passant par des ions comme le chlorure, ou encore des protéines. Les modes d'application mis en œuvres sont également variés (utilisation de poudres, de vapeurs, de phases liquides organiques ou aqueuses) et font appel à des principes de type physique, chimique ou encore physico-chimique. Cette panoplie de méthodes permet de gérer des surfaces allant du timbre poste jusqu'à une scène de crime étendue.

Des techniques de détection à base de nanoparticules sont déjà utilisées, mais avant de se focaliser sur ces techniques, et pour une progression du général au particulier, il convient d'aborder le thème des nanotechnologies dans sa globalité tout d'abord, avant de se focaliser sur des nanoparticules spécifiques.

Chapitre 3 : *Les nanoparticules appliquées à la détection de traces papillaires*

Depuis l'apparition d'appareils tels que le STM ou l'AFM, permettant de visualiser et même de manipuler des objets d'une taille avoisinant celle de l'atome, le nombre de recherches sur les nanoparticules a littéralement explosé (Gerber et Lang, 2006). Ces entités, initialement confinées à la recherche fondamentale en laboratoire au cours des années 1980, ont progressivement envahi notre vie à un rythme tel que la nanotechnologie s'annonce comme une des disciplines clef du XXI^{ème} siècle.

Les sections 1 et 2 de l'Annexe C présentent un rapide survol de la nanotechnologie en général, en s'attardant sur certains concepts (ordre de grandeur, effet de la réduction de taille, applications possibles et toxicité). Les principes de production et l'anatomie d'une nanoparticule sont également décrits plus précisément. Cette annexe s'adresse au lecteur non accoutumé au domaine de la nanotechnologie et des nanoparticules. Les notions abordées à cette annexe seront exploitées dans la suite de ce travail, sans explications préalables.

3.1 Apport de l'utilisation des nanoparticules pour la détection de traces papillaires

La Figure 3-1 illustre les différents bénéfices découlant de l'utilisation de nanoparticules. Leurs propriétés intrinsèques font de ces structures des éléments parfaitement compatibles avec la détection de traces papillaires. Les trois caractéristiques fondamentales de ces nano-objets – à savoir leur très faible taille, les propriétés de fonctionnalisation de leur surface et leurs propriétés optiques –, ainsi que leurs avantages et éventuels inconvénients par rapport aux techniques actuelles, sont discutés dans les paragraphes suivants.

3.1.1 Taille

La taille d'une nanoparticule se rapproche plus de celle d'une molécule de ninhydrine (de l'ordre du nanomètre) que d'une particule utilisée lors du saupoudrage ou d'un filament de polymère de cyanoacrylate (de l'ordre du micromètre ou de la dizaine de micromètres) (Wilshire, 1996). De ce fait, les problèmes de surdéveloppement menant à l'empâtement des traces, bien connu lors de la mise en œuvre du cyanoacrylate par exemple, n'apparaissent pas lors de l'utilisation de nanoparticules, ou dans une moindre mesure. Une haute résolution peut donc être atteinte. Cette très faible taille permet également une mise en solution plus aisée et une plus grande réactivité.

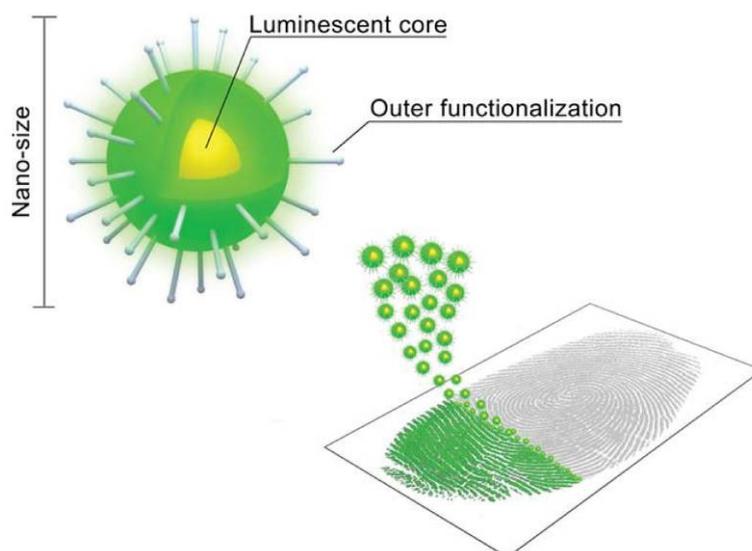


Figure 3-1 : Illustration des caractéristiques principales des nanoparticules et des avantages pour la détection des traces papillaires, (Bécue *et al.*, 2011).

3.1.2 Fonctionnalisation

La possibilité de pouvoir greffer des composés variés à la surface des nanoparticules permet une grande flexibilité. Ainsi, pour une même catégorie de nanoparticules, il est possible d'en produire certaines solubles dans l'eau et d'autres solubles dans un solvant organique, pour être compatible avec une technique de détection d'acides aminés, par exemple. Cette flexibilité est bien plus difficile à obtenir avec des molécules organiques traditionnelles sans impacter sur leur réactivité.

Mise à part une solubilité ajustable, pouvoir greffer des groupements chimiques ayant une affinité spécifique avec les traces papillaires représente la caractéristique la plus intéressante. Le ciblage d'un composé précis des sécrétions est à lui seul un argument de poids en faveur de l'utilisation des nanoparticules comme moyen de détection. Un ciblage multiple est également envisageable, il permettrait d'augmenter le nombre de cibles potentielles. Ainsi, de ces propriétés de fonctionnalisation découle logiquement une augmentation de la sélectivité. De plus, le ciblage précis d'un composé peut également permettre une diminution de réactions parasites avec le support et mener à une réduction du bruit de fond, ce qui devrait participer également à l'amélioration de la qualité de la détection.

3.1.3 Propriétés optiques

Si d'une part la sélectivité peut être augmentée par une fonctionnalisation adéquate des nanoparticules, l'amélioration de la sensibilité dépend quant à elle des propriétés optiques. Dans ce domaine, les nanoparticules offrent une flexibilité intéressante. En effet, des entités présentant un fort rendement quantique peuvent être obtenues. De plus, certains types de particules permettent un ajustement très précis de la longueur d'onde d'émission. De même, d'autres propriétés optiques situées en dehors du spectre visible (communément compris entre 400 et 700 nm) pourraient être exploitées, comme la luminescence dans les UV ou dans les IR. D'autres propriétés sortant du domaine de

l'optique sont également envisageables. Il est par exemple possible d'exploiter des propriétés de magnétisme avec certains types de composés.

3.1.4 Avantages et inconvénients sur les techniques classiques

L'énorme flexibilité ressortant des points ci-dessus constitue les bénéfices potentiels notables lorsque l'utilisation de nanoparticules est considérée. Entre les compositions diverses des cœurs et les fonctionnalisations pouvant être greffées à la surface, les possibilités semblent infinies.

Cette flexibilité permet aux nanocomposés de se distinguer des molécules, qui possèdent des propriétés physiques et chimiques fixes. Une molécule peut être très sélective pour un composé précis contenu dans les sécrétions, mais ne pas être soluble dans le solvant approprié ou ne pas produire une luminescence suffisamment forte. Une modification structurelle de la molécule en question pour augmenter sa luminescence (modification de la position d'un groupe chimique ou ajout d'un cycle, par exemple) peut conduire à un changement drastique de ses autres propriétés, dont sa réactivité⁹. À chaque modification, le processus de recherche doit être repris au début, rendant les études extrêmement laborieuses. La mise au point de réactifs aux acides aminés, comme les analogues à la ninhydrine, est une parfaite illustration de cette problématique. Ainsi, contrairement aux molécules, la modification des propriétés physiques et chimiques des nanoparticules est nettement plus aisée. Il serait d'ailleurs plus correct de parler d'ajustements plutôt que de modifications. De plus, les propriétés de ciblage et de luminescence – du fait même de la structure des nanoparticules – sont généralement indépendantes l'une de l'autre.

Il faut encore toutefois mentionner les désavantages potentiels pouvant apparaître lors de l'utilisation de nanoparticules. Concernant les propriétés optiques, une différence fondamentale réside dans le fait qu'un réactif appliqué à la détection des traces papillaires n'est en général pas luminescent, mais le devient après réaction (formation d'un produit optiquement actif, coloré ou luminescent, à l'emplacement de la trace). Les molécules n'ayant pas réagi, réparties sur l'entièreté de la surface, ne sont pas détectables et ne participent pas au bruit de fond. Ce n'est pas le cas des nanoparticules luminescentes qui peuvent être comparées à un colorant luminescent (colorant à cyanoacrylate, colorant des protéines du sang). Le principal désavantage de ce genre de composés est la présence de molécules (ou de nanoparticules) piégées dans le support. Ainsi, il est prévisible qu'appliquées sur une surface poreuse, les nanoparticules restent piégées dans le support et provoquent une augmentation du bruit de fond, empêchant la visualisation des traces. Une solution consiste à trouver une méthode de rinçage du support efficace pour enlever les particules non-accrochées aux traces. L'utilisation de particules magnétiques pourrait par exemple permettre d'enlever le surplus, en passant un aimant au-dessus de la surface traitée.

La question de la disponibilité des nanoparticules doit également être mentionnée. Un réactif communément utilisé peut très souvent être obtenu commercialement, à un prix

⁹ La ThermoNin (2-isononyl-ninhydrine), mise au point pour une application sur les papiers thermiques, est un dérivé de la ninhydrine, soluble dans les solvants apolaires, mais dont la réactivité est moindre par rapport à la ninhydrine.

raisonnable. Les nanoparticules doivent, quant à elles, être directement synthétisées en laboratoire, faute de disponibilité ou de prix prohibitif.

3.2 Utilisations actuelles des nanoparticules pour la détection de traces papillaires

Quelques méthodes de détection de traces papillaires sont déjà fondées sur l'utilisation de nanoparticules (Dilag *et al.*, 2011 ; Bécue et Cantú, 2012). Des techniques telles que le révélateur physique ou la déposition multi métallique – exposées ci-après – sont connues et utilisées déjà depuis plus d'une vingtaine d'années. Toutefois, force est de constater une explosion du nombre de publications dans ce domaine depuis ces dix dernières années.

Les points suivants passent en revue les types de nanoparticules utilisés en proposant une description détaillée des structures, des utilisations possibles et des résultats pouvant être obtenus, en insistant tout particulièrement sur les interactions supposées avec les traces. Ni les formulations, ni les procédures d'application ne sont détaillées ici.

Le classement suivant est séparé selon la composition des nanoparticules, en commençant par les nanoparticules métalliques (argent et or), les oxydes de métaux, les matériaux semi-conducteurs et les nanoparticules de silice. Ce compte-rendu se veut le plus exhaustif possible en termes de nanoparticules utilisées, toutefois pour chaque technique, la liste des articles référencés n'est volontairement pas exhaustive.

3.2.1 Nanoparticules d'argent

Le révélateur physique

Le révélateur physique ou *physical developer* en anglais est une des premières techniques ayant recours à l'utilisation de nanoparticules. Cette application permet la détection de traces, même très âgées, principalement sur des supports poreux (Cantú, 2001 ; Cantú et Johnson, 2001 ; Burow *et al.*, 2003). À l'origine, cette méthode était appliquée à la révélation des films photographiques argentiques après exposition. Il a été remarqué que si ces derniers étaient manipulés sans gants, des traces papillaires étaient visibles suite au développement du film. Ce principe a dès lors été importé et adapté afin de maximiser la détection des traces d'intérêt forensique.

Contrairement à l'ensemble des techniques présentées ci-après, la solution de révélateur physique ne contient initialement pas de nanoparticules. Celles-ci sont formées au sein du mélange, durant l'application sur les traces papillaires. La formation des particules et leur déposition s'effectuent alors en une seule étape. La solution de détection est composée de différentes entités permettant la formation des nanoparticules, ainsi que le contrôle de leur stabilité. Elle contient des ions d'argent (Ag^+), précurseurs des particules. Ces ions sont réduits par un système redox ferreux/ferrique ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$), acidifié par de l'acide citrique¹⁰. Ce système conduit à une précipitation quasi immédiate de l'argent (due à la croissance rapide des particules d'argent se formant spontanément dans la solution), un surfactant cationique est dès lors ajouté pour augmenter la stabilité

¹⁰ Cet acide joue un double rôle. Il complexe les ions ferriques, ce qui permet au système de conserver ses propriétés redox, et permet le maintien du système à un pH bas pour une détection efficace.

et contrôler la croissance des particules (Cantú et Johnson, 2001). La formation de micelles autour des particules mène à la création d'entités stables, chargées positivement, mais inutiles a priori à la détection.

Toutefois, la description de la formation des nanoparticules d'argent n'explique pas le processus de déposition sur les traces. Même s'il demeure encore incompris, deux hypothèses permettent d'expliquer en partie le mécanisme. La première présuppose qu'à pH bas, les sécrétions chargées positivement attirent les nanoparticules d'argent en formation. Dans cette hypothèse, seules les nanoparticules en formation, pas encore entièrement entourées de surfactant sont utilisées dans le processus. Selon la seconde hypothèse, une interaction hydrophobe a lieu entre les composés gras des sécrétions et le surfactant entourant les particules en formation. Dans les deux cas, les particules déposées agissent ensuite comme sites de nucléation préférentiels, leur permettant de croître. Cette croissance sélective sur les traces mène à la création d'un contraste. Comme illustré par la Figure 3-2a, des crêtes gris foncé sont obtenues.

Il est important de mentionner qu'aucun des articles traitant du révélateur physique n'indique clairement la taille des particules participant à la détection. Il n'y a pas d'études spécifiques sur la formation effective de nanoparticules. Les images b, c et d de la Figure 3-2 illustrent bien la déposition sélective sur les crêtes, mais montrent également une échelle de taille de particules en fin de croissance de l'ordre de 5 μm . Toutefois ces images renseignent uniquement sur la taille finale obtenue après croissance. Il semble évident que des structures nanométriques sont impliquées dans le processus et se déposent sur les traces, mais cela reste à vérifier.

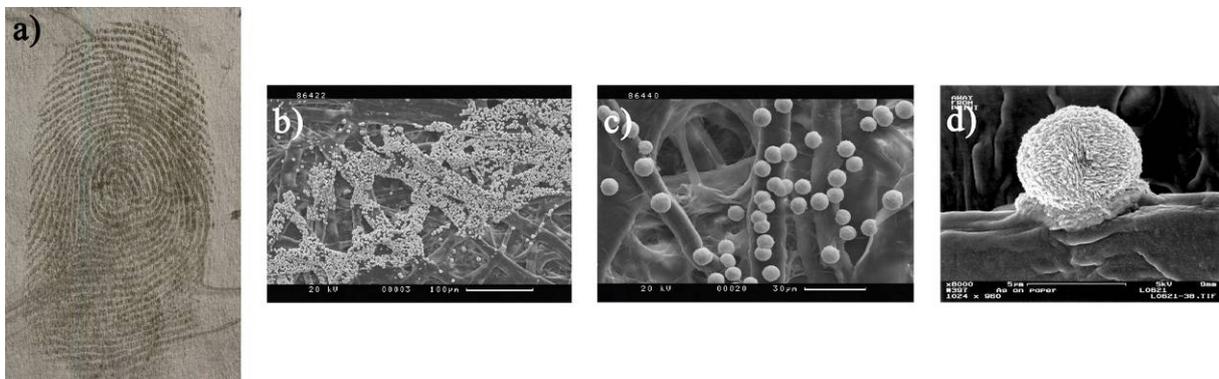


Figure 3-2 : a) illustration d'une trace sur du papier recyclé détectée au révélateur physique, b) image au MEB, illustrant la déposition sélective des particules d'argent sur les crêtes, (Bleay *et al.*, 2012a), c) image rapprochée, permettant de visualiser la morphologies des particules déposées, (Bleay *et al.*, 2012a), d) détail d'une particule d'argent ayant adhéré à une fibre de papier, (Cantú et Johnson, 2001).

3.2.2 Nanoparticules d'or

Contrairement au révélateur physique, les techniques fondées sur l'utilisation de nanoparticules d'or débutent toutes par une première étape de synthèse, indépendante de la phase de détection. La synthèse permet d'obtenir des particules de taille, forme et

surface contrôlées. Les techniques présentées ci-dessous sont fondées sur l'utilisation d'or, selon quatre principes différents.

La déposition métallique

Cette technique se fonde sur l'utilisation d'une solution d'or colloïdal, des sphères d'or en suspension dans de l'eau, principalement utilisées en biologie comme technique de marquage de cellules ou d'organelles cellulaires. La méthode a ensuite été adaptée comme technique de détection de traces papillaires. À ses débuts, les résultats obtenus par les premiers chercheurs étaient si prometteurs que le nom d'« Universal Process » lui a été attribué (Saunders, 1989 ; Saunders et Cantú, 1991). En effet, une grande variété de surfaces pouvait être traitée simultanément (lisses, non poreuses, semi-poreuses, métalliques...). De 1989 à 2012, la technique a subi de nombreuses évolutions (Saunders, 1989 ; Schnetz et Margot, 2001 ; Stauffer *et al.*, 2007 ; Bécue *et al.*, 2012), sans toutefois modifier son principe général, illustré à la Figure 3-3. En premier lieu, la synthèse de nanoparticules d'or est nécessaire¹¹. L'application de la technique a ensuite lieu en deux étapes distinctes. La première consiste à amener les colloïdes d'or à se déposer préférentiellement sur les sécrétions papillaires. À ce stade, les traces détectées ont une couleur rose pâle et sont de ce fait peu ou pas visibles, selon la couleur du support. Afin de permettre l'observation des traces, une seconde étape de renforcement est donc nécessaire. Elle consiste à faire croître les nanoparticules d'or déposées, par une réduction sélective d'ions métalliques, ayant pour effet de rendre les traces gris foncé et d'augmenter ainsi le contraste. Le nom de la technique (déposition multi- ou mono-métallique, respectivement MMD et SMD) est lié au type d'ions réduits. L'argent fut le premier métal utilisé ; il découle directement du principe du révélateur photographique. La déposition d'or permet également de renforcer le contraste (Stauffer *et al.*, 2007). Une tentative de réduction d'autres métaux a donné naissance à une MMD luminescente (Bécue *et al.*, 2008). En effet, la réduction de zinc forme une couche d'oxyde de zinc autour de l'or, menant à l'obtention de traces luminescentes.

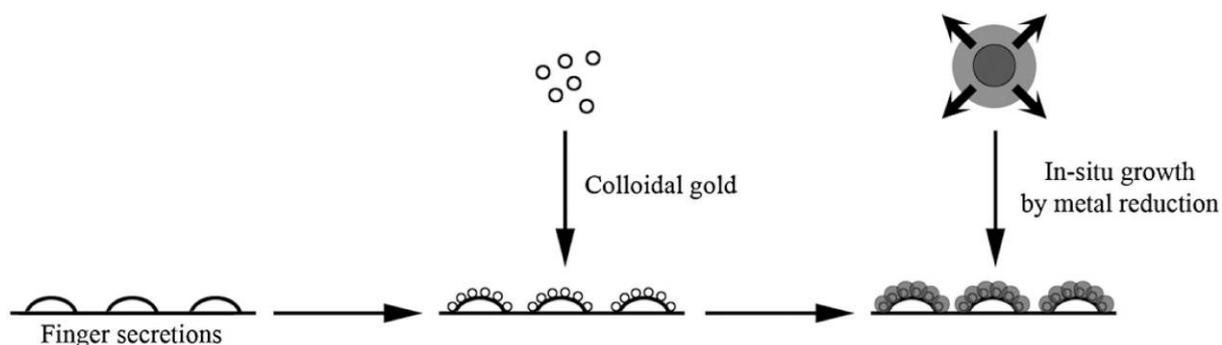


Figure 3-3 : Illustration du principe général de fonctionnement de la déposition métallique, (Bécue *et al.*, 2012).

¹¹ La taille initiale définie par Saunders (1989) était de 30 nm, puis elle a été ajustée à 14 nm par Schnetz et Margot (2001) lors de l'optimisation de la technique.

À l'instar du révélateur physique, l'interaction entre les sécrétions et les nanoparticules n'est pas totalement connue. Toutefois, l'hypothèse la plus communément acceptée se fonde sur une interaction de type électrostatique (Bécue *et al.*, 2012 ; Bécue et Cantú, 2012). Les nanoparticules d'or sont entourées de molécules de citrate, adsorbées en surface, et issues de la synthèse. Le citrate de sodium utilisé permet la réduction des ions d'or (Au^{3+}) provenant de l'acide tétrachloroaurique (HAuCl_4) utilisé comme précurseur. Le réducteur joue également le rôle de stabilisant, il confère en effet une charge négative aux particules, empêchant une agrégation non-désirée.

Concernant le processus de détection lui-même, le pH constitue le paramètre décisif pour le fonctionnement de la technique. En effet, la plage de fonctionnement pour laquelle il est possible de détecter des traces papillaires est située entre 2.5 et 3 (Figure 3-4). Elle correspond à un compromis entre l'intensité de la charge négative des particules et la charge positive des traces¹². À un pH supérieur à 3, les nanoparticules sont certes plus fortement chargées (déprotonation successive des groupements carboxyles du citrate en COO^-), mais les sécrétions perdent leur charge positive, réduisant ainsi l'attraction. À l'inverse, pour un pH inférieur à 2.5, les traces ont une charge plus fortement positive, mais les nanoparticules perdent leur charge négative pour devenir progressivement neutre (protonation successive des groupements carboxyles du citrate en COOH). En perdant leur charge, la stabilité colloïdale diminue et mène à l'agglomération des particules de la solution.

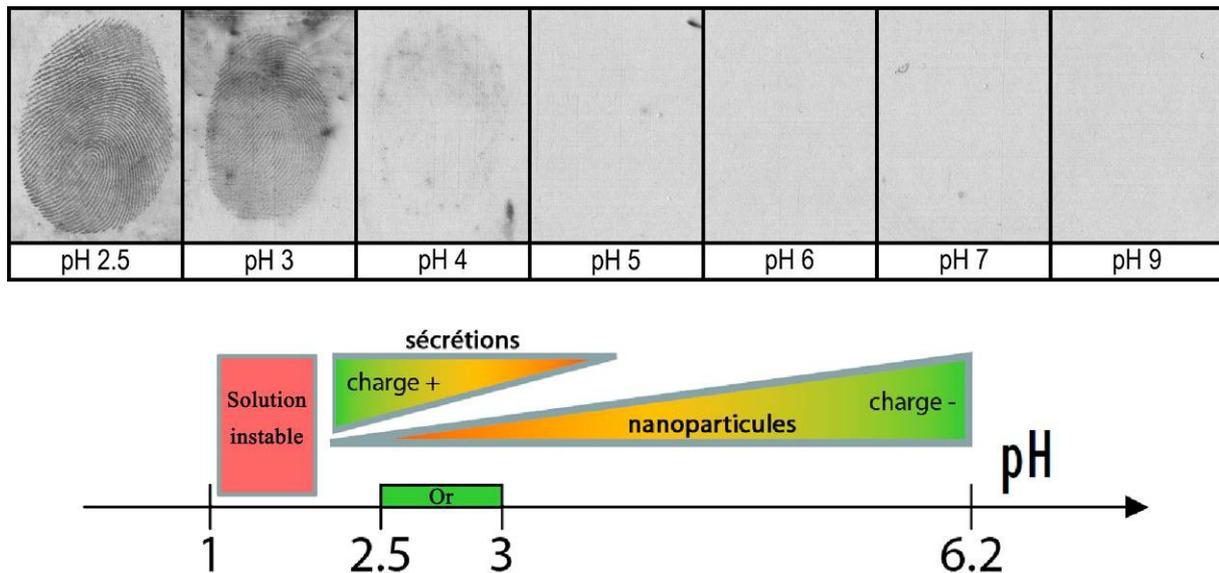


Figure 3-4 : Illustration de l'équilibre de fonctionnement de la déposition d'or colloïdal. La détection a lieu dans une plage de valeurs optimales de pH situées entre 2.5 et 3. Il n'est pas possible d'obtenir de résultats à un pH inférieur, car la solution n'est plus stable.

¹² Cette charge supposée positive provient des groupements amines protonés (NH_3^+) à pH acide.

Un autre paramètre doit encore être pris en compte dans l'explication du fonctionnement de la technique. Un surfactant non ionique, le Tween 20, est ajouté à la solution avant de procéder à la détection. Cet agent mouillant permet d'une part de diminuer le bruit de fond, et d'autre part, d'augmenter la stabilité de la solution. Une composante stérique intervient donc et constitue la deuxième face de l'hypothèse. Le rôle exact du Tween 20 demeure indéterminé, mais il faut noter qu'en présence de surfactant, la charge totale des nanoparticules diminue.

Au-C₁₈

L'utilisation des nanoparticules d'or proposées par Sametband *et al.* (2007) se distingue nettement de la MMD. En effet, les nanoparticules utilisées mesurent 2 à 3 nm uniquement et sont spécifiquement fonctionnalisées avec une chaîne aliphatique de type octadécane-thiol. Cette molécule possède une fonction thiol (-SH) ayant une forte affinité pour l'or et une chaîne de 18 carbones rendant les nanoparticules hydrophobes. Ces composés, insolubles dans l'eau, sont donc dispersés dans un solvant organique apolaire, l'éther de pétrole. La solution résultante est stable et peut être appliquée sur des supports portant des traces papillaires. Selon les auteurs, les chaînes hydrophobes sont adsorbées sur les composés gras des sécrétions au travers d'interactions hydrophobes. L'influence de la longueur de la chaîne aliphatique a été étudiée ; plus la chaîne est longue, meilleure est la détection. Le contraste des traces ainsi traitées est ensuite renforcé à l'aide d'une solution de révélateur physique.

Au-oléylamine

Selon un principe d'interaction hydrophobe, des nanoparticules d'or de ~15 nm stabilisées avec de l'oléylamine¹³ sont tout d'abord séchées, puis appliquées sous forme de poudre. Des traces ont ainsi pu être détectées par saupoudrage (Choi *et al.*, 2006). À noter que dans cette étude, des nanoparticules d'argent ont également été utilisées de manière similaire. La composition des nanoparticules n'influence pas la qualité de la détection, mais comme la poudre obtenue avec l'argent est plus claire que celle obtenue avec l'or, les résultats sont jugés inférieurs sur la base du contraste.

Au-anticorps-antigènes

La dernière application de nanoparticules d'or à relever est effectuée par un groupe de l'Université d'East Anglia en Angleterre (Leggett *et al.*, 2007 ; Hazarika *et al.*, 2009 ; Hazarika *et al.*, 2008 ; Hazarika *et al.*, 2010). Dans ces utilisations particulières, les nanoparticules d'or jouent le rôle de véhicule, mais ne participent pas activement à la détection. En effet, la surface des particules est recouverte d'anticorps spécifiques à certains antigènes des sécrétions, comme par exemple la cotinine¹⁴ (Leggett *et al.*, 2007), la benzoylecgonine¹⁵ (Wolfbeis, 2009) ou d'autres produits stupéfiants comme le THC ou la méthadone (Hazarika *et al.*, 2008). Le principe de détection repose sur une

¹³ L'oléylamine est une molécule comportant une chaîne aliphatique de 18 carbones dont une extrémité possède une fonction amine primaire. Cette fonction se lie préférentiellement à la surface des nanoparticules d'or.

¹⁴ La cotinine est un métabolite de la nicotine, retrouvé dans les sécrétions des fumeurs.

¹⁵ La benzoylecgonine est un métabolite de la cocaïne.

reconnaissance de type anticorps–antigène. Une fois la reconnaissance effectuée, les nanoparticules sélectivement accrochées sont rendues lumineuses par l’ajout d’un anticorps secondaire spécifique, marqué avec un colorant lumineux. L’observation d’une trace est alors possible. Ce principe est illustré par la Figure 3-5.

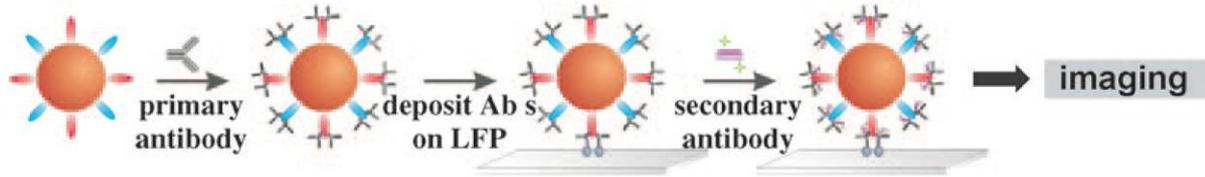


Figure 3-5 : Illustration du principe de détection fondé sur des nanoparticules d’or fonctionnalisées avec des anticorps (Wolfbeis, 2009).

3.2.3 Oxydes de métaux

Plusieurs oxydes de métaux (titane, zinc, aluminium, europium...) peuvent être utilisés pour détecter des traces papillaires. Ces oxydes, non solubles en solution aqueuse, sont souvent appliqués sous forme de poudre ou de poudre en suspension. Il est toutefois rare de trouver des techniques utilisant des particules de taille nanométrique telle que définie plus haut (de 1 à 100 nm). Les particules sont souvent de l’ordre du micromètre, ou au mieux de quelques centaines de nanomètres. De plus, si des grains de taille nanométrique sont effectivement obtenus, il est peu probable que ces derniers demeurent sous forme de particules libres. Les grains auront tendance à s’agglomérer pour former des structures macrométriques, perdant ainsi les avantages liés à la taille nanométrique exposés précédemment. Dès lors, ces divers oxydes métalliques sont présentés rapidement (Choi *et al.*, 2008b).

Dioxyde de titane – TiO₂

Le dioxyde de titane peut être utilisé en suspension pour détecter des traces sur des surfaces lisses ayant été mouillées ou sur des surfaces adhésives. Il peut également être utilisé pour des traces papillaires sanglantes (Bergeron, 2003). Les interactions avec les sécrétions sont donc principalement hydrophobes. Deux articles traitent de l’aspect nanométrique de cette poudre. Une taille de 220 nm est annoncée pour Wade (2002), mais celle-ci n’est pas mesurée dans l’étude, l’information provient du fournisseur. Jones *et al.* (2010) font une étude détaillée des particules de poudre. La taille des diverses poudres commerciales varie en général de 0.2 µm à 0.5 µm. Selon les auteurs, la couche d’aluminosilicate présente à la surface du TiO₂ est responsable des différences de résultats observés entre les divers fournisseurs.

Des particules de TiO₂ recouvertes de dianhydride de perlène (un composé luminescent) ont été appliquées sous forme de poudre avec succès (Choi *et al.*, 2007). La taille finale de ces structures se situe toutefois à l’échelle du micromètre.

Oxyde d’aluminium – Al₂O₃

Dans le même ordre d’idée, des particules d’oxyde d’aluminium sont recouvertes de colorant luminescent, l’Éosine Y (Sodhi et Kaur, 2006) et le Lucifer Y (Sodhi et Kaur, 2007). La poudre ainsi obtenue peut être appliquée sur des surfaces lisses. La taille des

particules n'est pas mesurée et il semble que l'échelle nanométrique ne soit pas atteinte, le solide obtenu après synthèse étant uniquement réduit à l'état de poudre par broyage¹⁶.

Oxyde de zinc – ZnO

Contrairement aux deux composés précédents rendus luminescents par adsorption d'un colorant à leur surface, l'oxyde de zinc est un composé intrinsèquement luminescent à taille nanométrique. Après synthèse et séchage, le ZnO peut être appliqué soit par saupoudrage, soit en suspension (Choi *et al.*, 2008a). Une observation au microscope électronique à balayage montre que les particules possèdent une taille de l'ordre de quelques micromètres (1-3 μm). Toutefois, la structure des composés est formée d'éléments de quelques centaines de nanomètres.

Oxyde d'euporium – Eu₂O₃

Le dernier oxyde de métal utilisé est l'oxyde d'euporium (terre rare) par Menzel *et al.* (2005). Bien que l'article ne mentionne pas la taille précise de ces particules luminescentes, leur utilisation est relativement intéressante. Ces particules possèdent une fonctionnalisation se terminant par un groupement amine ($-\text{NH}_2$), pouvant réagir avec les groupements carboxyles ($-\text{COOH}$) des traces. Ces particules, en suspension dans de l'eau, ont mené à la détection de traces papillaires fraîches. La liaison entre les groupements est favorisée par l'ajout d'un diimide. Les résultats sont obtenus après une immersion de 30 minutes dans la solution chauffée à 70 °C. Bien que ce résultat soit intéressant, la formation d'une liaison entre la fonction amine et les traces n'est pas prouvée.

Les autres techniques ou références citées dans l'article de Choi *et al.* (2008b) ne sont pas mentionnées ici, car elles ne sont pas fondées sur une utilisation de particules de taille nanométrique.

3.2.4 Quantum dots

Cette section ne s'intéressant qu'aux utilisations forensique des *quantum dots*, plus de détails concernant cette classe particulière de nanoparticules peuvent être trouvés à l'Annexe C.3.

Au total, 25 publications traitant de la détection de traces papillaires avec des *quantum dots* ont pu être recensées de 2000 à 2013¹⁷. Par soucis de concision, un résumé détaillé de chaque publication ne sera pas effectué ici, mais un tableau récapitulatif passant en revue les propriétés des particules utilisées, le type de fonctionnalisation, le mode d'application, le type de traces et les surfaces traitées, ainsi que le mode d'interaction supposé est disponible à l'Annexe D.

La Figure 3-7 présente un diagramme de classification des *quantum dots* (ou des structures à base de *quantum dots*) utilisés pour la détection de traces papillaires. Ils

¹⁶ Le dispositif utilisé pour le broyage n'est pas indiqué dans les publications.

¹⁷ Ce nombre prend en compte les articles « in press », mais ne comprend pas les articles de synthèse, tels que celui de Menzel (2001) qui reprend les résultats publiés dans des articles précédents, et celui de Dilag (2011) qui propose un aperçu général sur l'utilisation des nanoparticules.

peuvent être appliqués sous forme de poudre, au sein d'une structure ou dispersés en solution.

Les *quantum dots* appliqués sous forme de poudre sont toujours englobés dans une matrice, comme du chitosan¹⁸ (Dilag *et al.*, 2009) (Figure 3-6a). Dans cet exemple, même si les grains de poudre obtenus sont de dimension micrométrique, ils contiennent des structures de chitosan-CdS d'environ 20 nm. Des *quantum dots* de CdTe entourés de silice (Gao *et al.*, 2012) (Figure 3-6b) ou de montmorillonite¹⁹ (Gao *et al.*, 2011b) (Figure 3-6c) sont appliqués par saupoudrage. Du CdS et du CdSSe au sein d'une structure de phosphate de zirconium ont été également utilisés (Algarra *et al.*, 2011 ; Algarra *et al.*, 2013). Toutes ces structures sont composées de cadmium. Il convient dès lors de rappeler que l'application de poudre à base de ce métal toxique comporte des risques pour la santé de l'utilisateur.

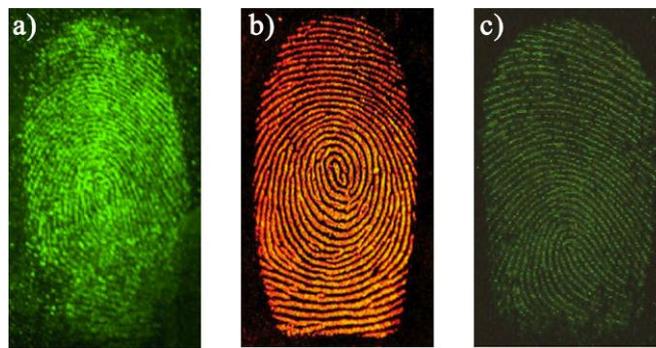


Figure 3-6 : Traces papillaires détectées à l'aide de *quantum dots* sous forme de poudre : a) sur aluminium, CdS dans une matrice de chitosan (Dilag *et al.*, 2009), b) sur céramique noire, CdTe dans une matrice de silice (Gao *et al.*, 2012), c) sur verre, CdTe dans une matrice de montmorillonite (Gao *et al.*, 2011b).

Une autre voie de recherche consiste à utiliser des structures de dendrimères²⁰ (PAMAM) au sein desquelles des *quantum dots* de CdS sont synthétisés. Ces structures peuvent être porteuses soit de fonctions amines terminales ($-NH_2$) (Menzel *et al.*, 2000b), soit de fonctions carboxyles ($-COOH$) (Bouldin *et al.*, 2000). Le système CdS/PAMAM ainsi formé remplit deux fonctions dans le processus de détection des traces. Les groupements chimiques à la surface des dendrimères offrent une affinité avec les sécrétions papillaires, tandis que les *quantum dots* au sein des structures rendent possible la visualisation des traces (Figure 3-8).

¹⁸ Le chitosan est un polysaccharide dérivé de la chitine, constituant principal de la carapace des crustacés.

¹⁹ La montmorillonite est un minéral argileux contenant des silicates d'aluminium et de magnésium, pour plus de détails, voir Paul et Robeson (2008).

²⁰ Les dendrimères sont des polymères en forme de branches d'arbre.

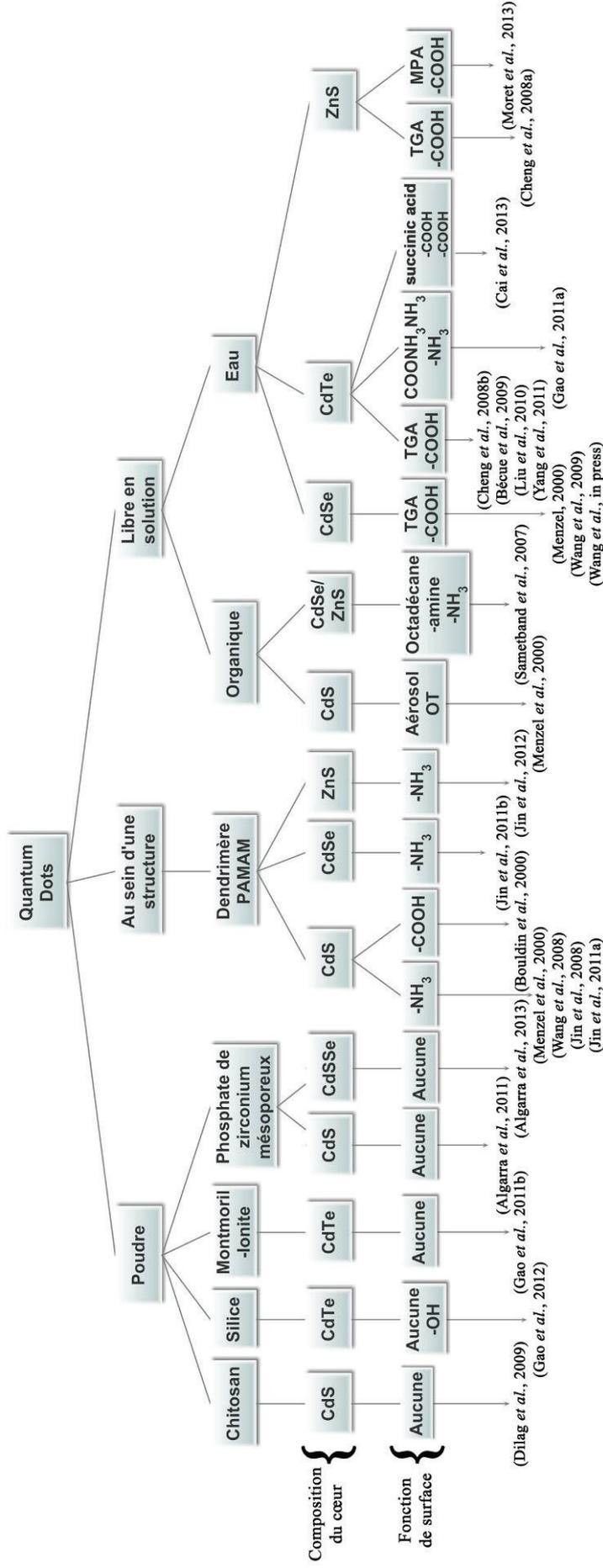


Figure 3-7 : Classification, selon leur mode d'application, des différents *quantum dots* (ou structures à base de *quantum dots*) utilisés pour la détection de traces papillaires.

Ces composés, dissous dans du méthanol ou dans un mélange méthanol:eau (1:9), sont principalement appliqués sur des traces préalablement traitées au cyanoacrylate (Menzel *et al.*, 2000b ; Jin *et al.*, 2008 ; Wang *et al.*, 2008). Un tel prétraitement est nécessaire pour éviter un lavage des traces dû au méthanol contenu dans les solutions. Des traces lumineuses sont obtenues après des immersions de plusieurs heures, toutefois, la nature physique ou chimique de la détection n'a pas pu être déterminée. Un composé de type diimide a également été utilisé pour favoriser la liaison chimique des dendrimères avec les traces (Bouldin *et al.*, 2000). Malgré l'obtention de résultats lumineux, la composante chimique de la détection n'a pas pu être confirmée par les auteurs.

Dissoutes dans de l'eau, les structures de CdS/PAMAM ont également été utilisées pour la détection de traces sur des adhésifs (Jin *et al.*, 2011a). Par ailleurs, d'autres types de *quantum dots* comme le CdSe (Jin *et al.*, 2011b) et le ZnS (Jin *et al.*, 2012) ont été formés dans des dendrimères et ont mené à la détection de traces papillaires sur des surfaces diverses.

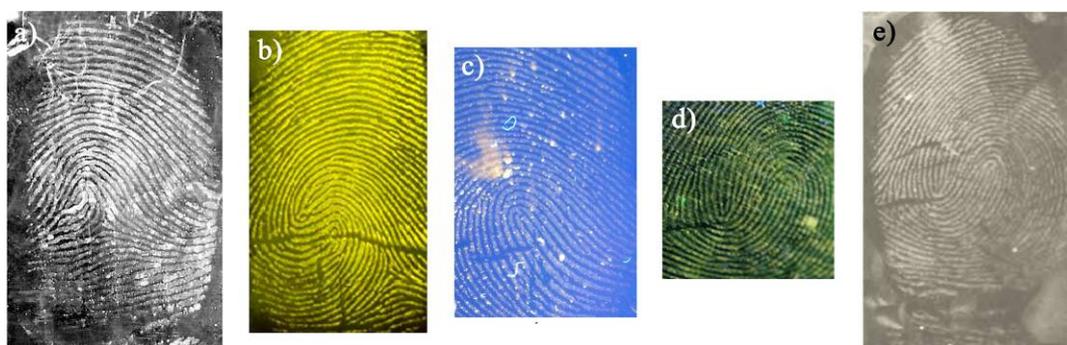


Figure 3-8 : Traces papillaires détectées à l'aide de structures de type *quantum dots*/PAMAM : a) sur polyéthylène, CdS/PAMAM (prétraitement aux vapeurs de cyanoacrylate) (Menzel, 2001), b) sur feuille d'étain, CdS/PAMAM (prétraitement aux vapeurs de cyanoacrylate) (Jin *et al.*, 2008), c) sur adhésif, CdS/PAMAM (Jin *et al.*, 2011a), d) sur feuille d'étain, CdSe/PAMAM (Jin *et al.*, 2011b), e) sur feuille d'étain, ZnS/PAMAM (Jin *et al.*, 2012).

Pour finir, les *quantum dots* peuvent être dispersés en solution, à l'instar d'une solution d'or colloïdal par exemple. Selon les ligands utilisés, ils peuvent être solubles en solvant organique ou aqueux. Ainsi, des *quantum dots* de CdS entourés de dioctyl sulfosuccinate de sodium (ou docusate de sodium)²¹ ont été utilisés comme colorant à cyanoacrylate (Menzel *et al.*, 2000a). Ces particules solubles dans l'heptane ou l'hexane ont permis de visualiser des traces déposées sur de l'aluminium et traitées aux vapeurs de cyanoacrylate. Des *quantum dots* cœur/coquille de CdSe/ZnS fonctionnalisés avec une chaîne aliphatique de 18 carbones (octodécaneamine) ont été solubilisés dans de l'éther de pétrole (Sametband *et al.*, 2007). Cette solution a permis de détecter des traces sur

²¹ Ce surfactant est plus connu dans le domaine de la détection des traces papillaires sous le nom d'aérosol OT, utilisé dans la formulation de la SPR noire au sulfure de molybdène ou dans la composition de la solution de violet cristallisé pour la détection de traces sur adhésif.

des plaques de silice, mais il n'a pas été possible d'obtenir des résultats sur des surfaces poreuses. Ces dernières absorbent les nanoparticules qui rendent le support entièrement luminescent.

Les autres recherches portent sur l'utilisation de *quantum dots* (CdSe, CdTe et ZnS) en solution aqueuse (Figure 3-9). Une première tentative d'application a été faite avec des nanocristaux de type CdSe/ZnS fonctionnalisés avec un groupe carboxyle (-COOH) (Menzel, 2000). Cette fonction pouvant réagir avec les amines présentes dans les sécrétions, un réactif de type carbodiimide est utilisé pour favoriser la liaison. Bien que des traces âgées d'un mois aient pu être détectées après une immersion de 24 heures, le principe de fonctionnement de cette application n'a pas pu être vérifié. Deux autres articles mentionnent l'utilisation de CdSe (Wang *et al.*, 2009 ; Wang *et al.*, *in press*). Dans les deux cas, les particules sont fonctionnalisées avec de l'acide thioglycolique (TGA) comportant une fonction carboxyle. Des traces ont été obtenues sur diverses surfaces comme des adhésifs, différents plastiques, du verre et de l'aluminium.



Figure 3-9 : Traces papillaires détectées à l'aide de *quantum dots* de CdSe en solution aqueuse, a) sur feuille d'aluminium, CdSe/ZnS activé par du carbodiimide (Menzel, 2001), b) sur adhésif, CdSe (Wang *et al.*, 2009).

Les *quantum dots* de CdTe sont également fréquemment rencontrés (Figure 3-10). Après plusieurs heures d'immersion dans une solution à pH neutre, des traces ont pu être détectées sur des adhésifs avec ce type de nanocristaux en solution (Liu *et al.*, 2010 ; Yang *et al.*, 2011). Des durées d'immersion de 30 minutes à 24 heures sont également reportées par Cheng *et al.* (2008b) qui détectent des traces sur de l'aluminium et du verre. Des résultats ont également été obtenus après des immersions très courtes, de quelques secondes seulement (Cai *et al.*, 2013). Les *quantum dots* de CdTe ont également mené à la détection de traces sanglantes, avec une efficacité comparable à celle de l'Acid Yellow 7 (Bécue *et al.*, 2009). Les mêmes *quantum dots*, possédant une fonction amine terminale, ont également été appliqués sur différentes surfaces non-poreuses (Gao *et al.*, 2011a). Selon les auteurs, la charge positive des particules mène à une détection de qualité supérieure à celle pouvant être obtenue avec des CdTe de charge négative.

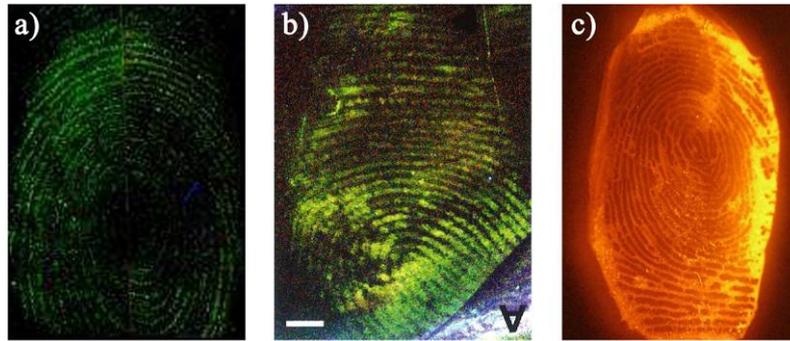


Figure 3-10 : Traces papillaires détectées à l'aide de *quantum dots* de CdTe en solution aqueuse, a) sur adhésif, CdTe-TGA (Yang *et al.*, 2011), b) sur feuille d'aluminium, CdTe-TGA (Cheng *et al.*, 2008b), c) sur verre, CdTe avec une fonction terminale NH₂ (Gao *et al.*, 2011b).

Le dernier type de *quantum dots* rencontré n'est pas constitué de cadmium, mais de zinc (Figure 3-11). En effet, le sulfure de zinc (ZnS) présente l'avantage d'une toxicité moindre par rapport au cadmium. Ainsi, ce composé également fonctionnalisé avec du TGA a été utilisé pour détecter des traces sur de l'aluminium, du polyméthylpentène et du verre. Des résultats sont obtenus après une exposition allant de 20 minutes à 2 heures (Cheng *et al.*, 2008b). Tout comme le CdTe, le ZnS peut également être utilisé pour la détection de traces sanglantes (Moret *et al.*, 2013).

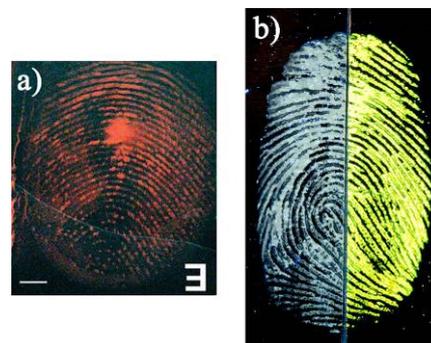


Figure 3-11 : Traces papillaires détectées à l'aide de *quantum dots* de ZnS, a) sur verre (Cheng *et al.*, 2008a), b) trace sanglante sur feuille d'aluminium (Moret *et al.*, 2013).

3.2.5 Oxyde de silicium

Généralités, propriétés et utilisations diverses

La structure même d'une nanoparticule de silice²² est relativement simple. Elle est composée uniquement d'atomes de silicium et d'oxygène, liés par des liaisons de type siloxane (Si – O) (Figure 3-12). Cette structure inerte n'est pas toxique. Elle est de plus

²² À noter que le terme est abusif, mais courant dans la littérature spécialisée. Il s'agit en fait d'oxyde de silicium (SiO₂).

très stable et résiste aux variations de pH. À l'exception des pH fortement alcalins, pour lesquels la structure est dégradée. Contrairement aux *quantum dots*, les nanoparticules d'oxyde de silicium ne sont pas luminescentes, elles sont optiquement transparentes. Cependant, elles peuvent être utilisées comme vecteur de propriétés. En effet, leur surface est aisément fonctionnalisable et un colorant – luminescent ou non – peut être introduit au sein de la structure, permettant d'obtenir une vaste gamme de propriétés optiques.

Dès lors, la formation de structures diverses avec des propriétés optiques et chimiques multiples devient possible. Cette flexibilité permet à ce type de nanoparticules d'être utilisable dans les domaines biomédicaux (Bitar *et al.*, 2012), afin de délivrer un médicament à un endroit précis du corps ou comme agent de contraste lorsque des nanoparticules d'or, d'argent ou d'oxyde de fer y sont encapsulées.

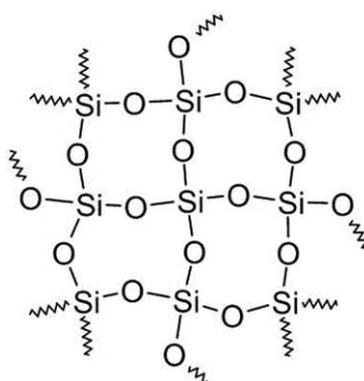


Figure 3-12 : Schéma représentant la structure des liaisons siloxanes.

Utilisations forensiques

Malgré les avantages cités plus haut, les utilisations de nanoparticules de silice pour détecter des traces papillaires ne sont pas légion. Dans ces publications, l'accent est mis sur les propriétés optiques, alors que le principal intérêt de ces structures réside dans leur exceptionnel potentiel de fonctionnalisation.

Parmi les diverses utilisations, Theaker *et al.* (2008) synthétisent des structures avec une large gamme de colorants. La détection est effectuée soit par immersion, à l'aide de nanoparticules hydrophobes mises en suspension dans de l'eau, soit par saupoudrage. Dans ce cas, les particules sont agglomérées sous forme de micro-particules. Pour les deux types d'application, le processus impliqué est essentiellement physique, il s'apparente à la SPR et au saupoudrage classique. Il faut encore relever que les particules utilisées en solution possèdent une taille de 400 à 500 nm, bien supérieure à la définition d'une nanoparticule admise dans ce travail.

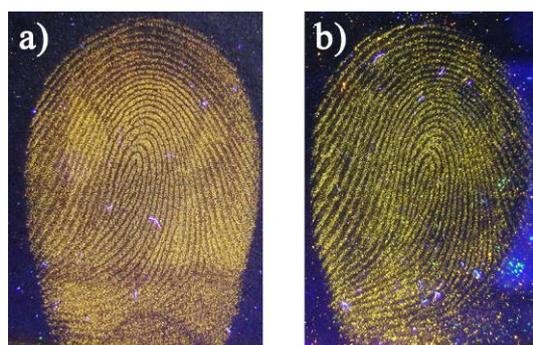


Figure 3-13 : Illustration de traces papillaires sur du verre, détectées à l'aide de particules de silice contenant de la Rhodamine 6G, a) détection par suspension (SPR), b) détection par saupoudrage, (Theaker *et al.*, 2008).

Liu *et al.* (2008) ont également travaillé sur l'utilisation de nanoparticules appliquées sous forme de poudre. Contrairement à Theaker *et al.* (2008), la luminescence n'est pas due à un colorant organique, mais à un complexe d'euporium.

Les autres occurrences d'une utilisation de silice montrent que ces structures peuvent être utilisées comme agent d'amplification lors de l'analyse des composés des traces papillaires (Rowell *et al.*, 2009 ; Benton, M. *et al.*, 2010 ; Benton, Matthew *et al.*, 2010). En effet, l'analyse des métabolites contenus dans les sécrétions ont pu être mis en évidence par SALDI-TOF MS²³. Des traces de fumeurs et de non-fumeurs ont ainsi pu être différenciées. Dans ces études, la silice est appliquée sous forme de poudre, à l'instar de l'étude de Theaker *et al.* (2008) présentée ci-dessus.

3.3 Bilan

3.3.1 État des recherches actuelles

L'inventaire de l'utilisation des nanoparticules pour la détection de traces présenté ici rend compte de l'intensité des recherches dans ce domaine et du nombre toujours croissant d'applications potentielles. Les études ne sont pas limitées à un seul type de nanoparticules, mais couvrent un grand nombre de structures différentes. Les modes d'application sont variés, allant du saupoudrage à une immersion en solution aqueuse ou en solvant organique.

Toutefois, les nanoparticules d'or et d'argent mises à part (SMD, PD), les résultats obtenus avec d'autres composés tels que les *quantum dots* ou les nanoparticules d'oxyde de silicium sont rarement convaincants. Beaucoup d'études se limitent au saupoudrage, permettant certes de tirer profit des propriétés optiques des composés, mais dont la taille nanométrique est peu exploitée. En effet, à l'état de poudre sèche, il est peu probable que les nanoparticules soient sous forme libre, elles auront plutôt tendance à former des agglomérats. Certaines études semblent se limiter à appliquer n'importe quel type de

²³ SALDI-TOF MS pour Surface-Assisted Laser Desorption/Ionisation – Time Of Flight Mass Spectrometry.

nanoparticules, dans le but exclusif d'obtenir une trace luminescente, mais sans vraiment identifier les principes d'interaction sous-jacents, et sans réelle compréhension de la problématique de la détection des traces papillaires. Les images présentées montrent parfois des développements inverses (détection des inter-crêtes), sans prise de conscience ou discussion du phénomène. Certaines théories ou hypothèses concernant l'interaction entre les nanoparticules et les traces papillaires sont parfois annoncées, mais sans toutefois être vérifiées. De nombreux sujets de recherches gagneraient à être plus approfondis avant une publication hâtive des résultats.

De plus, les traces utilisées sont rarement représentatives de ce qui est rencontré dans la réalité, elles sont principalement obtenues après enrichissement des zones papillaires en sécrétions sébacées, menant donc à une détection facilitée. Les paramètres tels que le pH de la solution ou la durée d'immersion sont parfois étudiés, mais jamais de manière systématique. Certains articles tentent de comparer les résultats avec d'autres techniques. Toutefois, les traces détectées à l'aide de nanoparticules luminescentes sont parfois comparées à des traces n'ayant subi aucun renforcement, ou en ayant été traitées avec une technique non luminescente, d'où l'apparition d'un biais systématique en faveur de la technique présentée.

Un dernier point à relever concerne la possibilité de reproduire les résultats annoncés. Il est déplorable de constater qu'un grand nombre d'articles ne mentionnent pas les conditions précises ayant menés à la détection des traces (comme le pH des solutions, les procédures de détection, les durées d'immersion). Les conditions de détection obscures renforcent le sentiment de doute vis-à-vis des résultats présentés.

3.3.2 Limitations des applications

Malgré les multiples possibilités offertes par les nanoparticules en termes d'application, de fonctionnalisation, et de propriétés optiques, les résultats obtenus jusqu'ici ne sont pas à la hauteur des attentes. Cela peut être attribué à un manque de compréhension des phénomènes impliqués. Cet état de fait n'est pas surprenant étant donné la nouveauté de ce domaine. Cette jeunesse se ressent également dans le type de structures utilisées. En effet, les nanoparticules appliquées à la détection de traces papillaires sont relativement simples, la majorité étant composée d'un matériel homogène, comme l'or ou l'argent. De plus, pour des nanoparticules plus évoluées comme les *quantum dots*, la fonctionnalisation de la surface résulte directement de la synthèse, les ligands ne sont pas précisément greffés dans le but d'interagir avec un composé spécifique. Les applications dans des domaines de pointe comme la biologie ou l'électronique (où une production à l'échelle commerciale est actuellement en cours) ont recours à des nanoparticules technologiquement plus avancées que celles utilisées à l'heure actuelle pour la détection des traces papillaires. La Figure 3-14 illustre cet état de fait par une comparaison entre une nanoparticule d'or utilisée pour la détection de traces papillaires (Schnetz et Margot, 2001) et une nanoparticule de silice (Martini *et al.*, 2009), potentiellement utilisable dans des domaines biomédicaux, par exemple. La nanoparticule d'or ne nécessite qu'une étape de synthèse pour être produite. Son cœur est homogène, sans revêtement particulier et les fonctionnalisations (des molécules de citrate) sont adsorbées en surface. La nanoparticule de silice, quant à elle, est nettement plus évoluée. Son cœur, constitué d'oxyde de silicium, accueille en son centre une nanoparticule d'or, ainsi que des molécules de colorants organiques luminescents. La présence conjointe de l'or et du

colorant permet une forte augmentation du rendement quantique. La surface est également fonctionnalisée avec du 3-(trihydroxysilyl)propylmethylphosphonate (THPMP), possédant un groupement terminal de type phosphonate, conférant une charge fortement négative aux nanoparticules, et de ce fait, une excellente stabilité en solution.

Cet exemple illustre le fait que le type de nanoparticules utilisées pour la détection de traces papillaires ne bénéficie pas des avancées récentes et dénote un manque de maturité. Les possibilités techniques sont vastes et les nanoparticules potentiellement utilisables sont variées.

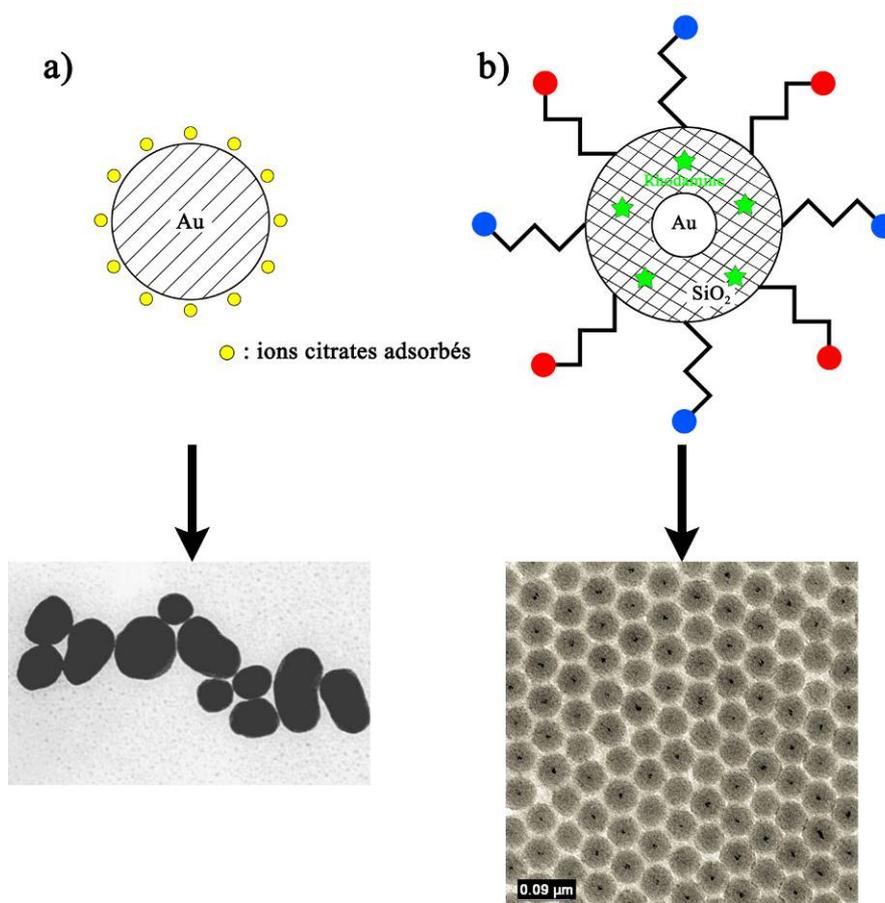


Figure 3-14 : Schéma et image au TEM de deux types de nanoparticules, a) nanoparticules d'or entourées d'ions citrates, utilisées lors de la MMDI, de taille et de forme inhomogène, (Schnetz et Margot, 2001), b) nanoparticules évoluées composées d'un cœur d'or, entouré d'oxyde de silicium contenant un colorant luminescent, entouré de fonctions de type phosphonate, de taille et de forme homogène, (Martini *et al.*, 2009).

3.3.3 Besoins pratiques

Malgré l'effervescence de la recherche, l'utilisation de nanoparticules par les praticiens s'adonnant quotidiennement à la détection de traces papillaires dans les services de police est très limitée, voire même insignifiante. Les techniques développées demeurent à l'état

de recherches, confinées au laboratoire. Les raisons principales de ce manque d'intérêt sont multiples. Tout d'abord, les nanoparticules – leur synthèse et leur manipulation – font intervenir des avancées technologiques et des principes parfois difficiles à appréhender, rendant leur utilisation obscure. D'autre part, d'un point de vue pratique, la mise en œuvre des techniques demeure laborieuse. De nombreux bains de traitement sont souvent nécessaires. Les coûts de production et d'utilisation en routine sont prohibitifs. Ces techniques restent également difficiles d'accès. En effet, la plupart des nanoparticules ne sont pas disponibles commercialement. Une étape préalable de synthèse est dès lors nécessaire, compliquant encore l'application ; les laboratoires ne sont pas nécessairement équipés pour effectuer de telles synthèses.

Fort de ces constatations, il est nécessaire garder à l'esprit le but final de l'utilisation des nanoparticules : une application en routine qui doit pouvoir être mise en œuvre facilement et de manière efficace. Il convient de mettre en lien le monde de la nanotechnologie avec celui de la détection des traces papillaires de manière plus robuste. La littérature concernant les nanoparticules est extrêmement abondante, allant des études fondamentales à la production massive de composés en passant par le développement et l'optimisation des diverses applications. Il faut donc évidemment tirer profit de ces connaissances, sans toutefois se perdre dans la quantité d'informations disponibles. Un point de vue global est nécessaire pour permettre de choisir des composés adaptés au domaine de la détection.

De plus, le développement de techniques de détection est souvent effectué selon une approche empirique (essais, optimisations). Ce faisant, la compréhension détaillée des mécanismes fondamentaux est négligée au profit de l'obtention rapide de résultats. Le développement et la mise au point de techniques fondées sur des nanoparticules peut difficilement être effectuée de la sorte : les possibilités en termes de structures, de fonctionnalisations et de modes d'application sont bien trop vastes. La compréhension approfondie des interactions entre les nanoparticules et les traces papillaires est donc la clef d'un développement efficace.

Chapitre 4 : *Des nanoparticules adaptées*

4.1 Critères et possibilités

La taille, les propriétés optiques et les propriétés de surface sont les trois caractéristiques qui rendent les nanoparticules intéressantes pour une application à la détection de traces papillaires (voir le point 3.1). Pour des raisons intuitives, ces caractéristiques sont détaillées selon un ordre croissant d'importance. En effet, la taille est la première caractéristique à venir à l'esprit lorsque la notion de nanoparticule est évoquée. Viennent ensuite les propriétés optiques qui sont fréquemment mises en évidence dans les publications concernant la détection de traces papillaires. La dernière propriété – et de loin la plus importante dans le processus de détection – implique de pouvoir adapter la surface des nanoparticules en y greffant des fonctions spécifiques.

4.1.1 La taille

Quelle est l'effet de la variation de la taille des nanoparticules sur le processus de détection ? Existe-t-il une taille spécifique de nanoparticules menant à une détection optimale ? Selon Sodhi et Kaur (2001), lors du saupoudrage, la finesse de la poudre permet d'améliorer la qualité des résultats. Ce phénomène se comprend intuitivement pour des poudres de dimension micrométrique. En effet, des particules de taille importante interagissent grossièrement et des traces empâtées sont obtenues. Une réduction de taille mène à une détection d'une plus grande finesse, faisant alors ressortir les détails précis des crêtes papillaires.

À une échelle nanométrique, lorsque des particules en solution sont considérées, le phénomène d'augmentation de la qualité de la détection avec la réduction du diamètre n'est plus trivial. En effet, la largeur d'une crête papillaire mesurant plusieurs centaines de micromètres²⁴, il est difficile d'affirmer que des différences de résolution puissent apparaître entre l'utilisation de particules de 10 et de 100 nm, par exemple. Il est envisageable qu'en dessous d'un certain seuil, une nouvelle réduction de taille n'ait plus d'influence sur les résultats obtenus. Seul un nombre restreint d'études à ce sujet est disponible.

Une augmentation de la qualité de la détection a été présentée par Schnetz (Schnetz, 1999 ; Schnetz et Margot, 2001). Lors de l'optimisation de la MMD, il a été montré qu'une diminution de la taille des nanoparticules d'or colloïdal de 30 à 14 nm mène à l'obtention de traces d'une meilleure résolution. Toutefois, dans cette étude, le paramètre « taille » est corrélé avec l'homogénéité des nanoparticules en solution. En effet, durant l'optimisation de la technique, le passage d'un diamètre de 30 à 14 nm

²⁴ 435.5 μm en moyenne selon Stücker *et al.* (2001).

s'accompagne simultanément d'une réduction de la distribution, ainsi que d'une meilleure homogénéité de la morphologie. De ce fait, la diminution du diamètre ne peut pas, à elle seule, être attribuée clairement à l'augmentation de la qualité des résultats. De plus, l'optimisation de l'étape subséquente de renforcement à l'argent ajoute encore un degré d'incertitude au problème. L'effet de la taille des nanoparticules d'or sur la qualité des traces papillaires détectées demeure dès lors incertain.

Pour mémoire, une nanoparticule possède une taille généralement comprise entre 1 et 100 nm environ (Annexe C.1.1). Toutefois, certains types de nanoparticules s'étendent sur une gamme de taille plus restreinte. Les *quantum dots*, comme le CdTe ou CdSe, comportent une longueur d'onde d'émission dont le maximum varie selon le diamètre. Ces structures perdent leur propriété de luminescence lorsque que leur diamètre est supérieur à une dizaine de nanomètres. L'utilisation de *quantum dots* de taille plus importante ne présente donc pas d'intérêt. L'échelle de taille fixée plus haut n'est d'ailleurs qu'indicative et en aucun cas strictement limitative : elle dépend du type de particules considéré. Si des particules d'une taille de 200 nm présentent un avantage certain, elles seront bien entendu être considérées dans ce travail. Toutefois, la valeur de 500 nm constitue une limite au-delà de laquelle les structures ne présentent, selon le soussigné, plus de réel intérêt. En effet, des particules de cette dimension ne sont plus stables en solution ; elles subissent la gravité et sédimentent, à l'instar du sulfure de molybdène utilisé pour le SPR. Un autre paramètre important à considérer est l'homogénéité de la taille des particules. Obtenir des particules possédant toutes une taille rigoureusement identique n'est évidemment pas possible pour des raisons inhérentes aux procédés de synthèse. Toutefois, afin de minimiser l'influence de ce paramètre, des efforts seront entrepris pour obtenir des solutions ayant une dispersion de taille aussi restreinte que possible. Une solution présentant deux populations de taille distinctes ne sera pas utilisées, les résultats obtenus ne pouvant pas être correctement interprétés.

Il découle de ces considérations qu'une taille idéale de nanoparticules ne peut pas être déterminée en l'état actuel des connaissances, le diamètre étant souvent étroitement lié au type de particule considéré. Seules des expérimentations empiriques permettront d'apporter des informations pertinentes à ce sujet. Un développement de cette problématique est disponible à la section 7.3.

4.1.2 Les propriétés optiques

Quelles doivent être les caractéristiques optiques des nanoparticules pour mener à une détection optimale des traces papillaires ? Tout d'abord, les nanoparticules doivent être optiquement actives, soient colorées et/ou luminescentes. Une substance colorée permet certes la visualisation de traces, mais offre des possibilités d'observation limitées aux surfaces claires et faiblement texturées. Les composés luminescents permettent de pallier à ce problème en se soustrayant de la couleur du support. Ils mènent également à un abaissement des seuils de détection. En effet, pour un même nombre de nanoparticules présent sur une trace, la sensibilité sera bien plus importante pour les structures luminescentes. Pour cette recherche, il est dès lors indispensable de tirer profit de cette propriété.

L'utilisation de composés luminescents impose cependant certaines contraintes. Tout d'abord, un appareillage plus important est nécessaire. En effet, une source de lumière

d'excitation intense et des filtres adaptés doivent être utilisés pour pouvoir mettre en évidence des traces. De plus, l'application de réactifs luminescents peut mener à une forte augmentation du bruit de fond si la sélectivité pour la trace n'est pas optimale. En effet, une légère coloration du support est peu problématique²⁵, mais pour un réactif luminescent, une faible interaction peut déjà mener à l'apparition d'un bruit de fond très intense, pouvant même masquer totalement les traces. De ce fait, les colorants luminescents sont très rarement appliqués sur des surfaces poreuses. Ce phénomène rend également l'utilisation de colorants à cyanoacrylate inenvisageable sur des surfaces semi-poreuses, absorbant le colorant de manière irréversible. Des nanoparticules luminescentes restant piégées dans la trame d'un support poreux, comme du papier, risquent dès lors de provoquer un effet comparable.

Conscient de ces limitations, les propriétés de luminescence appropriées à la visualisation de traces papillaires doivent être définies. Un composé luminescent est caractérisé par ses spectres d'excitation et d'émission, et par son rendement quantique²⁶. La longueur d'onde d'émission d'un composé est généralement plus grande que celle d'excitation ; les photons émis possédant une énergie plus faible que les photons d'excitation. La différence entre les maxima d'émission et d'excitation est nommée le décalage de Stokes²⁷ (Figure 4-1). Cet écart doit être suffisamment important pour éviter autant que faire ce peut un chevauchement entre les deux spectres. Les composés possédant un décalage de Stokes important sont en général privilégiés, car ils permettent d'éviter une interférence avec la source d'excitation. Certains supports présentent une luminescence intrinsèque, dès lors, des composés possédant des propriétés de luminescence différentes de celles du support doivent être sélectionnés.

La morphologie des spectres d'excitation et d'émission influence également les conditions d'observation. Un spectre d'excitation large permet d'être moins restrictif quand au choix de la source d'excitation. Plusieurs sources ou longueurs d'onde d'excitation pourront donc être utilisées pour illuminer l'échantillon. Un spectre étroit nécessite une source possédant une bande passante centrée précisément sur le maximum d'excitation du composé. Mise à part la limitation matérielle, cela permet d'éviter une excitation parasite du support. Un spectre d'excitation situé dans l'UV peut rendre superflue l'utilisation d'un filtre d'observation. Toutefois, de nombreux substrats contiennent des azurants optiques présentant une forte luminescence sous UV, risquant de masquer la luminescence des traces. Concernant le spectre d'émission, un filtre avec une bande passante centrée sur le maximum d'émission devra être utilisé pour permettre une visualisation adéquate du signal (Figure 4-1). Une émission étroite et un filtrage adapté mènent une réduction drastique du bruit de fond provenant du support (Figure 4-2). Un spectre d'émission plus large offre une souplesse plus importante quant au choix du filtre.

²⁵ Le contraste obtenu est généralement suffisant pour permettre l'observation de traces papillaires, comme lors de l'application de l'Oil Red O (Beaudoin, 2004), où le support est coloré en rose et les traces en rouge.

²⁶ Le rendement quantique correspond au nombre de photons émis par rapport au nombre de photons absorbés.

²⁷ D'après George Gabriel Stokes (1819-1903) à l'origine de la découverte.

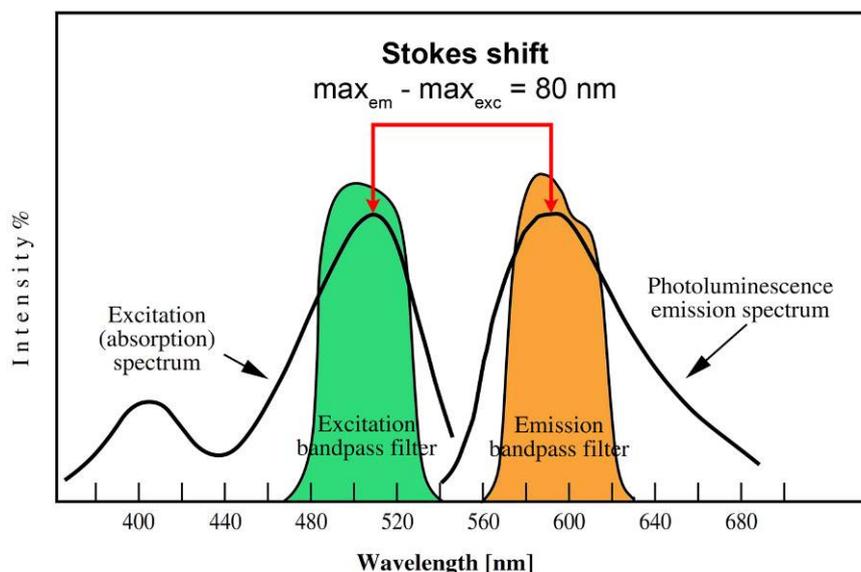


Figure 4-1 : Illustration des spectres d'excitation et d'émission d'une trace détectée à la ninhydrine, ayant subi un post traitement au nitrate de cadmium, avec une mise en évidence du décalage de Stokes et du positionnement adéquat des filtres d'excitation et d'observation, adapté de Champod *et al.* (2004).



Figure 4-2 : Illustration de l'influence du filtre utilisé. Cette trace papillaire, détectée à l'1,2-indanedione/Zn sur une feuille de papier blanc, est mise en évidence par une excitation à 515 nm (Crimescope MSC-400). La moitié de gauche est visualisée avec un filtre gélatine orange (LEE filter 23A) et la moitié de droite est visualisée avec un filtre interférentiel orange (centré à 590 nm, avec une bande passante de 37 nm).

La position du maximum d'émission détermine ainsi la couleur de la luminescence perçue. Celle-ci a un impact direct sur notre capacité à détecter des traces, car la sensibilité de l'œil n'est pas uniforme sur tout le spectre lumineux. Comme l'illustre la Figure 4-3, l'œil humain présente une plus faible sensibilité aux longueurs d'ondes situées aux extrémités du spectre visible. Pour une même intensité lumineuse, une trace

luminescente rouge sera moins visible qu'une trace vert-jaune. L'utilisation de composés possédant une émission située dans la zone du vert devrait donc être privilégiée pour une observation à l'œil nu. Il demeure toutefois possible d'utiliser une caméra adaptée pour la recherche des traces, permettant une conversion du spectre lumineux.

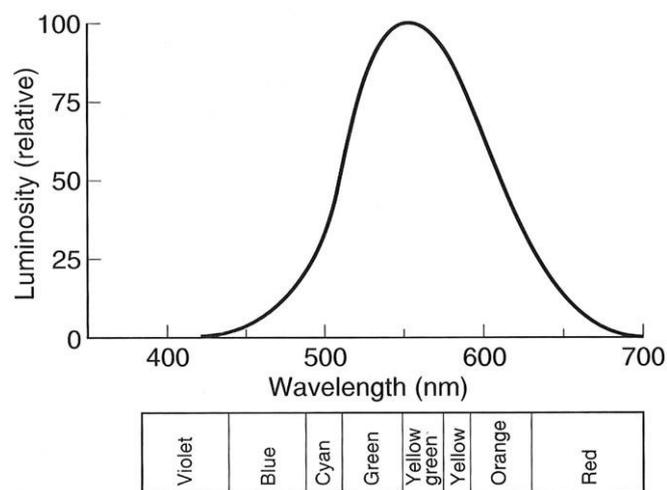


Figure 4-3 : Graphique présentant la sensibilité de l'œil humain, (Jacobson *et al.*, 2000).

Il est possible de classer la multitude de nanoparticules luminescentes selon les caractéristiques de leurs spectres. Un grand nombre de composés luminescents possède des spectres d'excitation situés dans les UV longs (300 à 400 nm) ou dans le domaine du visible (400 à 700 nm), et un spectre d'émission positionné dans le spectre visible. Toutefois, certaines nanoparticules peuvent présenter des propriétés de luminescence particulières, moins communes. Des composés peuvent, par exemple, être excités dans les UV courts et réémettre à une longueur d'onde située également dans les UV. Il est aussi possible de rencontrer des composés émettant dans les infrarouges. Dans ces deux cas, l'observation de la luminescence doit être effectuée à l'aide de capteurs dédiés, convertissant les émissions UV ou IR non visibles, en signal visible. Dans le cas particulier des UV, un objectif photographique en quartz est nécessaire.

Une autre famille de composés, nommés *up-converters*, présente la particularité d'émettre à une longueur d'onde inférieure à la longueur d'onde d'excitation, créant un décalage de Stokes négatif (nommé également anti-Stokes). De tels composés ($\text{NaYF}_4:\text{Er},\text{Yb}$ et $\text{YVO}_4:\text{Er},\text{Yb}$) ont déjà été étudiés et appliqués à la détection de traces papillaires (Ma *et al.*, 2011 ; Ma *et al.*, 2012). Ces composés permettent de s'affranchir d'une éventuelle interférence du support, étant donné que peu de matériaux sont luminescents lorsqu'ils sont excités sous IR.

Bilan

Les composés possédant un maximum d'émission dans les UV et les IR sont particulièrement intéressants car ils minimisent le risque d'interférence du support. Leur mise en œuvre nécessite toutefois l'utilisation d'un système de visualisation spécifique, rendant l'observation et la prise de vue des résultats laborieuse. Bien que de telles

propriétés soient bénéfiques pour une utilisation pratique, leur application à ce travail n'est ni justifiable, ni nécessaire à ce stade de la recherche. Concernant la luminescence anti-Stokes, trop peu de composés offrent cette possibilité. Cette propriété ne sera donc pas exploitée spécifiquement²⁸. Une luminescence, avec une longueur d'onde d'émission située dans le domaine du spectre visible, reste la plus adaptée pour ce travail, et est compatible avec le matériel généralement à disposition dans un laboratoire.

De plus, le but principal de ce travail étant principalement d'étudier l'affinité des nanoparticules pour les traces papillaires, la qualité des propriétés optiques reste secondaire dans un premier temps. En effet, une intensité de luminescence permettant de vérifier visuellement la sélectivité des nanoparticules pour les sécrétions papillaires est suffisante. Les propriétés optiques ne constituent donc pas la préoccupation principale en l'état ; pour qu'une trace devienne luminescente, il faut tout d'abord que des nanoparticules s'y accrochent. D'où l'importance de se focaliser plutôt sur la surface des particules dans un premier temps. Une fois un revêtement de surface efficace pour la détection trouvé, les propriétés de luminescence pourront être adaptées.

4.1.3 Les fonctions de surface

Le contrôle précis des propriétés de surface constitue le point central de la détection des traces papillaires à l'aide de nanoparticules. En effet, en dépit de leur taille ou de leur composition – en relations directe avec leurs propriétés de luminescence –, la couche de fonctionnalisation est la seule partie entrant en contact avec les sécrétions papillaires et dicte de ce fait les interactions avec l'environnement extérieur. Cette section est séparée en deux parties. La première se focalise sur les possibilités de greffe des molécules à la surface des particules. La seconde traite plus spécifiquement des diverses propriétés potentielles de la surface, en fonction du type de molécules ou groupements chimiques présents (Figure 4-4).

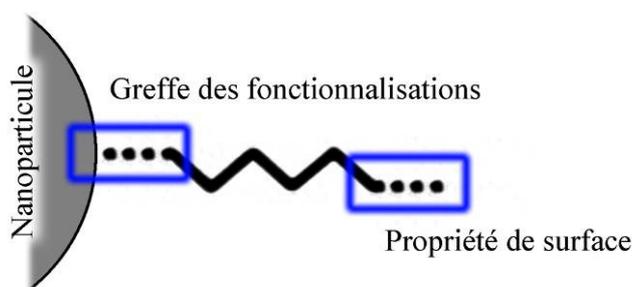


Figure 4-4 : Illustration du rôle joué par les deux extrémités du ligand. L'extrémité interne peut être liée de diverses manières à la surface et l'extrémité externe confère différentes propriétés aux nanoparticules.

Liaisons possibles

De nombreuses stratégies ont été mises au point pour intégrer des fonctions à la surface des nanoparticules (Sperling et Parak, 2010). Des paramètres tels que la composition des

²⁸ Il demeure toutefois possible d'inclure des *up-converters* dans une nanoparticule.

particules, la taille, le mode de synthèse, le solvant final, les propriétés physiques et chimiques désirées, influencent le choix d'une technique de greffage particulière. La combinaison de tous ces paramètres complexifie la mise en pratique et la création de nouvelles particules avec des fonctions précises et bien que les modèles théoriques soient maîtrisés, les nanoparticules ne suivent pas strictement ces principes théoriques, ce qui rend les expérimentations empiriques indispensables. Trois principes permettent de retenir les ligands à la surface des particules : par liaison covalente²⁹, par attraction électrostatique ou par interaction hydrophobe (Figure 4-5). Ces diverses liaisons n'ont pas toutes la même efficacité ; selon les conditions les molécules greffées peuvent se détacher, conduisant à une perte de stabilité et à l'agglutination des particules. Le type de liaison est directement relié au ligand utilisé et au type de particule.

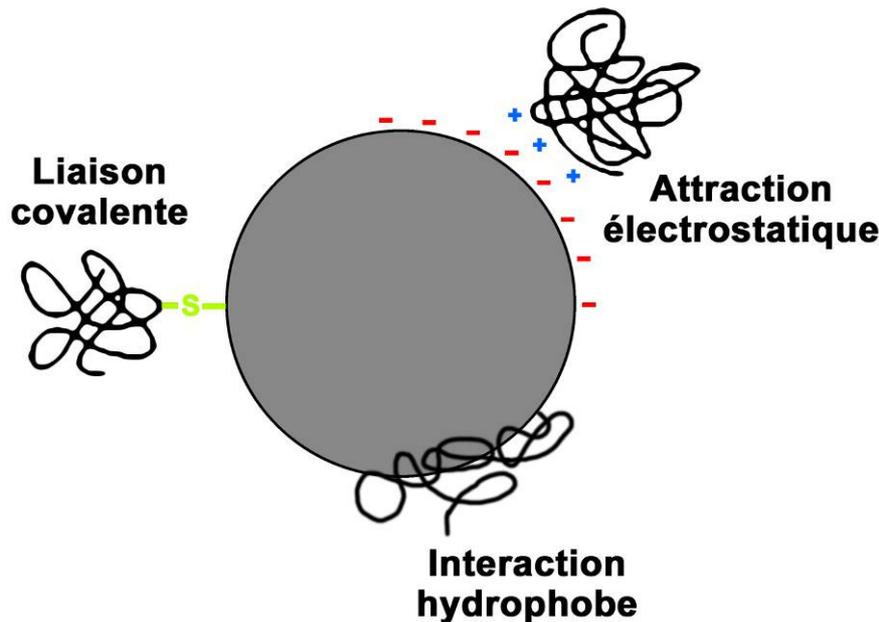


Figure 4-5 : Illustration des interactions possibles entre une nanoparticule et une fonctionnalisation, adapté de Hermanson (2008).

Possibilités de greffe des fonctionnalisations

Il existe principalement quatre techniques permettant de fonctionnaliser la surface d'une particule : la fonctionnalisation durant la synthèse (*in situ*), l'échange de ligand, la modification du ligand déjà présent et l'ajout d'une couche additionnelle. Le choix de l'une ou l'autre de ces procédures dépend du type de nanoparticules, du mode de synthèse et des propriétés de surface désirées.

La fonctionnalisation *in situ* découle directement de la synthèse. En effet, durant la phase de croissance, les molécules de surfactant se lient à la surface des particules en formation. Le choix du ligand permet un contrôle précis de la vitesse et du taux de croissance, de la taille finale et de la morphologie. Toutefois, il est possible que le ligand

²⁹ Appelé également chemisorption, le processus exact est toujours sujet à discussion et fait encore l'objet de recherches.

nécessaire à la synthèse des particules - permettant d'obtenir la taille ou la morphologie désirée - ne correspond pas aux propriétés physiques ou chimiques requises par l'application finale. Un exemple courant est celui des nanoparticules ne pouvant être synthétisées qu'en solvant organique et dont l'utilisation requiert une solubilité en phase aqueuse. Une modification du ligand présent initialement à la surface des nanoparticules doit dès lors être entreprise.

La première possibilité consiste à effectuer un échange de ligand (Figure 4-6 A). Ainsi, les particules sont exposées à une solution contenant le futur ligand en excès. Selon le type de molécules, l'échange peut avoir lieu spontanément ou après chauffage. Cette technique est souvent mise en œuvre pour effectuer un transfert de phase. Elle constitue un excellent moyen d'obtenir des particules solubles dans l'eau après une synthèse en phase organique (Zhang *et al.*, 2007). L'inverse est également possible (Gaponik *et al.*, 2002a). Le nouveau ligand possède généralement une plus forte affinité pour la surface que le ligand partant. L'exemple des nanoparticules d'or constitue une bonne illustration de ce phénomène. En effet, l'or colloïdal est généralement synthétisé et stabilisé par du citrate de sodium. Ce dernier peut être spontanément remplacé par des molécules contenant un groupe fonctionnel thiolé ($-SH$), qui possède une forte affinité pour l'or, menant à une liaison spontanée et très forte ($Au - SH$).

La seconde technique consiste à conserver le ligand existant et à le modifier afin qu'il corresponde aux exigences requises (Figure 4-6 B). La procédure consiste à greffer chimiquement une autre molécule à l'extrémité libre du ligand, servant de base réactionnelle. Cette technique n'entraîne pas de modifications de la surface même des particules. Elle permet, par exemple, de modifier la charge de la surface ou de greffer des protéines ou des anticorps sur les nanoparticules de manière spécifique. Une illustration de ce type de modification est présentée à la Figure 4-7. Des nanoparticules possédant une fonction terminale de type carboxyle sont couplées à des molécules contenant une fonction amine primaire, via une réaction d'amidation catalysée par un carbodiimide.

La dernière possibilité consiste également à conserver le ligand existant, mais une ou plusieurs couches de divers composés sont ajoutées autour des particules. Contrairement à la technique précédente, ces composés ne réagissent pas avec les molécules déjà présentes, mais sont uniquement adsorbés en surface. Le type de couche additionnelle ne dépend pas de la composition des nanoparticules, ce qui rend cette technique plus flexible. L'ajout de cette couche s'accompagne d'une croissance de la taille des particules et induit généralement une meilleure stabilité stérique. Les composés ajoutés sont en général des polymères, comme le polyéthylène glycol (PEG) souvent rencontré (Figure 4-6 C). Il est également possible de silaniser la surface en y faisant croître une couche d'oxyde de silicium. Cette procédure nécessite toutefois plus d'étapes qu'un simple ajout de PEG dans la solution. En effet, la croissance de la couche d'oxyde de silicium est tout d'abord précédée d'un remplacement du ligand existant par un alkoxysilane, permettant dans un second temps de synthétiser la couche d'oxyde de silicium (Figure 4-6 D).

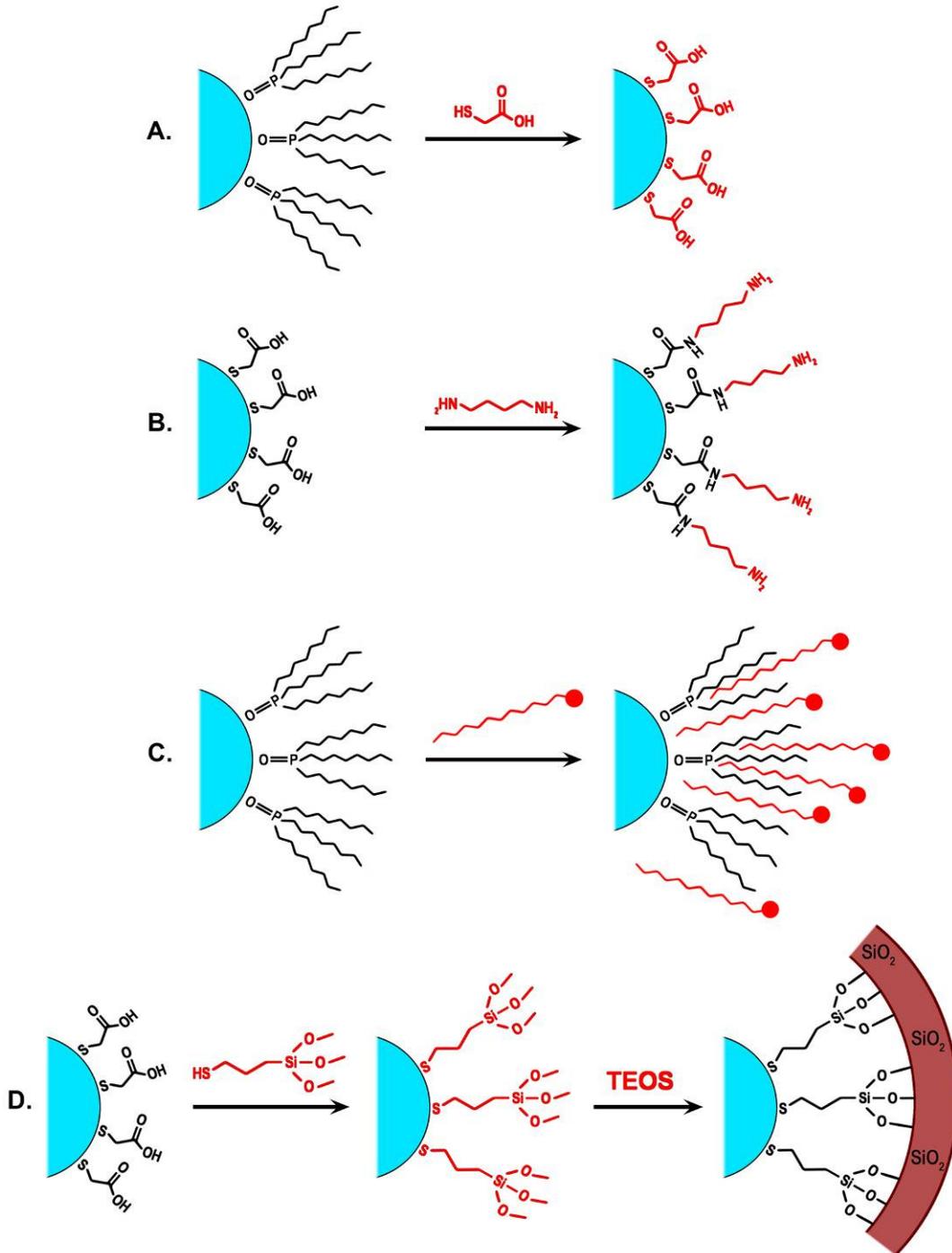


Figure 4-6 : Illustration des divers modes de fonctionnalisation de la surface des nanoparticules. A. Échange de ligand, B. Couplage sur le ligand existant, C. Ajout d'un polymère, D. Croissance d'une couche d'oxyde de silicium, précédée d'un échange de ligand.

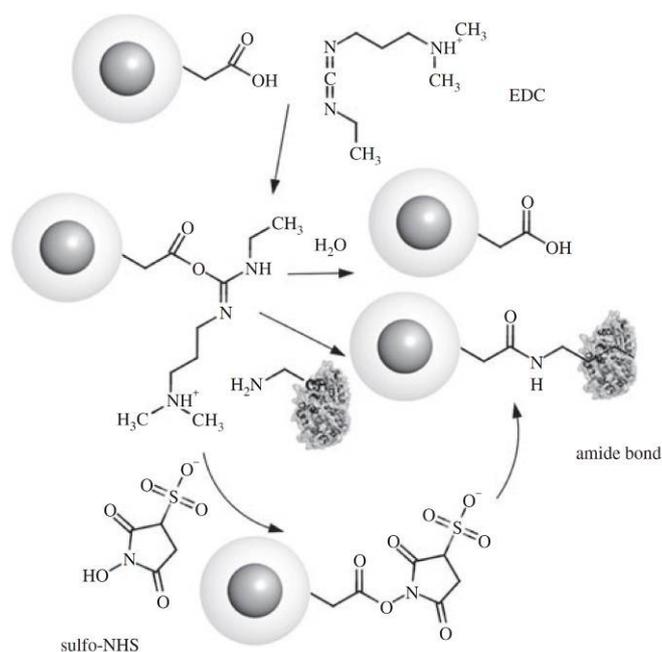


Figure 4-7 : Illustration du couplage d'une fonction carboxylique avec un groupement amine, par l'intermédiaire de carbodiimide (EDC et sulfo-NHS). L'EDC réagit avec le carboxyle et forme un carboxyle activé. Il peut dès lors s'hydrolyser ou réagir avec une amine primaire pour donner naissance à une liaison amide stable. Il peut également réagir avec le sulfo-NHS qui réagit ensuite avec l'amine primaire, (Sperling et Parak, 2010).

Propriétés de surface

La partie précédente avait pour objet la liaison entre la surface des nanoparticules et le ligand, cette section se focalise maintenant sur l'extrémité libre du ligand, la fonction terminale en contact avec le milieu extérieur et responsable des propriétés de surface. Il existe une vaste gamme de propriétés pouvant être conférées aux nanoparticules et un nombre encore plus grand de molécules possibles. Lister ces combinaisons de manière exhaustive n'est dès lors pas raisonnable. Il est possible de se restreindre aux propriétés de surface correspondant aux modes d'interactions envisagés entre les nanoparticules et les sécrétions papillaires, à savoir les interactions physiques, physico-chimiques et chimiques.

L'interaction physique est fondée sur une attraction entre les sécrétions sébacées des traces et la surface des nanoparticules, sur laquelle des molécules hydrophobes doivent être greffées. Des chaînes aliphatiques peuvent jouer ce rôle, à l'instar des nanoparticules d'or utilisées par Sametband *et al.* (2007). Les nanoparticules ainsi fonctionnalisées sont solubles dans un solvant organique. Selon les auteurs, la longueur de la chaîne aliphatique a une influence sur la qualité de la trace détectée.

L'interaction électrostatique se fonde sur une attraction entre les sécrétions papillaires chargées et des nanoparticules de charge opposée. Les molécules greffées doivent donc posséder un groupe fonctionnel chargé. La charge totale d'une nanoparticule dépend alors du pH de la solution, directement relié au point isoélectrique des groupes

fonctionnels. La charge peut dès lors augmenter, diminuer, être neutre au point isoélectrique, et même s'inverser si des molécules zwitterioniques sont présentes (Figure 4-8). Des fonctions courantes comme l'amine (NH_2) ou le carboxyle (COOH), fournissent respectivement des charges positives et négatives. De manière approximative, le groupement COOH d'un acide aminé devient négatif (perte d'un proton, forme COO^-) au dessus d'un pH de 2 et le groupement NH_2 devient positif (gain d'un proton, forme NH_3^+) en dessous d'un pH de 9. Il existe d'autres entités chargées négativement ou positivement sur des gammes de pH plus vastes. Ces fonctions peuvent s'avérer intéressantes pour la suite du travail, car elles possèdent une charge plus stable vis-à-vis des changements de pH. Parmi ces fonctions peuvent être citées le sulphonate et l'amine quaternaire, respectivement négative et positive. Ainsi, en variant le type de groupements, il est possible d'obtenir des particules chargées positivement ou négativement sur toute la gamme de pH.

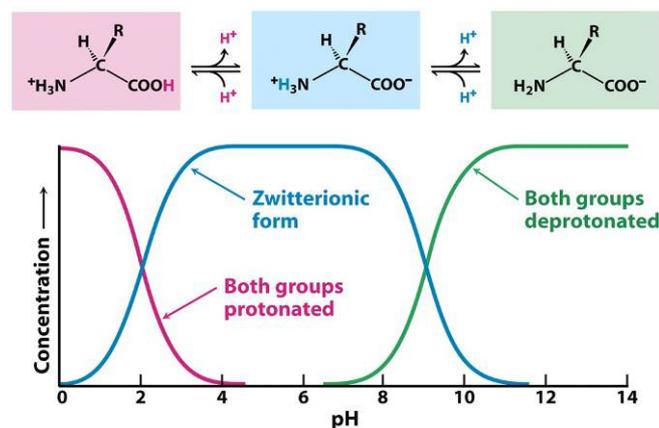


Figure 4-8 : Illustration de la variation de la concentration des espèces chargées en présence, en fonction du pH, (Berg *et al.*, 2007).

L'interaction chimique suppose quant à elle la création d'un lien covalent entre une fonction présente au sein des sécrétions et l'extrémité du ligand. Comme un grand nombre de fonctions différentes peut être greffé sur les nanoparticules, le facteur limitant est les groupes fonctionnels disponibles fournis par les sécrétions. Parmi les réactions de ciblage les plus prometteuses figure la réaction entre un groupement carboxyle et un groupement amine, telle que présentée à la Figure 4-7. Ces deux groupements sont retrouvés en abondance dans les sécrétions papillaires, ils proviennent par exemple des acides aminés et des protéines. D'autres liaisons de ce type sont également envisageables (Tableau 4-1).

Bilan

De nombreuses propriétés peuvent être conférées aux nanoparticules, par l'intermédiaire de molécules présentes à leur surface. Ces molécules sont greffées à la surface selon divers modes. Ainsi, une fonction chimique permettant la détection de traces papillaires de manière sensible et sélective pourra être transposée sur d'autres types de nanoparticules, via une procédure de fonctionnalisation similaire ou selon un processus différent, mais avec un résultat et des propriétés finales théoriquement comparables.

Le mode de synthèse et de fonctionnalisation n'est donc pas limitant, mais la facilité et la flexibilité de fonctionnalisation doivent être prises en compte dans les critères de sélection. Les particules choisies devront donc être fonctionnalisables de manière flexible, et avec la plus grande aisance possible.

| Fonction 1 | Fonction 2 | Activateur/ catalyseur | Liaison créée |
|------------|------------|---------------------------|---------------|
| | | EDC / NHS | |
| | | Sulfo-SMCC | |
| | | EDC | |
| | | CDI | |
| | | pH 7.5 – 8.5 | |
| | | pH 9 – 11 | |
| | | pH > 11 | |

Tableau 4-1 : Tableau récapitulatif de quelques possibilités de liaison entre deux fonctions chimiques, avec les conditions d'activation de la réaction (catalyseur ou pH optimal).

4.2 Les nanoparticules envisageables

4.2.1 Passage en revue des nanoparticules possibles

Nanoparticules métalliques

Les utilisations actuelles de nanoparticules à des fins de détection de traces papillaires couvrent une majeure partie des possibilités. Parmi elles, les nanoparticules métalliques d'argent ou d'or sont souvent rencontrées. Elles n'offrent toutefois pas de propriétés optiques intéressantes, telles que la luminescence, et de ce fait ne seront pas exploitées dans ce travail. Cependant, si une fonction de surface efficace venait à être trouvée, il demeure envisageable de la greffer sur des nanoparticules d'or pour comparer le potentiel de détection par rapport aux applications actuelles de l'or (SMD).

Oxydes de métaux

Les nanoparticules d'oxyde de métaux, à l'exception du ZnO, luminescent, ne présentent pas de caractéristiques optiques notables. De plus, les structures de ce type se résument principalement à l'utilisation de poudre très fine, obtenue par broyage, et n'offrant donc ni le contrôle attendu, ni les possibilités de fonctionnalisation désirées. Pour ces raisons, ce type de nanoparticules ne sera pas retenu dans cette étude.

Quantum dots

Les *quantum dots* offrent des possibilités de fonctionnalisation et des caractéristiques optiques intéressantes pouvant être mises à profit pour la détection de traces papillaires. Les résultats obtenus jusqu'ici dans la littérature forensique sont prometteurs, il est dès lors nécessaire de pousser plus avant la recherche pour ce type de structures.

Oxyde de silicium

Les nanoparticules d'oxyde de silicium ont été peu étudiées par la communauté forensique jusqu'à présent. Elles offrent des possibilités de fonctionnalisation accrue et peuvent être rendues luminescentes par l'introduction d'un colorant au sein de leur structure. Ces propriétés, compatibles avec la détection de traces papillaires, font des nanoparticules d'oxyde de silicium des structures prometteuses qu'il est nécessaire d'investiguer.

Particules hybrides

Il existe d'autres types de particules n'ayant pas encore été proposés pour une utilisation forensique. Les particules dites « hybrides » sont des structures relativement évoluées qui combinent plusieurs éléments distincts, comme une partie contenant du fer et une autre formée de matériel semi-conducteur, permettant d'allier des propriétés de magnétisme et de luminescence au sein d'une seule entité, avec une grande efficacité (Gu *et al.*, 2004). Malgré leurs propriétés tout à fait remarquables, ces structures sont toutefois trop complexes pour une recherche dédiée à l'étude des interactions entre ligands et résidus papillaires. Les propriétés optiques et magnétiques sortent du cadre de cette recherche. De plus, leur synthèse fait intervenir des procédures longues et délicates. Elles ne pourront dès lors pas être utilisées dans ce travail, mais pourraient être envisagées pour une future génération de nanoparticules encore plus efficaces.

Les carbon dots (Cdots)

Les *carbon dots* sont des nanoparticules de carbone de quelques nanomètres dont le comportement optique est similaire à celui des *quantum dots* (Esteves da Silva et Gonçalves, 2011 ; Yang *et al.*, 2009). Ces entités, obtenues par diverses techniques de la catégorie du top-down ou par calcination de carbone n'ont pas encore fait l'objet de recherches poussées, et les procédures de synthèses sont encore longues et fastidieuses. De plus, les possibilités de fonctionnalisation sont restreintes. Les recherches sur le sujet n'étant pas suffisamment abouties, l'utilisation de ces particules ne pourra pas être envisagée pour ce travail.

4.2.2 Les nanoparticules retenues

Parmi les nanoparticules ci-dessus, deux types se démarquent et semblent correspondre aux exigences fixées : les *quantum dots*, par leurs propriétés optiques hors du commun, et les nanoparticules d'oxyde de silicium, par leurs capacités de fonctionnalisation accrues. Ces deux types sont dès lors sélectionnés pour la suite de ce travail. Les points suivants approfondissent leurs propriétés, les possibilités de synthèse et de fonctionnalisations.

4.3 Les *quantum dots*

Cette section parcourt ces diverses structures et leurs propriétés respectives, passe en revue les modes de synthèse possibles et mène au choix des *quantum dots* les plus appropriés pour ce travail.

4.3.1 Description générale et propriétés

Les types de quantum dots

Il existe trois grands types de *quantum dots* constitués des éléments provenant des groupes II-VI, III-V ou IV-VI du tableau périodique des éléments³⁰ (Rogach, 2008).

Les *quantum dots* de type II-VI sont les plus couramment rencontrés. Ils sont en effet les premiers à avoir été synthétisés et étudiés de manière approfondie. Les principaux *quantum dots* rencontrés dans la pratique sont le CdS (Martinez-Castanon *et al.*, 2005), le CdSe (Peng et Peng, 2001), le CdTe (Gaponik *et al.*, 2002b), le ZnS (Li *et al.*, 2010), le ZnSe (Reiss, 2007) et parfois le HgTe (Kovalenko *et al.*, 2006). Les diverses propriétés optiques de ces nanoparticules sont exposées ci-après.

Les *quantum dots* du second type (III-V) possèdent l'avantage de présenter une toxicité plus faible que leurs homologues du groupe précédent. Toutefois, de part les difficultés de synthèse rencontrées, ils sont moins étudiés. Un des composés les plus prometteurs de cette catégorie est le InP (Xie *et al.*, 2007) possédant des propriétés comparables à celles du CdSe et du CdTe. Des *quantum dots* de GaP (Micic *et al.*, 1995) peuvent également être obtenus contrairement aux composés azotés, pour lesquelles les précurseurs ne sont pas disponibles.

Les composés de la dernière catégorie, le type IV-VI, sont étudiés en particulier pour leur longueur d'onde d'émission située dans le proche infrarouge. Les composés à base d'étain sont peu communs, contrairement à ceux à base de plomb (toxique), comme le PbSe (Wehrenberg *et al.*, 2002). Leur synthèse mène à l'obtention de composés possédant un pic d'émission allant de 1200 à 2200 nm.

Effet de la composition

Le diamètre des particules a une influence directe sur les propriétés de luminescence des *quantum dots*. Des effets de confinement quantique déterminent la position du maxima d'émission (Parak *et al.*, 2004) et une modification de l'émission est possible en ajustant la taille des *quantum dots*. Toutefois, comme l'illustre la Figure 4-9, la composition des particules influence également les propriétés de luminescence. En effet, un quantum dot de CdSe de 4 nm aura un maximum d'émission situé à environ 600 nm, alors qu'à taille égale, un composé de PbSe émettra à 1300 nm. À titre de remarque, il faut également mentionner que les propriétés optiques peuvent également être influencées par la morphologie des particules. Par exemple, des bâtonnets de CdSe polarisent la lumière, permettant des applications dans le domaine de l'électronique (Hu *et al.*, 2001).

³⁰ Avec : II = Zn, Cd ou Hg // III = B, Al, Ga, In ou Tl // V = N, P, As, Sb ou Bi // VI = O, S, Se, Te ou Po.

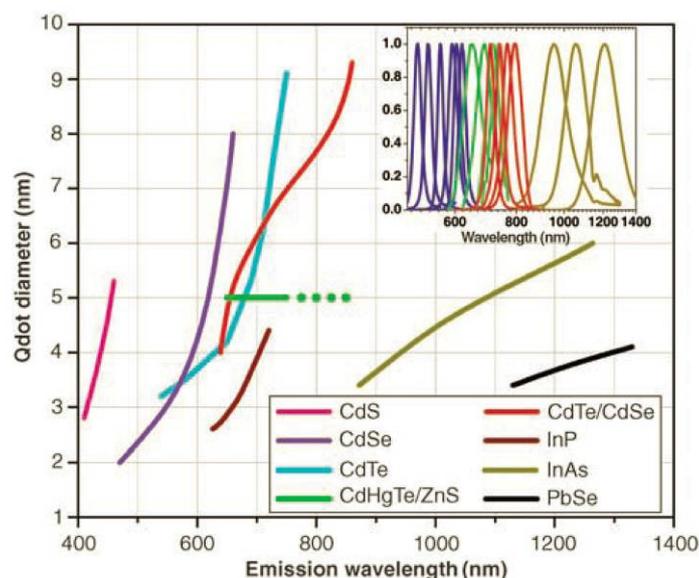


Figure 4-9 : Évolution du maximum d'émission en fonction du diamètre des *quantum dots* de différentes compositions. L'encart représente les spectres d'émission de certains composés, (Michalet *et al.*, 2005).

Les alliages et le dopage

Il est également possible de créer des composés ne comprenant pas deux, mais trois éléments différents. La modification des propriétés optiques est dès lors effectuée en variant la proportion des différents éléments. Un exemple d'alliage de ce type est le $\text{Cd}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Se}$ possédant des propriétés entre celles du CdSe et du ZnSe. Ainsi en variant les proportions de zinc et de cadmium, il est possible de faire évoluer la luminescence du bleu au vert, sans changer la taille des particules (Liu, F.-C. *et al.*, 2008). Un autre exemple de ce type est le CdHgTe (Rogach *et al.*, 2001), présenté à la Figure 4-9, en vert.

Des impuretés introduites sous forme d'ions métalliques au sein de la structure durant la synthèse permettent de modifier les propriétés optiques de certains *quantum dots* (Erwin *et al.*, 2005). Ainsi, le ZnS, émettant généralement dans la partie bleue du spectre, émet dans le vert lorsqu'il est dopé avec des ions de cuivre (Cu^{2+}) (Corrado *et al.*, 2009) et dans le rouge lorsque du manganèse (Mn^{2+}) est utilisé (Quan *et al.*, 2009). Tout le spectre visible peut ainsi être couvert en variant le type et la quantité d'ions dopant (Manzoor *et al.*, 2009).

Autres propriétés optiques des quantum dots

En dehors des propriétés inhérentes à la taille des particules ou à leur composition, les *quantum dots* possèdent d'autres propriétés optiques remarquables. Dans le domaine de la biologie, les *quantum dots* sont principalement utilisés pour les propriétés de leurs spectres d'excitation et d'émission et leur photostabilité (Jamieson *et al.*, 2007 ; Resch-Genger *et al.*, 2008).

La Figure 4-10 présente une comparaison entre les spectres d'excitation et d'émission de *quantum dots* de CdSe et d'un colorant organique, la Rhodamine 6G. Les *quantum dots* ont une absorption large, augmentant avec la diminution des longueurs d'onde. Cette

propriété permet le libre choix de la longueur d'onde d'excitation, ce qui est rarement le cas pour les colorants organiques. Quant au spectre d'émission, il est étroit et symétrique. Sa largeur est en grande partie dictée par la distribution de la taille des cristaux en présence. Plus cette distribution est faible, plus le spectre d'émission est fin.

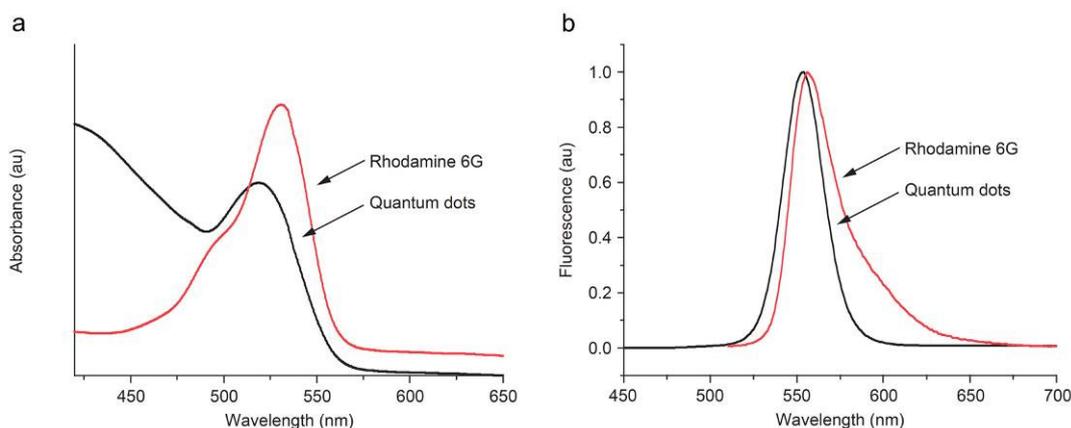


Figure 4-10 : Comparaison des spectres d'excitation (a) et d'émission (b) de *quantum dots* de CdSe (en noir) et d'un colorant organique, la Rhodamine 6G (en rouge), (Jamieson *et al.*, 2007).

Les *quantum dots* possèdent également une excellente photostabilité, bien meilleure que celle des colorants organiques (Figure 4-11). En effet, de longues expositions à la lumière ne dégradent pas leurs propriétés optiques, contrairement à la majorité des colorants organiques. Cette propriété n'est pas capitale pour la détection de traces papillaires, car les observations en luminescence sont relativement brèves. Il est tout de même intéressant que les traces conservent leur luminescence sur une durée prolongée, dans le cas d'un délai entre le traitement et l'observation des résultats, ou lors d'une contre-expertise nécessitant le réexamen des pièces, par exemple.

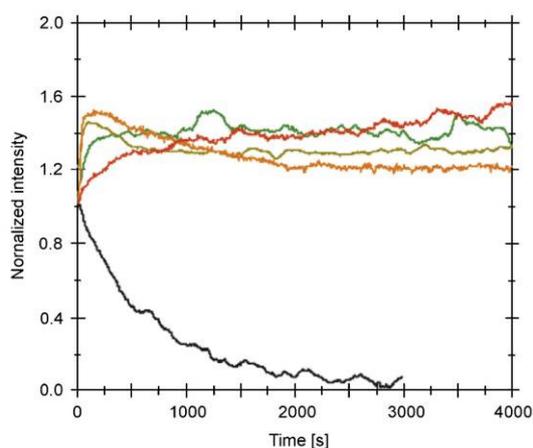


Figure 4-11 : Illustration de la photostabilité des *quantum dots* (la couleur de la courbe correspond à la couleur de l'émission) en regard de celle de la Rhodamine 6G (en noir), (Jamieson *et al.*, 2007).

À température ambiante et dans le spectre visible, les *quantum dots* atteignent des rendements quantiques élevés, dont les valeurs sont comparables avec celles des molécules organiques, comme la Rhodamine 6G. Cependant, dans l'IR, les *quantum dots* présentent un rendement quantique bien meilleur que les colorants organiques. Ils se démarquent encore par leur coefficient d'extinction molaire très élevé (100'000 à 1'000'000 M⁻¹cm⁻¹ contre 25'000 à 250'000 M⁻¹cm⁻¹ pour un colorant organique).

4.3.2 Choix de deux types de *quantum dots*

Le nombre de *quantum dots* disponibles étant très vaste, il est nécessaire de sélectionner les composés correspondant le mieux aux critères et exigences fixées dans ce travail, à savoir des *quantum dots* dont le spectre d'émission se situe dans le domaine du visible, et dont les synthèses en phase aqueuse ont fait l'objet de recherches approfondies³¹. De ce fait, seuls les *quantum dots* du type II-VI peuvent être retenus. Les composés émettant dans l'IR (HgTe) et ceux émettant dans l'UV (ZnSe) ne seront pas sélectionnés. Les *quantum dots* de CdSe sont principalement issus de synthèses organiques, leur synthèse en phase aqueuse est moins répandue. Les *quantum dots* de CdTe correspondent aux exigences, car ils sont essentiellement obtenus en phase aqueuse et font partie des espèces de nanocristaux réputés fortement luminescents. Le CdTe est dès lors sélectionné pour la suite du travail.

Toutefois, et bien que les études indiquent que les *quantum dots* à base de cadmium ne posent pas de problème de toxicité accru, et qu'ils peuvent être rendus biocompatibles par un revêtement adéquat, il semble nécessaire d'étudier également une alternative sans cadmium. Historiquement, ce métal toxique a souvent joué un rôle dans la détection des traces papillaires. Des poudres à base de cadmium étaient appliquées par saupoudrage, de même qu'il fut l'un des premiers métaux utilisés pour la VMD. Enfin, des sels de cadmium peuvent complexer le pourpre de Ruhemann et le rendre luminescent sous azote liquide. Toutes ces applications ayant été peu à peu remplacées par des composés moins toxiques, il est nécessaire d'envisager également des alternatives sans cadmium pour les *quantum dots*.

Parmi les composés sans cadmium, le ZnS représente une alternative envisageable. Il est non-toxique, même à des concentrations élevées (Manzoor *et al.*, 2009). Les possibilités de synthèse et de fonctionnalisation sont comparables au CdTe, mais n'offrent cependant pas les mêmes propriétés optiques. La position du pic d'émission n'évolue pas avec le diamètre des particules. Le ZnS est luminescent sous UV, avec un pic d'émission fixe et centré vers 420 – 450 nm, soit la partie bleue du spectre lumineux. Il est tout de même possible de faire évoluer sa position par dopage, en introduisant des impuretés sous forme d'ions métalliques, tels que du cuivre, du manganèse, du cobalt, entre autres. Ces ions dopants modifient la structure électronique des particules et induisent une modification des propriétés d'émission, permettant ainsi une couverture du spectre visible. En outre, la synthèse de ces particules est aisément effectuée dans l'eau selon un principe comparable au CdTe, faisant du ZnS un second candidat valable pour cette thèse. Les procédures de synthèse du CdTe et du ZnS sont détaillées au Chapitre 5.

³¹ La présentation des différentes possibilités de synthèses et de fonctionnalisation des *quantum dots*, ainsi que le choix du type de synthèse approprié au travail, est disponible à l'Annexe C.3.3 et C.3.4.

4.4 Les nanoparticules d'oxyde de silicium

4.4.1 Description générale

Une nanoparticule d'oxyde de silicium est un réseau composé de liaisons siloxanes (Si-O-Si), formées par la condensation en milieu basique de deux groupements silanols (Si-OH) (Figure 4-12). Le précurseur généralement utilisé pour la formation de ce type de structures est l'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS).

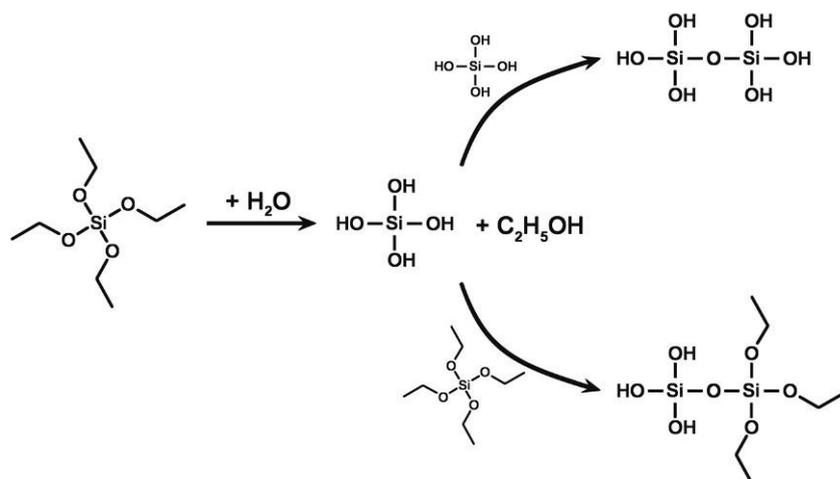


Figure 4-12 : Illustration du principe de formation du réseau de liaisons siloxanes. Une molécule de TEOS est tout d'abord hydrolysée, puis se condense soit avec une autre molécule de TEOS, soit avec une molécule de TEOS hydrolysée.

La structure ainsi obtenue possède des propriétés variables selon le mode de synthèse et les paramètres utilisés. En variant le ratio et la concentration des réactifs, il est par exemple possible de modifier le diamètre des particules ou leur porosité. De manière générale, les nanoparticules d'oxyde de silicium sont inertes. Elles résistent aux changements de pH, mais ne sont pas optiquement actives.

Suite au phénomène d'hydrolyse, la surface des particules est recouverte de groupements -Si-OH terminaux. Ceux-ci se déprotonent à un pH supérieur à 3 et confèrent alors une charge négative aux particules, leur fournissant suffisamment de répulsion électrostatique pour être stables. À un pH inférieur, la protonation des groupements induit l'agrégation des particules.

4.4.2 Synthèses possibles

Il existe principalement deux modes de synthèse menant à la formation de nanoparticules d'oxyde de silicium : la synthèse de Stöber *et al.* (1968) et la synthèse en microémulsion inverse (López-Quintela, 2003). Ces deux modes de synthèse ont chacun leurs caractéristiques propres et sont détaillés ci-après.

Stöber

La procédure décrite par Stöber *et al.* (1968) permet la formation de particules de 50 nm à 2 µm de diamètre. La synthèse se déroule à température ambiante dans un réacteur contenant de l'eau et de l'éthanol. Le TEOS est utilisé comme précurseur et l'ammoniaque permet de catalyser la réaction. Selon le principe décrit plus haut, le précurseur est tout d'abord hydrolysé, puis les liaisons siloxanes se forment progressivement au sein du mélange. La réaction est prolongée durant plusieurs heures pour mener à la formation des nanoparticules. Leur taille est principalement influencée par le ratio eau/ammoniaque/TEOS.

Cette procédure conduit généralement à l'obtention de nanoparticules hétérodispersées. Une réduction de cette dispersion est en général difficile avec ce mode de synthèse. Le contrôle des propriétés de surface est également limité. La synthèse de Stöber est donc utilisée lorsque des nanoparticules d'oxyde de silicium non fonctionnalisées et de distribution de taille assez large sont suffisantes. Cette technique offre cependant l'avantage de produire une grande quantité de nanoparticules en une seule étape. Elle constitue également une méthode de choix pour la création de particules hydrophobes.

Microémulsion inverse

Cette seconde voie de synthèse permet de combler les défauts de la technique précédente en offrant la possibilité de synthétiser des particules de taille plus homogène, avec une très bonne maîtrise des propriétés de surface. Ce contrôle précis résulte directement du mode de synthèse. En effet, les nanoparticules ne se forment pas librement en solution, mais naissent au sein de microgouttes d'eau servant de réacteurs. Ces gouttelettes sont en suspension dans de l'huile, d'où le nom microémulsion eau dans huile ou encore *water in oil* en anglais (W/O).

Cette procédure de synthèse comporte sensiblement plus d'étapes que la méthode précédente. Elles sont illustrées à la Figure 4-13. La première consiste tout d'abord à former l'émulsion qui déterminera par la suite la taille et l'homogénéité des particules. Un surfactant est nécessaire à la stabilisation des gouttelettes. Généralement, le cyclohexane joue le rôle de l'huile et le Triton X-100 est utilisé comme surfactant. Le n-hexanol est parfois ajouté comme co-surfactant.

Des gouttes de taille homogène sont formées après stabilisation du système. Leur taille dépend des ratios du mélange. Chaque goutte constitue alors un réacteur au sein duquel a lieu la formation des nanoparticules, selon un mode similaire à la méthode de Stöber. Le TEOS est introduit dans le mélange, puis la polymérisation est catalysée par l'ajout d'ammoniaque. Une fois les particules formées (après 24 heures environ), elles peuvent être fonctionnalisées directement au sein du mélange. Pour finir, elles sont isolées en ajoutant de l'éthanol ou de l'acétone qui déstabilise l'émulsion. Les nanoparticules sont finalement lavées et purifiées avant d'être redispersées dans l'eau.

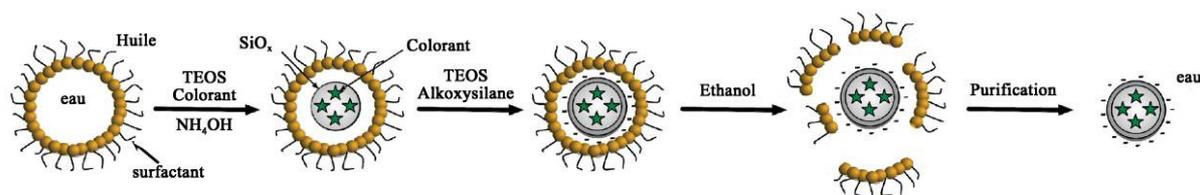


Figure 4-13 : Illustration des étapes de la synthèse de nanoparticules d'oxyde de silicium par microémulsion inverse, adapté de Martini *et al.* (2009).

Cette technique permet ainsi de former des particules d'une taille très homogène allant de quelques dizaines à plusieurs centaines de nanomètres, en offrant également un bon contrôle des propriétés de surface. Les inconvénients sont son faible rendement et les étapes de lavages qui peuvent s'avérer laborieuses.

4.4.3 Fonctionnalisations

La surface des nanoparticules d'oxyde de silicium possède une charge négative due à la présence des groupements silanols (Si–O–H). Il est cependant nécessaire de pouvoir greffer des fonctions plus diversifiées. La présence des groupements silanols à la surface facilite l'ajout de fonctions supplémentaires. En effet, le principe de l'hydrolyse et de la condensation peut être mis à profit : il suffit de disposer de molécules de type d'alkoxysilane possédant des groupements silanols et une fonction terminale d'intérêt (Figure 4-14).

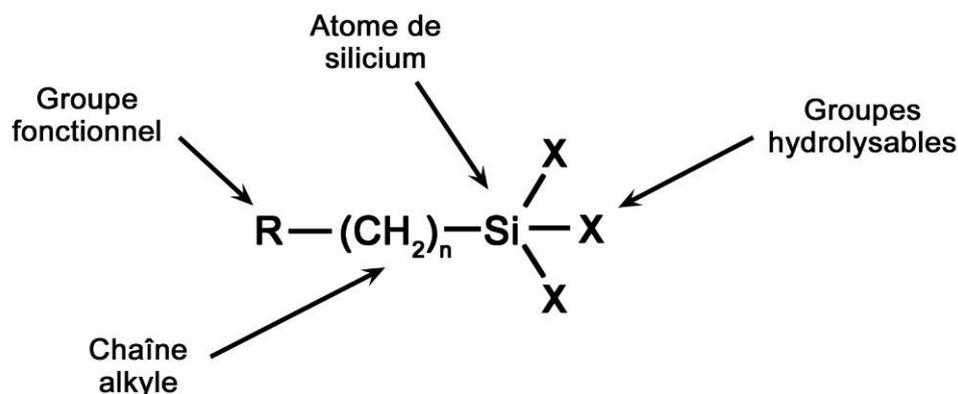


Figure 4-14 : Illustration de la structure générale d'un alkoxysilane permettant de fonctionnaliser la surface des nanoparticules d'oxyde de silicium, adapté de Hermanson (2008).

La synthèse par microémulsion permet successivement de synthétiser les particules, et de les fonctionnaliser au sein du même mélange réactionnel. Ainsi, les alkoxysilanes ajoutés après la formation des nanoparticules subissent une phase de condensation, une nouvelle couche est créée (Figure 4-15). Les alkoxysilanes remplaçant les liaisons silanols, la surface des nanoparticules n'est plus hydrolysable et la croissance s'arrête. Selon le type de fonctions ajoutées, les nanoparticules peuvent devenir hydrophobes, chargées positivement ou négativement, posséder des groupements réactifs, etc. Ce mode de

fonctionnalisation permet l'encrage du ligand au sein même de la structure, les fonctions greffées sont dès lors très robustes. Une liste des principaux alkoxyxilanes est disponible à l'Annexe D.

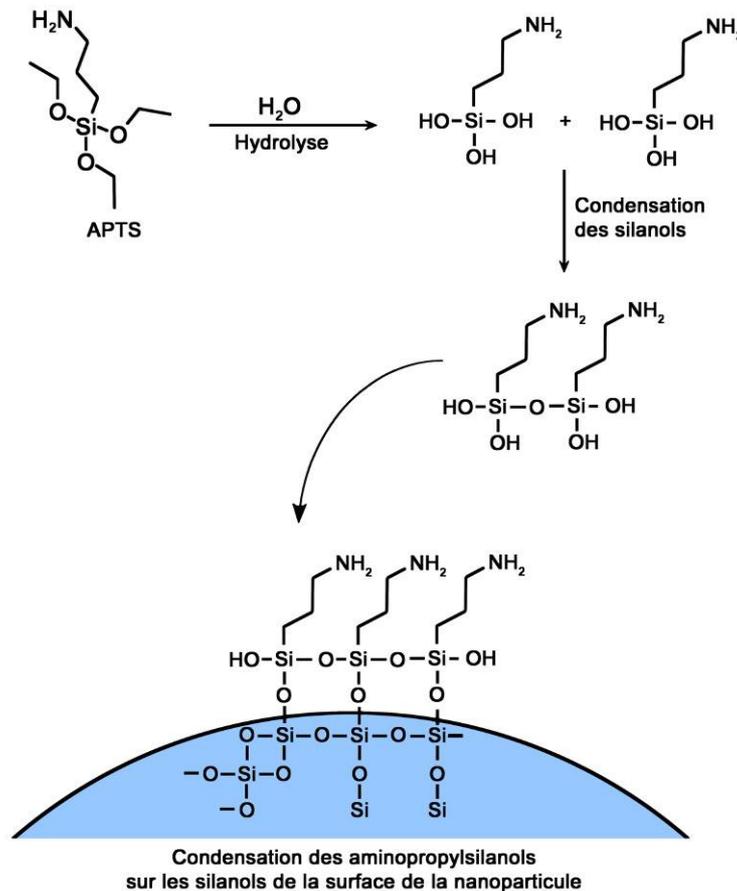


Figure 4-15 : Illustration du processus de fonctionnalisation de la surface des particules d'oxyde de silicium, adapté de Hermanson (2008).

4.4.4 Propriétés optiques et colorants

Les nanoparticules d'oxyde de silicium n'ont pas de propriétés optiques intrinsèques, mais un composé peut être introduit au sein de la structure pour lui conférer des propriétés de luminescence. Cette étape se déroule lors de la synthèse, durant la formation des particules, ce qui permet aux molécules de colorants d'être piégées au sein de la matrice. Cette indépendance des propriétés optiques vis-à-vis des autres propriétés constitue un avantage par rapport aux particules intrinsèquement luminescentes, dont les propriétés optiques ne peuvent souvent pas être modifiées. L'accumulation de molécules de colorant permet dans certains cas d'améliorer les propriétés optiques des colorants eux-mêmes. L'ajout d'une nanoparticule d'or au sein de la structure, conjointement avec un colorant, mène à une forte augmentation du rendement quantique du colorant et diminue, voire supprime le phénomène d'autoextinction (self-quenching), résultant d'une trop forte concentration de molécules de colorant (Martini *et al.*, 2009).

L'introduction du colorant peut être effectuée via la synthèse de Stöber ou par microémulsion inverse. Toutefois, la seconde est en général privilégiée, car le colorant

dissous dans la gouttelette d'eau est directement piégé durant la formation du réseau de liaisons siloxanes. De plus, cette synthèse permet d'introduire une plus large variété de molécules au sein des particules. Des colorants organiques ou inorganiques sont utilisés, de même qu'il est possible d'englober des *quantum dots* dans les nanoparticules (Ma *et al.*, 2009). Afin que le colorant reste piégé au sein de la matrice d'oxyde de silicium, les molécules doivent satisfaire certaines propriétés. Une molécule chargée positivement demeure naturellement piégée grâce aux interactions électrostatiques. La charge négative de la surface des nanoparticules prévient la fuite du colorant. Il est également possible de bénéficier de l'encombrement stérique, mais une des meilleures manières de conserver le colorant au sein de la structure est de le lier de manière covalente à l'intérieur des nanoparticules. Cela assure que le colorant ne s'échappe pas de la nanoparticule. Cette méthode nécessite tout d'abord une modification du colorant. Une molécule permettant l'encrage dans la silice doit être couplée au colorant. Il s'agit d'un alkoxy silane du même type que celui utilisé pour la fonctionnalisation des particules. Le groupe fonctionnel réactif est lié au colorant et le groupement contenant les liaisons siloxanes peut s'attacher de manière covalente au sein de la structure.

4.4.5 Choix

La synthèse de Stöber paraît être une excellente alternative pour la production d'un type de nanoparticules précis, en quantité importante. Après quelques ajustements et optimisations de la procédure de synthèse, il devrait être possible d'obtenir des particules intéressantes. Toutefois, pour un travail ayant pour but d'explorer les multiples possibilités d'interaction entre les sécrétions papillaires et les nanoparticules, il est nécessaire de disposer d'une synthèse plus souple en termes de possibilités de fonctionnalisations et de qualité de nanoparticules, en particulier leur homogénéité. Dès lors, la synthèse par microémulsion sera privilégiée, car elle permet un contrôle accru de ces deux paramètres. Le fait qu'elle ne possède pas un grand rendement n'est pas décisif car seuls de petits volumes sont nécessaires en phase de recherche.

Concernant les propriétés optiques, l'utilisation de colorants à base de terre rare comme le RuBpy, ou de colorants dérivatisés pour créer une liaison covalente au sein de la matrice sont très performants. Toutefois, une telle performance n'étant pas nécessaire dans un premier temps, un colorant organique classique sera utilisé. Parmi les colorants envisageables, la Rhodamine 6G est un bon candidat.

Chapitre 5 : *Matériels et méthodes*

5.1 Cadre de travail et limitations

Pour parvenir aux objectifs fixés au Chapitre 1, il est nécessaire de définir un cadre pratique à cette recherche. En effet, ce sujet comporte de multiples facettes, alliant le vaste domaine de la nanotechnologie à celui de la détection des traces papillaires. Il convient donc de poser des restrictions aux modes de synthèse des nanoparticules et à leurs utilisations.

La provenance des nanoparticules représente une première limitation évidente. Toutes les structures étudiées dans ce travail proviennent de synthèses effectuées au laboratoire. Deux raisons font qu'aucun échantillon de nanoparticule ne sera obtenu commercialement. La première concerne évidemment le coût. Il serait envisageable d'acheter des échantillons de certains types de nanoparticules afin de mener des tests spécifiques, mais au vu du prix prohibitif des nanoparticules, ce principe de travail ne peut pas être étendu à l'entièreté de cette étude. La seconde raison concerne les possibilités d'obtention de nanoparticules. En effet, il existe encore peu de sociétés en fournissant une large gamme, seules des structures relativement communes peuvent être obtenues. De plus, l'achat n'offre pas une aussi grande flexibilité que la synthèse de nanoparticules, pour laquelle il est aisé d'apporter de petits ajustements, permettant l'adaptation des particules à des critères précis, dans des délais courts.

Un très grand nombre de voies de synthèse permettent d'obtenir des nanoparticules. En effet, elles peuvent être produites en solution aqueuse ou organique, par micro-émulsion inverse (Stathatos *et al.*, 1997), à haute température (300 °C) (Murray *et al.*, 1993), sous haute-pression (Williams *et al.*, 2007), à l'aide de micro-ondes (Ziegler *et al.*, 2007) ou d'ultra-sons (Ge *et al.*, 2002 ; Wang *et al.*, 2007), en ayant recours à des bactéries et des levures (Prasad et Jha, 2010), des vers de terre (Stürzenbaum *et al.*, 2013), sous forme d'aérosol (Yan *et al.*, 2010) ou encore par ablation laser (Besner *et al.*, 2008). Parmi toutes ces possibilités, seules les synthèses chimiques permettant d'obtenir des nanoparticules sous forme de colloïdes sont envisagées, pour des raisons de matériel à disposition et de progression des recherches dans ces domaines. Ce type de synthèse est peu coûteux, relativement rapide et mène à la production de nanoparticules de qualité, avec un rendement élevé. De plus, les synthèses comportant des dangers, tels que l'utilisation de précurseurs hautement toxiques et/ou explosifs, ou faisant intervenir des conditions dangereuses, telles que des hautes températures ou des acides forts, de même que les manipulations nécessitant du matériel coûteux ou non disponible ne sont pas considérées. Seules des nanoparticules sphériques sont utilisées lors de cette étude, la sphère semblant la morphologie la plus propice au développement de traces papillaires. Les structures de morphologie particulières telles que bâtonnets, fils et autres tétrapodes ne sont pas spécifiquement synthétisées.

Comme mentionné au Chapitre 2, les nanotechnologies, et l'utilisation des nanoparticules en particulier, soulèvent de nombreux débats et inquiétudes en ce qui concerne leurs effets sur le corps humain et sur l'environnement en général. La toxicité réelle de ces structures n'ayant pas été clairement démontrée, et au vu des études parues, il peut être conclu qu'une utilisation à petite échelle (de l'ordre du gramme) ne comporte pas de risques aigus pour la santé. Toutefois, l'incertitude résiduelle planant autour des nanoparticules, les précautions de sécurité en vigueur dans un laboratoire sont respectées (port de blouse, gant, lunettes et travail sous hotte aspirante). De même, des précautions supplémentaires concernant la manipulation des nanoparticules et leur utilisation en tant que révélateur de traces papillaires seront appliquées. De ce fait, afin de limiter les absorptions de nanoparticules par inhalation, aucune manipulation ou application sous forme de poudre ne sera effectuée. Seule l'utilisation de nanoparticules en solution est envisagée.

5.2 Synthèse et fonctionnalisation des *quantum dots* de CdTe

Cette partie présente les diverses procédures de synthèse des *quantum dots* fondées sur la littérature et décrites à l'Annexe C.3. Seules les synthèses et les protocoles ayant mené à des résultats satisfaisants (i.e. obtention de solutions stables et de nanoparticules luminescentes) sont décrits. Le travail d'optimisation et d'ajustement des paramètres de synthèse est brièvement exposé ici, mais ne fera pas l'objet de descriptions plus étendues. Seuls les protocoles finaux sont détaillés, pour des raisons évidentes de concision. Cette remarque est également valable pour le point 5.3 traitant de la synthèse des *quantum dots* de ZnS.

5.2.1 Source des protocoles de synthèse et optimisation des paramètres

Etant donné le nombre de protocoles disponibles dans la littérature, une série d'essais préliminaires a permis d'effectuer des choix. La procédure générale de synthèse appliquée dans ce travail est essentiellement fondée sur l'article de Peng *et al.* (2007). Toutefois, certains paramètres préconisés par les auteurs n'ont pas mené à l'obtention de résultats optimaux. Ils ont alors été adaptés en suivant les recommandations d'autres publications (Gaponik *et al.*, 2002b ; Deng *et al.*, 2006a ; Shavel *et al.*, 2006 ; Rogach *et al.*, 2007b) et selon des optimisations effectuées en laboratoire. Le Tableau 5-1 présente un récapitulatif des différents paramètres étudiés.

| Références | (Peng <i>et al.</i> , 2007) | (Gaponik <i>et al.</i> , 2002) | (Rogach <i>et al.</i> , 2007) |
|------------------------------------|--|---|---|
| Précurseurs | CdCl₂ Te → NaHTe | Cd(ClO ₄) ₂ Al ₂ Te ₃ → H ₂ Te | Cd(ClO ₄) ₂ Al ₂ Te ₃ → H ₂ Te |
| Ligands | TGA | TGA | TGA |
| Ratio Cd : Te : Thiol | 1 : 0.72 : 1 | 1 : 0.59 : 2.42 | 1 : 0.59 : 1.3 |
| Conc. Cd | 5 mM | 18.8 mM | 18.8 mM |
| pH synthèse | 8.2 | 11.2 – 11.8 | 11.2 – 11.8 |
| Volume synthèse (H ₂ O) | 100 ml | 125 ml | 125 ml |
| Atmosphère | N₂ – reflux air | N₂ – reflux air | N₂ – reflux air |

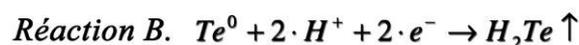
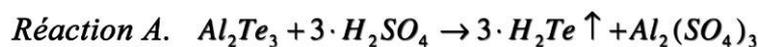
Tableau 5-1 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés par différents auteurs pour la synthèse des *quantum dots* de CdTe. Les paramètres en évidence ont été sélectionnés dans le protocole final.

Source des précurseurs

Il existe peu d'études sur l'influence du type de sel métallique servant de précurseur aux *quantum dots*. Dans le cas du cadmium, les deux réactifs les plus utilisés sont le perchlorate de cadmium et le chlorure de cadmium hydraté (respectivement, Cd(ClO₄)₂ · 6 H₂O et CdCl₂ · 2.5 H₂O). Ces deux sels menant à l'obtention de résultats comparables, le chlorure de cadmium, utilisé par Peng *et al.* (2007), a été sélectionné.

Pour le second précurseur, le tellure, deux modes de préparation sont couramment utilisés. L'injection du tellure d'hydrogène gazeux (H₂Te) dans la solution de cadmium, préconisée par Gaponik *et al.* (2002b) et Rogach *et al.* (2007b), semble être l'alternative permettant la formation des *quantum dots* de la meilleure qualité. Ce gaz est en général obtenu soit par décomposition chimique de tellure d'aluminium (Al₂Te₃), réagissant avec de l'acide sulfurique³² (Équation 5-1, réaction A), soit par réduction électrochimique d'une électrode de tellure en milieu acide (Équation 5-1, réaction B) (Bastide *et al.*, 2005). Dans ce second cas, la quantité de gaz produit est contrôlée en mesurant la charge au travers de l'électrode. Toutefois, ce type de manipulation nécessite de grandes précautions. Ce gaz étant très réactif, tout le matériel utilisé doit être inerte (caoutchoucs et autres polymères). De même, toute fuite de gaz doit être évitée pour des raisons de sécurité. Le précurseur peut également être obtenu par simple réduction de tellure métallique avec du NaBH₄ sous atmosphère inerte (Équation 5-1, réaction C). Le NaHTe ainsi obtenu est injecté sous forme aqueuse dans la solution de cadmium exempte d'oxygène (Peng *et al.*, 2007).

³² Cette procédure est simple et facilement contrôlable, cependant la faible disponibilité et le prix croissant du Al₂Te₃ peuvent poser problème.



Équation 5-1 : Illustration des différents modes de production du précurseur de tellure utilisé pour la synthèse des *quantum dots* de CdTe.

Type de ligands

Les ligands utilisés sont en général des thiols à chaînes courtes possédant un ou plusieurs groupes fonctionnels (amine, carboxyle, hydroxyle, ...). Les plus utilisés sont le TGA et le MPA permettant la production de nanocristaux stables, avec une charge négative. Un autre ligand, la cystéamine, confère aux nanoparticules une surface chargée positivement. D'autres stabilisants permettent d'influencer les étapes de nucléation et de croissance. En effet, les thioalcools, comme le 2-mercaptoéthanol ou le 1-thioglycérol, mènent à l'obtention de *quantum dots* de taille inférieure à ceux entourés de TGA (Rogach *et al.*, 1999b). Les paramètres de synthèse, tels que le pH peuvent, varier sensiblement en fonction du ligand utilisé (Gaponik *et al.*, 2002b).

pH de synthèse

Le pH optimal fixé durant la synthèse dépend de la nature du stabilisant. Ce paramètre influence le rendement quantique des particules et leur qualité. Par exemple, la valeur appropriée dans le cas de la cysteamine est de 5.6-6.0, alors que pour le TGA, elle est de 11.2-11.8. Pour ce ligand, une augmentation du pH provoque une accélération de la croissance des cristaux. Le taux de croissance idéal doit être déterminé empiriquement, afin de maximiser la qualité des nanoparticules (distribution de tailles, rendement quantique). Une croissance trop lente provoque un élargissement de la distribution et mène à une teneur plus importante de soufre (produit de décomposition du TGA) dans la particule (Shavel *et al.*, 2006). À l'inverse, une croissance trop rapide conduit à une basse cristallinité des particules contenant des défauts de surface (Li *et al.*, 2006).

Ratio des précurseurs

Le ratio Cd:Te de 1:0.72 préconisé par Peng (2007) n'est pas optimal. Selon Deng *et al.* (2006a), ce ratio influence la morphologie des particules. Elles sont en forme de bâtonnets pour un ratio de 1:1 et sphériques pour un ratio de 1:0.5. Ce second ratio (1:0.5) est donc privilégié.

La quantité de ligand (R-SH) a également une influence et varie d'un ratio Cd:R-SH allant de 1:1 à 1:2.4 selon les publications. Plusieurs études ont été menées sur le ratio Cd:TGA³³ (Li et Murase, 2005 ; Shavel *et al.*, 2006 ; Murase *et al.*, 2007). La luminescence atteint un maximum pour un ratio de 1:1.3 (rendements quantiques de 40 à 60 %). Ce gain de luminescence peut être attribué à l'augmentation de la concentration relative du complexe cadmium-TGA. Un ratio de 1:1 constitue la limite inférieure, la

³³ Le TGA est l'un des ligands les plus utilisés pour la synthèse de *quantum dots* en phase aqueuse.

quantité de stabilisant devenant insuffisante pour empêcher l'agrégation des nanoparticules. L'augmentation de qualité des nanocristaux entre donc en compétition avec une stabilité suffisante et une passivation efficace de la surface lors de la croissance. Le ratio Cd:TGA 1:1.3 est le plus couramment recommandé et il constitue un bon compromis.

Concentration des réactifs

La concentration des réactifs a été conservée telle qu'indiquée par Peng *et al.* (2007). Les valeurs préconisées par Gaponik *et al.* (2002b) et Rogach *et al.* (2007b), environ quatre fois plus concentrées, n'ont pas donné de résultats satisfaisants. Elles mènent systématiquement à la précipitation des nanoparticules durant la synthèse.

Chauffage à reflux

L'injection du tellure, sous la forme de NaHTe, dans la solution contenant le sel de cadmium et le stabilisant, mène à la formation des précurseurs de nanocristaux. La dernière étape consiste à favoriser la croissance des cristaux en chauffant la solution, à reflux, durant un temps variable de quelques minutes à plusieurs jours. L'utilisation d'une atmosphère inerte n'est plus nécessaire à cette étape (Liu *et al.*, 2006).

5.2.2 Protocole final

Les réactifs et solvants proviennent de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable. De l'eau RO/DI (18 M Ω -cm) est utilisée. Le tableau de l'Annexe F.1 fournit le détail des réactifs.

La préparation des précurseurs devant être effectuée sous atmosphère inerte, une colonne de Schlenk est utilisée. Une fois le mélange de sel de cadmium et de ligand effectué, et le pH ajusté, la solution est saturée avec de l'azote. Parallèlement, le tellure métallique est réduit dans une solution aqueuse de NaBH₄ sous atmosphère inerte, afin d'éviter une oxydation avec l'oxygène de l'air. Une fois le métal entièrement réduit sous forme de NaHTe, le liquide est transféré à l'aide d'une seringue dans la solution de cadmium, sous forte agitation. Le mélange prend alors instantanément une coloration orangée, limpide, indication de la formation des noyaux de CdTe. Le mélange est alors chauffé à reflux à l'aide d'un bain d'huile. Le protocole détaillé de la synthèse est disponible à l'Annexe F.2.

5.3 Synthèse et fonctionnalisation des *quantum dots* de ZnS

Le principe de synthèse des *quantum dots* de ZnS est similaire à celui du CdTe. Un sel de zinc et un stabilisant sont mélangés à un certain pH, puis les nanoparticules sont formées suite à l'injection d'une source de soufre. Le dopage de la structure est effectué en ajoutant à la solution de zinc une faible quantité d'un autre sel métallique avant l'injection du précurseur de soufre.

5.3.1 Source des protocoles de synthèse et optimisation des paramètres

De nombreux auteurs proposent des procédures de synthèse de ZnS généralement comparables, mais qui varient au niveau de paramètres tels que le type de précurseurs utilisés, leur concentration et leur ratio, ainsi que le pH de synthèse. Plusieurs protocoles différents ont donc été testés pour établir la procédure de synthèse menant à la

production de *quantum dots* aux caractéristiques optimales (luminescence, taille, dispersion de tailles, ...). Ainsi, le choix du protocole et des paramètres appliqués a été effectué en se fondant sur la littérature et sur des tests préliminaires. Le protocole final est principalement fondé sur Corrado *et al.* (2009). Toutefois, d'autres publications ont permis d'optimiser certains paramètres (Li *et al.*, 2007 ; 2010 ; Manzoor *et al.*, 2009 ; Manzoor *et al.*, 2003 ; Xiao et Xiao, 2008b ; 2008a ; Cheng *et al.*, 2008a). Le Tableau 5-2 présente un récapitulatif des différents paramètres.

| Référence | Li <i>et al.</i> 2007 et 2010 | Manzoor <i>et al.</i> 2003 et 2009 | Corrado <i>et al.</i> 2009 | Xiao et Xiao 2008 a et b | Cheng <i>et al.</i> 2008 |
|---|--|--|--|---|-----------------------------|
| Précurseurs | Zn(NO ₃) ₂ Na ₂ S | ZnSO ₄ Na ₂ S | Zn(NO ₃) ₂ Na ₂ S | Zn(OAc) ₂ Na ₂ S | Zn(OAc) ₂ TAA |
| Ligands | MPA | ∅ | MPA | TGA | TGA |
| Dopants | Aucun | Mn ²⁺ , Cu ²⁺ , Al ³⁺ | Cu ²⁺ (1 %) | Mn ²⁺ (1.5 %) | Mn ²⁺ (4.5 %) |
| Ratio Zn : S : Thiol | 4 : 1 : 8 | 1 : 1 : 0 | 1 : 0.9 : 4 | 1 : 1 : 1.8 | 1 : 2.3 : 2.5 |
| Conc. Zn | 6.4 mM | 47.6 mM | 10 mM | 49.25 mM | 18.24 mM |
| pH synthèse | 12 | 6.5 | 11 | 4.5 | 9 |
| Volume synthèse (H₂O) | 50 ml | 42 ml | 50 ml | non précisé | 125 ml |
| Atmosphère | Air | N ₂ | N ₂ – reflux air | N ₂ | N ₂ |
| Chauffage | non | non | Reflux 1h injection Zn(NO ₃) ₂ reflux 1h | 80 °C – 2 heures | Reflux 6 heures |

Tableau 5-2 : Tableau récapitulatif des paramètres utilisés par différents auteurs pour la synthèse des *quantum dots* de ZnS et de ZnS dopés.

Source des précurseurs

Différents sels tels que le nitrate, l'acétate, le sulfate et le chlorure de zinc peuvent être utilisés comme précurseurs (Khosravi *et al.*, 1995a ; Khosravi *et al.*, 1995b). Bien que le protocole de référence mentionne l'utilisation de nitrate de zinc, les tests effectués ont montré que le chlorure de zinc permet d'obtenir des particules plus luminescentes. Les *quantum dots* synthétisés avec les quatre sels susmentionnés sont luminescents et possèdent des spectres d'excitation et d'émission comparables. Cependant, les analyses spectrofluorimétriques montrent que le chlorure de zinc permet la formation de la solution la plus luminescente. Ce dernier a été alors sélectionné comme précurseur de choix pour la suite du travail.

Pour la source de soufre, le sulfure de sodium (Na₂S) paraît être le précurseur optimal. Une publication de Cheng *et al.* (2008a) mentionne le thioacétamide (TAA) comme précurseur. Cette technique n'ayant pas mené à des résultats convaincants lors des tests, l'injection de sulfure de sodium communément mentionnée dans la littérature sera donc privilégiée.

Type de ligands

L'utilisation des ligands est comparable aux principes exposés pour le CdTe et les mêmes thiols peuvent être utilisés. L'acide aminé L-cystéine est parfois rencontré (Axmann, 2004). Il confère une charge négative ou positive selon le pH de la solution. Le mercaptoéthanol peut également être utilisé (Khosravi *et al.*, 1995b). À noter que

certaines procédures de synthèse se passent de l'utilisation de ligands. Un précipité se forme alors dès l'ajout du sulfure de sodium, du fait de l'absence de stabilisant. Les particules agglomérées peuvent être solubilisées dans un second temps en ajoutant un ligand au mélange.

pH de synthèse

À l'instar du CdTe, le pH optimal dépend étroitement du thiol utilisé, pour le TGA ou le MPA, les mêmes gammes de valeurs utilisées pour le CdTe sont appliquées. Les pH sont en général déterminés de manière empirique.

Type et concentration du dopant

Les particules de ZnS non dopé présentent une luminescence bleue dont le maximum d'émission est situé vers 420 nm. Il est possible d'influencer cette position en introduisant des ions métalliques au sein des *quantum dots* durant la synthèse. Le type d'ions et leur concentration déterminent les propriétés de luminescence des particules finales. Les deux métaux fréquemment rencontrés sont le cuivre (maximum situé vers 480 nm) et le manganèse (maximum situé vers 600 nm). D'autres métaux comme le titane (Yang *et al.*, 2002), le plomb (Borse *et al.*, 2006), le cobalt (Sarkar *et al.*, 2009) ou encore le nickel (Yang *et al.*, 2002) sont également utilisables.

La quantité d'ions dopants influence les propriétés de luminescence, mais également la stabilité des particules. La concentration (par rapport au zinc) est en générale inférieure à quelques pourcents. Pour un dopage au cuivre, une concentration supérieure à 1 % conduit à une solution instable précipitant après quelques jours. Il est dès lors important de déterminer la concentration optimale en fonction de chaque type d'ions. 1 % de cuivre est la valeur recommandée par Corrado *et al.* (2009).

Ratio des précurseurs

Différents ratios molaires de Zn:S sont préconisés dans la littérature. Un ratio de 1:0.9 est recommandé par Corrado *et al.* (2009). Divers tests montrent qu'une diminution de la quantité de soufre (ratio Zn:S de 1:0.5) n'influence pas sensiblement les propriétés des particules obtenues. Toutefois, pour une quantité plus importante de soufre (ratio 1:2), la solution obtenue est trouble et ne présente plus de luminescence. Selon Suyver (2001), un excès de soufre mène à une diminution de luminescence, ce qui confirme les observations. Les auteurs recommandent dès lors un ratio proche de 1:1, et, de ce fait, le ratio 1:0.9 préconisé par Corrado *et al.* (2009) est respecté dans ce travail.

Concernant le ratio Zn:R-SH, des valeurs allant de 1:1 à 1:8 sont rencontrées. À l'instar du ligand utilisé pour le CdTe, une diminution de la quantité de thiol mène à une augmentation de la luminescence, mais s'accompagne d'une diminution de la stabilité. Un ratio de 1:1 ne s'avère pas suffisant pour stabiliser les particules. Un ratio de 1:2 produit des particules luminescentes, mais les solutions présentent une stabilité limitée à quelques jours seulement. Un ratio de 1:4, tel que recommandé par Corrado *et al.* (2009), offre une luminescence inférieure au ratio précédent, mais une très bonne stabilité. Un ratio plus important (1:8) montre une luminescence encore plus faible. Le ratio 1:4 constitue donc un bon compromis entre stabilité et luminescence.

Atmosphère inerte

À l'instar de la synthèse de CdTe, les précurseurs de ZnS nécessitent également une préparation sous atmosphère inerte. La solution contenant le sel de zinc et le ligand est désaérée en faisant buller de l'azote, et le sulfure de sodium est simultanément dissous sous atmosphère inerte. L'injection du précurseur, menant à la formation des noyaux de ZnS, est effectuée sans contact avec l'air et le chauffage à reflux se prolonge sous atmosphère ouverte, sans précautions particulières.

Chauffage à reflux

Contrairement au CdTe ou au *quantum dots* en général, l'augmentation de la taille des particules par un chauffage à reflux ne provoque pas d'évolution de la position du pic d'émission. L'étape de chauffage demeure toutefois nécessaire car les particules ne présentent pas luminescence avant le reflux. Plus ce dernier est prolongé, plus l'intensité de la luminescence augmente. Après deux à trois heures de reflux, l'intensité de luminescence est maximale et un chauffage prolongé au-delà de trois heures ne permet pas d'obtenir un nouveau gain d'intensité.

5.3.2 Protocole final

Les réactifs et solvants proviennent de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable. De l'eau RO/DI (18 M Ω -cm) est utilisée. Le tableau de l'Annexe G.1 fournit le détail des réactifs. La procédure de synthèse est comparable à celle du CdTe, et est disponible à l'Annexe G.2.

5.4 Synthèse et fonctionnalisation des nanoparticules d'oxyde de silicium

La synthèse des nanoparticules d'oxyde de silicium est effectuée par microémulsion inverse, qui, pour rappel, comprend quatre étapes principales. La première, la formation de la microémulsion, consiste à introduire des gouttelettes d'eau au sein d'un système constitué d'huile et de surfactant. Une fois ces microréacteurs formés et le système stabilisé, les précurseurs des nanoparticules sont introduits dans le mélange et se dissolvent dans les gouttelettes. La polymérisation de la silice se prolonge jusqu'à la formation complète des particules, soit environ 24 heures. Après ce délai, les réactifs permettant de fonctionnaliser la surface sont ajoutés et la synthèse est prolongée pour permettre la greffe des fonctions. Les particules fonctionnalisées sont enfin récupérées en déstabilisant l'émulsion.

5.4.1 Source des protocoles et adaptations

Le protocole de synthèse est principalement fondé sur l'article de Wang *et al.* (2005), qui décrit la synthèse de nanoparticules d'oxyde de silicium d'environ 70 nm, contenant deux luminophores (le RuBpy et le OsBpy). Ces nanoparticules peuvent être fonctionnalisées avec différentes molécules possédant un groupement terminal de type amine, phosphonate ou carboxyle. L'utilisation conjointe des deux colorants permet d'obtenir deux pics d'émission pour une même longueur d'onde d'excitation. Cette particularité optique n'étant pas nécessaire pour ce travail, le colorant a été remplacé par la Rhodamine 6G (Samuel *et al.*, 2010). Cette modification est effectuée essentiellement dans le but de simplifier la synthèse et de réduire le coût de production des nanoparticules. La procédure générale se fonde également sur deux autres articles de

référence fréquemment cités pour la synthèse de nanoparticules d'oxyde de silicium en microémulsion inverse, à savoir les publications de Bagwe *et al.* (2004 ; 2006). Ces procédures permettent l'introduction de nombreux colorants, et une variation du ratio et de la concentration de l'eau et du surfactant permet de modifier la taille des particules produites. Les fonctions de surface ont été greffées selon le protocole décrit dans l'article. La liste des alkoxy-silanes utilisés dans ce travail sont disponibles à l'Annexe E.

5.4.2 Réactifs utilisés et protocole final

Les réactifs et solvants proviennent de Sigma-Aldrich et ont été utilisés sans purification préalable. De l'eau RO/DI (18 M Ω ·cm) est utilisée. Le tableau de l'Annexe H.1 fournit le détail des réactifs.

Les ratios et les concentrations choisies sont celles préconisées dans l'article de référence (Wang *et al.*, 2005), qui sont d'ailleurs communs à la plupart des publications. Le surfactant est le triton X-100, et le n-hexanol est utilisé comme co-surfactant. Le cyclohexane joue le rôle de l'huile. Dans une procédure typique, 3.54 ml de triton X-100 et 3.6 ml de n-hexanol sont mélangés à 15 ml de cyclohexane. La solution obtenue est limpide. La microémulsion inverse est obtenue en ajoutant 960 μ l d'une solution aqueuse de Rhodamine 6G à 0.1M. Après stabilisation du système, 200 μ l de TEOS, le précurseur de l'oxyde de silicium, sont alors ajoutés, suivi par une adjonction d'hydroxyde d'ammonium, afin de catalyser la réaction. Le mélange est agité durant 24 heures. La fonctionnalisation est effectuée directement dans la microémulsion et débute par une nouvelle injection de TEOS. Elle a pour but de favoriser l'accrochage du ligand, qui est injecté une vingtaine de minutes après. Après un nouveau délai de 24 heures, les particules sont récupérées, lavées avec de l'éthanol et redispersées dans de l'eau RO/DI. Le volume de synthèse peut aisément être augmenté pour produire une quantité plus importante de particules. Le protocole détaillé, avec les quantités des divers ligands utilisés, est disponible à l'Annexe H.2.

5.5 Les procédés de purification des solutions de nanoparticules

5.5.1 Objectif général

Les nanoparticules formées lors d'une synthèse ne sont généralement pas utilisables directement. Diverses manipulations sont nécessaires afin de les séparer du reste des réactifs, produits de réaction, surfactants, solvants ou ligands non attachés à la surface des particules. Ces étapes de purification sont nécessaires pour obtenir des nanoparticules utilisables, et afin d'éviter toute réaction parasite. De même, les particules obtenues n'étant pas nécessairement homogènes – disparité de taille, particules agglomérées – il peut être nécessaire d'entreprendre des étapes de sélection de taille de nanoparticules. Ainsi, pour obtenir une solution finale utilisable, les nanoparticules devront subir des étapes de purification, dont les divers procédés sont présentés ici.

5.5.2 Séparation et lavage

Suite à la synthèse, les nanoparticules formées peuvent soit être libres en solution aqueuse, à l'instar des *quantum dots*, ou alors être contenues dans des micelles au sein d'une phase organique, à l'instar des nanoparticules d'oxyde de silicium obtenues par microémulsion inverse. Dans les deux cas, la première étape consiste à récupérer les

nanoparticules, en les séparant de la phase liquide. Cette étape est réalisée en déstabilisant le mélange. L'ajout d'un non-solvant (éthanol, isopropanol ou acétone) à la solution aqueuse de *quantum dots* suffit à faire précipiter les nanoparticules. Ce principe est également valable pour la microémulsion qui peut être déstabilisée par l'ajout d'éthanol.

Les solutions déséquilibrées sont ensuite centrifugées. Le culot contenant les nanoparticules est récupéré, le surnageant, contenant une grosse partie des impuretés, est jeté. À ce stade, certains ligands, surfactants ou molécules de colorant sont encore adsorbés à la surface des particules. Ces dernières sont donc lavées plusieurs fois à l'aide du même solvant utilisé pour faire précipiter les solutions. Des étapes successives de lavage et centrifugation sont alors entreprises. Bien qu'indispensable, une répétition excessive de ces étapes mène à une diminution du rendement, dans le cas de l'oxyde de silicium, et à une perte de qualité des *quantum dots* si le ligand s'arrache de leur surface. Une fois les étapes de récupération et lavage achevées, les particules sont dispersées dans un solvant, de l'eau en général. Elles peuvent ensuite être caractérisées ou manipulées dans le but d'y ajouter de nouvelles fonctions, ou afin de diminuer la distribution de taille.

5.5.3 Précipitation sélective

La distribution de la taille des *quantum dots* préparés en phase aqueuse est sensiblement plus large que celle des *quantum dots* obtenus en phase organique. Cette distribution étant directement liée à la largeur du pic d'émission, il est intéressant de la conserver aussi faible que possible. Dès lors, des post-traitements ont été mis au point pour la réduire.

La technique la plus utilisée est la précipitation sélective qui permet de réduire la distribution à 5-10 % (Gaponik *et al.*, 2002b ; Murray et Kagan, 2000). Cette méthode exploite la différence de solubilité entre les particules de taille différente. Les plus grosses, soumises à une plus forte attraction de van der Waals, précipitent en premier lors de l'ajout d'un non-solvant à la solution. Les agrégats ainsi formés peuvent être isolés par centrifugation, puis être solubilisés dans le solvant approprié. Pratiquement, le non-solvant est ajouté goutte à goutte sous agitation dans un échantillon de nanoparticules avec une large distribution de taille. Dès l'apparition d'un léger trouble, la solution est centrifugée et le culot est isolé. L'opération, répétée à plusieurs reprises avec le surnageant, permet d'obtenir plus de dix fractions. Les particules ainsi récupérées peuvent être redispersées dans l'eau sans modification de leur structure ou de leurs propriétés.

5.5.4 Filtration et ultrafiltration

Suite à la synthèse et aux étapes de lavage, des agrégats peuvent encore être présents au sein de la solution. La filtration constitue alors un moyen simple et efficace pour séparer les grosses particules non-désirées. Les éléments ayant une taille inférieure à celle des pores du filtre passent au travers de la membrane, entraînés par le solvant, et les agrégats demeurent alors piégés au sein du filtre. Pratiquement, un filtre en cellulose est introduit dans un entonnoir et le liquide y est ensuite déversé. Il s'agit d'une technique grossière permettant de séparer rapidement les plus grosses particules. Pour une séparation plus fine, des filtres à seringues comportant des membranes en nylon ou en polymères divers,

avec des pores de taille calibrée précisément, sont utilisés. Ces filtres sont très performants pour de petits volumes de solution comportant un nombre limité d'agrégats. Ils possèdent toutefois le désavantage de s'obstruer rapidement si la solution contient une concentration de grosses particules trop importantes.

Cette technique permet ainsi de séparer les éléments non désirables, de taille supérieure à celle des pores du filtre. Toutefois, les solutions de nanoparticules peuvent également contenir diverses substances non-désirées, de taille inférieure aux pores et passant au travers du filtre conjointement avec les nanoparticules. La technique de l'ultrafiltration est alors utilisée. Cette méthode permet de purifier la solution des petits éléments, tout en la concentrant. Le solvant traverse une membrane en entraînant les éléments non-désirés, de taille inférieure aux pores. Les nanoparticules, ne pouvant pas traverser la membrane, sont conservées. L'ultrafiltration est effectuée dans des colonnes commerciales de type Vivaspin™. Diverses membranes sont disponibles et permettent une sélection précise de la taille des particules. Pratiquement le liquide est introduit dans la partie supérieure du tube, puis il est forcé au travers de la membrane par centrifugation. La fraction de solution restant dans la partie supérieure du tube contient les nanoparticules d'intérêt, concentrées et purifiées. La fraction de liquide ayant passé la membrane contient les impuretés. Bien que l'ultrafiltration soit une technique efficace pour obtenir des solutions très pures, elle ne peut pas être appliquée à chaque solution synthétisée. Il s'agit d'une technique laborieuse, limitée à de petits échantillons, et mise en œuvre essentiellement pour la caractérisation des nanoparticules. Des solutions d'une telle pureté ne sont d'ailleurs pas nécessaires pour l'application sur des traces papillaires. En effet, les substances présentent sur le support (contamination du support, poussières), ainsi que la fraction des sécrétions soluble contamine rapidement la solution, rendant les efforts de purification superflus.

5.6 Les méthodes de caractérisation des nanoparticules

Les solutions débarrassées de leurs diverses impuretés et agrégats peuvent ensuite être analysées, dans le but de vérifier le bon déroulement de la synthèse, en termes de formation des nanoparticules et de greffe des fonctions. Une multitude de méthodes d'analyse permet de déterminer les caractéristiques physiques des nanoparticules obtenues (taille, distribution, morphologie, composition). Les propriétés optiques de ces particules peuvent également être déterminées (spectres d'absorption, d'excitation ou d'émission, rendement quantique). Il est encore possible d'étudier la stabilité des particules en solution, en fonction de paramètres comme le pH, la température ou la concentration en sels. Seul un nombre restreint de techniques de caractérisation a été utilisé dans ce travail, et aucune caractérisation poussée des structures cristallines des *quantum dots* (Murray et Kagan, 2000) n'a été effectuée. L'obtention de tels résultats n'est pas nécessaire pour ce travail, car le but est l'étude des interactions des nanoparticules avec les traces et non l'étude poussée des nanoparticules en elle-même.

5.6.1 Microscopie électronique

Des méthodes plus puissantes que les techniques traditionnelles de microscopie optique doivent être utilisées pour observer des structures de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres. Parmi ces méthodes, la microscopie électronique n'a pas recouru aux

photons, de longueur d'onde trop importante, mais à des électrons menant à la formation d'images de plus haute résolution.

Plusieurs techniques de microscopie électronique existent, dont la microscopie électronique en transmission (MET) qui figure parmi les techniques les plus utilisées pour observer la structure des nanoparticules (The Royal Society, 2004). Les échantillons doivent être très fins pour permettre aux électrons de les traverser. Une goutte de solution de nanoparticules est en général déposée sur une grille recouverte d'un film de carbone, puis l'observation a lieu après séchage. L'utilisation du MET permet d'effectuer une observation de la taille et de la morphologie des échantillons. En général, la mesure de quelques centaines de nanoparticules sur une série d'images est nécessaire pour déterminer la morphologie et la taille moyenne des particules présentes au sein de la solution. Un tel processus de mesure est laborieux, et la procédure de préparation des échantillons peut avoir une grande influence sur le résultat final. En effet, les particules doivent se répartir uniformément sur la grille d'analyse, en évitant la formation d'agrégats empêchant la visualisation. Bien que la microscopie électronique soit la seule technique permettant de visualiser directement les particules synthétisées, elle n'a que très peu été utilisée dans ce travail, notamment pour des raisons de disponibilité d'un tel équipement. Toutefois d'autres techniques plus rapides permettent une mesure de la taille des particules.

5.6.2 Diffusion dynamique de la lumière ou dynamic light scattering

Par la facilité et la rapidité d'obtention de résultats, l'analyse par DLS a principalement été exploitée dans ce travail. Cette méthode de mesure permet une extrapolation rapide de la taille et de la distribution des nanoparticules présentes dans un échantillon, et permet également d'effectuer la mesure du potentiel zêta des particules.

Mesure de la taille – principe général

Le principe de cette technique sur fonde sur la théorie du mouvement brownien, qui stipule qu'une particule en suspension dans un liquide est soumise à un mouvement aléatoire dû aux chocs avec les molécules de solvant qui l'entourent. Selon l'équation de Stokes-Einstein (Figure 5-1), le mouvement d'une particule dépend de la température du milieu, de sa viscosité et de la taille de la particule. En mesurant le mouvement des particules, et en contrôlant précisément la température et la viscosité du milieu, il est possible de déduire la taille des particules.

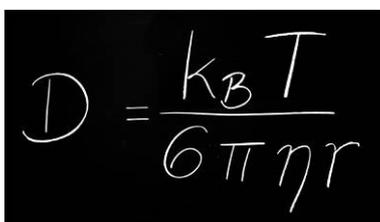

$$D = \frac{k_B T}{6 \pi \eta r}$$

Figure 5-1 : Equation de Stokes-Einstein, où D est le coefficient de diffusion, k_B la constante de Boltzmann, T la température absolue, η la viscosité du milieu et r le rayon des particules.

Pour déterminer le mouvement des particules, l'échantillon est illuminé avec une source monochromatique fournie par un laser, et la fluctuation de l'intensité de la lumière diffusée est mesurée dans le temps (Figure 5-2). Ce signal, traité mathématiquement, conduit à l'établissement d'une courbe de corrélation décroissant dans le temps. La persistance de la corrélation est liée au coefficient de diffusion et donc à la taille des particules. Par exemple, une décroissance rapide indique la présence de petites particules (Figure 5-3).

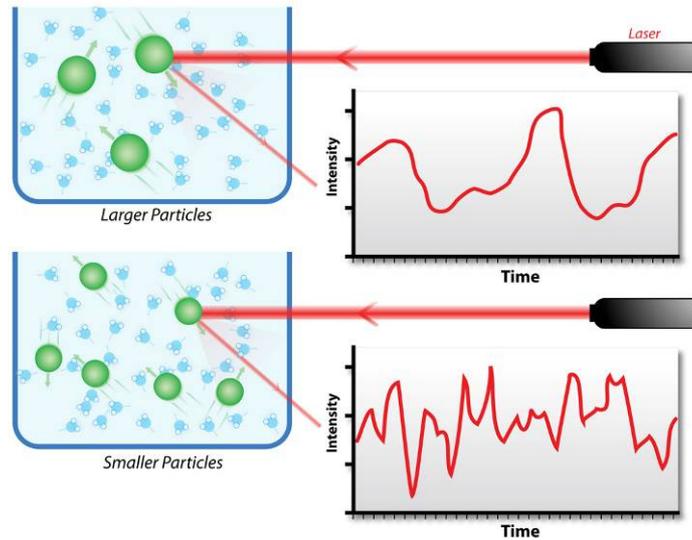


Figure 5-2 : Illustration du principe de la diffusion dynamique de la lumière. L'intensité varie plus rapidement pour de petites particules, source : <http://commons.wikimedia.org/wiki/File:DLS.svg>.

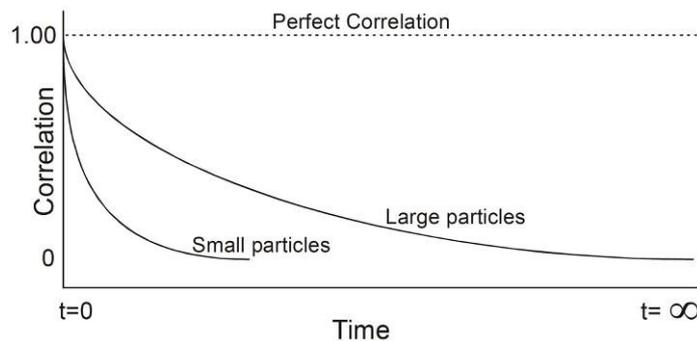


Figure 5-3 : Illustration de différents corrélogrammes en l'intensité du signal pouvant être obtenus suite à une analyse par DLS. Une décroissance rapide indique la présence de petites particules, alors qu'une décroissance plus lente est synonyme de particules de taille plus importante (Malvern Instrument Ltd., 2012).

Bien que ces mesures extrapolées mathématiquement ne soient qu'approximatives, cette technique d'analyse offre de nombreux avantages par rapport au microscope électronique. Tout d'abord, les mesures sont rapides, quelques minutes suffisent pour déterminer le diamètre hydrodynamique et la distribution des particules au sein du

mélange. De plus, dans la plupart des cas, aucune préparation de l'échantillon n'est nécessaire ; les particules sont mesurées directement en solution, ce qui offre l'avantage de pouvoir détecter la formation d'agrégats. Les informations obtenues sont donc représentatives de l'état des particules en solution, contrairement au TEM qui nécessite une évaporation préalable du solvant.

Cette technique comporte tout de même certaines limitations. Une analyse par DLS fournit le diamètre hydrodynamique des particules, légèrement plus important que le diamètre réel. Cette valeur peut varier en fonction de la force ionique du solvant, du revêtement présent à la surface des particules et de la morphologie des particules (considérées comme parfaitement sphériques par le modèle théorique). L'appareil ne mesure d'ailleurs pas réellement les nanoparticules en présence, mais les valeurs sont extrapolées mathématiquement.

L'instrument lui-même ne peut pas être calibré. L'usage de contrôles positifs permet de s'assurer de son bon fonctionnement. Dans ce but, la taille est vérifiée à l'aide d'une solution de nanoparticules de polystyrène, très précisément calibrées³⁴. Pour le potentiel zêta, une solution tampon contenant des nanoparticules chargées est utilisée pour vérifier le bon fonctionnement de la mesure³⁵.

Mesure du potentiel zêta – principe général

Le potentiel zêta correspond à la charge globale d'une particule dans un solvant. Ce potentiel, pouvant être positif ou négatif (ou neutre), dépend de la surface des particules, mais également du solvant. En effet, une modification du pH de la solution ou de la concentration en ions peut mener, selon les cas, à de grandes variations. Le potentiel zêta permet de prédire la stabilité d'une solution : plus il est élevé (en valeur absolue), plus la solution est stable. En effet, les forces de répulsion sont telles que les particules se repoussent les unes des autres. Une solution possédant un potentiel supérieur à +30 mV ou inférieur à -30 mV est généralement considérée comme stable (DeLuca *et al.*, 2006). Pour des valeurs comprises entre ces deux bornes, les forces ne sont plus suffisantes et une agglomération des particules se produit. Cette mesure permet de plus d'acquérir des informations sur le type de fonction greffée ou le bon déroulement d'un échange de ligand, par exemple. Une particule dont les fonctions carboxyliques sont remplacées par des amines, verra son potentiel s'inverser et passer d'une charge négative à une charge positive. Le potentiel évolue également en fonction du pH. En effet, lorsque le pH de la solution s'approche du point isoélectrique de la fonction greffée, la charge devient neutre. Pour des molécules zwitterioniques, elle peut même s'inverser (Figure 5-4).

³⁴ Il s'agit d'une solution de sphères de 59 nm \pm 2.5 nm, mesurées en microscopie électronique, (Nanosphere™ Size Standards, 3060A).

³⁵ Il s'agit d'une solution de sphères chargées à -68 mV \pm 6.8 mV, (Zeta Potential Transfer Standard, Malvern Instruments Ltd (UK)).

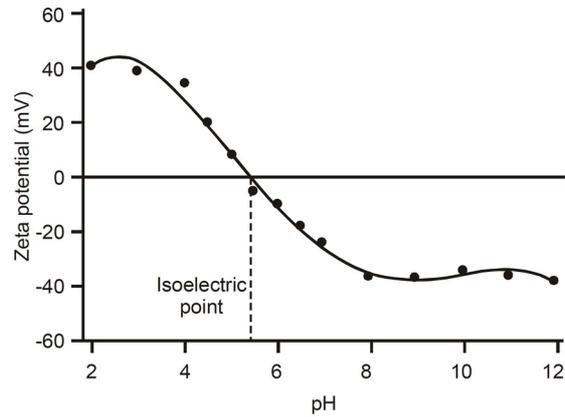


Figure 5-4 : Illustration de la variation de potentiel en fonction de l'évolution du pH de la solution. Au point isoélectrique, la charge est neutre, puis s'inverse lorsque le pH dépasse ce point (Malvern Instrument Ltd., 2012).

La mesure du potentiel zêta se base sur le principe de l'électrophorèse. Lorsqu'une cellule capillaire est soumise à un champ électrique, les particules chargées, en suspension dans le liquide, sont attirées vers l'électrode de charge opposée. Selon l'équation d'Henry (Figure 5-5), le mouvement d'une particule dépend de la force du champ électrique, de la constante diélectrique du milieu, de la viscosité du milieu et du potentiel zêta. Ainsi, en contrôlant précisément ces paramètres et en mesurant le mouvement de migration des particules en solution (nommé également mobilité électrophorétique), il est possible de déterminer le potentiel zêta de ces particules.

$$U_E = \frac{2\varepsilon z f(ka)}{3\eta}$$

Figure 5-5 : Equation d'Henry, où U_E est la mobilité électrophoretique, ε la constante diélectrique du milieu, η la viscosité du milieu, $f(ka)$ le fonction d'Henry et z le potentiel zêta.

Le mouvement des particules est mesuré par vélocimétrie laser, fondée sur le principe de l'effet Doppler. À l'instar des mesures par DLS, l'échantillon est illuminé par un laser. Toutefois, ce n'est plus l'intensité qui est mesurée, mais la fréquence. En effet, la lumière diffusée par une particule en mouvement provoque un changement de fréquence (Figure 5-6). Un signal dont l'intensité est fluctuante peut être produit en combinant la fréquence de la nanoparticule à celle du rayon de référence. Il est alors possible d'établir un taux de fluctuation, qui est proportionnel à la vitesse des particules, et donc à leur potentiel zêta.

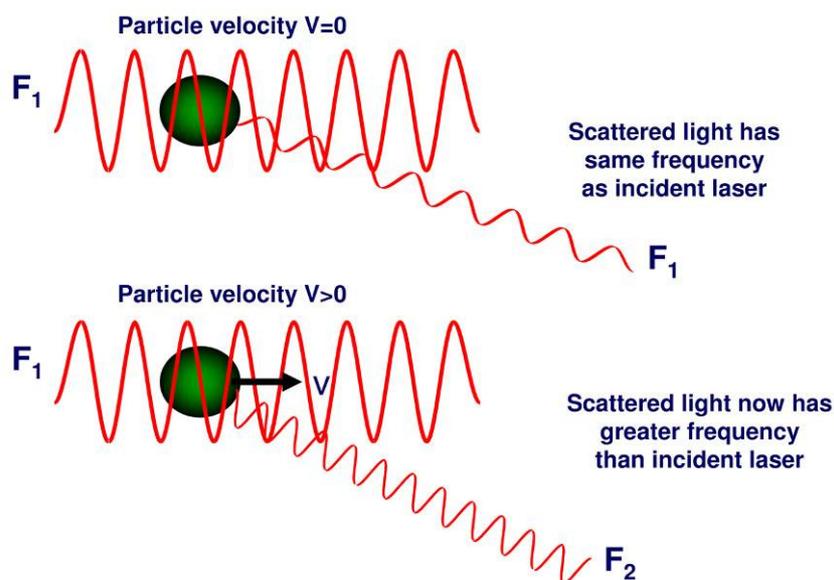


Figure 5-6 : Illustration du principe de la vélocimétrie laser. Une particule statique diffuse la lumière avec la même fréquence que celle du laser. Lorsque cette particule est en mouvement, la fréquence de la lumière diffusée est modifiée, selon le principe de l'effet Doppler, (Image tirée d'une présentation Powerpoint de M. Kaszuba, Séminaire Zetasizer Nano, © Malvern).

Appareillage utilisé et analyses effectuées

Les échantillons sont analysés avec un ZetaSizer Nano ZS (Malvern Instrument Ltd.) équipé d'un laser He-Ne à 633 nm, permettant d'effectuer des mesures de diamètre hydrodynamique et de potentiel zêta. Les mesures de taille sont effectuées sur un volume de 1 ml de solution purifiée, dans des cuvettes en PMMA. Cet appareil permettant d'obtenir des mesures sur une large gamme de concentration de particules, les échantillons sont généralement analysés sans dilution ou concentration préalable. Pour obtenir des mesures précises, certains paramètres nécessaires aux calculs, comme l'absorption de la solution, son indice de réfraction, le type de solvant, sa viscosité, l'indice de réfraction des particules doivent être fournis. Les valeurs utilisées pour chaque mesure sont indiquées conjointement avec les résultats.

Les mesures du potentiel zêta sont effectuées dans des cellules capillaires spéciales, comportant les électrodes nécessaires à la création du champ électrique. Les mesures de taille peuvent également être effectuées avec ce type de cellule. Dans ce cas, elle précède la mesure du potentiel zêta pour éviter une éventuelle dégradation de l'échantillon lors de l'application du potentiel électrique. Les mesures sont effectuées trois à cinq fois selon les échantillons, et la moyenne est utilisée pour l'exploitation des résultats. Comme le potentiel zêta est étroitement lié au pH de la solution, les mesures sont effectuées sur toute la gamme de pH. Ainsi, pour chaque solution, le pH est précisément ajusté par incrément d'une demi-unité, d'une ou encore de deux unités, selon la stabilité des échantillons. Les valeurs de pH sont présentées en ordre décroissant, afin de respecter la procédure expérimentale. Le pH est en effet ajusté des valeurs basiques aux valeurs acides. Des solutions de NaOH ou de HCl sont utilisées pour faire évoluer les valeurs vers la zone basique et acide respectivement. À chaque

cycle de mesure correspondent des valeurs de taille et de charge qui sont ensuite reportées sur un graphique permettant de représenter l'évolution des particules. La Figure 5-7, constituée de valeurs fictives, présente un résultat typique pouvant être obtenu. Ce type d'illustration sera largement exploité. En effet, de telles mesures permettent d'illustrer le comportement d'une solution et la stabilité des particules vis-à-vis des changements de pH. L'évolution de la taille (échelle de gauche, logarithmique) et de la charge des nanoparticules (échelle de droite) sont représentées conjointement. Sur la Figure 5-7, le potentiel zêta est élevé (en valeur absolue) à un pH de 14 (-50 mV), ce qui indique que les particules sont fortement chargées négativement. La solution est donc stable. Le potentiel zêta s'affaiblit progressivement pour atteindre une valeur neutre à pH 1, illustrant ainsi une perte de charge progressive, provenant de la protonation des groupements fonctionnels. Au niveau de la variation de la taille, les particules présentent un diamètre hydrodynamique d'environ 80 nm, n'évoluant pas de pH 14 à 6. La bonne stabilité de la solution est dès lors confirmée. Dès pH 6, la taille augmente progressivement pour atteindre une valeur de 40 μm à pH 1. Cette variation de taille est liée à l'évolution du potentiel zêta vers une valeur nulle, qui ne permet plus de stabiliser les particules, et mène à leur agrégation. De telles analyses peuvent ensuite être corrélées aux résultats obtenus lors de la détection de traces papillaires.

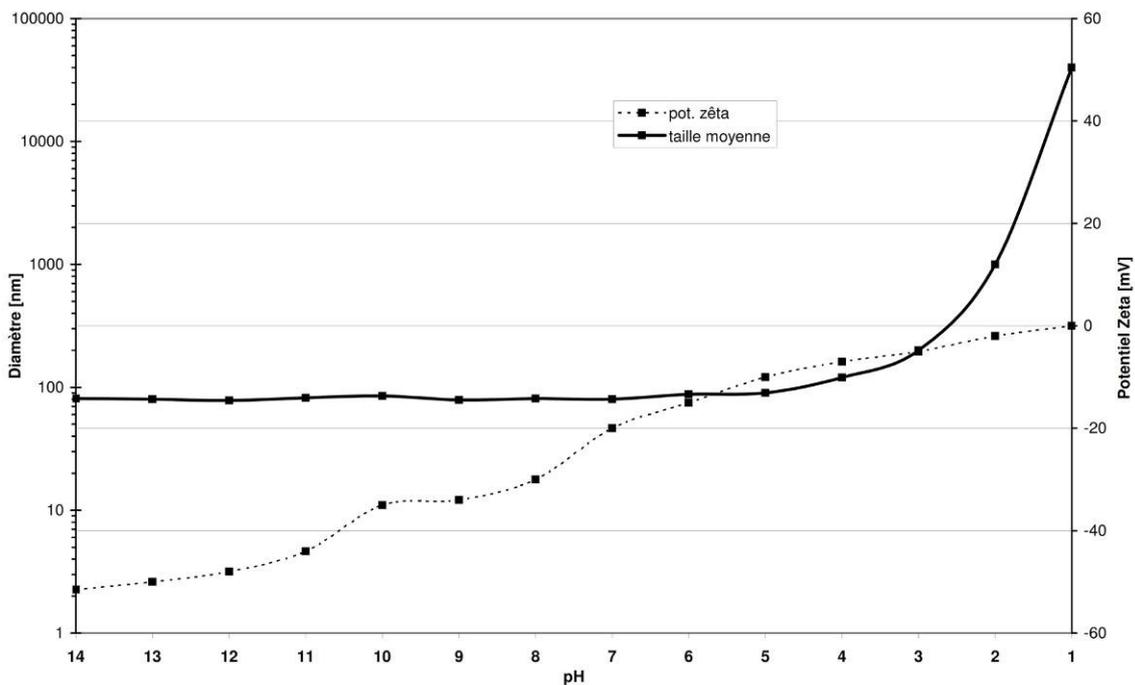


Figure 5-7 : Illustration de l'évolution du potentiel zêta et du diamètre hydrodynamique des nanoparticules en solution, en fonction du pH.

5.6.3 Analyse des propriétés optiques

Les analyses sont effectuées avec un spectrophotomètre Epoch (BioTek Instruments) et un spectrofluorimètre FL-2500 (Hitachi). Ces deux techniques permettent respectivement d'obtenir l'absorbance, et les spectres d'excitation et d'émission des échantillons synthétisés. Ces deux types de mesures permettent de déterminer si les *quantum dots* se sont formés dans le mélange, si le dopage des *quantum dots* de ZnS a

eu lieu correctement, si un colorant est effectivement présent au sein des nanoparticules d'oxyde de silicium. De plus, l'obtention des courbes d'excitation et d'émission permet de déterminer la (ou les) longueur(s) d'onde optimale(s) d'excitation, ainsi que les filtres nécessaires à l'observation des traces traitées.

5.7 Les traces papillaires : de l'échantillonnage à l'évaluation des résultats

5.7.1 Problématique

L'exposé de la problématique des sécrétions et des traces papillaires (section 2.1) a déjà permis de rendre compte de la complexité du domaine. Il convient ici d'explicitier la problématique inhérente à la création d'un échantillonnage, ses limitations, les choix effectués et leurs implications sur les résultats obtenus et sur les conclusions du travail. Les publications de Kent (2010) et de Sears *et al.* (2012) sur l'établissement d'une procédure d'évaluation et de comparaison d'une technique de détection offrent une bonne accroche méthodologique.

Types de traces

Il existe deux modes de production d'échantillons pouvant être utilisés pour une étude sur la détection de traces papillaires. La première possibilité, la plus répandue, consiste à faire appel à des donneurs qui apposent leurs doigts sur diverses surfaces d'intérêt. Les caractéristiques du donneur (sexe, âge, état de santé, qualité des sécrétions du donneur), le nombre de donneurs, les conditions d'apposition ou le type de sécrétion déposé sont autant de paramètres ayant une implication sur les résultats finaux. Les traces provenant d'un donneur peuvent être de plusieurs types. Elles sont dites naturelles quand le donneur a une activité normale et qu'aucune préparation des mains n'est effectuée avant la déposition. Il s'agit des traces s'approchant le plus de celles rencontrées en pratique. Les sécrétions peuvent également être enrichies. Dans ce cas, le donneur passe généralement ses doigts sur son visage (front, nez, nuque, cheveux, etc.) afin d'apporter une quantité plus importante de sébum à la surface des zones papillaires. Il est également possible de collecter des échantillons de traces eccrines uniquement. Pour cela, le donneur se lave les mains, puis porte généralement des gants (latex ou nitrile) afin de provoquer une sudation plus importante et de préserver les surfaces papillaires d'éventuelles contaminations.

La seconde option consiste à travailler avec des traces standardisées. Le donneur ne dépose plus ses propres sécrétions, mais il enrichit ses doigts avec un mélange de substances approchant la composition des sécrétions papillaires (Girod *et al.*, 2012). Pour éviter une contamination provenant des sécrétions naturelles de la peau, il est préférable d'utiliser un tampon, reproduisant les détails des crêtes papillaires. Il est également possible de créer des traces à l'aide d'une imprimante à jet d'encre, dont l'encre des cartouches a été remplacée par une solution contenant les composés des sécrétions (voir par exemple Kupferschmid *et al.*, 2010 ; Schwarz, 2009). Ce mode de déposition standardisé offre l'avantage d'éviter les variations naturelles, peu contrôlables, de la composition des sécrétions intervenant lors de la déposition par plusieurs donneurs. Une comparaison entre deux techniques ou entre deux paramètres devient dès lors possible, sans la nécessité de devoir prendre en compte l'incertitude sur le donneur. Les différences potentielles observées entre deux résultats peuvent donc être attribuées

uniquement à la technique de détection. Toutefois, les traces obtenues par apposition d'un tampon ou par impression sont-ils réellement représentatives d'une trace papillaire naturelle ? Les études sur ce genre de sécrétions artificielles sont restreintes. L'utilisation d'un mode de déposition artificiel est donc discutable. La question de la quantité de sécrétion déposée est également un paramètre difficilement contrôlable, surtout lors de l'utilisation d'une substance exogène déposée sur un doigt. Le système de déposition par jet d'encre permet certes un contrôle précis des quantités déposées, mais un tel appareillage ne permet pas de reproduire fidèlement la composition des sécrétions papillaires. En effet, il s'agit d'un système efficace pour l'étude séparée des sécrétions eccrines ou sébacées, mais il est très difficile de reproduire l'émulsion créée par ces deux types de sécrétion.

Âge des traces

L'âge des traces étant un des facteurs déterminant pour la détection, il est important de définir les notions de traces fraîches et traces âgées. Cela est loin d'être trivial, car il n'existe pas de frontière stricte entre ces notions. Il apparaît clair qu'une trace venant d'être déposée est fraîche, alors qu'une trace de plusieurs mois peut être considérée comme âgée. La vitesse du vieillissement est influencée tout d'abord par la quantité de sécrétion déposée. Plus la trace est riche, plus elle mettra du temps à vieillir (évaporation de l'eau, durcissement de l'émulsion...). Une trace exposée à un environnement chaud (soleil, hautes températures) vieillit également plus rapidement. Kent (2010) et Sears *et al.* (2012), recommandent d'utiliser des traces d'âges différents lors de la mise en place de l'évaluation d'une technique. Pour Kent, il faudrait utiliser des traces d'une semaine et d'un mois, voire si possible des traces plus âgées de trois et six mois. Sears recommande de tester également des traces fraîches d'un jour seulement.

Échantillonnage

L'étude d'une méthode de révélation peut être décomposée en deux phases distinctes. La première, consistant à mettre au point la technique, passe par une recherche des principes de fonctionnement et par une optimisation, souvent empirique, des paramètres de détection (concentration des réactifs, type de solvant, durée d'immersion, pH, ...). Une fois cette première phase exploratoire achevée (compréhension du principe, ajustement des paramètres, optimisation), il convient d'évaluer les capacités effectives de la technique en vue d'une utilisation pratique, hors des conditions contrôlées du laboratoire de recherche. La technique en développement est également comparée aux techniques équivalentes existantes et appliquées en routine, afin d'évaluer son efficacité (facilité de mise en œuvre, sensibilité et sélectivité)³⁶.

L'échantillonnage utilisé dépend généralement de la phase en cours. Pour la première, l'échantillon sélectionné ne doit pas présenter de difficultés particulières, le but n'étant pas de tester les capacités effectives de la technique, mais bien de l'optimiser en conditions contrôlées. Les traces doivent donc être suffisamment riches et être déposées sur des supports non problématiques, comme de l'aluminium, par exemple. Ce genre

³⁶ Durant cette phase, un test semi-opérationnel sans contrôle du type de traces ou de la quantité de sécrétion peut être effectué comme ultime étape, en collectant diverses surfaces portant des traces papillaires déposées de manière non contrôlée.

d'échantillon se limite généralement à un nombre restreint de donneurs. Pour la seconde phase, les tests doivent être conduits à une plus large échelle, sur un nombre plus important de donneurs et de surfaces, avec des traces d'âge variable.

Parallèlement, il est également possible de travailler sur une détection de produits cibles (acides aminés, sang, etc.) en concentration diminuant (spot test), afin de tester les limites de détection de la méthode. Cela permet d'une part de tester le produit cible de la technique, et d'autre part d'évaluer la sensibilité théorique de la méthode.

Collecte de l'échantillonnage

Le mode de déposition des traces peut influencer la qualité finale des résultats obtenus. Les conditions de déposition peuvent être contrôlées précisément en mesurant la pression et la durée du contact avec la surface. Ces deux paramètres peuvent également être laissés à l'appréciation du donneur.

Les traces peuvent être récoltées en apposition unique, le donneur homogénéise/enrichi en sécrétions ses doigts avant chaque nouvelle apposition. Toutefois, afin de pouvoir estimer la sensibilité de la méthode, il est également possible de récolter les traces d'un doigt en appositions déplétives. Dans ce cas, le donneur homogénéise ses sécrétions, puis dépose une série de traces sans recharger son doigt.

Comparaison et évaluation des résultats

Le choix des paramètres optimaux de détection (pH d'une solution, temps d'immersion, concentration des réactifs, etc.), de même que l'évaluation des capacités d'une technique (sensibilité, sélectivité, efficacité), passe par une comparaison des résultats obtenus. Pour des raisons pratiques, cela est généralement effectué sur la base des images des traces. Afin de pouvoir procéder à une évaluation valide, des images comparables doivent être utilisées. Dans ce but, il est soit possible d'effectuer des prises de vue en conservant les mêmes paramètres pour toutes les images, soit d'optimiser les conditions de prise de vue pour chaque image.

Pour la comparaison elle-même, les traces détectées sont comparées entre-elles. Dans ce cas, il faut prendre en compte l'intravariabilité existant même entre deux traces d'un même donneur. Afin de pouvoir négliger ce paramètre, il est également possible d'utiliser des demi-traces. Dans ce cas, les traces sont coupées en deux et chaque moitié est traitée séparément selon les paramètres à tester. Les deux moitiés sont ensuite réunies afin d'évaluer les résultats obtenus.

La phase d'évaluation des résultats est souvent effectuée de manière subjective. Le(s) évaluateur(s) procèdent à évaluation visuelle des échantillons traités et attribuent une note aux résultats. Diverses échelles et procédures de notation sont utilisées. Chaque résultat peut être évalué indépendamment ou alors en comparaison relative. L'évaluation finale de la qualité d'une méthode se base généralement sur la moyenne des scores obtenus. D'autres méthodes d'évaluation plus objectives existent. Il est par exemple possible d'utiliser un indice de contraste, qui permet de s'affranchir de la subjectivité de l'évaluateur.

5.7.2 Choix effectués et procédure générale

Le choix des différents paramètres généraux utilisés durant le travail sont exposés et discutés ci-après. Le détail des paramètres utilisés pour chaque expérimentation est présenté au Tableau 5-3.

Type et âge des traces

Seules des sécrétions papillaires naturelles sont utilisées dans ce travail. Les traces artificielles (impression à jet d'encre et sécrétions standardisées) ne seront pas mises en œuvre, car il est de l'avis du soussigné que ces méthodes souffrent d'un manque d'études, et ne permettent pas de reproduire fidèlement la composition et le comportement des traces papillaires naturelles.

Le but de cette recherche est de travailler avec des traces représentatives des échantillons retrouvés dans un cas réel (pas de traces fraîchement déposées ou présentant une quantité excessive de sécrétion). De ce fait, et pour pouvoir sélectionner les paramètres optimaux de détection, des traces réalistes seront utilisées, de manière à ne pas biaiser les résultats en faveur d'une technique. Les traces ne seront donc pas enrichies en sécrétion en se frottant les doigts sur les zones grasses du visage. De plus, elles ne seront jamais traitées immédiatement après leur déposition. La réalité du terrain fait que les traces papillaires sont retrouvées au mieux quelques heures après les faits, mais ce délai peut s'étendre à plusieurs jours, voire plusieurs semaines. Dès lors, toutes les traces sont laissées vieillir au minimum 24 heures avant leur détection. La plupart des tests sont effectués sur des traces âgées d'une à trois semaines. Toutefois, comme aucun test opérationnel n'est mené, seul un petit échantillon de traces plus âgées est utilisé.

Procédure de déposition

La procédure suivante a été suivie pour toute déposition de traces. Une heure avant la déposition, le donneur se lave les mains à l'eau savonneuse, puis reprend une activité normale. Le relavage des mains, le port de gants ou le passage de cosmétique (crème pour les mains) sont exclus, afin de ne pas appauvrir ou enrichir artificiellement les sécrétions.

Après cette heure d'enrichissement naturel, des traces standards ainsi que des traces en apposition déplétives sont récoltées. Pour les traces standards, le donneur commence par se frotter les mains entre-elles afin d'homogénéiser et uniformiser le film de sécrétions, puis il dépose une première trace sur le support. Il se frotte ensuite à nouveau les mains entre chaque apposition, afin d'avoir une quantité de sécrétion comparable entre chaque trace. Le doigt apposé n'a pas d'importance, mais pour des raisons pratiques, l'auriculaire n'est pas utilisé (surface plus réduite, difficulté d'apposition). La pression appliquée lors de la déposition, ainsi que la durée de contact ne sont pas contrôlées. La récolte des traces standards s'effectue selon le modèle présenté à la Figure 5-8 a, permettant une possible évaluation conjointe de plusieurs paramètres ou techniques. Pour l'apposition en série déplétive, la même procédure est suivie. Il n'y a toutefois pas d'enrichissement du doigt entre les appositions, qui sont effectuées les unes à la suite des autres. Ainsi, la quantité de sécrétion diminue entre chaque trace (Figure 5-8 b). Un total de vingt appositions est effectué. Cette procédure permet d'évaluer la sensibilité d'une méthode,

ou plus précisément, la sensibilité relative de deux méthodes différentes, en considérant que deux séries déplétives différentes ne sont pas comparables.

Après environ une heure, les échantillons sont entreposés dans un tiroir à l'abri de la lumière et de la poussière, aux conditions atmosphériques et température du laboratoire. Aucun effort particulier n'est effectué pour contrôler les paramètres de stockage.

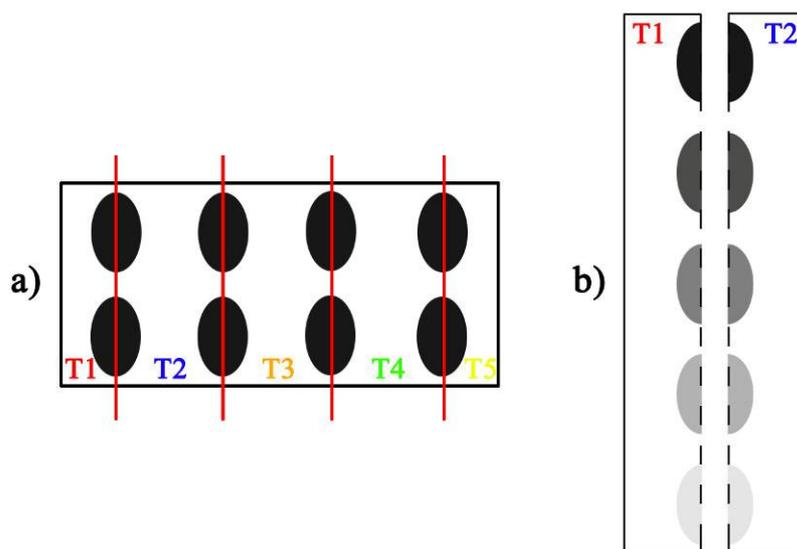


Figure 5-8 : Illustration des différents schémas de déposition de traces. a) Ce mode de déposition permet de tester et de comparer simultanément cinq techniques différentes (T1 à T5). b) Illustration d'une série de traces déplétives permettant de tester la sensibilité des techniques.

Durant cette étude, la déposition de composés cible en concentration diminuant (spot test) n'a pas été effectuée. Ce choix découle du fait suivant, dans ce travail, les techniques de détection sont en grande majorité mises en œuvre sur des surfaces non-poreuses et en milieu aqueux. Ces conditions ont pour effet de dissoudre les composés déposés et aucun résultat n'est obtenu. Quelques essais infructueux ont rapidement mené à l'abandon de cette technique pour ce travail.

Surfaces

Le support le plus utilisé dans ce travail est l'aluminium. Cette surface, lisse et non poreuse, convient particulièrement à l'étude, car elle présente l'avantage de ne pas interagir avec les techniques de détection. Elle constitue une excellente base de départ pour distinguer les nanoparticules ou les paramètres propices à la détection, de ceux ne l'étant pas. En effet, si aucune trace de bonne qualité ne peut être détectée sur un support simple, il est raisonnable d'admettre que les paramètres en question ne sont pas adéquats pour une détection de traces papillaires. Les autres supports utilisés sont du polypropylène transparent (PP), du polyéthylène noir (PE), du verre, du papier blanchi et du papier recyclé.

Donneurs

Ce travail ayant pour objectif premier l'étude de l'interaction entre les sécrétions papillaires et les nanoparticules, une grande portion du travail portera uniquement sur un nombre restreint de donneurs et de surfaces. Ce choix permet de réduire le nombre d'échantillons, mais comporte cependant le risque (assumé) d'une faible capacité de généralisation. Il s'agit en effet d'une approche dont la généralisation peut être limitée si un attribut très particulier pour le donneur en question est ciblé préférentiellement. Une fois l'étude des interactions effectuées, la comparaison avec des techniques existantes est effectuée sur un échantillonnage plus étendu de donneurs et de surfaces pour vérifier la possibilité de généralisation des résultats.

Bien que la première phase d'optimisation de la méthode soit effectuée avec un unique donneur, chaque expérimentation (ou test de paramètre) est appliquée sur un minimum de quatre traces papillaires, et cela à deux reprises, pour confirmer le résultat. Dans un second temps, les paramètres optimaux seront vérifiés pour quelques autres donneurs (3-4) et quelques autres surfaces (PE, PP, verre), avec des traces d'âge différent. Dans un dernier temps, les techniques les plus prometteuses avec leurs paramètres optimaux seront comparées aux techniques appliquées en routine sur des séries de traces déplétives. Des expérimentations à plus large échelle ne sont pas entreprises dans ce travail, qui demeure de portée fondamentale.

Procédure de détection

Les particules sont systématiquement appliquées par immersion des échantillons dans la solution de détection³⁷. La procédure de détection s'inspire directement de la déposition multi métallique, consistant en plusieurs immersions successives dans des bains aqueux (Figure 5-9). Le bain principal est celui contenant les nanoparticules menant à la détection des traces. La solution de nanoparticules nécessite souvent une préparation avant d'être appliquée sur les échantillons. Selon des paramètres testés, elle peut être diluée, son pH peut être ajusté, ou encore un catalyseur peut y être ajouté³⁸. Le temps d'immersion dans la solution de détection doit être réduit au minimum. Des immersions de 24 heures, parfois présentées dans la littérature, n'ont pas été entreprises ici. Afin de conserver des conditions d'application réalistes, compatibles avec une future utilisation pratique, le temps d'immersion maximum est fixé à deux heures. Si aucune trace n'est détectée après une telle durée, la solution en question ne sera pas considérée comme apte à détecter des traces papillaires. Les paramètres de détection devront alors être modifiés. Le traitement des échantillons s'effectue à température ambiante, même si certaines réactions pourraient être accélérées en augmentant la température du bain de la solution de travail, ce genre de manipulation n'est pas compatible avec une application pratique. À l'instar de la SMD, le bain de détection est placé sur un agitateur orbital, permettant un brassage continu de la solution.

³⁷ Dans de rares cas, lorsque le volume de solution est insuffisant pour permettre une détection par immersion, une goutte de solution peut être déposée directement sur la trace. Cette procédure est en général à éviter, car la goutte sèche et provoque généralement du bruit de fond. De plus, cette procédure ne permet pas un brassage efficace de la solution.

³⁸ Les conditions précises d'application sont spécifiées à chaque expérimentation.

Le second bain est en général un bain de rinçage à l'eau déionisée permettant d'enlever les nanoparticules non accrochées sélectivement aux sécrétions. Il est obligatoire et participe à la diminution du bruit de fond. Il dure en général quelques minutes et doit être remplacé fréquemment pour éviter l'apparition de taches lumineuses. Après rinçage, les pièces sont séchées à l'air libre.

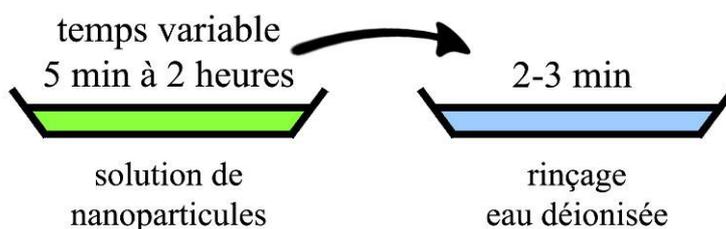


Figure 5-9 : Illustration de la procédure de détection standard appliquée durant ce travail.

Observation et prise de vue

Les nanoparticules appliquées (CdTe, ZnS et SiO₂) n'étant pas colorées (ou très peu), elles ne permettent pas une observation adéquate en lumière blanche. La visualisation des résultats est donc essentiellement effectuée en luminescence. Les conditions optimales (longueur d'onde d'excitation et filtre d'observation correspondant au maximum d'émission) ont été déterminées suite aux analyses spectrofluorimétriques effectuées lors de la caractérisation des particules. Cependant, les nanoparticules n'étant plus en solution suite à leur déposition sur les traces, une modification des propriétés optiques peut apparaître. Les conditions optimales doivent donc être ajustées empiriquement, en variant les sources d'excitation et les filtres d'émission pour permettre une visualisation optimale des résultats.

La source d'excitation est fournie par un CrimeScope MCS-400 équipé de divers filtres interférentiels permettant d'obtenir de la lumière filtrée correspondant aux longueurs d'onde suivantes : UV (300-400nm), 415 nm, 445 nm, 475 nm, 495 nm, 515 nm et 535 nm³⁹. Les observations et prises de vue sont effectuées avec un filtre interférentiel de bande passante étroite, placé devant l'observateur et l'objectif. Différents filtres couvrant le spectre visible ont été utilisés. Une fois les conditions d'observation optimales déterminées pour chaque type de nanoparticules, les mêmes paramètres sont appliqués à chaque observation.

Tous les résultats ont été sauvegardés numériquement à l'aide d'un appareil photographique reflex, équipé d'un objectif macro de 60 mm. Les captures sont effectuées en mode manuel, afin de contrôler au mieux les conditions de prises de vue (temps de pose, focale). La sensibilité ISO est fixée à 100 et les images sont enregistrées en format brut (RAW). Les traces à comparer sont photographiées dans les mêmes conditions de prise de vue (temps d'exposition, focale et sensibilité ISO). La gestion des prises de vue doit également être effectuée en respectant une procédure stricte. Les

³⁹ Ces longueurs d'onde sont obtenues avec des filtres interférentiels de bande passante étroite (~40 nm).

fichiers n'ont évidemment subits aucun traitement numérique favorisant l'une ou l'autre moitié de trace ou technique en examen. Les diverses manipulations, comme l'ajustement de la luminosité ou la balance des couleurs, sont effectuées sur l'entièreté de l'image et sur toutes les images. Les photographies en couleur sont utilisées, mais l'utilisation conjointe d'images en niveaux de gris permet de s'affranchir d'une éventuelle variation de couleur entre deux techniques, pouvant perturber l'évaluation des résultats. D'un point de vue forensique, toute image de trace devrait comporter un repère gradué, afin de connaître les dimensions exactes et de pouvoir effectuer une comparaison avec une empreinte de référence. Dans ce travail, les traces papillaires n'étant aucunement destinées à une comparaison, les prises de vue ont été effectuées sans repère.

Comparaison et évaluation des résultats

Durant la phase de comparaison, un échantillon ne présentant pas de luminescence détectable à l'œil après traitement (dans les conditions optimales d'observation) est considéré comme négatif. Ce type de résultat évident ne nécessite pas d'évaluation plus poussée. Toutefois, la comparaison de deux résultats positifs n'est pas aisée et doit respecter certaines conditions pour être valable. En effet, deux techniques appliquées sur deux traces différentes ne sont pas comparées dans cette étude, car l'observation d'une différence de qualité peut être attribuée à de nombreux paramètres, par exemple, à une variation provenant des traces (quantité de sécrétion). Des demi-traces sont dès lors utilisées, chaque moitié étant traitée avec une technique différente. Le canevas illustré à la Figure 5-8 a) permet ce type d'évaluation. Dans ce modèle, des moitiés gauche et droite sont traitées avec la même technique, pour éviter d'apporter un biais dans l'évaluation. Une comparaison établie sur une seule demi-trace n'étant pas suffisante, un nombre de quatre échantillons au minimum a été jugé suffisant pour ce travail.

L'utilisation de demi-traces constitue déjà une première étape importante dans le processus de comparaison des résultats, mais il faut encore que les échantillons soient comparés dans des conditions similaires. Les deux moitiés doivent être placées côte-à-côte et être observées simultanément, sous les mêmes conditions. Il serait par exemple défavorable de comparer une technique luminescente à une technique produisant un résultat coloré. Une observation simultanée permet également de s'affranchir d'une éventuelle fluctuation de l'intensité lumineuse de la source d'excitation. La prise de vue conjointe des deux demi-traces permet d'éviter des biais et de s'assurer que les mêmes conditions de prise de vue ont été utilisées pour les deux techniques. Afin de respecter cette procédure, les comparaisons sont systématiquement effectuées entre des demi-traces ayant été traitées et photographiées le même jour. La mise en œuvre des comparaisons doit donc être judicieusement planifiée afin d'être effectuée dans des conditions permettant d'obtenir des résultats comparables.

Après avoir obtenu des images de traces permettant une comparaison objective des performances de la technique, la phase d'évaluation des résultats proprement dite peut débuter. Pour des raisons évidentes de temps à disposition, il a été décidé de n'effectuer que des comparaisons subjectives, effectuées par un ou plusieurs évaluateurs, selon la procédure décrite par Kent (2010) et appliquée par Bécue *et al.* (2012). Cette procédure consiste à attribuer un score de 0 à 4 à chaque demi-trace en fonction de sa qualité. Cette évaluation est effectuée en aveugle par plusieurs évaluateurs ayant une expérience dans la comparaison des traces papillaires. La moyenne des scores de chaque trace ou

technique est ensuite calculée. Le résultat permet ainsi d'avoir une comparaison de la qualité subjective des traces pouvant être détectées avec une technique. Toutefois, cette procédure, relativement lourde, n'est pas mise en œuvre systématiquement. En effet, la supériorité d'un résultat par rapport à un autre est évidente dans un grand nombre de cas. Dès lors, si la conclusion ne fait pas de doute, les paramètres menant aux meilleurs résultats sont adoptés. Dans les cas où des différences de qualité plus faibles sont observées, où une différenciation n'est pas évidente, la procédure complète décrite ci-dessus est mise en œuvre.

| Section | Type de nanoparticules | Nombre donneur | Surface | Type de trace | Âge des traces |
|---------------|--|----------------|----------------------------------|---|----------------|
| 6.3.1 | CdTe-TGA | 1 | PE, PP, verre, aluminium | Sang Déplétion (12) | 3 semaines |
| 6.3.1 supp | CdTe-TGA effet taille | 1 | Aluminium | Sang Apposition unique, 2 traces pour chaque condition expérimentale Effectué en duplicat | 1 semaine |
| 6.3.2 | ZnS-MPA | 4 | PE, PP, verre, aluminium | Sang Déplétion (20) | 1 mois |
| 6.4.1 | CdTe | 1 | Aluminium | Naturel Apposition unique, 4 traces pour chaque condition expérimentale Effectué en duplicat (dans une solution différente) | 1 semaine |
| 6.4.2 | CdTe | 1 | Aluminium | Naturel Apposition unique, 4 traces pour chaque condition expérimentale (fonction, pH, temps d'immersion) Effectué en duplicat (dans une solution différente) | 1 semaine |
| 7.2 | SiO ₂ avec fonctionnalisation variable | 1 | Aluminium | Naturel Apposition unique, 4 traces pour chaque condition expérimentale (fonction, pH, temps d'immersion) Effectué en duplicat (dans une solution différente) | 1 à 3 semaines |
| 7.2 | SiO ₂ avec fonctionnalisation carboxyle | 1 | Aluminium | Naturel Apposition unique, 4 traces pour chaque condition expérimentale (fonction, pH, temps d'immersion) | 2 semaines |
| 8.1 | SiO ₂ avec fonctionnalisation carboxyle | 3 | PE, PP, verre, aluminium, papier | Naturel Apposition unique, 4 traces pour chaque condition expérimentale Déplétion (20) | 1 semaine |
| 8.2 | CdTe-TGA | 1 | Aluminium | Naturel | 3 semaines |
| 8.3 | SiO ₂ contenant du CdTe et fonctionnalisation carboxyle | 1 | Aluminium | Naturel | 1 semaine |

Tableau 5-3 : Tableau récapitulatif des échantillons utilisés pour chaque série d'expérimentations.

Chapitre 6 : *Les quantum dots, exploration des possibilités*

6.1 Synthèse et caractérisation des *quantum dots* de CdTe

6.1.1 CdTe avec fonction terminale de type carboxyle

Les *quantum dots* de CdTe possédant une fonction terminale de type carboxyle (-COOH) ont permis d'obtenir les meilleurs résultats en termes de luminescence et de stabilité. Le ligand principal utilisé comme stabilisant est l'acide thioglycolique (TGA). Le protocole de synthèse détaillé est disponible à l'Annexe F.2.

Propriétés optiques

Une solution de CdTe-TGA, obtenue après un reflux de deux heures, présente une couleur jaune-orangé. À la lumière du jour, des reflets verts, provenant de la luminescence des particules, peuvent être observés. Placée sous UV (300 à 400 nm), la solution présente une luminescence verte, aisément détectable à l'œil nu, même à la lumière du jour. L'analyse spectrofluorimétrique permet d'établir les propriétés optiques de la solution obtenue (Figure 6-1). Celle-ci présente une large bande d'absorption dans les UV, ainsi qu'un pic centré vers 525 nm. Le pic d'émission est étroit et son maximum est positionné à environ 550 nm. L'apparition de telles propriétés optiques atteste donc de la formation de cristaux de taille nanométrique, présentant des effets de confinement quantique. Ces nanoparticules, peuvent ainsi être excitées soit sous UV, où elles présentent une forte absorption, soit à 525 nm (lumière de couleur bleu-vert). Elles réémettent dans le spectre visible, aux alentours de 550 nm, soit dans la partie verte du spectre, confirmant ainsi les observations visuelles. Un tel spectre est cohérent avec les résultats décrits dans la littérature (Gaponik *et al.*, 2002b ; Rogach *et al.*, 2007b). L'apparition de ces propriétés de luminescence indique donc la formation de *quantum dots* (aucun des précurseurs utilisés n'est luminescent).

Selon la théorie, un reflux prolongé favorise la croissance des particules et induit une évolution de la position du maximum d'émission. En pratique, une prolongation du reflux conduit effectivement à une modification de la couleur de la solution, qui évolue du jaune clair au brun foncé, en passant par l'orange et le rouge. Cette progression, illustrée par la Figure 6-2, présente des solutions de CdTe prélevées après différentes durées de chauffage à reflux. Tous les échantillons sont issus de la même synthèse. L'image prise sous lumière blanche permet d'illustrer le changement de coloration des solutions. En plus de l'évolution de la couleur, la solution devient progressivement opaque. Les mêmes échantillons sous UV (300-400 nm) présentent des couleurs de luminescence évoluant du vert au rouge-orangé.

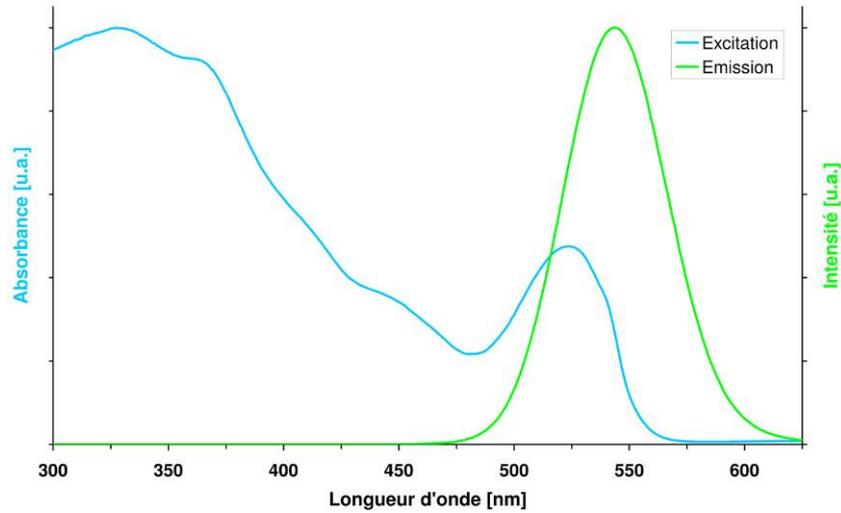


Figure 6-1 : Présentation des spectres d'excitation et d'émission d'une solution de CdTe fonctionnalisé avec du TGA, dont la croissance a été stoppée après deux heures de reflux.

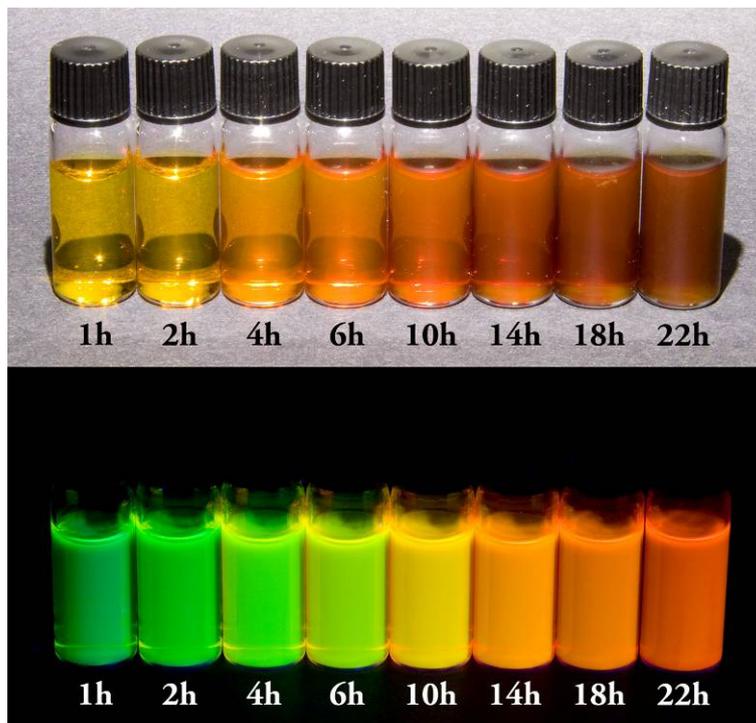


Figure 6-2 : Illustration de l'effet du temps de croissance sur l'évolution de la taille des *quantum dots* de CdTe fonctionnalisés avec du TGA. Chaque échantillon est prélevé après un temps de reflux différent. L'image du haut est effectuée sous lumière blanche, celle du bas, sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

Les spectres d'absorption, d'excitation et d'émission de chacune de ces solutions sont présentés aux Figure 6-3 et Figure 6-4. Ces spectres normalisés montrent l'évolution caractéristique de la position des maxima d'émission. Une prolongation du reflux ne modifie pas les spectres d'excitation de façon significative dans l'UV. Tous les échantillons peuvent ainsi être excités simultanément de manière efficace avec la même source. Le second pic d'excitation évolue avec le reflux, il est en général positionné avec un décalage de 15 nm par rapport au maximum d'émission correspondant. Ce décalage est insuffisant pour pouvoir être exploité pour la visualisation de traces papillaires en luminescence. Il serait en effet nécessaire d'avoir recours à une source d'excitation et à des filtres de bande passante très étroite, pour éviter une interférence de la source d'excitation avec la longueur d'onde d'observation. Il est dès lors plus simple d'illuminer les échantillons sous UV, offrant un décalage de Stokes bien plus important.

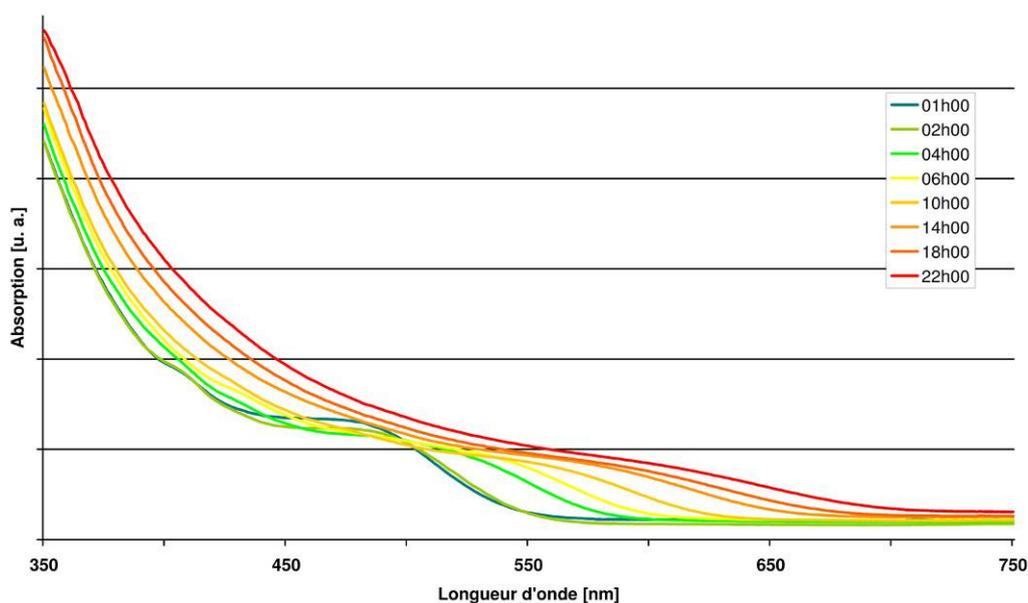


Figure 6-3 : Spectres d'absorption des différents échantillons de CdTe présentés à la Figure 6-2.

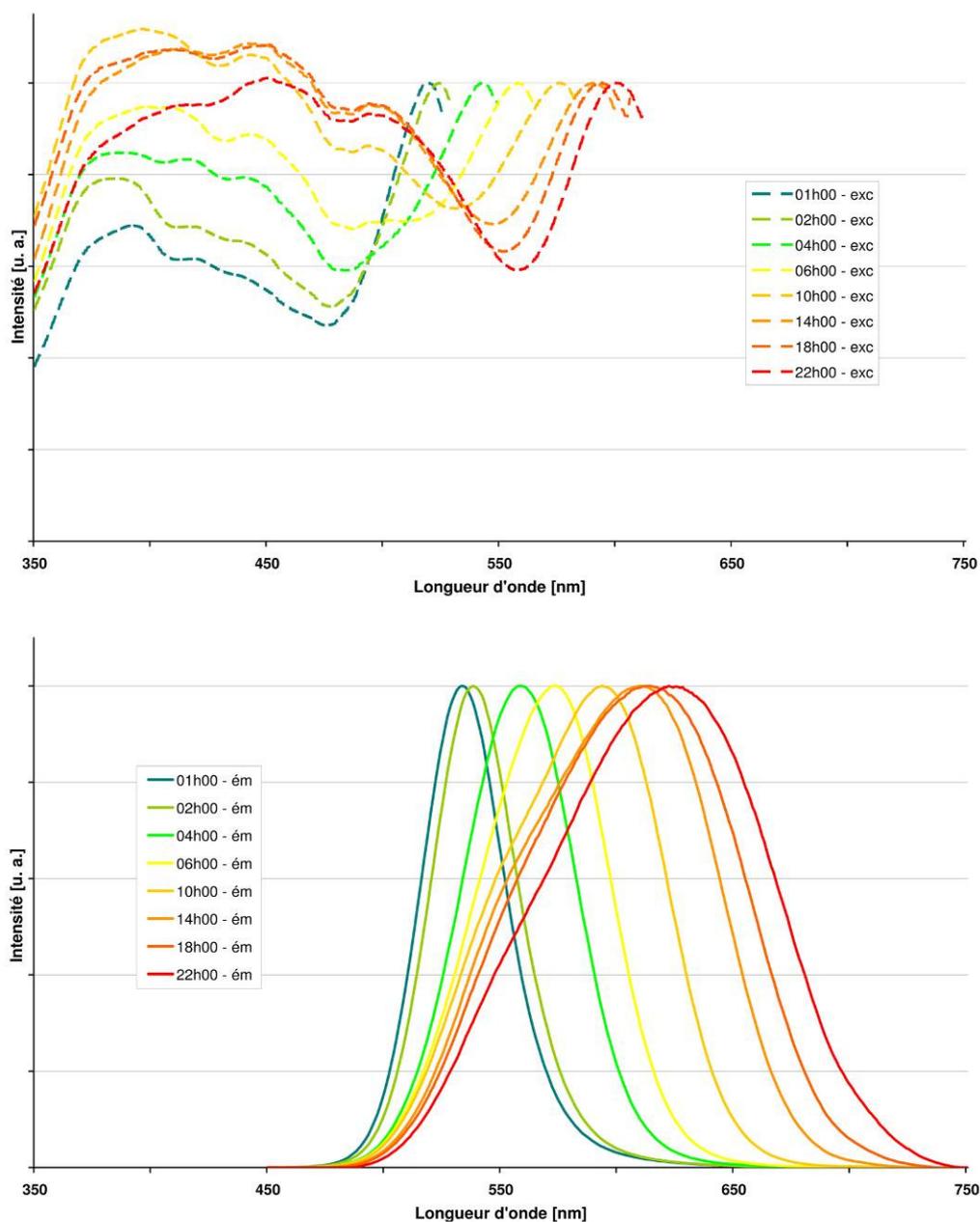


Figure 6-4 : Spectres normalisés d'excitation (graphique supérieur) et d'émission (graphique inférieur) des différents échantillons de CdTe présentés à la Figure 6-2.

Précipitation sélective

Les spectres d'émission de la Figure 6-4 présentent des pics dont la largeur s'accroît avec le reflux. En effet, la solution prélevée après une heure possède un pic dont la largeur à mi-hauteur vaut environ 40 nm, contre 115 nm environ pour la solution obtenue après 22 heures de reflux. Ce phénomène, déjà constaté par Rogach *et al.* (2007b), indique un taux de croissance inhomogène des particules. Un reflux prolongé provoque donc une augmentation de la distribution de taille. Afin de la réduire, la technique de la précipitation sélective peut être mise en œuvre, comme indiqué au Chapitre 5. Une telle

procédure, réputée très efficace pour séparer les populations de taille de nanoparticules a dès lors été testée.

La procédure a été appliquée à une solution de CdTe-TGA, dont la croissance a été prolongée durant 6 heures, et présentant un large pic d'émission d'environ 90 nm, synonyme d'une large population de taille de nanocristaux. Cette solution a pu être séparée en six échantillons présentant des bandes passantes plus étroites (~50 nm) (Figure 6-5). Cette illustration démontre donc la faisabilité et la possibilité d'une telle procédure dans le cas où des solutions de faible dispersion sont nécessaires. Les résultats obtenus sont très similaires à ceux de Rogach *et al.* (2007a).

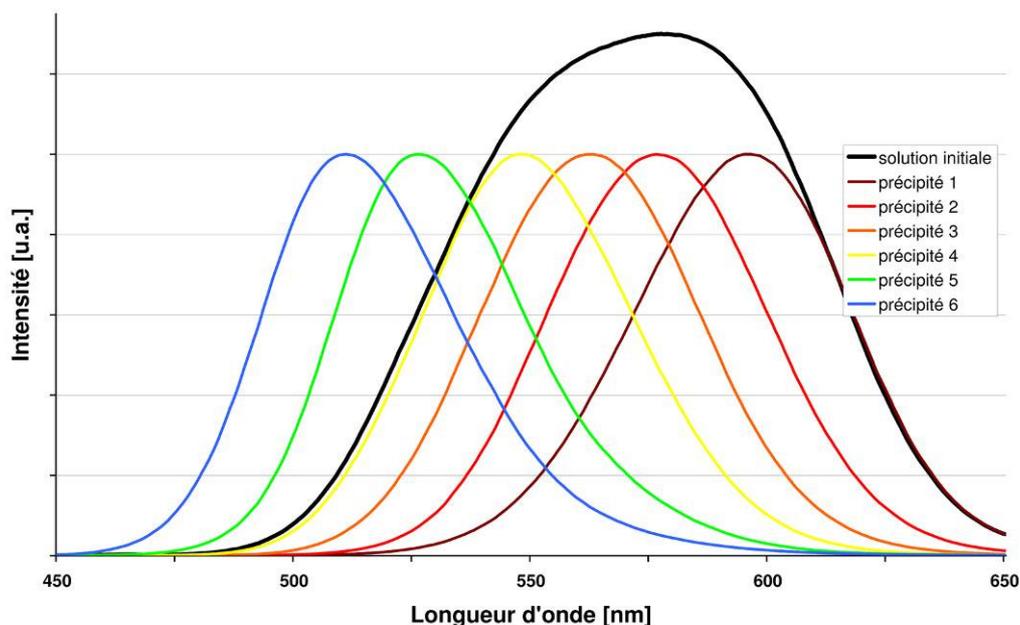


Figure 6-5 : Spectres d'émission normalisés d'une solution de CdTe et de ses différentes populations séparées par précipitation sélective.

Croissance d'une couche de CdS par photodégradation

Mise à part la réduction de taille par précipitation sélective, l'intensité de luminescence des *quantum dots* peut être augmentée après la formation des particules, en exposant la solution à la lumière du jour. En effet, selon Bao *et al.* (2004), ce phénomène d'accroissement du rendement quantique lors de l'exposition à la lumière est dû à la formation d'une couche de CdS autour des particules. Du soufre, provenant de la dégradation du TGA, se combine au cadmium pour former une coquille de CdS, augmentant ainsi la stabilité et le rendement quantique. Ce phénomène est lent et n'a lieu qu'avec le TGA, les autres surfactants ne se dégradant pas ou très peu. Lors d'une exposition prolongée, la solution tend à précipiter, car les ligands décomposés ne stabilisent plus les particules (Peng *et al.*, 2007).

Afin d'étudier ce phénomène, une solution de CdTe fraîchement synthétisée est divisée en deux échantillons soumis à des conditions différentes. Le premier est exposé à la lumière du jour, devant une fenêtre, alors que l'autre est stocké à l'abri de la lumière. Les propriétés optiques de ces deux échantillons sont alors analysées à intervalles réguliers.

La Figure 6-6 illustre l'évolution de l'intensité de la luminescence des deux échantillons. Issus de la même synthèse, ils possèdent des propriétés optiques identiques au temps t_0 , mais très rapidement, l'intensité augmente fortement pour l'échantillon stocké en plein jour. Celle de l'autre solution augmente progressivement, mais sans commune mesure avec la première. Après environ deux semaines, la luminescence de l'échantillon stocké en plein jour diminue brusquement. Cette diminution résulte de la précipitation de la solution. En effet, une grande partie des molécules de TGA ayant été décomposées, elles ne peuvent plus jouer le rôle de stabilisant et les particules s'agglomèrent. L'autre échantillon, stocké à l'abri de la lumière, reste stable plusieurs mois.

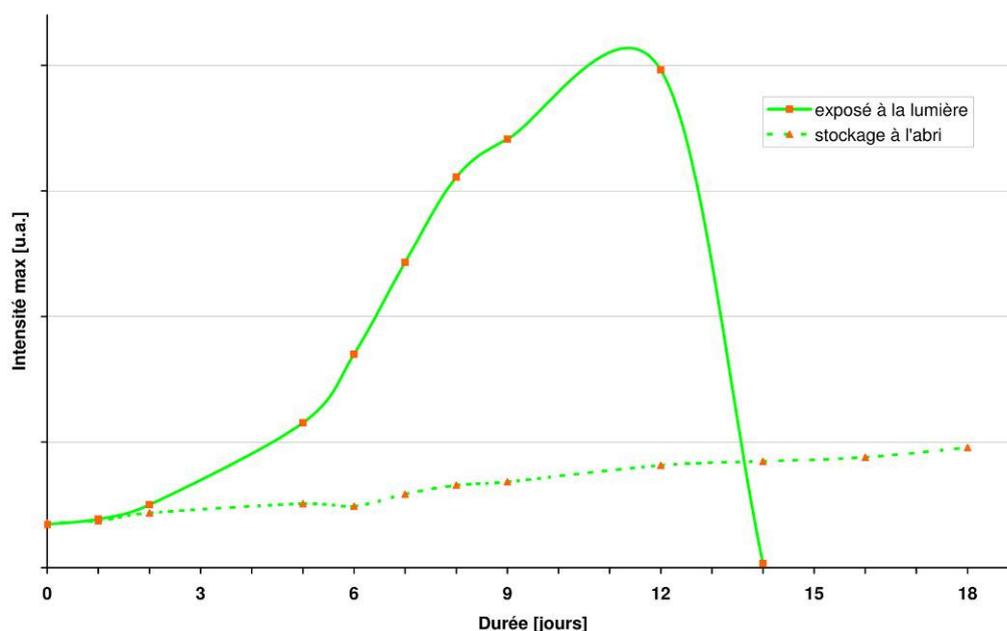


Figure 6-6 : Illustration de l'effet de la lumière du jour sur l'intensité de la luminescence de solutions de nanoparticules de CdTe.

Mesure du diamètre hydrodynamique et du potentiel zêta

L'utilisation de la technique du DLS et de la vélocimétrie laser a permis de déterminer le diamètre hydrodynamique et le potentiel zêta des *quantum dots* de CdTe. Les mesures ont été effectuées sur une solution obtenue après une croissance d'une heure. La solution a été analysée telle qu'obtenue après la synthèse, sans dilution ou autre modification.

Le diamètre hydrodynamique mesuré est de 4.6 ± 1.2 nm (Figure 6-7). Cette valeur est légèrement supérieure aux tailles généralement fournies par la littérature. Par exemple, Gaponik *et al.* (2002b) obtiennent des tailles d'environ 2 et 6 nm pour des *quantum dots* de CdTe émettant à respectivement 510 et 730 nm. Cette différence provient, selon toute vraisemblance, du fait que les valeurs indiquées concernent le diamètre réel, obtenu par microscopie électronique. Le résultat mesuré ici correspond au diamètre hydrodynamique, de dimension plus importante.

Le potentiel zêta a été mesuré sur la solution obtenue après la synthèse, à pH 11.6. En pH basique, les fonctions carboxyles présentes en surface sont déprotonnées, et

confèrent de ce fait une charge fortement négative aux particules. Cela est effectivement constaté ; une valeur de -50.1 ± 3.8 mV a été mesurée (Figure 6-7). Cette charge fortement négative fournit une force de répulsion suffisante aux nanoparticules, et la solution présente ainsi une bonne stabilité. Stockée au frais et à l'abri de la lumière, une telle solution est stable durant plusieurs mois.

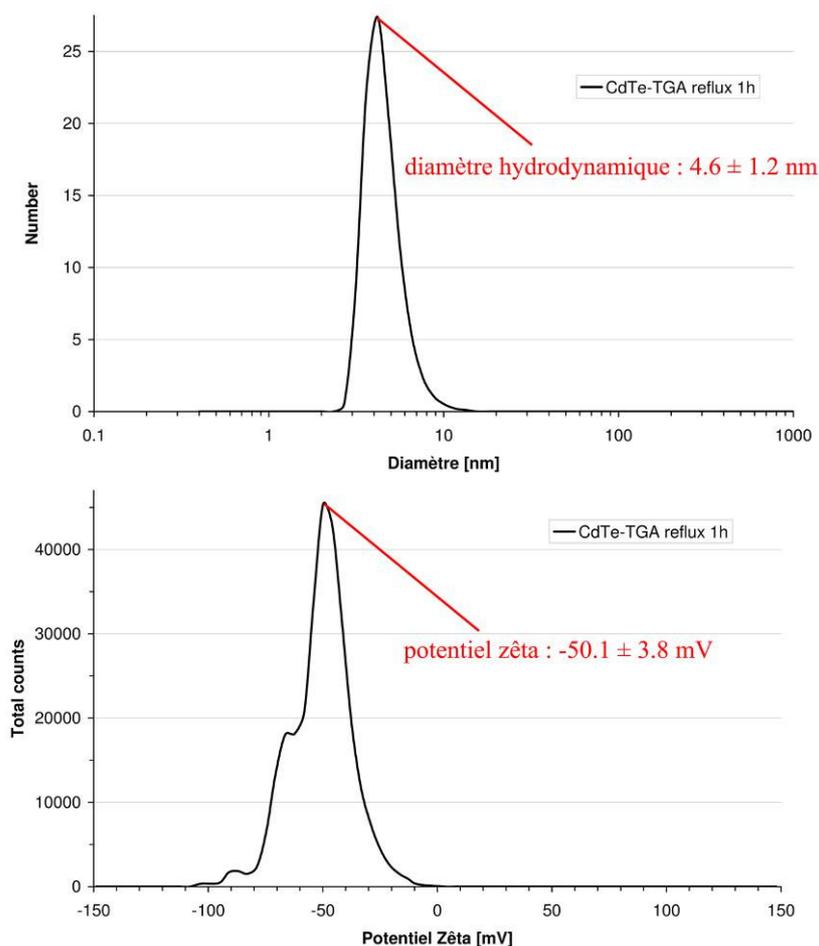


Figure 6-7 : Distribution de taille (haut) et de potentiel zêta (bas) obtenue pour une solution de CdTe-TGA.

Selon la théorie du confinement quantique, l'évolution de la position du maximum d'intensité d'une solution de CdTe est corrélée au diamètre des particules. Cinq échantillons d'une même solution, prélevés après différents temps de croissance, de 30 minutes à huit heures, ont été analysés par DLS. L'évolution de la taille en fonction du temps de croissance est ainsi mise en évidence (Figure 6-8). Le diamètre passe de 4.2 nm pour un temps de reflux de 30 minutes à un diamètre de 7.9 nm pour un reflux de 8 heures. La valeur obtenue après une heure (4.5 nm) correspond à la valeur de la Figure 6-7. De petites différences de taille peuvent intervenir entre les synthèses. Leur origine peut provenir d'un grand nombre de facteurs inhérents à la synthèse, au stockage des solutions ou à la mesure. Concernant la synthèse, la durée du reflux est en général similaire, toutefois, des écarts de températures du bain de chauffage peuvent être à l'origine d'une vitesse de croissance différente. Le pH de la solution a également une

influence, une variation de cette valeur peut induire une modification de la vitesse de croissance et donc de la taille finale des particules. La formation de la couche du CdS due à la dégradation du TGA décrite plus haut peut également expliquer cette différence de diamètre si les solutions ne sont pas analysées directement après la synthèse.

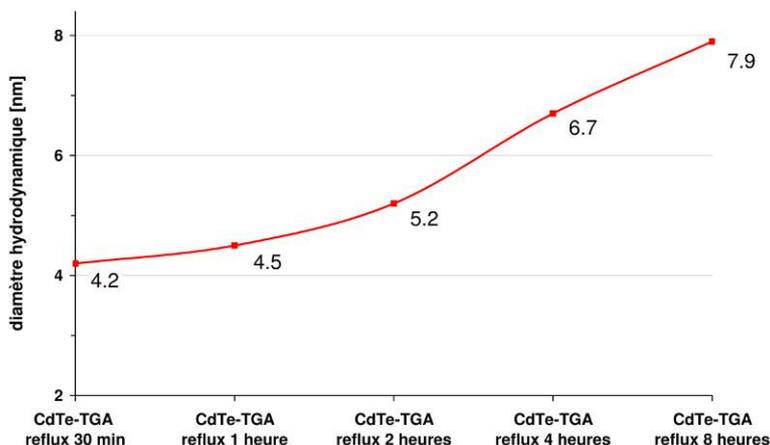


Figure 6-8 : Illustration de l'évolution du diamètre hydrodynamique des *quantum dots* de CdTe-TGA selon la durée de croissance.

Étude du comportement des quantum dots de CdTe-TGA en solution

Ce travail ayant pour objectif d'appliquer des nanoparticules sur des traces papillaires en faisant varier leurs propriétés de surface par une modification du pH notamment, le comportement des nanoparticules en solution doit dès lors être établi. Avant l'obtention des résultats, il est possible de prédire le comportement attendu des *quantum dots* en solution. En effet, le groupement carboxyle de l'acide thioglycolique possède un pKa de 3.67. Cela signifie qu'à un pH de 3.67, la concentration des groupements protonés (-COOH) est égale à celle des groupements déprotonés (-COO⁻). À une valeur inférieure, il y aura une plus grande proportion de groupements protonés, et donc une force de répulsion réduite. Ainsi, il peut être estimé qu'à mesure que le pH diminue (à l'approche d'une valeur de pH 4), la solution devrait commencer à perdre sa stabilité, les charges électriques n'étant plus suffisantes pour fournir une répulsion efficace.

Toutes les expérimentations ont été menées avec des solutions de CdTe-TGA obtenues après un reflux d'une heure. Un test visuel a tout d'abord été réalisé. Il consiste à ajuster le pH de différents échantillons en ajoutant des solutions de NaOH ou de HCl, permettant respectivement d'atteindre les valeurs de pH basiques ou acides. Le résultat de ce test est illustré par la Figure 6-9. Les solutions ne présentent pas de changement de comportement visible d'un pH 13 à 6. Les solutions sont limpides en lumière blanche et présentent une forte luminescence verte sous UV (300-400 nm). Les particules sont donc stables sur une plage de valeurs de pH 13 à 6. À un pH 5, un changement intervient. En effet, par comparaison, cette solution apparaît légèrement plus sombre que les précédentes, signe d'un changement au sein du liquide. Dès pH 4, une modification évidente est constatée : la solution devient trouble et un agrégat se dépose après quelques minutes. Aux pH 4, 3.5 et 3, le précipité est toujours luminescent, mais son maximum est décalé dans l'orange. Ce phénomène a également été constaté par

plusieurs auteurs (Susha *et al.*, 2006 ; Gao *et al.*, 1998). Une couche de CdS se forme et mène à une augmentation du diamètre des particules, et donc à un déplacement du maximum d'émission. À des valeurs plus acides, à un pH de 2 ou inférieur, les particules sont dégradées. Un précipité noir est formé et plus aucune luminescence ne peut être détectée. Il n'est plus possible de re-solubiliser les particules en changeant le pH ou en rajoutant du TGA. Les valeurs acides dégradent donc les particules de manière irréversible.

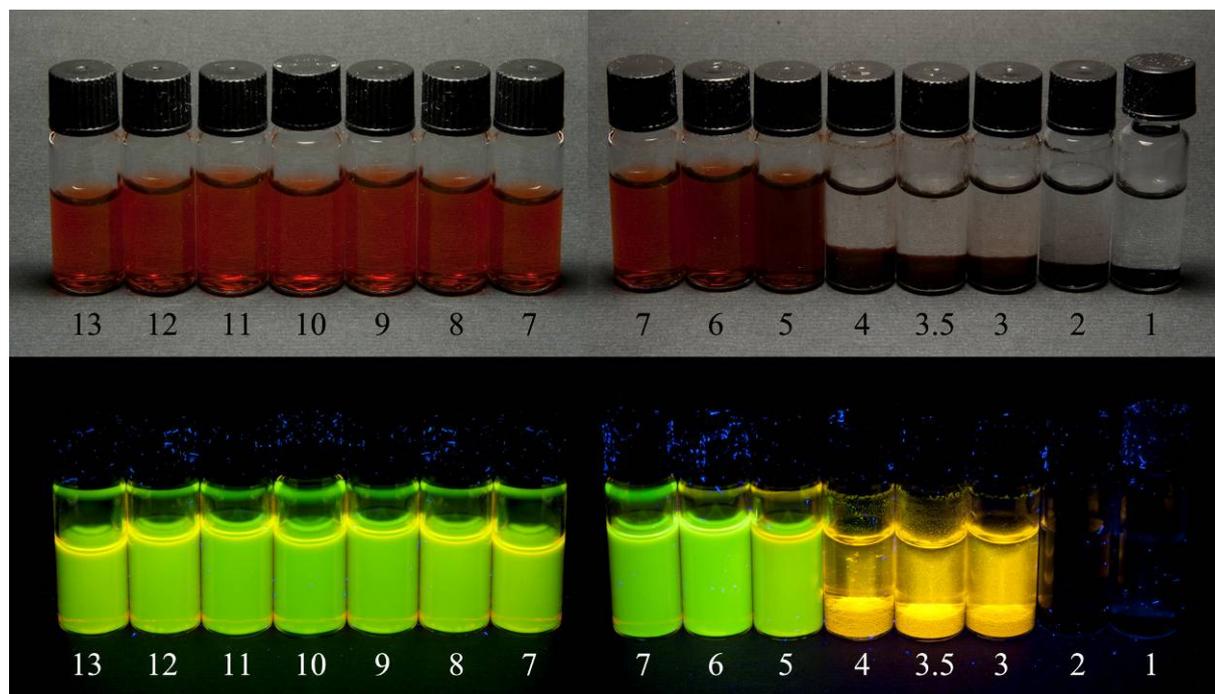


Figure 6-9 : Illustration de l'évolution de la stabilité d'une solution de CdTe-TGA en fonction du pH. Les échantillons sont visualisés en lumière blanche (partie supérieure) et sous UV (300 à 400 nm), sans filtre d'observation (partie inférieure).

La perte de stabilité visuellement constatée ci-dessus est confirmée par les mesures de taille et de potentiel zêta (Figure 6-10). Les analyses ont été effectuées de pH 12 à 1, en ajoutant du NaOH à la solution de valeur initiale 11.6 pour obtenir une valeur de 12. Pour les autres solutions, une solution de HCl est utilisée pour abaisser le pH. Les valeurs obtenues dès pH 4 sont peu fiables car la solution présente un précipité. Le graphique montre que les nanoparticules sont stables de 12 à 5. Le potentiel zêta perd progressivement en intensité avec la diminution du pH, alors que le diamètre augmente simultanément. Le graphique montre que la taille n'est pas stable, même en pH basique, synonyme d'une stabilité limitée des solutions de *quantum dots*. À un pH inférieur à 5, le passage d'une valeur d'environ 20 nm à plus de 300 nm indique que la solution précipite. Le changement de couleur constaté pour la solution à pH 5 était le signe d'un début de formation d'agrégats.

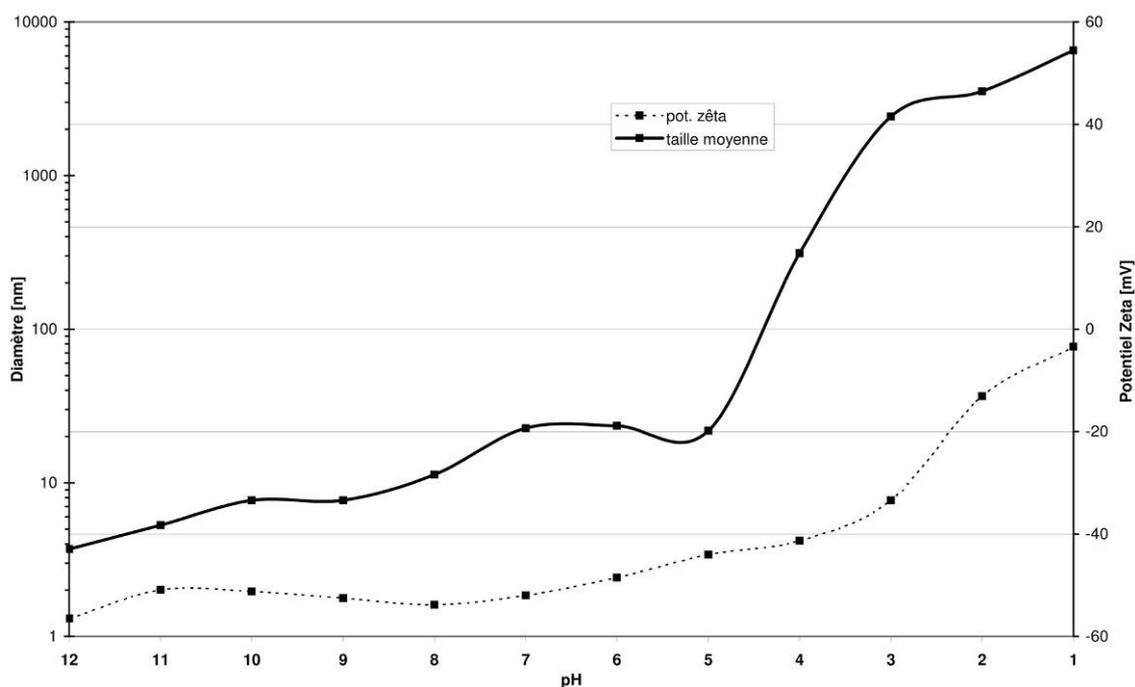


Figure 6-10 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta de *quantum dots* de CdTe-TGA en fonction du pH de la solution, acidifiée avec de l'HCl.

La Figure 6-11 présente l'évolution de la même solution de CdTe-TGA, mais acidifiée directement avec du TGA, afin tenter d'augmenter la stabilité des particules. Une précipitation plus tardive de la solution est visuellement constatée. L'évolution du potentiel zêta est comparable aux résultats précédents, et la taille est plus stable sur l'entièreté de la gamme de pH. Les particules ne précipitent pas à pH 4, la déstabilisation commençant seulement vers pH 3. L'ajout de TGA pour acidifier les solutions permet donc d'améliorer la stabilité. Les mesures n'ont été effectuées que jusqu'à pH 2, une valeur inférieure ne pouvant pas être obtenue par l'ajout de TGA.

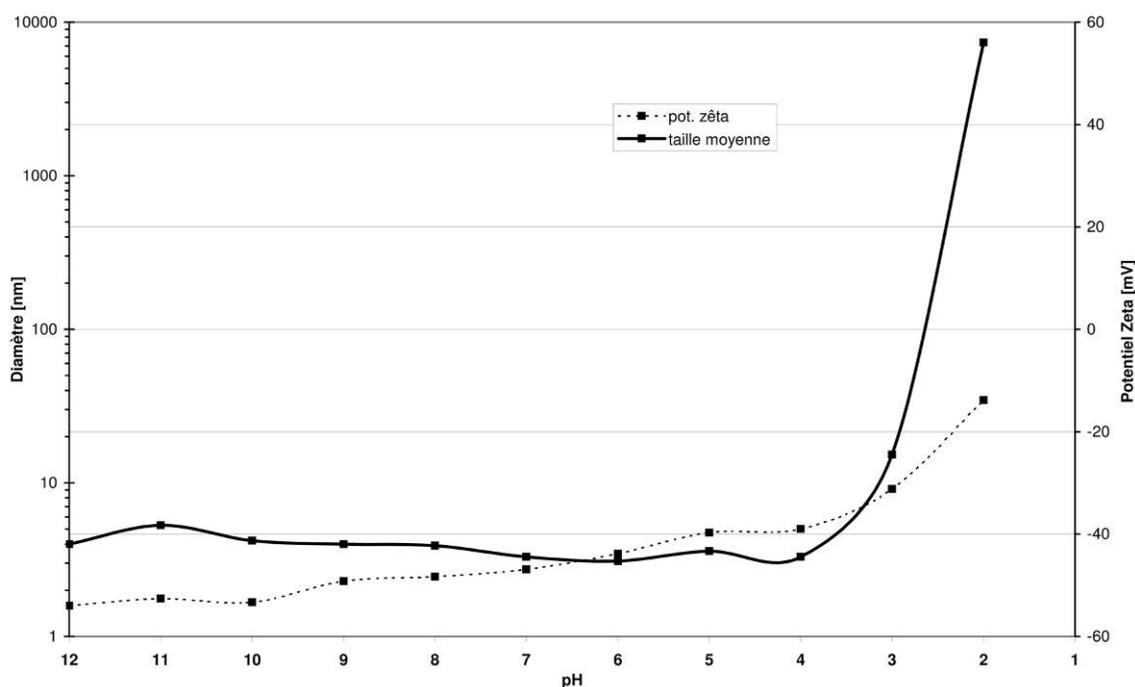


Figure 6-11 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta de *quantum dots* de CdTe-TGA en fonction du pH de la solution, acidifiée avec du TGA.

Bilan de la caractérisation du CdTe-TGA

Les résultats précédents ont permis d'établir que la procédure de synthèse du CdTe mène effectivement à la formation de nanoparticules. En effet, les solutions obtenues présentent une forte luminescence dont la position du maximum peut être ajustée en prolongeant le temps de synthèse. Les *quantum dots* ont un diamètre variable selon le temps de croissance, mais toujours inférieur à 10 nm. Les solutions sont stables et possèdent un potentiel zêta négatif en pH basique. Cette charge négative est due à la présence de groupements carboxyles déprotonés en pH basique. Une modification du pH de la solution entraîne une perte de stabilité, menant à la précipitation des particules dès un pH de 4. Le ligand qui permet de stabiliser les particules en pH basique ne fournit plus suffisamment de répulsion électrostatique pour des valeurs acides. Une étude approfondie des interactions avec les sécrétions n'est donc pas possible, la gamme de stabilité de la solution étant trop limitée. Toutefois, lorsque le pH est abaissé en ajoutant du TGA, des valeurs plus basses sont atteintes sans provoquer de précipitation. Il est toutefois nécessaire de tester d'autres fonctions permettant d'améliorer la stabilité des particules en pH acide. En effet, la solution doit être stable pour pouvoir permettre une application sur des traces papillaires.

6.1.2 Autres fonctionnalisations des *quantum dots* de CdTe

Fonctionnalisation in situ

Afin d'éviter une manipulation supplémentaire de la surface des particules, il est possible d'effectuer des synthèses en substituant le TGA par un autre ligand thiolé (Tableau 6-1). En suivant les recommandations fournies par Gaponik *et al.* (2002b), trois ligands ont été

testés, le MPA, comparable au TGA, la cystéamine, comportant une amine terminale fournissant une charge positive à la surface des particules, et la L-cystéine, pouvant être positive ou négative selon le pH de la solution.

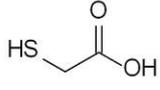
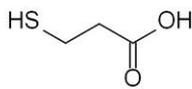
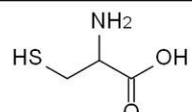
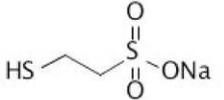
| Nom | Molécules |
|---|--|
| Acide thioglicolique (TGA) |  |
| Acide mercaptopropionique (MPA) |  |
| Cystéamine |  |
| L-cystéine |  |
| 2-mercapto-éthanesulfonate de sodium (MES-Na) |  |

Tableau 6-1 : Tableau récapitulatif des ligands thiolés utilisés durant la synthèse des *quantum dots*.

Mise à part l'utilisation du MPA, qui mène à l'obtention de résultats très similaires au TGA, les autres ligands testés n'ont pas permis d'obtenir des particules stables ou luminescentes, même après de nombreuses tentatives de variation du pH de synthèse ou de la concentration du ligand. Bien que l'utilisation de TGA ou de MPA fournisse des *quantum dots* de bonne qualité et stables sur une gamme de pH de 12 à 4, la synthèse avec l'utilisation d'autres ligands est donc problématique. Les tentatives de fonctionnalisation *in situ* ont donc été abandonnées.

Modification de la surface par une greffe sur le ligand existant

La fonctionnalisation des *quantum dots* avec un ligand autre que le TGA ou le MPA s'avérant difficile en cours de synthèse, une modification de la surface post-synthèse constitue une alternative pour greffer d'autres fonctions. L'idée consiste à utiliser les *quantum dots* de CdTe-TGA étudiés précédemment, et de lier chimiquement une autre molécule sur la fonction carboxyle, afin d'obtenir une nouvelle fonction terminale. Le groupement carboxylique pouvant réagir avec un groupement amine⁴⁰, des molécules présentant une telle fonction à chaque extrémité ont donc été utilisées (Figure 6-12).

La procédure a été adaptée d'après différents protocoles (Lovric *et al.*, 2005 ; Shavel *et al.*, 2005 ; Slocik *et al.*, 2006). Ainsi, les *quantum dots* de CdTe-TGA ont donc été incubés dans une solution tampon à pH 7.2 (tampon phosphate) en présence d'EDC/NHS (5 mM). Puis après 30 minutes, une solution concentrée

⁴⁰ Comme par exemple les acides aminés des traces papillaires.

d'éthylènediamine est ajoutée pour fonctionnaliser les groupements carboxyles activés. Après deux heures, la solution est précipitée avec de l'éthanol. Le culot récupéré par centrifugation est finalement dispersé dans de l'eau. Les résultats de l'analyse sont illustrés à la Figure 6-12. La solution avant fonctionnalisation a été analysée à pH 11 (carboxyles déprotonés de charge négative), alors que les particules post-fonctionnalisation sont analysées à un pH de 4 (amines protonées chargées positivement). Ainsi, le potentiel zêta, négatif pour la première solution, devient positif après la procédure de greffe, ce qui indique que les molécules d'éthylènediamine se sont effectivement attachées en surface. Toutefois, la charge obtenue après la fonctionnalisation n'est pas très élevée et les résultats ne peuvent pas être considérés comme satisfaisants. En effet, la mesure de taille indique la formation de particules de plus de 100 nm, et donc la présence d'agrégats. Ainsi, plusieurs nanoparticules sont liées entre-elles, via les ligands. De plus, une très faible quantité de particules est récupérée après la fonctionnalisation. La plupart étant devenues noires, dégradées. Finalement, les analyses de spectrofluorimétrie n'ont pas permis de mesurer une quelconque luminescence des échantillons.

Le bilan de cette expérimentation est donc plutôt négatif, une post-fonctionnalisation est effectivement possible, mais les conditions expérimentales sont difficiles à trouver, le rendement est faible et une perte de luminescence se produit. Après plusieurs tentatives infructueuses d'amélioration des résultats, cette procédure a été abandonnée.

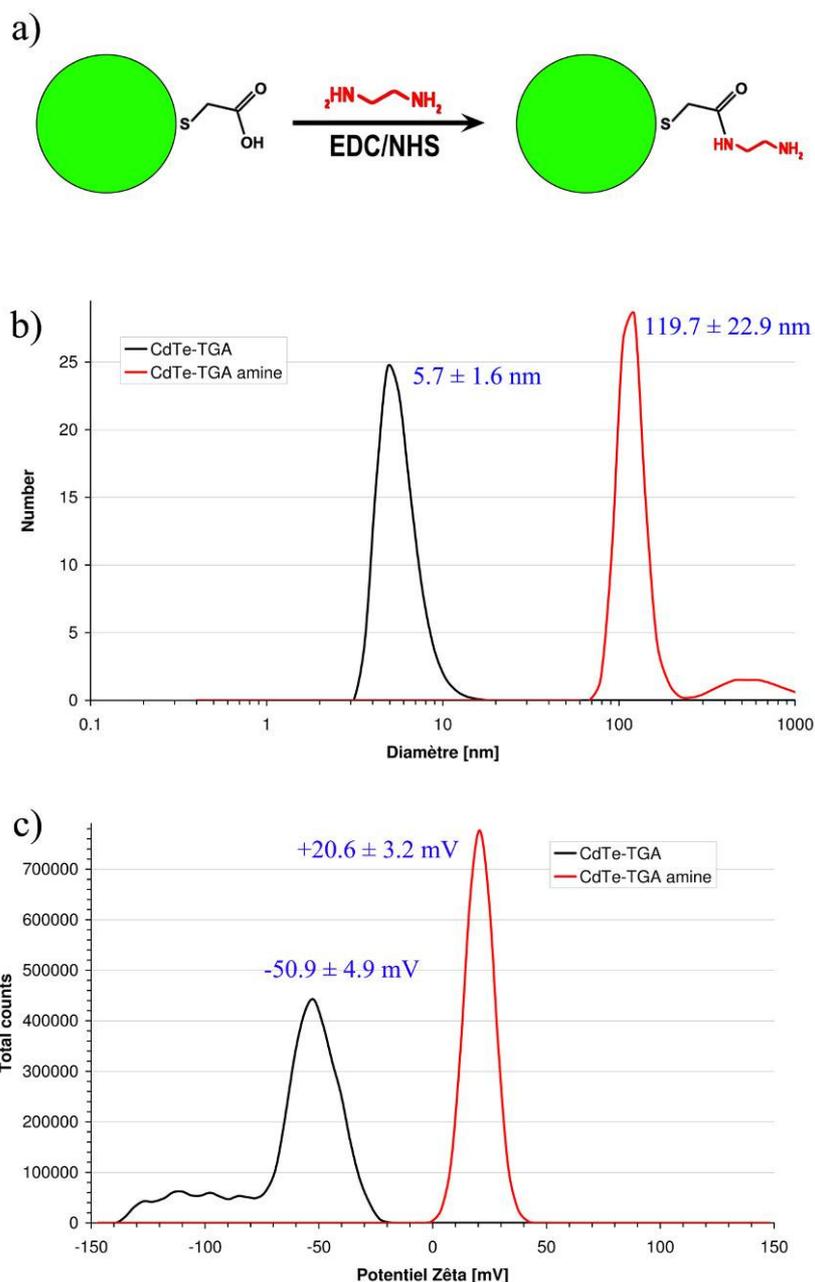


Figure 6-12 : a) Illustration du principe de post-fonctionnalisation, b) Résultat de la mesure du diamètre hydrodynamique, et c) Résultat de la mesure du potentiel zêta avant et après la post-fonctionnalisation.

6.1.3 Bilan de la synthèse et de la caractérisation du CdTe

Mis à part les résultats obtenus avec les *quantum dots* comportant une fonction carboxyle terminale, le bilan final est mitigé. Les *quantum dots* de CdTe-TGA sont certes fortement luminescents et stables en solution aqueuse basique, mais ils précipitent rapidement à pH acide. Dès lors, même pour des *quantum dots* stables, comme le CdTe-TGA, la manipulation des particules en dehors d'une gamme restreinte de pH est délicate. Un pH trop bas conduit rapidement à une déstabilisation des particules et mène à la précipitation. De plus, la flexibilité de la fonctionnalisation est réduite. En effet, le

nombre de groupements pouvant être greffés est restreint. Les *quantum dots* de CdTe restent tout de même applicables sur des traces papillaires et peuvent permettre d'obtenir des résultats. Toutefois, leur faible stabilité en pH acide ne permet pas l'étude détaillée des principes d'interaction entre les nanoparticules et les traces. En effet, cette étude nécessite de pouvoir varier les paramètres de détection sur une plus large gamme de pH.

6.2 Synthèses et caractérisation du ZnS et ZnS dopé

6.2.1 ZnS avec fonction terminale de type carboxyle

Résultats de synthèse

Afin d'obtenir des composés au comportement comparable aux CdTe étudiés précédemment, des *quantum dots* de ZnS ont été synthétisés avec une fonction terminale de type carboxyle. Le ligand principal utilisé est le MPA, de structure très similaire au TGA, et donnant de meilleurs résultats. Le protocole de synthèse détaillé est disponible à l'Annexe G.2.

Propriétés optiques

Contrairement au CdTe, les solutions de ZnS sont incolores en lumière visible. Placée sous UV (300 à 400 nm), une luminescence bleue est détectable à l'œil nu. L'effet du dopage de la structure à l'aide d'ions métalliques a pu être vérifié. Il permet effectivement d'influencer les propriétés optiques des particules. L'ajout de cuivre et de manganèse produit des solutions possédant respectivement une luminescence bleu-vert et rouge (Figure 6-13).



Figure 6-13 : Illustration de l'effet du dopage sur les propriétés de luminescence des *quantum dots* de ZnS. De gauche à droite sont visibles une solution de ZnS sans ion dopant, avec 1 % de cuivre et avec 4.5 % de manganèse. L'image de gauche est réalisée en lumière blanche et celle de droite sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

L'analyse spectrofluorimétrique permet d'obtenir les caractéristiques des spectres d'excitation et d'émission des trois solutions présentées à la Figure 6-13. Ces nanoparticules ont un comportement optique différent du CdTe (Figure 6-14). En effet, les spectres sont étroits avec un maximum d'excitation dans l'UV vers 330 nm. La courbe d'excitation du ZnS dopé au cuivre est plus large que les deux autres, mais

demeure restreinte en comparaison de la large bande d'absorption du CdTe. À l'inverse, les spectres d'émission sont larges, avec des maxima situés à 450 nm pour le ZnS et à 490 nm pour le dopage au cuivre. Le ZnS dopé au manganèse présente deux maxima, un premier à 450 nm similaire au ZnS, et un second à 570 nm provenant des ions Mn^{2+} . L'apparition de ces propriétés de luminescence indique donc d'une part la formation des *quantum dots*, et montre d'autre part que la position et la morphologie des spectres d'excitation et d'émission sont effectivement influencées par le dopage. L'ajout d'une faible quantité de cuivre permet d'obtenir des caractéristiques plus compatibles avec la sensibilité de l'œil, et améliore l'intensité de la luminescence. De ce fait, seul le ZnS dopé au cuivre sera étudié dans la suite du travail.

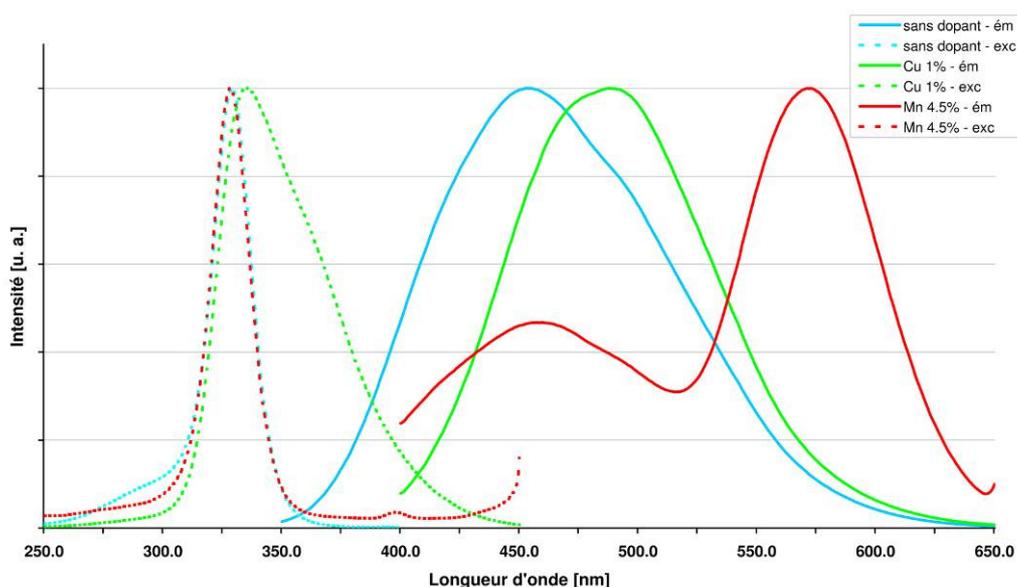


Figure 6-14 : Spectres normalisés d'excitation et d'émission de *quantum dots* de ZnS avec et sans ions dopants (cuivre et manganèse).

Mesure du diamètre hydrodynamique et du potentiel zêta

Les mêmes techniques utilisées précédemment pour le CdTe-TGA ont été appliquées pour l'analyse des *quantum dots* de ZnS:Cu. Le résultat des mesures du diamètre hydrodynamique et du potentiel zêta sont illustrés à la Figure 6-15.

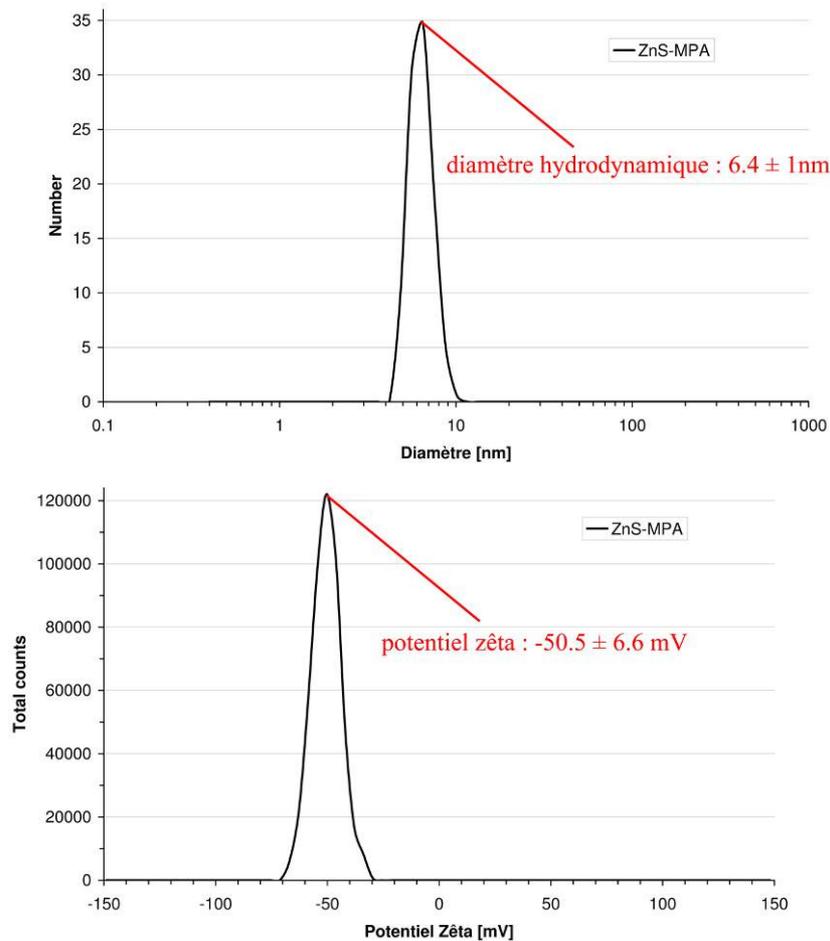


Figure 6-15 : Distribution de taille (haut) et de potentiel zêta (bas) obtenue pour une solution de ZnS:Cu-MPA.

Le diamètre hydrodynamique mesuré pour cette solution de ZnS:Cu est de 6.4 ± 1 nm, ce qui correspond à la valeur reportée par Corrado *et al.* (2009). Concernant le potentiel zêta, une valeur de -50.5 ± 6.6 mV, comparable à la valeur obtenue pour le CdTe-TGA est obtenue (-50.1 mV). Les deux types de *quantum dots* comportant une fonction terminale comparable, et ayant été mesurées à un pH similaire, il est parfaitement cohérent d'obtenir des valeurs proches. Dès lors, les remarques effectuées pour le CdTe-TGA s'appliquent également au ZnS-MPA : les solutions obtenues sont fortement négativement chargées et très stables.

Étude du comportement des quantum dots de ZnS-MPA en solution

L'étude du comportement des *quantum dots* de ZnS-MPA en fonction du pH a été effectuée de manière similaire à la solution de CdTe-TGA. La fonction $-\text{COOH}$ du MPA possède un pK_a de 4.32, supérieur au TGA (3.67). Il y a une plus forte proportion de groupements protonés à un pH inférieur à 4.32. La solution devrait donc se mettre à précipiter plus tôt qu'une solution de CdTe lorsque le pH est progressivement diminué. Elle sera donc théoriquement encore moins stable en conditions acides.

Durant l'ajustement du pH à l'aide d'HCl, un trouble apparaît déjà vers un pH 6, et la solution précipite aux alentours de pH 4.5. L'apparition de ce précipité est visible sur la

courbe de l'évolution de la taille (Figure 6-16), qui présente un saut aux pH 6 et 5 pour lesquels la taille passe de 6 à 20 nm. Ces observations sont donc cohérentes avec la valeur du pKa mentionnée ci-dessus. L'intensité du potentiel zêta tend à diminuer à partir de pH 5 (passage de -46.5 mV à pH 6, puis -42.2 mV à pH 5, pour arriver à -32.6 à pH 4). En dessous de pH 4, les valeurs obtenues ne sont plus représentatives de la population de taille, de gros agglomérats étant visibles à l'œil nu, d'où le saut vers des valeurs de plusieurs milliers de nanomètres, visible sur le graphique. Pour des pH inférieurs, les particules sont dégradées, et perdent leur luminescence. La solution de ZnS-MPA présente donc un comportement comparable au CdTe-TGA, stable en pH basique, mais peu robuste déjà pour des valeurs acides.

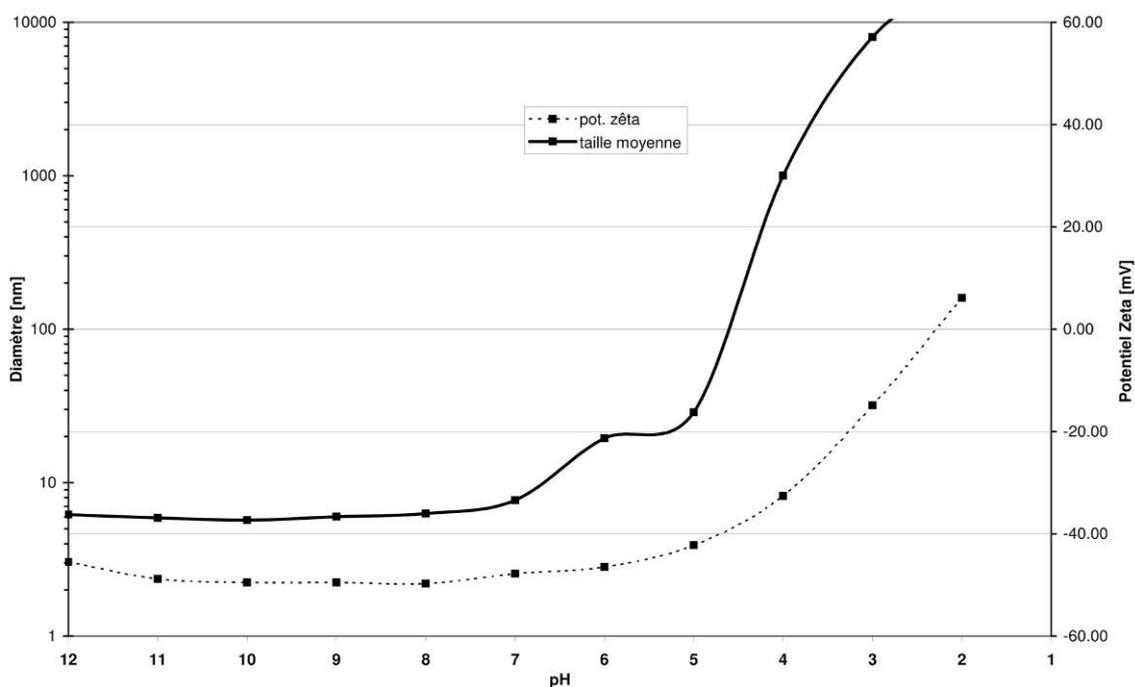


Figure 6-16 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta d'une solution de ZnS-MPA en fonction du pH de la solution, abaissé à l'aide d'HCl.

6.2.2 Fonctionnalisation in situ des *quantum dots* de ZnS

Contrairement au constat effectué pour les *quantum dots* de CdTe, et même si les résultats demeurent mitigés, il a été possible de greffer d'autres fonctions à la surface des *quantum dots* de ZnS durant la synthèse, en remplaçant le MPA par un autre ligand thiolé (Tableau 6-1).

Charge négative

Afin d'obtenir une solution chargée négativement et stable à pH plus acide, il est nécessaire d'avoir une fonction possédant un pKa plus bas. Le 2-mercapto-éthanesulfonate de sodium (MES-Na) est un candidat valable, car la fonction sulfonate a

un pKa est de -1.2⁴¹. Cela signifie que cette fonction demeure déprotonée, soit négative, même pour des valeurs de pH très basses.

En pratique, la synthèse est effectuée selon le même protocole, mais en remplaçant le MPA, par du MES-Na, tout en conservant le même pH de synthèse et les mêmes concentrations. Une solution limpide et stable est obtenue, avec des maxima d'excitation et d'émission situés respectivement à 342 nm et 530 nm, mais d'intensité très faible en comparaison avec le MPA.

Le comportement de cette solution en fonction du pH est illustré à la Figure 6-17. La taille et la charge sont stables jusqu'à un pH de 5, mais contrairement aux attentes, la solution précipite à pH 4. Toutefois, bien que les résultats mesurés en dessous de pH 4 soient moins fiables, le potentiel zêta est plus élevé qu'avec le MPA. Cette nouvelle fonction a donc l'effet attendu. L'instabilité observée semble provenir directement d'une dégradation des particules due au pH acide. Concernant la taille, les nanoparticules possèdent un diamètre hydrodynamique plus important que celles synthétisées avec les MPA, en effet elles mesurent 45 nm, contre 6.4 nm avec le MPA. Une telle valeur indique que les particules ne sont pas bien séparées les unes des autres et que des amas de particules sont présents, synonyme d'une fonctionnalisation de moindre qualité.

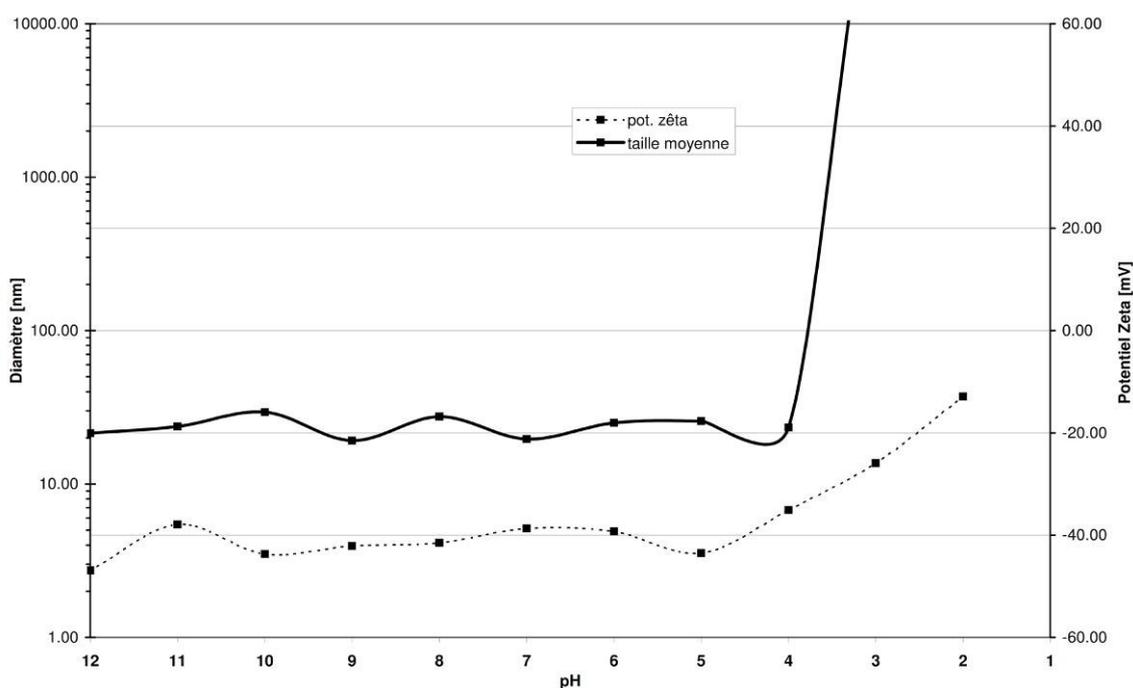


Figure 6-17 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta d'une solution de ZnS-MES-Na en fonction du pH de la solution, abaissé à l'aide d'HCl.

⁴¹ Valeur tirée de <http://www.hmdb.ca/metabolites/HMDB03745>, dernière consultation le 29.04.2013.

Charge inversée selon le pH

La L-cystéine, en plus de ses deux fonctions amine et carboxyle communes à tout acide aminé, possède également une fonction thiol pouvant se lier à la surface des particules. Cet acide aminé peut donc être utilisé comme ligand pour la synthèse des *quantum dots*. Ces deux groupements pourraient théoriquement fournir une charge positive ou négative selon le pH de la solution. Le pKa de l'amine vaut 8.33 et celui du carboxyle 1.71. À un pH basique, les deux fonctions sont déprotonées (NH_2 et COO^-), le potentiel devrait donc être négatif. À un pH acide, les deux fonctions sont protonées (NH_3^+ et COOH), d'où un potentiel positif. Entre ces valeurs, la co-existence de fonctions positives et négatives devrait conduire à une charge neutre, entraînant une instabilité des particules.

La solution obtenue après synthèse est stable, mais aucune luminescence n'a pu être détectée. L'analyse du comportement en fonction du pH a tout de même été entreprise (Figure 6-18). L'évolution du potentiel zêta est cohérente avec la prédiction ci-dessus. En effet, de pH 11 à 9, la solution possède un potentiel zêta négatif de -60 mV en moyenne. Le saut de potentiel observable entre le pH 9 et 8 s'explique par une concentration de groupements amines protonés plus importante. La diminution du pH s'accompagne d'une diminution progressive du potentiel zêta (diminution de la concentration de l'espèce COO^- et augmentation de l'espèce NH_3^+). La charge est nulle aux alentours de pH 4, cette neutralisation s'accompagne d'une déstabilisation de la solution, et donc de la formation d'un précipité. Une charge positive est ensuite observée pour des valeurs inférieures à pH 4 (de +20 à +30 mV). L'apparition d'une charge positive rétablit une répulsion permettant une dissolution du précipité. Toutefois, les charges n'étant pas suffisantes, la majeure partie des particules demeurent sous la forme d'agrégats. De plus, la dégradation des particules constatée précédemment à pH acide intervient également au même moment.

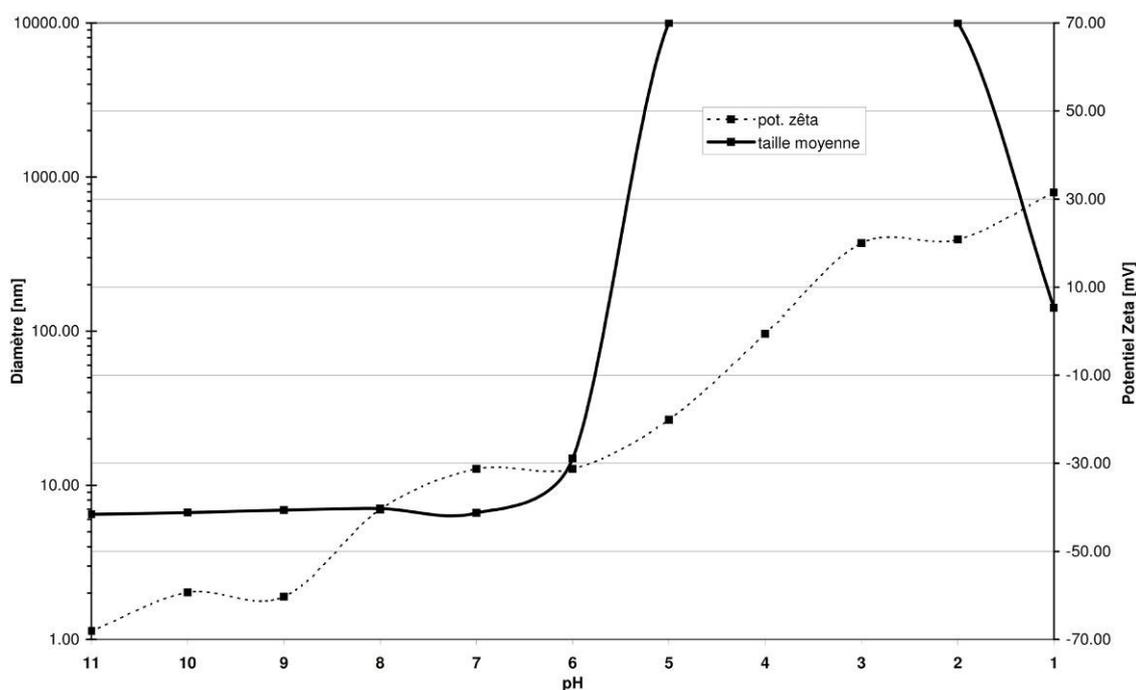


Figure 6-18 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta d'une solution de ZnS-L-cystéine en fonction du pH de la solution, abaissé à l'aide d'HCl.

Charge positive

Le dernier ligand testé, la cystéamine, possède une fonction amine terminale, de pKa 8.6, conférant une charge positive aux particules à pH acide. À l'inverse des groupements carboxyles, la perte de stabilité devrait s'opérer en pH basique, du fait de la déprotonation du groupement. Selon le pKa, la perte de stabilité devrait se produire entre un pH de 8 et de 9.

De manière générale, les solutions obtenues avec la cystéamine ne présentent qu'une très faible luminescence, avec des maxima d'excitation et d'émission situés respectivement à 270 nm et 527 nm. De plus, la solution obtenue n'est stable que pour une durée limitée. En effet, un précipité se forme systématique après deux jours de stockage de la solution.

La Figure 6-19 illustre les résultats obtenus lors de l'analyse du comportement de la solution en fonction du pH, qui a été ajusté des valeurs acides aux valeurs basiques, contrairement aux autres solutions. Conformément aux attentes, le potentiel zêta est effectivement positif (+40 mV en moyenne), preuve de la bonne fonctionnalisation des particules et la présence de la fonction amine terminale à la surface. Toutefois, la taille des particules est largement supérieure aux valeurs obtenues jusqu'ici. En effet, une valeur moyenne de 280 nm indique la présence d'agrégats. Concernant l'évolution de la charge, elle est stable de pH 1 à 7, puis tend à diminuer pour des valeurs basiques. Les fonctions perdent progressivement leur charge positive, ce qui induit une précipitation de la solution vers pH 9, conformément aux prédictions.

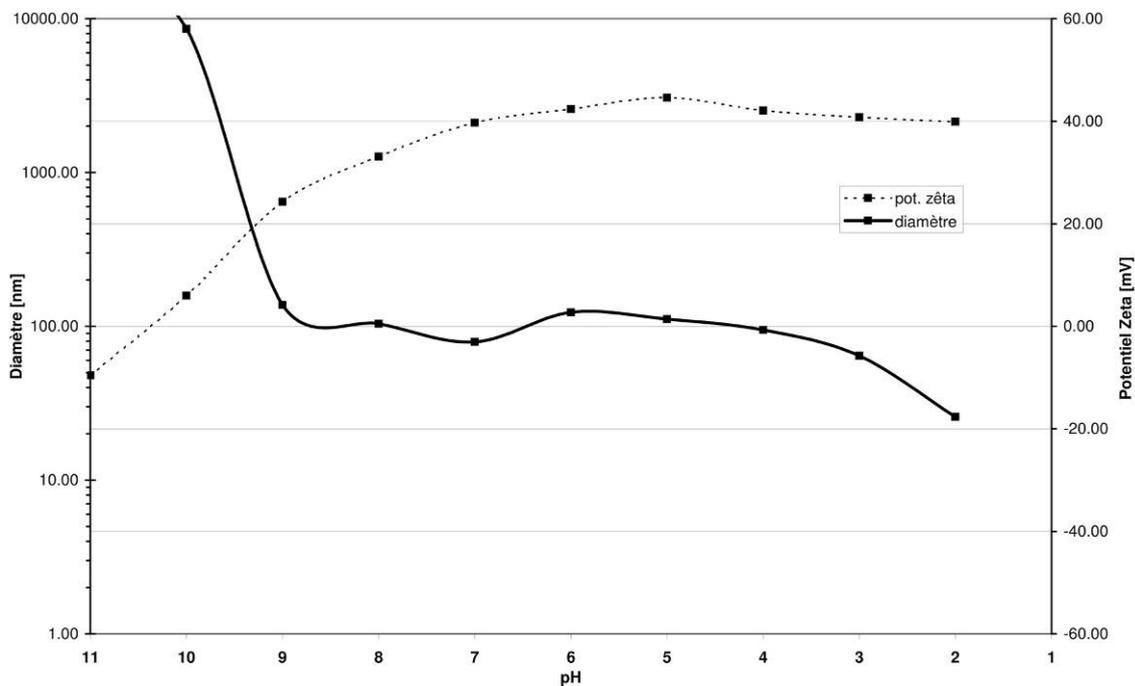


Figure 6-19 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta d'une solution de ZnS-cystéamine en fonction du pH de la solution, ajusté à l'aide d'NaOH.

6.2.3 Bilan de la synthèse et de la caractérisation du ZnS

Les résultats obtenus jusqu'ici montrent qu'il est possible d'obtenir des *quantum dots* de ZnS. Ils représentent des candidats pouvant potentiellement remplacer les *quantum dots* de CdTe toxiques. En effet, ils sont luminescents et leurs propriétés optiques peuvent être adaptées par l'ajout d'ions dopant dans la solution. Ils possèdent un comportement comparable au CdTe.

Concernant la fonctionnalisation de ce type de *quantum dots*, les mêmes doutes que ceux exprimés pour le CdTe peuvent être formulés. En effet, stables en pH basique, leur manipulation en milieu acide est problématique. Toutefois, et contrairement au CdTe, il est possible de varier les fonctionnalisations de la surface en changeant de ligand lors de la synthèse. Les résultats obtenus avec les diverses fonctions sont conformes aux prédictions effectuées sur la base du pKa du groupe fonctionnel considéré. Cependant, à l'exception des résultats obtenus avec le MPA, la qualité des particules n'est pas optimale (présence d'agrégats, faible luminescence). Il est donc douteux de pouvoir détecter des traces avec des fonctions autres que le MPA.

L'étude du comportement du ZnS fonctionnalisé avec diverses molécules a permis de montrer qu'il est possible de manipuler la surface des particules, mais uniquement dans une moindre mesure. De plus, certains comportements montrent que les ligands se détachent de la surface et que les particules elles-mêmes se dégradent dans certaines conditions.

6.3 Détection de traces papillaires sanglantes

6.3.1 Détection de traces sanglantes avec CdTe-TGA

Suite aux travaux effectués, la détection de traces papillaires sanglantes avec du CdTe-TGA a fait l'objet d'une publication (Bécue *et al.*, 2009). Cette étude traite de la synthèse des *quantum dots* de CdTe-TGA, de leur caractérisation, ainsi que de leur utilisation en tant que révélateur de traces papillaires sanglantes. Le potentiel des *quantum dots* a été mis en évidence par une comparaison avec un colorant à protéines du sang, l'Acid Yellow 7, connu pour être l'une des meilleures options utilisée à l'heure actuelle pour la détection des traces sanglantes (Sears *et al.*, 2005). Les résultats obtenus avec les *quantum dots* sont comparables, voire supérieurs, aux performances de l'Acid Yellow 7. Les résultats détaillés ne sont pas exposés ici, le lecteur peut se référer directement à l'article, disponible à l'Annexe I.1.

Résultats supplémentaires

Afin de tester l'influence de la taille des particules sur la détection, des *quantum dots* de CdTe-TGA de taille variable (obtenus suite à un reflux de 1, 2, 4 et 8 heures, tels que présentés à la Figure 6-8) ont été appliqués sur des traces sanglantes, en respectant le protocole de la publication précédente. La Figure 6-20 présente donc des traces luminescentes sous UV (300-400 nm) possédant un maximum d'émission évoluant du vert au rouge-orangé. Une variation de taille de 4.5 à 8 nm environ n'a pas une grande influence sur les résultats. Toutefois, la variation du diamètre est inférieure à 5 nm. Ces résultats permettent donc de vérifier qu'une détection avec des *quantum dots* de taille variable est possible, mais ils n'apportent pas d'informations exploitables concernant l'influence effective d'une variation de taille. Pour apporter des informations concrètes, il

faudrait envisager une variation de plusieurs dizaines de nanomètres, ne pouvant pas être atteintes avec des *quantum dots*.

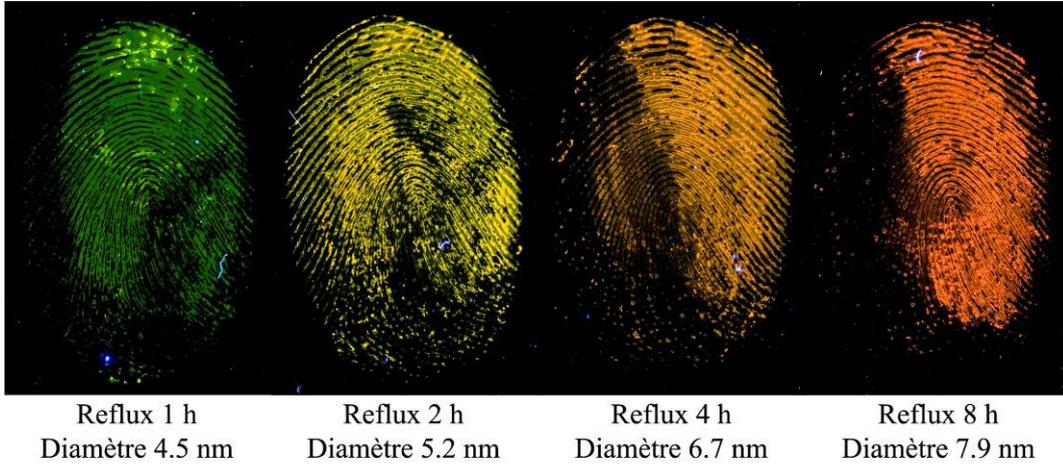


Figure 6-20 : Illustration de la détection de traces sanglantes sur aluminium à l'aide de solutions de CdTe-TGA de taille différente, obtenus après des temps de croissance variables. Les résultats sont observés sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

6.3.2 Détection de traces sanglantes avec ZnS-MPA

L'utilisation de ZnS dopé au cuivre a également fait l'objet d'une publication (Moret *et al.*, 2013). Cet article propose l'application de ce type de particules en remplacement des *quantum dots* à base de cadmium, par soucis de sécurité. À l'instar de l'étude précédente, ce travail traite de la synthèse et de la caractérisation des *quantum dots*, puis de leur application sur les traces. Des comparaisons sont effectuées avec le CdTe-TGA, ainsi qu'avec l'Acid Yellow 7. Les résultats obtenus sont comparables avec le CdTe et avec l'Acid Yellow 7. Pour plus de détails, le lecteur peut se référer directement à l'article, disponible à l'Annexe I.2.

6.4 Tentative de transposition aux traces non-sanglantes

Bien que les résultats ci-dessus soient prometteurs, les traces sanglantes ne sont pas l'objet principal de cette recherche, qui doit donc être recentrée sur la détection de traces non-sanglantes. Dès lors, de multiples applications de *quantum dots* ont été effectuées pour tenter d'obtenir des premiers résultats pouvant servir de base de travail. Toutefois, malgré tous les paramètres testés, décrits-ci après, toutes les tentatives se sont avérées infructueuses. Aucune trace papillaire de qualité satisfaisante n'a pu être détectée avec des solutions de *quantum dots*. Les paragraphes ci-après présentent le détail des tentatives effectuées.

6.4.1 CdTe

Des traces naturelles correspondant au protocole décrit au Chapitre 5 ont été utilisées. Les conditions d'application, optimisées pour les traces sanglantes, ont servi de point de départ (solution diluée dix fois, pH abaissé à 3.5 par adjonction de TGA, et immersion de 20 minutes). Ces conditions d'application n'ayant mené à aucune détection, des traces

très fraîches et fortement enrichies en sécrétions sébacées ont été traitées. Elles ont permis d'obtenir un résultat après une durée d'immersion prolongée d'une heure (Figure 6-21). Cependant, bien qu'une détection ait lieu, un tel résultat ne constitue pas une base de travail solide pour l'étude du principe de fonctionnement⁴². En effet, obtenir ce type de résultat avec des traces non représentatives n'est pas une preuve valable de la sensibilité de la technique et ne permet pas d'extrapoler son efficacité sur des traces réalistes. Les conditions ont dès lors été modifiées en vue d'obtenir des résultats avec des traces moins fraîches et moins riches.



Figure 6-21 : Illustration d'une trace enrichie en sécrétion sébacée, détectée par immersion dans une solution de CdTe-TGA moins d'une heure après sa déposition sur une feuille d'aluminium. Le résultat est observé sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

Une nouvelle tentative de détection a dès lors été entreprise avec des traces non enrichies et âgées de cinq jours. Les échantillons ont été immergés dans une solution de CdTe à pH 3.5, sans dilution (i.e. d'une concentration dix fois supérieure aux tests précédents), et pour des durées d'immersion variant de 20 à 240 minutes. Des résultats commencent à apparaître après 60 minutes d'immersion, mais un résultat satisfaisant n'est obtenu qu'après quatre heures d'immersion (Figure 6-22).

Pour améliorer ces résultats, plusieurs options peuvent être envisagées. Il est possible d'utiliser une concentration de nanoparticules encore plus importante. Toutefois, les essais effectués n'ont pas apporté d'améliorations significatives. D'une part, la solution est moins stable et, d'autre part, des résultats de qualité inférieure sont obtenus. Il serait possible de prolonger encore le temps d'immersion, mais cette option ne sera pas envisagée dès lors qu'une mise en œuvre de plus de quatre heures n'est pas réaliste pour des utilisations pratiques. Le pH de la solution est un autre paramètre à considérer. La valeur de 3.5 a été choisie en accord avec les tests réalisés et exposés dans Bécue *et al.* (2009). Plus le pH est bas, plus les résultats sont bons, toutefois, cette valeur de 3.5 représente la limite de stabilité. Il est à prévoir qu'avec des solutions plus robustes à pH acide, de meilleurs résultats pourraient être obtenus.

⁴² Plus d'informations sur le principe de fonctionnement sont disponibles au Chapitre 7, dédié à l'étude des interactions entre les sécrétions papillaires et les nanoparticules.

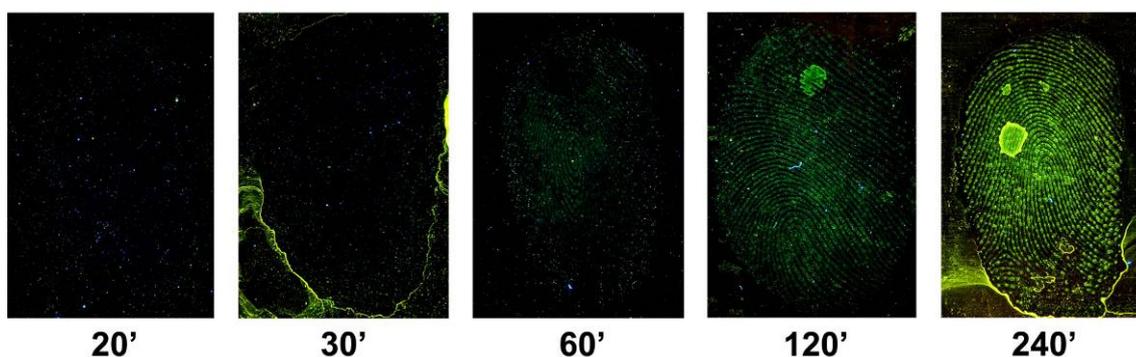


Figure 6-22 : Illustration de l'effet du temps d'immersion dans la solution de CdTe-TGA, à pH 3.5 pour des traces non-sanglantes sur une feuille d'aluminium. Les résultats sont observés sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

Dès lors, l'utilisation de *quantum dots* possédant une autre fonction conférant une meilleure stabilité à pH acide constitue la dernière possibilité d'obtenir des résultats. Cependant, des *quantum dots* de CdTe possédant un ligand différent du TGA ou du MPA n'ont pas pu être obtenus, les tentatives de détection avec des *quantum dots* de CdTe sont donc suspendues à ce stade.

6.4.2 ZnS

À l'instar du CdTe-TGA, le ZnS:Cu-MPA a été appliqué sur des traces non sanglantes, selon les conditions optimales déterminées dans l'article (Moret *et al.*, 2013). Aucun résultat n'a pu être obtenu dans ces conditions. Le résultat d'une application sur des traces fraîches et riches est illustré par la Figure 6-23. Les traces obtenues sont peu luminescentes, et de qualité inférieure aux possibilités offertes par le CdTe sur le même type de traces.



Figure 6-23 : Illustration d'une trace enrichie en sécrétion sébacée, détectée par immersion dans une solution de ZnS:Cu-MPA moins d'une heure après sa déposition sur une feuille d'aluminium. Les résultats sont observés sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

Afin d'améliorer la détection, des solutions non diluées sont appliquées, avec des durées d'immersion variables. Toutefois, indépendamment des paramètres testés (pH, durée d'immersion, concentration des solutions), il n'a pas été possible de fournir à ces particules une affinité suffisante pour les sécrétions papillaires et aucun résultat concluant ne peut dès lors être présenté ici.

Les molécules de MPA entourant le ZnS, bien que prometteuses pour le CdTe, ne semblent pas efficace avec le ZnS, pour des raisons inconnues. Toutefois, comme des particules de ZnS ont pu être fonctionnalisées avec d'autres molécules (MES-Na, L-cystéine, cystéamine) (Tableau 6-1), elles ont été appliquées sur des traces, en conservant la concentration obtenues après la synthèse, et en variant les valeurs de pH (3.5, 7 et 12) et la durée d'immersion (de 20 minutes à 4 heures). À nouveau, il n'a pas été possible d'obtenir le moindre résultat, indépendamment de la fonction présente. Les tentatives de détection avec des *quantum dots* de ZnS sont donc également suspendues à ce stade.

6.5 Bilan et discussion

L'analyse des solutions obtenues montre qu'il est possible de synthétiser des *quantum dots* fortement luminescents, avec des propriétés conformes aux résultats annoncés par la littérature. La synthèse du CdTe-TGA, de même que celle du ZnS-MPA dopé au cuivre, est réalisable. Il est cependant moins aisé de greffer d'autres fonctionnalisations sur ces composés. En effet, aucune autre molécule n'a pu être liée aux *quantum dots* de CdTe avec succès. Le greffe n'est, soit pas effective, et les solutions obtenues ne sont pas stables, soit les fonctions sont greffées, mais les *quantum dots* perdent leur luminescence du fait de l'apparition de défauts de surface. Les résultats obtenus pour la fonctionnalisation du ZnS sont sensiblement meilleurs. Trois nouvelles fonctions ont pu être greffées efficacement durant la synthèse. Elles ne permettent cependant pas d'obtenir des particules de qualité équivalente à celles du ZnS-MPA, en termes de luminescence et de stabilité.

De manière générale, les expérimentations effectuées mettent en évidence la fragilité des *quantum dots*. Lors de manipulations opérées à la surface des nanoparticules, comme une post-fonctionnalisation, une dégradation menant à une perte de luminescence a lieu. Le comportement des nanoparticules en solution a également été analysé en fonction du pH : les *quantum dots* ne sont pas stables en pH acide. Ils précipitent à un pH égal ou inférieur à 4 et perdent leur luminescence (Susha *et al.*, 2006). Cet état de fait rend difficile leur application à la détection des traces papillaires et en particulier l'étude des paramètres optimaux de détection. La compréhension de l'interaction entre les nanoparticules et les sécrétions semble dès lors compromise, car une bonne stabilité sur une plus vaste gamme de pH est nécessaire pour investiguer le phénomène.

Après caractérisation, les solutions ont été appliquées sur des échantillons de traces papillaires. Les résultats de l'application du CdTe et du ZnS sur des traces sanglantes ont conduit à la publication de deux articles (Bécue *et al.*, 2009 ; Moret *et al.*, 2013). Toutefois, il n'a pas été possible d'obtenir une détection concluante avec des traces non-sanglantes. Les raisons de cette absence de résultats concluants sont multiples. Elles peuvent, soit provenir des particules elles-mêmes, soit des conditions de détection. Pour les conditions de détection, les paramètres tels que la concentration en nanoparticules, la

durée d'immersion et le pH ont été étudiés. La concentration menant à la détection optimale des traces sanglantes a été appliquée comme valeur de départ, puis elle a été augmentée jusqu'à un facteur 10, sans résultats. La dilution n'apporte également pas d'amélioration.

Une prolongation de la durée d'immersion mène à l'amélioration des résultats, mais un traitement de plus de quatre heures a été jugé trop long pour pouvoir être envisageable. Concernant le pH, il a été varié de 12 à 3.5. Mise à part 3.5, les autres valeurs n'ont pas donné de résultats significatifs. Des valeurs inférieures ne peuvent pas être atteintes sans dégrader les particules. Les conditions nécessaires à une détection optimale se situent peut-être à des valeurs inférieures (2.65 comme pour la SMD, par exemple). Or s'il s'avère qu'une telle valeur est réellement décisive, il faudra conclure qu'une détection efficace de traces papillaires latentes avec des *quantum dots* n'est pas possible, les conditions de détection étant incompatibles avec les *quantum dots* eux-mêmes. Toutefois, l'absence de détection pourrait provenir des nanoparticules elles-mêmes. Les structures synthétisées dans ce travail comportent peut-être des défauts les rendant impropres à la détection des traces non-sanglantes. Cette hypothèse est envisageable, mais peu plausible car des traces ont pu être détectées (traces sanglantes, traces fraîches). Le problème provient peut-être des groupements de surface. Les fonctions semblent toutefois être greffées de manière efficace sur les particules, car les solutions sont stables et leur comportement vis-à-vis du pH correspond aux prédictions et varie selon la fonction chimique. La taille des particules ne peut pas non plus être valablement remise en cause. En effet, des nanoparticules d'or de quelques nanomètres permettent une détection (Schnetz, 1999). Il peut encore être envisagé que les *quantum dots* se déposent sélectivement, mais qu'ils perdent leur luminescence une fois déposés sur les traces. Cet argument peut être écarté, car les traces sanglantes présentent une forte luminescence après détection et lorsqu'une goutte de solution est déposée sur un substrat, le résidu sec conserve sa luminescence.

Les *quantum dots* présentaient un grand potentiel pour la détection de traces papillaires, mais leur manipulation délicate ne permet pas de varier les conditions de détection de manière suffisamment flexible pour créer une interaction. Dès lors, en l'absence de résultats, l'interaction entre les traces et les nanoparticules ne peut pas être étudiée. Il est donc nécessaire d'avoir recourt à d'autres types de nanoparticules. Les nanoparticules d'oxyde de silicium, ayant été identifiées comme plus souples en termes de fonctionnalisation et d'une robustesse accrue peuvent permettre une étude plus approfondie. Si une telle étude aboutit à une compréhension détaillée des principes de détection, il sera possible de revenir à l'utilisation des *quantum dots* de manière plus efficace en utilisant la fonction de surface appropriée et des paramètres d'application adaptés.

Chapitre 7 : *Les nanoparticules d'oxyde de silicium, étude des interactions avec les traces papillaires*

Ce chapitre se divise en deux grandes parties. La première présente toutes les analyses des nanoparticules, leurs propriétés et leur comportement en solution, et la seconde traite exclusivement de détection de traces papillaires et de l'étude des interactions.

7.1 Synthèses et caractérisation

Les nanoparticules d'oxyde de silicium (SiO_2) ont été synthétisées par microémulsion inverse, tel que décrit à l'Annexe H.2. L'ajout d'un colorant organique, la Rhodamine 6G, a permis de les rendre luminescentes et leurs propriétés de surface ont été modifiées en greffant différents ligands de type alkoxy-silanes (Annexe E). Après plusieurs étapes de purification, les nanoparticules solubilisées dans l'eau permettent d'obtenir des résultats conformes aux attentes ; elles sont luminescentes et leurs propriétés varient selon le groupement présent en surface. Les diverses fonctions testées et leurs propriétés sont détaillées ci-après, de même que l'étude du comportement de chaque type de nanoparticules en fonction de l'évolution du pH.

Les fonctions greffées (Figure 7-1) permettent d'obtenir des particules stables en solution aqueuse avec des propriétés variables, telles que la présence de charges positives ou négatives. Le potentiel zêta ainsi créé peut évoluer en fonction du pH, ou rester stable indépendamment du milieu extérieur. Diverses fonctions chimiques réactives, telles que carboxyles ou amines, ont également été greffées avec succès.

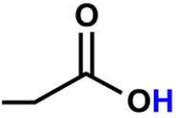
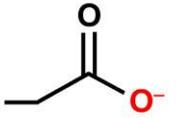
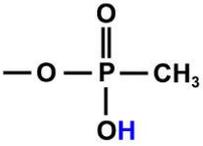
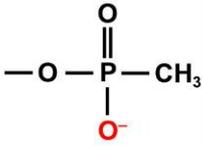
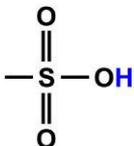
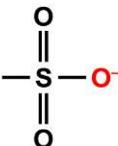
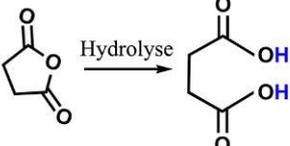
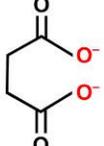
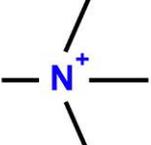
| Fonction | État protoné | État déprotoné | Caractéristiques |
|----------------------|---|--|---|
| Hydroxyle | —OH | —O^- | Groupelement naturellement présent à la surface des nanoparticules, confère une charge négative à pH basique. |
| Carboxyle |  |  | Fonction couramment rencontrée, confère une charge négative à pH basique et faiblement acide. |
| Méthyl-phosphonate |  |  | Fonction possédant un pKa très bas et se protonant donc à pH très acide, permettant de fournir un potentiel zêta négatif sur une large gamme de pH. |
| Sulfonate |  |  | Fonction possédant un pKa très bas et se protonant donc à pH très acide, permettant de fournir un potentiel zêta négatif sur une large gamme de pH. |
| Anhydride succinique |  |  | Fonction s'hydrolysant en milieu aqueux pour donner naissance à deux groupements carboxyles. |
| Amine primaire | —NH_3^+ | —NH_2 | Amine primaire chargée positivement à pH acide, et perdant sa charge à pH basique. |
| Amine tertiaire |  | N/A | Groupelement chargé positivement à tout pH, et fournissant un potentiel zêta positif sur une large gamme de pH. |

Figure 7-1 : Liste des fonctions chimiques greffées à la surface des nanoparticules de SiO₂ durant ce travail.

La Figure 7-2 illustre les propriétés optiques des particules synthétisées contenant de la Rhodamine 6G. Elles présentent un maximum d'excitation vers 530 nm et un maximum d'émission vers 550 nm. Le décalage de Stokes est faible (moins de 20 nm), mais l'utilisation d'une source d'excitation et de filtres adéquats permet l'observation de la luminescence.

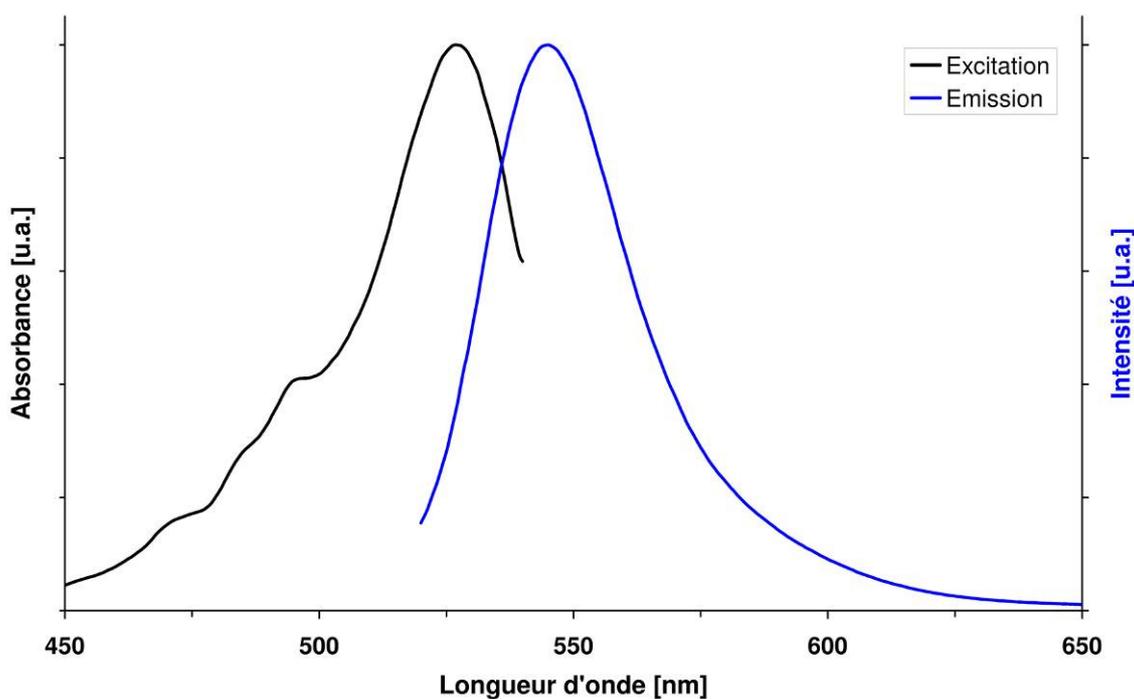


Figure 7-2 : Spectres d'excitation et d'émission d'une solution de nanoparticules de SiO₂ contenant de la Rhodamine 6G.

Les paragraphes suivants présentent les résultats des mesures des diamètres hydrodynamiques et des potentiels zêta obtenus pour chacune des fonctions greffées. Sont successivement présentées les mesures effectuées sur les échantillons après la mise en solution des particules dans l'eau, puis les analyses de l'évolution de la taille et du potentiel zêta en fonction du pH.

7.1.1 Résultat avant fonctionnalisation

Les premières nanoparticules étudiées sont celles obtenues avant l'étape de fonctionnalisation. Leur surface est alors uniquement recouverte de groupements silanols (Si-O-H) qui permettent déjà de stabiliser les particules en solution. La synthèse mène ainsi à l'obtention d'une solution monodispersée, limpide, ne présentant pas de précipité. En pH basique, les particules possèdent un diamètre hydrodynamique d'environ 70 nm et un potentiel zêta d'environ -50 mV. La taille des nanoparticules est similaire à celle obtenue par Wang *et al.* (2005). Dans cette publication, les auteurs mesurent la taille des nanoparticules au moyen d'un TEM, qui fournit le diamètre réel des particules. Dans ce travail, seul le diamètre hydrodynamique est utilisé. La charge de -50 mV provient de la déprotonation du groupement hydroxyle en pH basique. Une perte progressive de cette charge est prévue lors d'un abaissement progressif du pH vers des valeurs acides.

Les mesures de taille et de potentiel zêta en fonction du pH sont illustrées à la Figure 7-3. La perte de charge attendue est effectivement constatée. Le potentiel est fortement négatif lorsque le pH est basique, puis son intensité diminue rapidement de pH 6 à 4, et passe à une valeur supérieure à -10 mV pour un pH inférieur à pH 3. Cette perte de charge (et donc de répulsion électrostatique entre les nanoparticules) s'accompagne d'une précipitation de la solution dès un pH de 3.5. La taille des particules est très stable jusqu'à pH 4, puis des valeurs de plus de 1000 nm sont mesurées, indiquant la formation d'un précipité. Les solutions de nanoparticules de SiO₂ non post-fonctionnalisées ne peuvent donc pas être appliquées à des valeurs inférieures à pH 3.5.

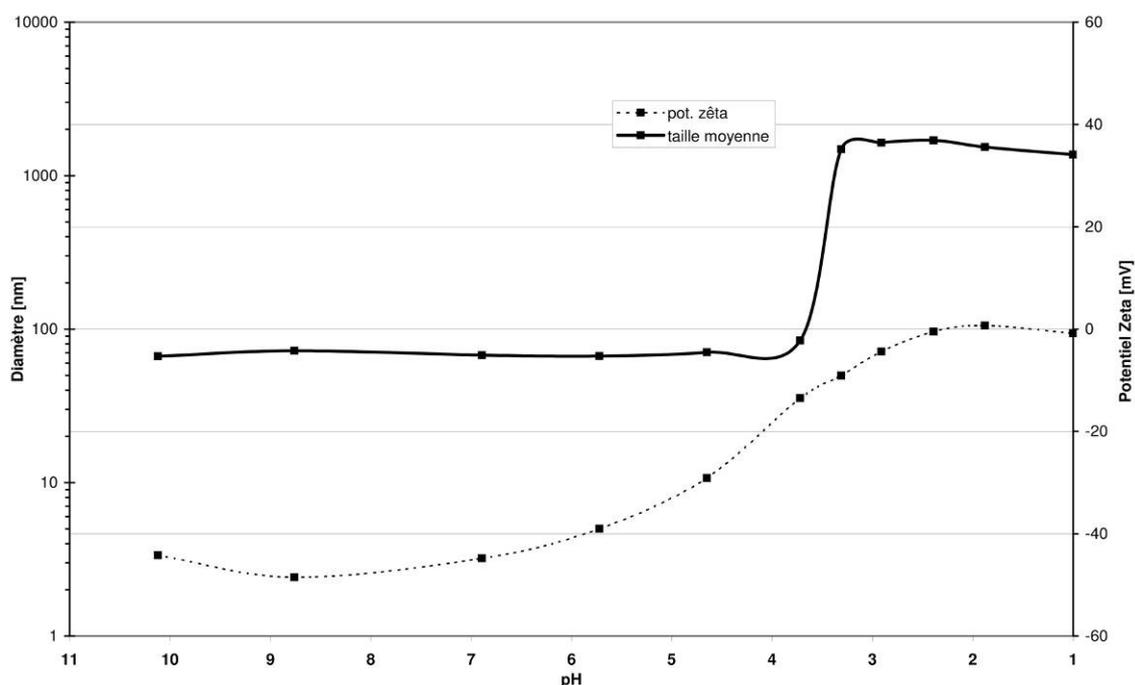


Figure 7-3 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ ne possédant pas de groupements fonctionnels particuliers, en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.1.2 Groupement carboxyle

Cette dernière possédant un pKa d'environ 2.4, un potentiel zêta fortement négatif est attendu en pH basique. Une protonation progressive des groupements carboxyles devrait être constatée durant la diminution du pH, à l'instar des solutions de *quantum dots*, telles que le CdTe-TGA ou le ZnS-MPA.

En moyenne, les particules possèdent un diamètre hydrodynamique de 73 nm, quelque peu supérieur aux résultats obtenus précédemment. L'ajout d'alkoxysiloxane provoque donc une augmentation du diamètre de quelques nanomètres, conformément aux prévisions. Le potentiel zêta vaut environ -40 mV à pH 10. Il confère une bonne stabilité à la solution. Cela se vérifie visuellement : les solutions stockées au frais sont stables plusieurs mois.

L'analyse de l'évolution de la taille et du potentiel zêta est illustrée à la Figure 7-4. La charge passe de -40.8 mV (pH 10) à -35.8 mV (pH 5), elle est donc relativement stable jusqu'à pH 5. En dessous de cette valeur, la perte de charge s'accélère pour passer de -31.4 à -15.5 mV en une unité de pH (de 4 à 3). Finalement, la charge devient presque neutre aux alentours de pH 1, due à la protonation quasi complète des fonctions carboxyles. Ce comportement a déjà été constaté dans le cas du CdTe-TGA et du ZnS-MPA. Toutefois, contrairement aux *quantum dots* possédant une forte instabilité à pH 4 et inférieur, les nanoparticules d'oxyde de silicium sont stables en pH acide, même lorsque leur potentiel zêta tend vers zéro. La taille est en effet constante de pH 10 à 1. Cette stabilité rend donc possible l'application de telles nanoparticules sur toute la gamme de pH et permet une exploration détaillée des paramètres de détection de traces papillaires.

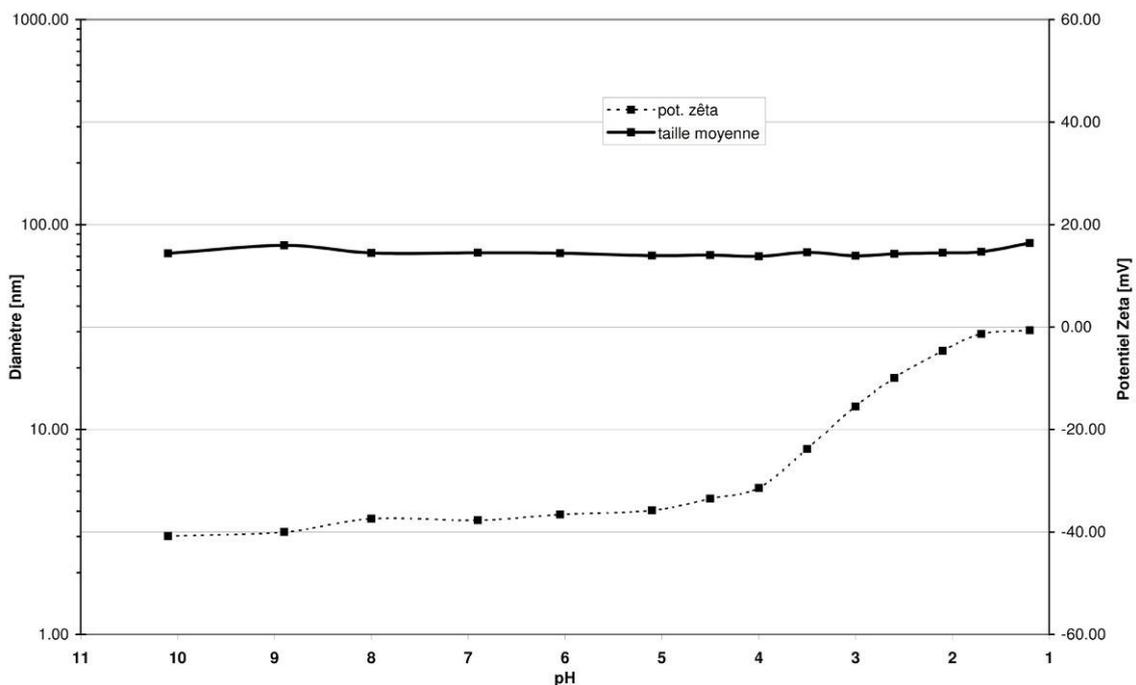


Figure 7-4 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement carboxyle (-COOH), en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.1.3 Groupement méthylphosphonate

Ces groupements possèdent généralement des pKa bas (aux alentours de 2), ils ne se protonent donc qu'à des valeurs de pH très acides. Le méthylphosphonate permet donc théoriquement d'obtenir des particules possédant une charge négative plus élevée qu'avec le carboxyle. Une meilleure stabilité est donc attendue avec cette fonction.

Les particules obtenues possèdent un diamètre hydrodynamique de 60 nm et un potentiel zêta de -50 mV à pH 9.4. Cette valeur de potentiel zêta correspond aux attentes, la charge est plus élevée qu'avec le carboxyle. Le diamètre obtenu est cependant inférieur à celui des nanoparticules précédentes (70 nm). De nombreux facteurs peuvent influencer le diamètre final mesuré par DLS, à commencer par les erreurs intervenant durant la synthèse. En effet, une légère variation du ratio des précurseurs peut influencer sensiblement le diamètre des particules. Toutefois, cette différence de valeur ne modifie pas le comportement des particules en solution, et ne devrait pas avoir d'influence sur la détection des traces papillaires.

La Figure 7-5 présente le comportement des particules en solution selon l'évolution du pH. Les résultats concordent avec les attentes : le potentiel zêta croît progressivement à mesure que le pH diminue, passant de -50 mV (pH 9.4) à -29.30 mV (pH 1.7). Pour rappel, à un pH de 1.7, la charge fournie par la fonction carboxyle est presque nulle (-1.3 mV). Une charge près de 30 fois supérieure est donc obtenue avec les groupements méthylphosphonates. De ce fait, en conditions très acides, le potentiel zêta est toujours situé dans la zone de stabilité théorique (>-30 mV). La taille mesurée est d'ailleurs stable sur toute la gamme de pH. Ces nanoparticules permettent donc l'étude de l'influence d'une charge négative élevée sur la détection des traces papillaires.

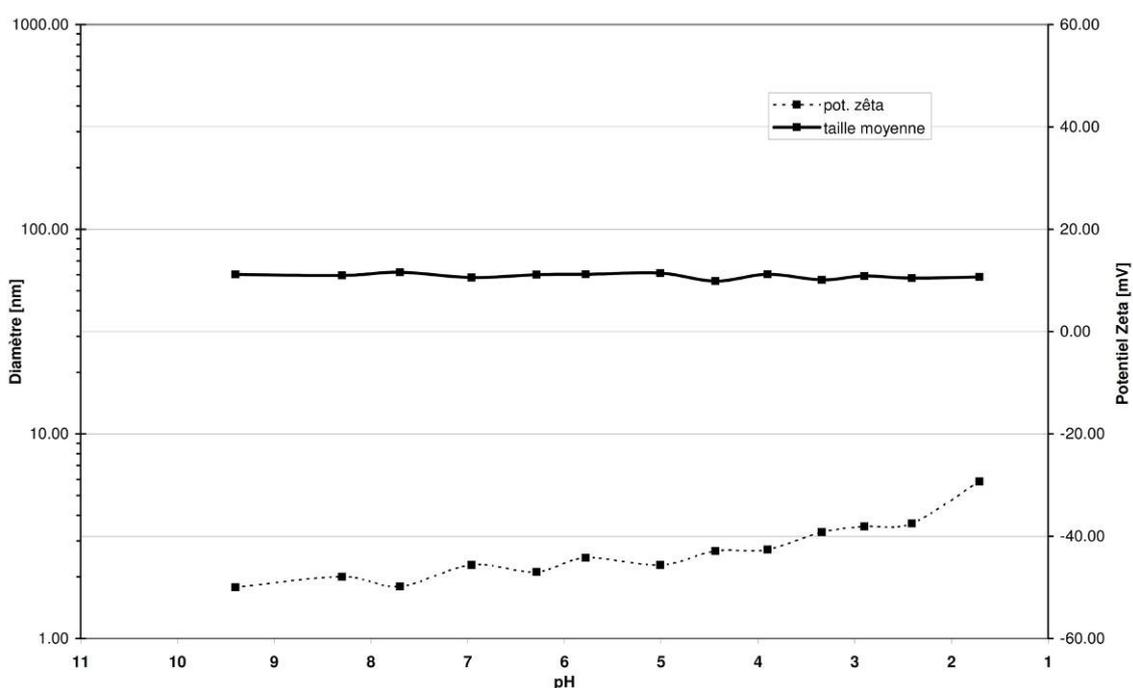


Figure 7-5 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement méthylphosphonate, en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.1.4 Groupement sulfonate

Le groupement sulfonate présente un comportement similaire au méthylphosphonate. Il possède un pKa très faible (voire même négatif). Un potentiel zêta fortement négatif sur toute la gamme de pH est donc prévu.

Une taille d'environ 60 nm et un potentiel de -46.6 mV ont été mesurés à un pH de 10.6. Ces valeurs sont comparables à celles obtenues avec la fonction précédente. Le comportement des particules en solution est présenté à la Figure 7-6. Ni le potentiel zêta, ni la taille ne sont influencés par le changement de pH. Le diamètre mesuré demeure constant et le potentiel zêta n'évolue pas significativement, contrairement à celui du méthylphosphonate qui tend à diminuer lorsque le pH se rapproche de 1. En effet, pour la fonction sulfonate, la charge vaut -46.6 mV à pH 10.6 et -42.7 mV à pH 0.9. Cette fonction fournit donc aux nanoparticules une charge fortement négative à tout pH. Elles constituent alors un outil supplémentaire pour l'étude des interactions traces-nanoparticules, effectuée dans la seconde partie de ce chapitre.

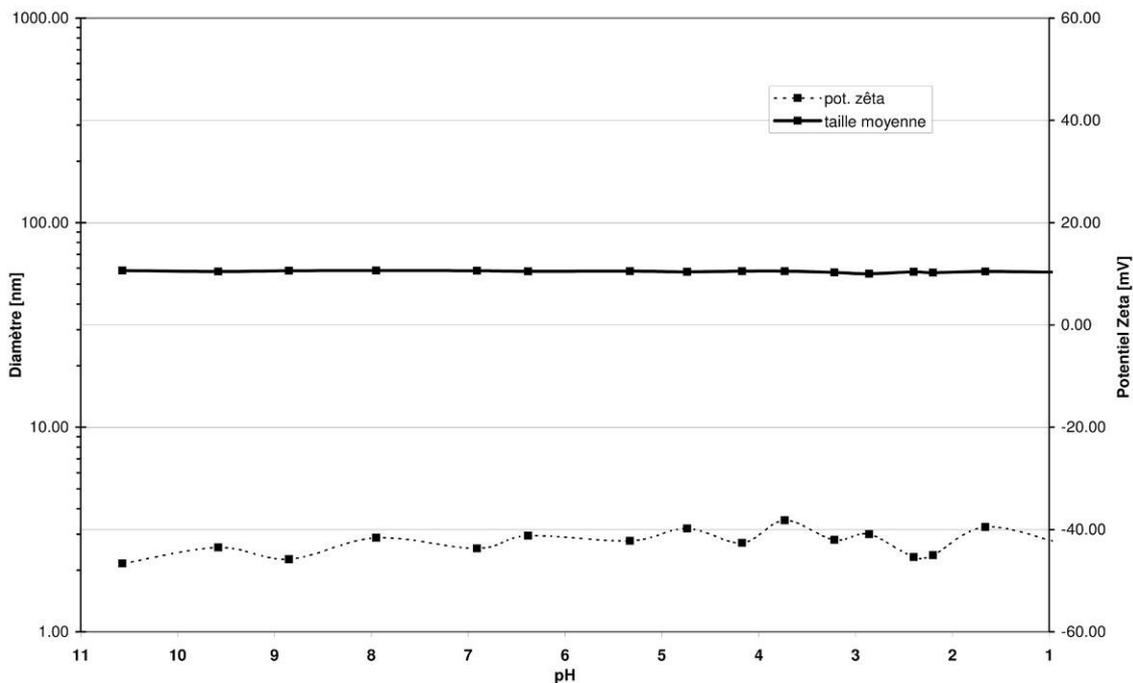


Figure 7-6 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement sulfonate, en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.1.5 Groupement anhydride succinique

Ce groupement s'hydrolyse au contact de l'eau pour former une double fonction carboxyle (Figure 7-1), pouvant potentiellement offrir deux avantages : la présence de deux fonctions par molécule de ligand devrait permettre d'une part d'augmenter le potentiel zêta, et d'autre part d'amplifier la réactivité des particules lors d'une application sur les traces papillaires.

À pH 10.8, les particules possèdent un diamètre hydrodynamique de 76.5 nm et un potentiel zêta de -64.2 mV. À nouveau ces valeurs sont cohérentes et conformes aux attentes. Les variations de taille peuvent provenir de causes multiples allant de la synthèse à la mesure de la taille, en passant par l'étape de fonctionnalisation, mais les valeurs sont toujours de l'ordre de 70 nm. Concernant la charge, celle-ci est plus intense qu'avec une fonction carboxyle simple possédant un potentiel de -40.8 à pH 10.1. Cette charge plus importante est vraisemblablement due au second groupement carboxyle.

Le comportement de ces nanoparticules est présenté à la Figure 7-7. À l'instar de la fonction carboxyle, l'intensité du potentiel zêta diminue lorsque le pH décroît. Le potentiel passe par deux paliers successifs. En effet, la charge est stable de pH 10.8 à 8.7 (respectivement -64.2 et -59.4 mV), puis décroît et se stabilise entre pH 8 à 5, avec une charge située entre -50 et -45 mV environ. À un pH inférieur à 5, le potentiel zêta s'abaisse progressivement jusqu'à -9.5 mV à pH 2.6. Des valeurs inférieures n'ont pas été mesurées, car déjà à pH 3 (-19 mV), la solution présente un précipité qui empêche l'analyse précise.

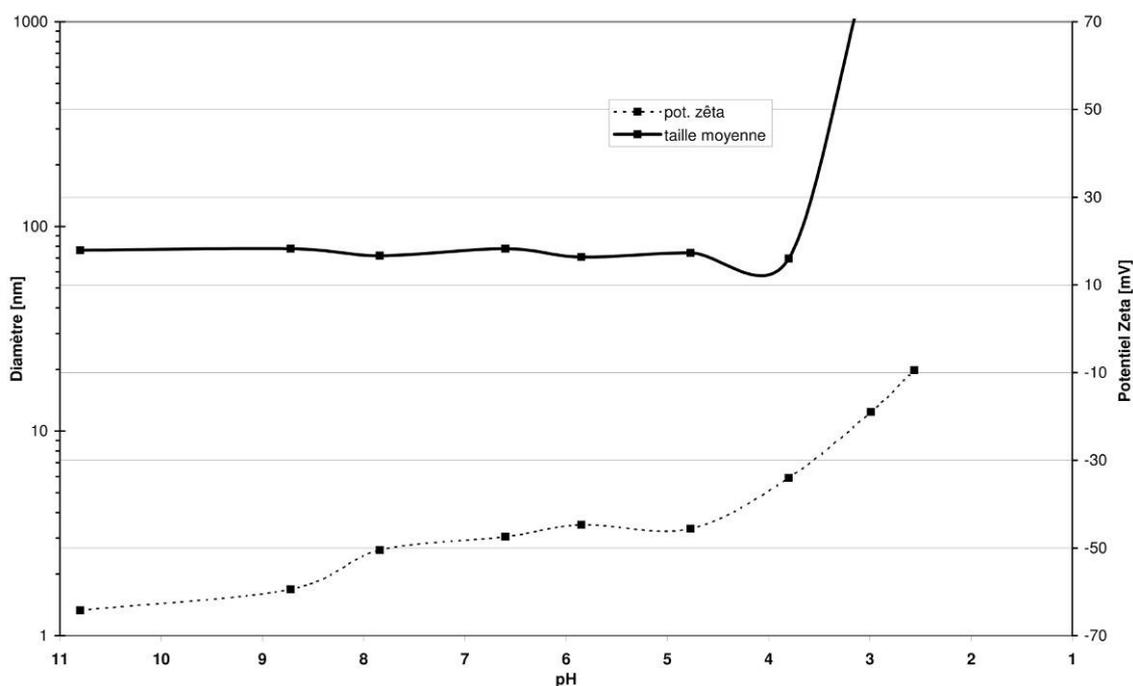


Figure 7-7 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement anhydride succinique, en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.1.6 Groupement amine primaire

Contrairement aux fonctions analysées précédemment, les groupements amines fournissent un potentiel zêta positif aux nanoparticules du fait de la protonation du groupement dans la gamme des pH acides. Il est donc attendu que les particules soient stables et chargées positivement à pH acide, puis perdent progressivement leur charge lorsque le pH devient basique.

À pH 3, les particules possèdent un potentiel zêta positif de +47.2 mV, indiquant une fonctionnalisation effective de la surface, et une taille de 61 nm, cohérente avec les valeurs obtenues jusqu'ici. Le comportement des particules est illustré à la Figure 7-8. Contrairement aux fonctions précédentes, il est plus cohérent de lire le graphique de droite à gauche (de pH 1 à 11). De pH 1 à 7, la taille et le potentiel zêta sont stables. Ce dernier décroît rapidement dès 7.5 pour devenir presque neutre vers pH 9.2 (-4 mV). Les particules acquièrent ensuite un potentiel zêta négatif vers pH 10.4. En trois unités de pH, les particules subissent donc une inversion de charge. Ce phénomène est lié aux fonctions silanols libres présentes à la surface et qui se déprotonent en pH basique. Les variations de charge provoquent donc une perte de stabilité dès un pH de 7.5 (une forte augmentation de taille est visible sur le graphique), puis comme une répulsion électrostatique suffisante est rétablie vers pH 10.4, les particules se remettent en solution. Cela se traduit par une diminution du diamètre hydrodynamique mesuré à pH 10.4.

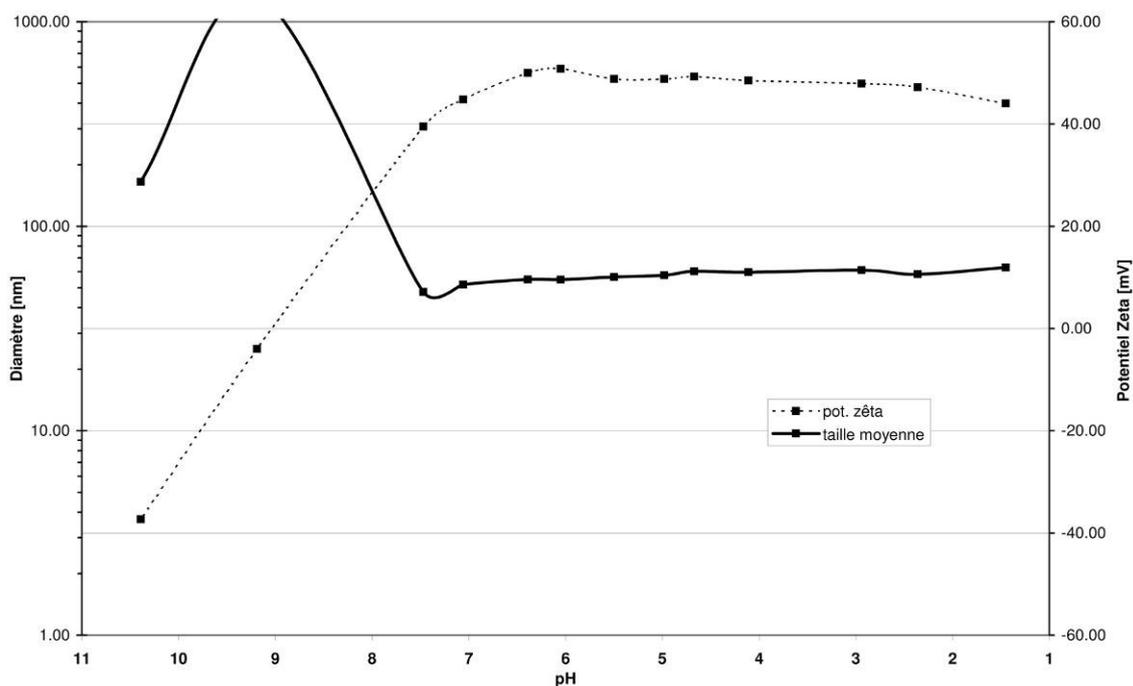


Figure 7-8 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement amine primaire (-NH₂), en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.1.7 Groupement amine quaternaire

Les amines quaternaires possèdent un pKa très élevé et demeurent protonées (i.e. chargé positivement) à tout pH (Schroedter et Weller, 2002). En ce sens, elles peuvent être comparées aux fonctions sulfonates chargées négativement sur toute la gamme de pH.

Les résultats obtenus avec cette fonction sont illustrés à la Figure 7-9 et sont comparables aux précédents. En effet, à pH 3 les nanoparticules possèdent un diamètre hydrodynamique de 67 nm et un potentiel zêta de +52.6 mV. Toutefois, contrairement à la fonction sulfonate, fortement négative à tout pH, l'amine quaternaire ne permet pas de maintenir une charge positive sur l'entièreté du pH. En effet, de pH 1 à 6.8, le potentiel zêta est fortement positif, soit supérieure à 40 mV. Il présente une tendance à décroître avec le pH et passe de 52.4 à 42.30 mV. De pH 6.8 à 8.5, la charge est encore suffisamment forte pour empêcher l'agrégation des particules, mais à partir d'un pH de 8.5, la solution n'est plus stable. Au-delà de 9.5, il y a même une inversion de la charge (potentiel zêta négatif), dû comme précédemment aux groupements hydroxyyles libres.

Ce comportement est donc comparable à celui des particules fonctionnalisées par un groupement amine primaire. La charge demeure toutefois positive sur une gamme de pH plus étendue. L'influence des groupements silanols présents en surface n'est donc pas négligeable. Ils contribuent au potentiel zêta négatif dans le cas de fonctions telles que carboxyle, méthylphosphonate ou sulfonate, mais ils tendent à réduire les charges positives des amines, et même à provoquer la précipitation des particules. Ce phénomène rend donc délicate l'étude de ces fonctions aux pH basiques. Cependant, les diverses nanoparticules d'oxyde de silicium fonctionnalisées obtenues et caractérisées jusqu'ici sont autant d'outils permettant une étude des interactions avec les sécrétions.

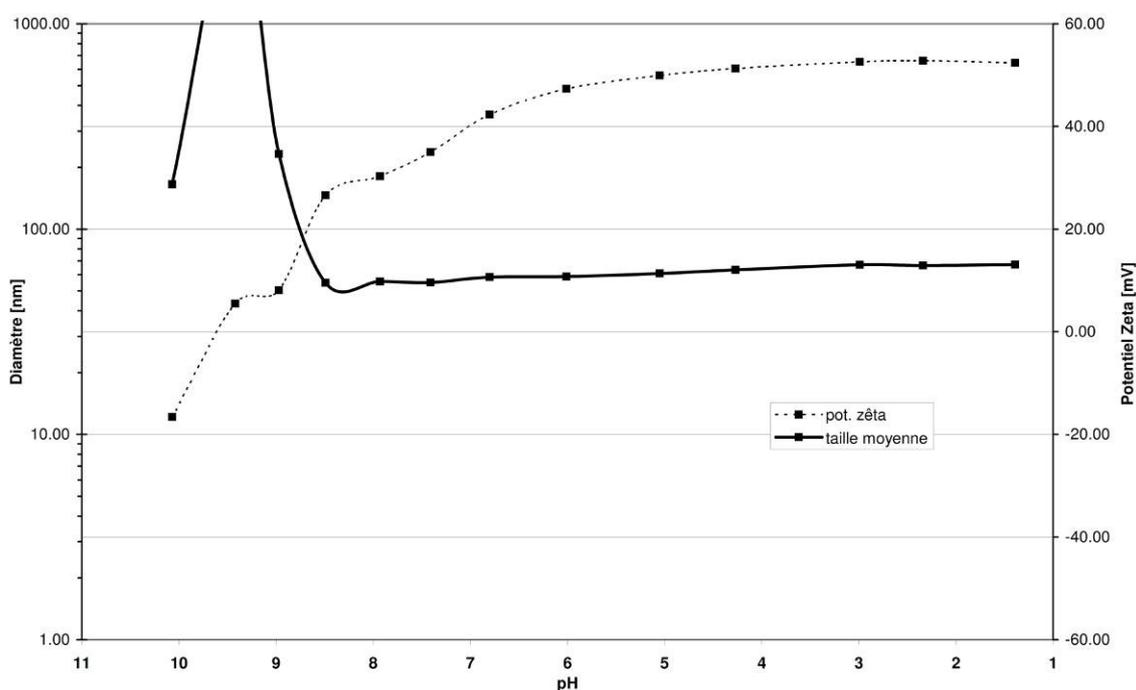


Figure 7-9 : Évolution du diamètre et du potentiel zêta des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement amine quaternaire, en fonction du pH de la solution, abaissé avec de l'HCl.

7.2 Étude des interactions

7.2.1 Nanoparticules avec un groupement carboxyle

Le groupement carboxyle ressort des publications et des essais effectués avec les *quantum dots* au chapitre précédent comme étant la fonction la plus prometteuse pour la détection de traces papillaires. Ainsi, pour pouvoir effectuer des comparaisons avec les résultats obtenus jusqu'ici, cette fonction a été privilégiée comme point de départ.

Conditions de détection

Avant de procéder à l'étude des interactions entre les nanoparticules et les traces, il est évidemment nécessaire d'obtenir une première série de résultats, constituant une base de travail. Dès lors, les conditions menant à la détection de traces ont été ajustées en variant empiriquement les paramètres d'application (pH, durée d'immersion, dilution), résumées au Tableau 7-1. Les particules obtenues après la synthèse sont solubilisées dans l'eau⁴³ et appliquées sur des échantillons de traces papillaires. Il apparaît qu'une solution diluée par deux et dont le pH est ajusté à 3 par l'ajout de HCl, permet de détecter des traces après une immersion d'une heure. Ces conditions d'application représentent donc les valeurs de référence pour la suite du travail.

| | | | | | |
|-------------------------|-------------|----|----------|---------------------|-----|
| pH | 3 | 5 | 7 | 9 | 11 |
| Durée d'immersion [min] | 10 | 20 | 30 | 60 | 120 |
| Dilution | sans | | 2 | 4 | |
| Agitation | sans | | | Avec (50 t/min max) | |

Tableau 7-1 : Tableau récapitulatif des paramètres d'application des nanoparticules de SiO₂ utilisés pour rechercher les conditions optimales de détection (en gras).

Les conditions optimales d'observation des traces détectées ont également été ajustées. En effet, les maxima d'excitation et d'émission déterminés à la Figure 7-2 ne permettent pas de visualiser correctement les traces, les deux maxima étant trop proches. De meilleurs résultats sont obtenus avec des conditions légèrement différentes. Les traces sont excitées à 515 nm et observées avec un filtre interférentiel possédant une bande passante centrée à 590 nm.

⁴³ Pour une synthèse standard telle que décrite à l'Annexe H, les nanoparticules sont arbitrairement dissoutes dans 20 ml d'eau RO/DI en fin de synthèse.

Influence du pH

Les conditions permettant une détection ayant été déterminées, l'étude des principes d'interaction peut être menée en déterminant l'influence des différents paramètres. Cette étape commence tout d'abord par le pH. Ce paramètre affecte les particules en modifiant la charge du groupement chimique, mais il influence également les sécrétions, dont la charge peut varier selon les conditions. Dès lors, cinq valeurs de pH s'étendant de 9 à 1.5 ont été appliquées sur des échantillons. Les valeurs supérieures à 9 n'ont pas été testées systématiquement car les pH alcalins ont un effet néfaste sur les nanoparticules de SiO₂. Le support utilisé (l'aluminium) est également dégradé en milieu fortement basique.

Les résultats obtenus après une immersion d'une heure sont illustrés par la Figure 7-10. Une nette différence de qualité est observable entre les groupes de valeurs 9-7-5 et 3-1.5. En effet, les résultats du premier groupe sont considérés comme négatifs, seuls quelques points lumineux sont visibles. Il semble donc qu'à ces valeurs les nanoparticules soient principalement adsorbées sur les crêtes, mais sans grande sensibilité. La détection a lieu uniquement pour les deux dernières valeurs de pH (3 et 1.5). Même si le support présente un bruit de fond (qui pourra être diminué lors d'une optimisation de la procédure), les nanoparticules interagissent spécifiquement avec les sécrétions papillaires qui deviennent alors luminescentes. Le potentiel zêta de chacune des solutions a été mesuré avant le traitement des traces. Le phénomène de décroissance des valeurs en fonction du pH, constaté durant la caractérisation des particules, est également observé ici. Il apparaît donc que des traces sont détectées pour des pH et des potentiels zêta peu élevés.

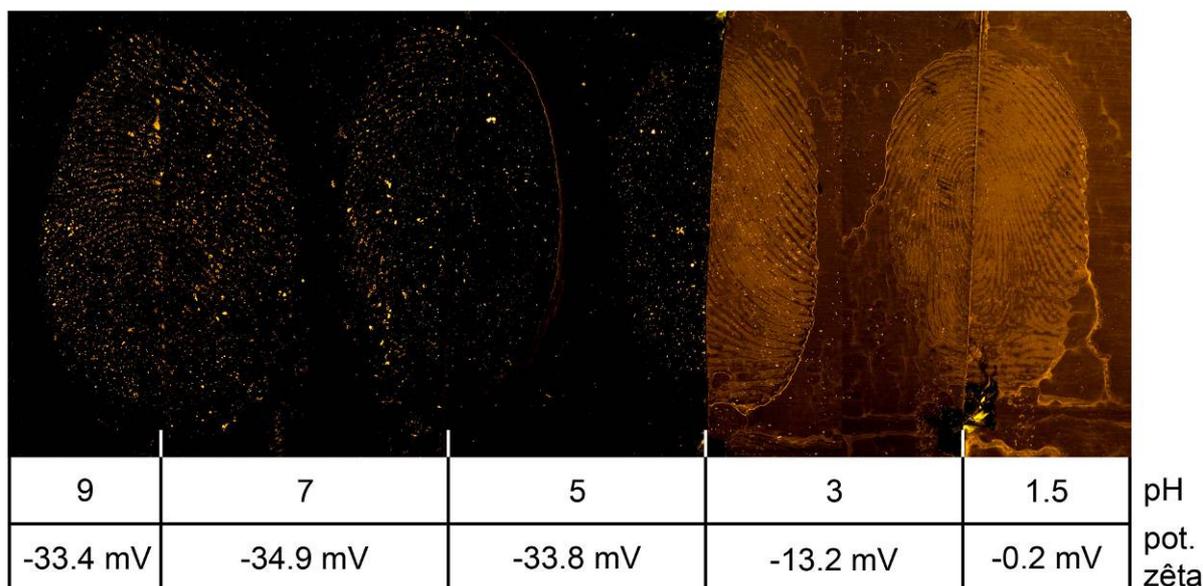


Figure 7-10 : Illustration des résultats obtenus à différents pH pour la détection de traces papillaires sur aluminium avec une solution de SiO₂ possédant une fonction carboxyle. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Discussion

Les résultats obtenus ci-dessus sont évidents, la mise en œuvre d'une procédure d'évaluation poussée n'est pas nécessaire. Aux pH 9, 7 et 5, la détection n'a pas lieu, et seules les valeurs de pH 3 et 1.5 mènent à une détection de traces. Ce résultat a été observé pour tous les échantillons testés. L'utilisation de demi-traces permet d'affirmer que les différences observées sont dues uniquement aux nanoparticules et aux conditions d'application.

Afin de minimiser une interaction physique potentielle (i.e. détection des traces par sédimentation des nanoparticules), une série d'échantillons a été déposée à la surface des solutions, par flottaison, sans brassage. Des résultats comparables à ceux de la figure précédente ont été obtenus⁴⁴. Cette interaction plutôt physique a donc une faible influence et l'hypothèse de fonctionnement la plus plausible est similaire à celle de la SMD, à savoir une interaction électrostatique. En effet, l'hypothèse communément admise stipule qu'à pH 3, la protonation des groupements amines des sécrétions confère aux traces une charge positive. Les nanoparticules, chargées négativement à cette valeur de pH (-13.2 mV) sont dès lors attirées sur les sécrétions. Lorsque le pH est abaissé à 1.5, la charge positive des traces est accentuée et, contrairement aux colloïdes d'or, les nanoparticules de SiO₂, encore stables, sont attirées sur les traces. Selon cette théorie, l'absence de résultat aux valeurs de pH plus élevées provient donc de la diminution de l'intensité des charges positives des traces, qui deviennent donc insuffisantes pour créer une attraction. Cette hypothèse qui n'a jamais été démontrée, va donc être testée aux points suivants.

7.2.2 Test de l'hypothèse de l'interaction électrostatique et remise en question

Les résultats obtenus précédemment vont donc à l'appui de l'hypothèse d'une attraction électrostatique entre les nanoparticules et les traces. Il semble raisonnable d'affirmer que l'application de particules possédant une charge négative plus importante à pH 3 devrait mener à la création d'une interaction plus forte avec les sécrétions, et donc à l'obtention d'un résultat de meilleur qualité, après une immersion plus courte. Cette hypothèse est testée ci-après.

Tentative de détection avec des groupements chargés plus fortement

À pH 3, le groupement carboxyle ne permet pas d'obtenir un potentiel zêta supérieur à -15 mV. Dès lors, pour augmenter cette valeur, des nanoparticules possédant une fonctionnalisation différente doivent être utilisées. Deux groupements permettent d'atteindre cet objectif : le méthylphosphonate et le sulfonate. Ils fournissent des potentiels zêta d'environ -40 mV à pH 3, valeur bien supérieure à celles pouvant être obtenues avec le carboxyle (~-15 mV).

Ces deux solutions de nanoparticules ont été appliquées sur des échantillons de traces papillaires déposées sur de l'aluminium, aux mêmes valeurs de pH que pour le test précédent. Les Figure 7-11 et Figure 7-12 illustrent les résultats : la détection n'a pas lieu, peu importe le pH. En effet, bien que les nanoparticules conservent un potentiel zêta

⁴⁴ Cette procédure sera appliquée pour tout le reste du travail. Le fait de déposer les échantillons à la surface, par flottaison, minimise en effet l'interaction physique.

élevé et bonne stabilité lorsque l'acidité augmente (conformément aux analyses effectuées dans la première partie de ce chapitre), aucune attraction des particules sur les traces ne se produit. Cette absence de résultat a été observée sur tous les échantillons traités (les tests sont effectués en duplicat sur deux lots de nanoparticules à chaque fois).

À l'instar des observations effectuées sur la Figure 7-10 à pH 9, 7 et 5, des points luminescents sont tout de même visibles sur les traces des Figure 7-11 et Figure 7-12. Il est de l'avis du soussigné que le phénomène observé n'est qu'une interaction physique, du même ordre que la SPR.

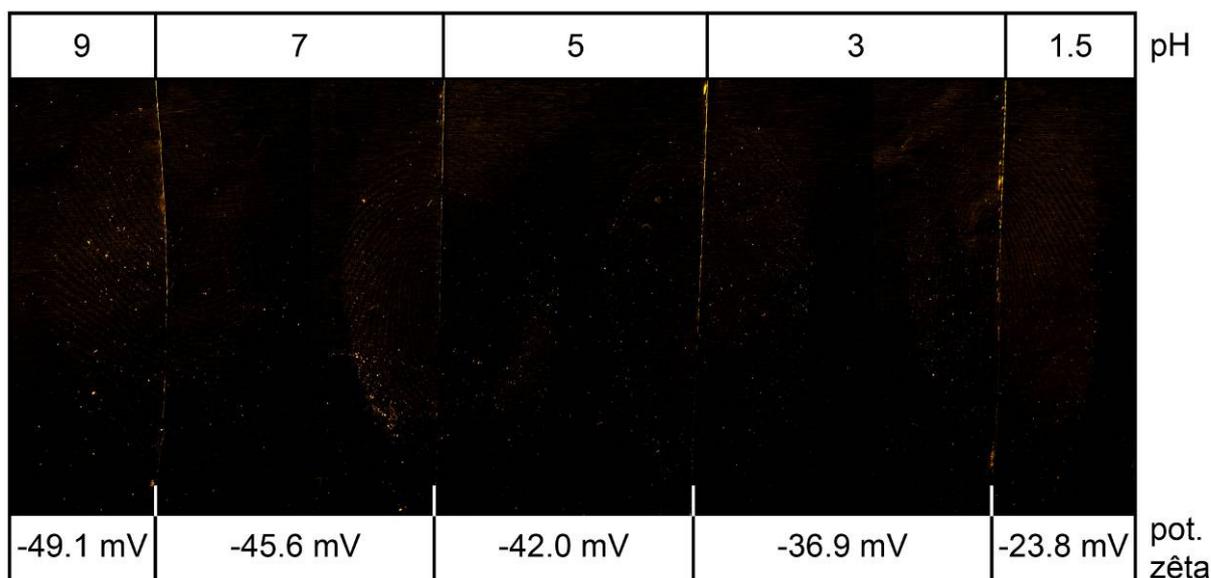


Figure 7-11 : Illustration des résultats obtenus à différents pH pour la détection de traces sur aluminium avec une solution de SiO₂ possédant une fonction méthylphosphonate. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

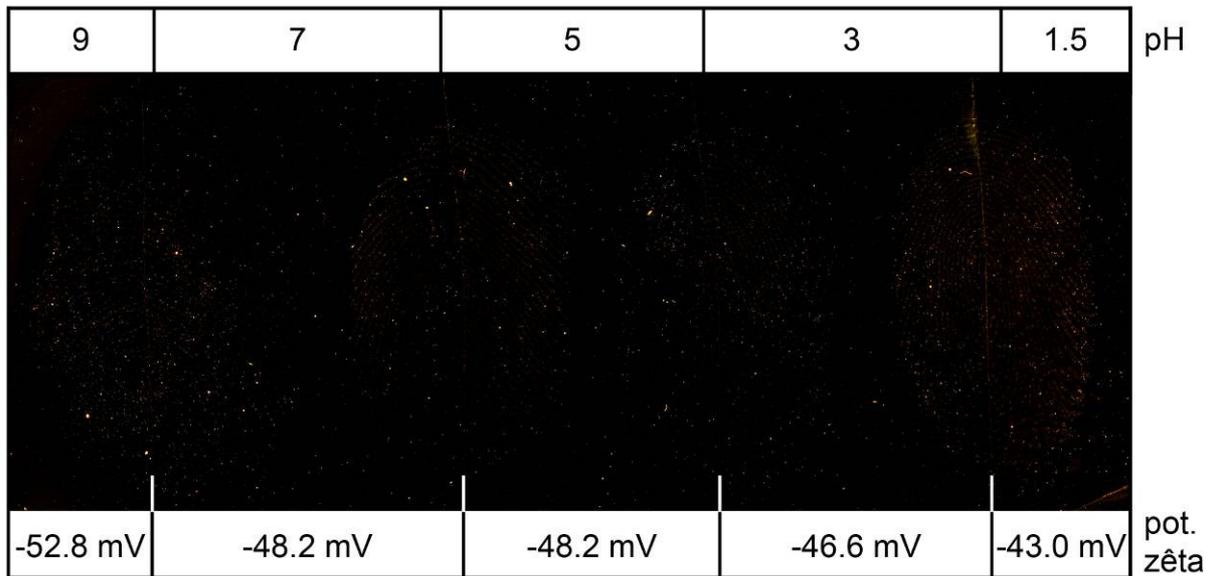


Figure 7-12 : Illustration des résultats obtenus à différents pH pour la détection de traces sur aluminium avec une solution de SiO₂ possédant une fonction sulfonate. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Discussion et hypothèses complémentaires

Les résultats ne sont donc pas conformes aux prédictions découlant de l'hypothèse électrostatique. L'augmentation du potentiel zêta des nanoparticules ne favorise pas leur déposition sur les traces. Des paramètres rigoureusement similaires à ceux des nanoparticules fonctionnalisées avec le carboxyle ont été appliqués. De plus, les particules possèdent des propriétés comparables (diamètre hydrodynamique et propriétés optiques). Les solutions ont de plus été systématiquement appliquées à la même concentration, aux mêmes pH et pour des durées d'immersion d'une heure précisément. À pH 3, la détection est invariablement observée lors de l'utilisation d'une fonction carboxyle, alors qu'elle ne se produit ni avec le méthylphosphonate, ni avec le sulfonate, et cela indépendamment de l'échantillon de traces papillaires testé. Ainsi, les seuls paramètres qui diffèrent entre ces solutions sont le type de groupement fonctionnel présent en surface et le potentiel zêta des nanoparticules.

Ces observations mènent donc à la formulation de nouvelles hypothèses quant à l'interaction des traces avec les particules. En effet, à pH 3, deux facteurs semblent jouer un rôle prépondérant dans la détection : la charge et la fonction. Les nouvelles hypothèses peuvent donc être énoncées comme suit :

H1 : la charge des nanoparticules est le paramètre influençant la déposition. Le potentiel zêta doit être faible (aux alentours de -15 mV), car une charge trop forte fournit aux nanoparticules une stabilité trop importante ne leurs permettant pas de quitter la solution et de se déposer sur les traces.

H2 : le groupement présent à la surface des nanoparticules détermine l'efficacité de la détection. Une liaison chimique avec les sécrétions se produit dans des conditions précises, si le groupement adéquat est présent.

Ces deux hypothèses ne sont pas mutuellement exclusives, en effet, la charge et la fonction peuvent avoir une influence conjointe. Dès lors, pour pouvoir tester ces deux propositions, des moyens permettant d'étudier séparément l'influence de la charge et de la fonction doivent être mis en œuvre. L'influence du pH ne doit également pas être négligée car ce paramètre peut lui-même influencer les propriétés des sécrétions.

7.2.3 Étude séparée de l'influence de la charge et de la fonction

Lorsque la charge et la fonction sont considérées simultanément, il est possible de distinguer quatre paires de paramètres. Premièrement, les nanoparticules peuvent présenter une charge faible et posséder une fonction carboxyle. Cette combinaison a été testée et a permis de détecter des traces papillaires à pH 3. Pour le deuxième cas de figure – des nanoparticules chargées fortement à pH acide, sans fonction carboxyle – aucune trace n'a pu être mise en évidence. Il reste donc à tester les deux dernières possibilités, à savoir une détection avec des particules comportant une fonction carboxyle chargée plus fortement à pH 3, et des particules sans fonction carboxyle, avec une charge plus faible. La mise en œuvre de ces deux couples de paramètres va potentiellement permettre d'apporter des éléments en faveur de l'une ou l'autre des hypothèses.

Particules avec fonctions carboxyles chargées plus fortement

Aucun moyen n'a été trouvé pour augmenter le potentiel zêta des particules sans modifier la surface par un ajout d'autres composés chargés. La recherche a dès lors été orientée vers une nouvelle fonction : l'anhydride succinique. Ce groupement chimique s'hydrolyse au contact de l'eau pour former une double fonction carboxyle. Comme décrit au point 7.1.5, la présence de cette double fonction permet d'augmenter l'intensité du potentiel zêta, une charge d'environ -25 mV est obtenue aux alentours de pH 3.5 (contre environ -15 mV pour le carboxyle simple, à pH 3).

Cette solution de nanoparticules est appliquée en respectant les mêmes paramètres que précédemment et les résultats de la détection sont présentés à la Figure 7-13. L'anhydride succinique mène à l'obtention de résultats très similaires à ceux du carboxyle. En effet, aux pH 9, 7 et 5, la détection ne se produit pas, alors qu'à pH 3.5, les particules se déposent sélectivement sur les traces papillaires. Cette valeur (3.5) a été adoptée en remplacement du pH 3 utilisé dans les tests précédents, pour des raisons de stabilité de la solution. Le dernier résultat a été obtenu à un pH de 2.8, l'utilisation d'une valeur de 1.5 étant inutile, la solution présentant déjà un précipité. Les traces détectées à pH 3.5 sont fortement luminescentes et bien définies, contrairement au résultat obtenu

à pH 2.8. En effet, les crêtes ne sont pas visibles et la luminescence est moindre. Ce phénomène provient du fait que les nanoparticules ne sont pas librement dispersées, mais forment des agrégats, ne permettant pas d'obtenir une bonne résolution. Le précipité se dépose sur l'entièreté de la trace et masque les détails en formant des amas qui recouvrent les crêtes et également les inter-crêtes.

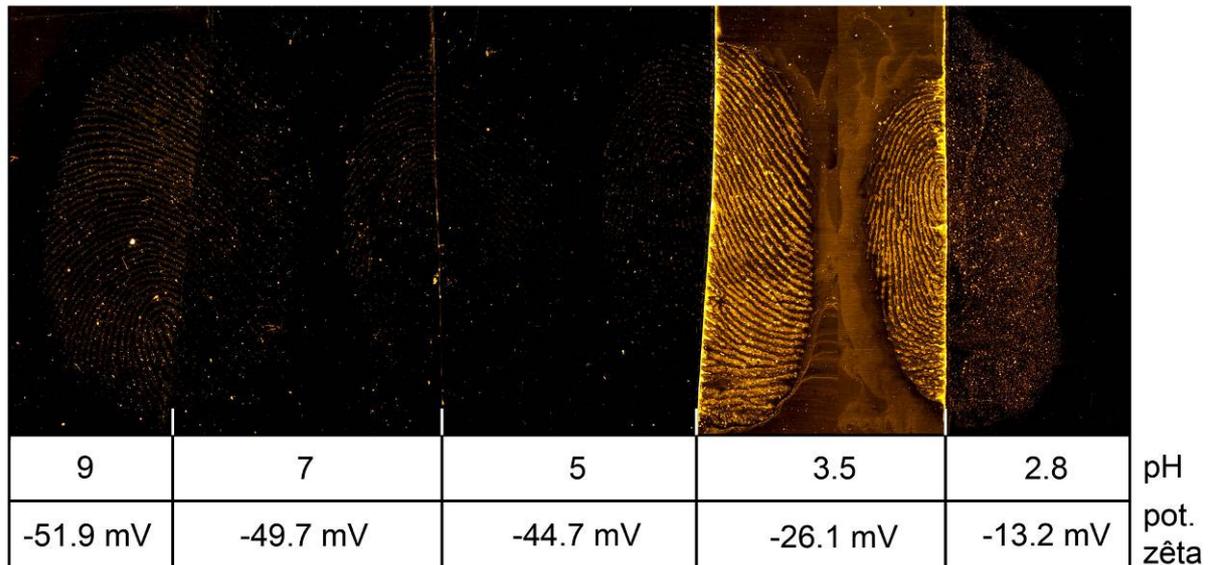


Figure 7-13 : Illustration des résultats obtenus à différents pH pour la détection de traces sur aluminium avec une solution de SiO₂ possédant une fonction anhydride succinique. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Les résultats de la détection à pH 2.8 ne sont dès lors pas pris en considération. Le précipité présent au sein de la solution interagit de manière différente avec les sécrétions et ne peut plus être comparé à des nanoparticules libres en suspension. Les traces floues détectées résultent plutôt d'une interaction physique.

Les résultats obtenus à pH 3.5 montrent qu'une détection peut se produire avec des nanoparticules possédant des groupements carboxyles ayant une charge plus élevée en valeur absolue. Le potentiel zêta est plus intense d'environ 10 unités par rapport à la fonction carboxyle utilisée pour la première série de détection. Cette charge plus forte n'empêche donc pas la détection. Ces résultats vont donc à l'appui de la seconde hypothèse concernant l'importance de la fonction sur la déposition des nanoparticules. Toutefois, la charge obtenue à pH 3.5 n'est pas encore aussi forte que celle des fonctions méthylphosphonates ou sulfonates, et comme le pH et la charge sont étroitement liés, il est nécessaire de pouvoir étudier séparément ces deux paramètres.

Particules sans fonction carboxyle chargées plus faiblement

Afin de mettre en œuvre la dernière paire de paramètres, des nanoparticules faiblement chargées, ne possédant pas de fonction carboxyle, doivent être obtenues. Le potentiel zêta peut être abaissé en augmentant la force ionique de la solution de nanoparticules en ajoutant du NaCl. La Figure 7-14 illustre l'influence de la concentration en NaCl sur des

nanoparticules fonctionnalisées avec du carboxyle et du sulfonate aux pH 9 et 3. Plus la concentration de NaCl augmente, plus le potentiel zêta diminue. Une concentration de 0.1 M permet déjà d'abaisser sensiblement la charge des quatre solutions testées. Il est ainsi possible de passer d'un potentiel de -42.3 mV pour la fonction sulfonate sans NaCl (pH 3) à -20.8 mV pour une concentration de 1 M. Cette chute de potentiel n'est pas liée au pH. En effet, les solutions de sulfonate à pH 9 et 3 présentent le même comportement. Leur stabilité n'est pas affectée par la concentration de NaCl, la taille des particules demeure constante à toutes les conditions testées. La même tendance est observée pour la fonction carboxyle, cependant, la charge à pH est nettement plus faible qu'à pH 9. Cet écart est dû essentiellement à la protonation des fonctions carboxyles en pH acide, comme mentionné plus haut. La stabilité de la solution à pH 9 n'est pas affectée, mais celle à pH 3, de charge beaucoup plus faible, montre un accroissement de la taille, indiquant la formation d'agrégats.

Ces analyses montrent que l'ajout de NaCl permet d'ajuster le potentiel zêta sans modifier le pH de la solution. Il est donc possible d'obtenir des particules faiblement chargées sans fonction carboxyle. Toutefois, avant de procéder au traitement de traces papillaires avec cette solution de charge plus faible, il convient préalablement de vérifier si la présence de NaCl n'a pas d'effet néfaste sur la détection. Pour cela, une solution de nanoparticules fonctionnalisées avec du carboxyle est appliquée à pH 3 avec et sans NaCl, sur des demi-traces. La concentration en nanoparticules est similaire à celle utilisée précédemment.

Des traces lumineuses sont obtenues avec et sans NaCl (Figure 7-15a). Comme la détection a lieu pour les deux solutions, il peut être affirmé que le NaCl n'empêche pas la détection. Toutefois, les résultats obtenus pour la moitié contenant le NaCl sont de qualité inférieure. Cela peut être attribué au fait que la solution présente un potentiel zêta neutre, ne fournissant plus une répulsion suffisante entre les nanoparticules et mène à la formation d'agrégats. Cette baisse de qualité n'est donc pas directement due à la présence de NaCl.

L'expérience avec le sulfonate peut dès lors être menée (Figure 7-15b). À pH 3, sans NaCl, le potentiel est de -44.3 mV et aucune détection n'a lieu. Sur l'autre moitié, la solution à pH 3 possède un potentiel de seulement -19.5 mV, dû à la présence de NaCl à 0.75 M. Cependant, l'abaissement du potentiel zêta ne permet pas de détecter des traces. Quelques points lumineux sont observés, mais il ne s'agit pas d'un résultat significatif en comparaison de la détection avec le carboxyle.

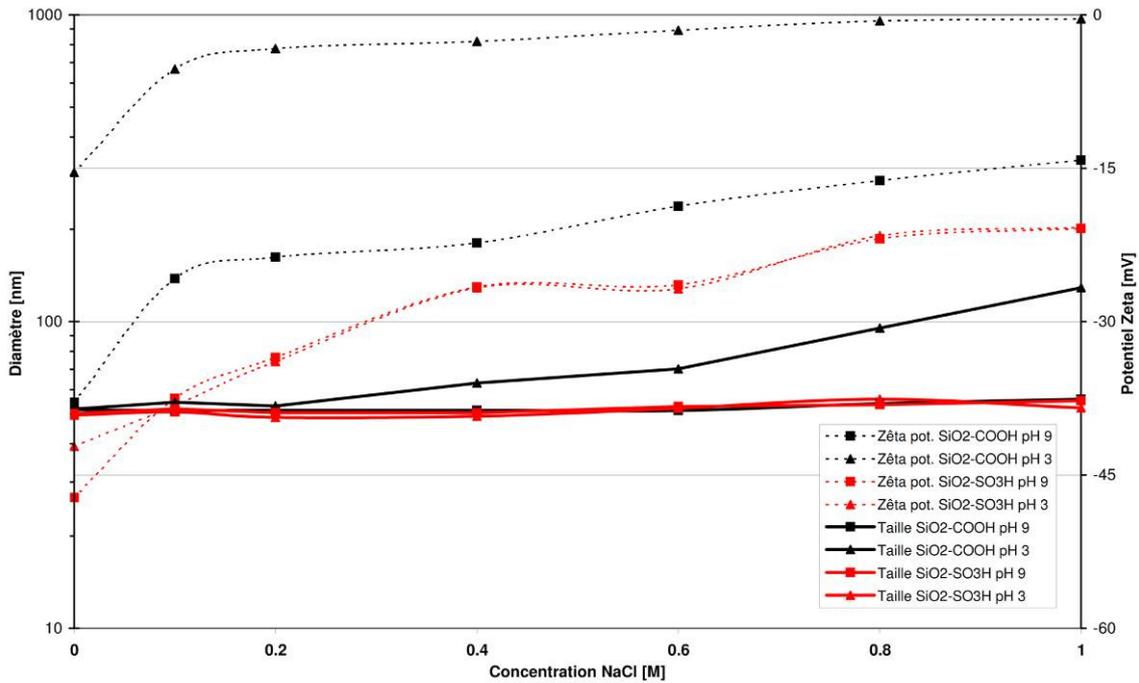


Figure 7-14 : Illustration de l'influence de la concentration de NaCl sur la taille et le potentiel zêta de solutions de SiO₂ fonctionnalisées avec des groupements carboxyles et sulfonates, à pH 3 et 9.

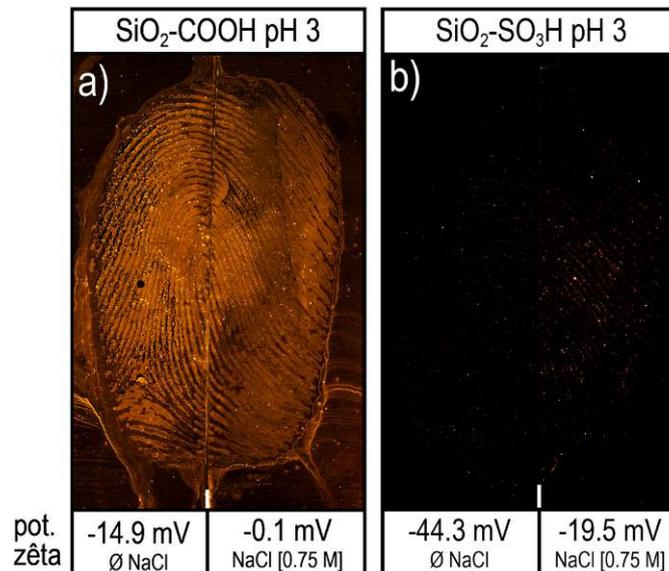


Figure 7-15 : Image de deux demi-traces sur aluminium détectées avec des nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec respectivement des groupements carboxyles (COOH) et sulfonates (SO₃H), avec comparaison de l'effet de la concentration de NaCl. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Pour résumer, si la surface des nanoparticules comporte des fonctions carboxyles, une détection se produit toujours aux alentours de pH 3. Lorsqu'il n'y a pas de groupements carboxyles, et indépendamment du potentiel zêta, la détection n'a pas lieu. La charge ne constitue dès lors pas le paramètre décisif dans le processus de détection, le rôle prépondérant est joué par la fonction présente à la surface des particules.

Avant de s'attarder sur le rôle exact du carboxyle, la question de l'influence du pH sur la détection doit être étudiée. Selon l'hypothèse du fonctionnement de la SMD, l'attraction électrostatique a lieu à pH 3, car à cette valeur les traces sont chargées positivement. Ce phénomène est confirmé par les résultats obtenus jusqu'ici. En effet, seules des détections à pH 3 (ou inférieur) ont mené à la détection de traces. À cette valeur, les nanoparticules ont une charge d'environ -15 mV. L'ajout de sel permettant de varier la charge sans nécessiter de modification de pH, il devrait être alors possible d'appliquer des particules à une charge de -15 mV à différentes valeurs de pH.

La Figure 7-16 présente l'analyse de l'évolution du potentiel zêta de deux solutions en fonction de l'évolution du pH. À une concentration de 0.5 M de NaCl, il est possible d'obtenir des solutions avec des charges d'environ -20 mV aux pH 9, 7 et 5. La Figure 7-17 illustre donc les résultats de l'application de ces solutions sur les traces. Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus, des solutions sans NaCl, possédant une charge plus élevée, sont appliquées aux mêmes pH.

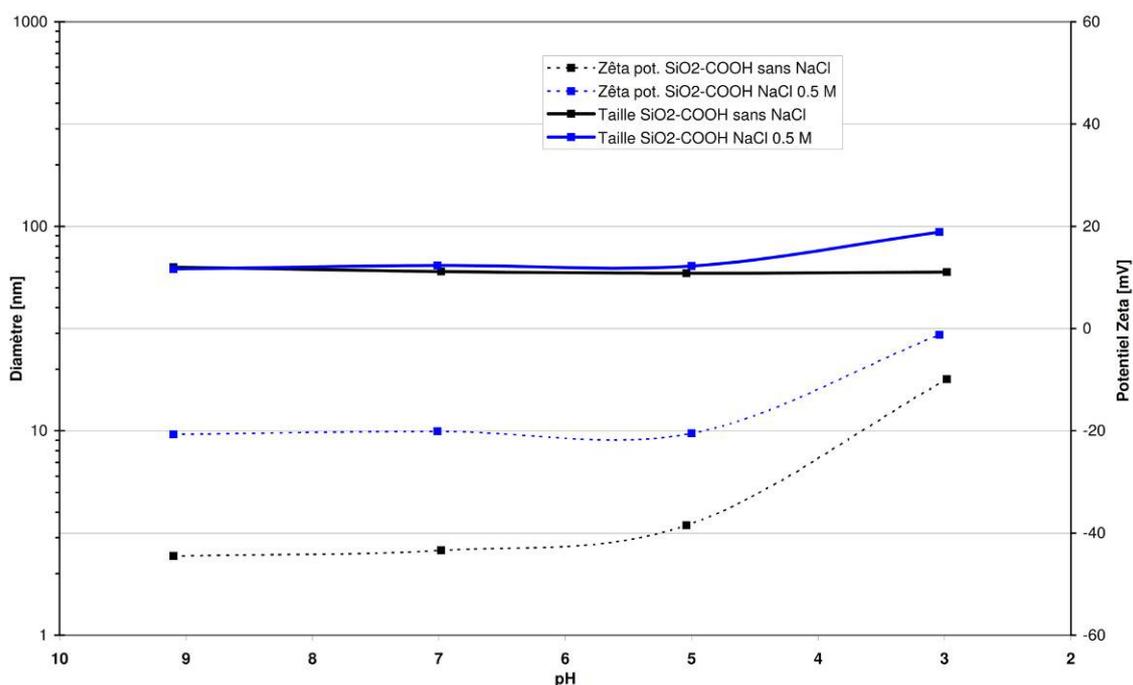


Figure 7-16 : Illustration de l'influence du pH sur la taille et le potentiel zêta de solutions de SiO₂ fonctionnalisées avec un groupement carboxyle contenant ou non du NaCl.

Les résultats obtenus avec la solution de nanoparticules fonctionnalisées avec des groupements carboxyles sans NaCl sont cohérents avec ce qui a déjà été obtenu précédemment. Aucune détection ne se produit aux pH 9, 7 et 5, alors qu'une

interaction prend place à pH 3. Les résultats obtenus pour la moitié droite des traces, traités avec la solution contenant 0.5 M de NaCl, sont totalement différents. À l'exception du pH 3, les autres solutions possèdent un potentiel zêta d'environ -20 mV. Une détection se produit indépendamment pour les quatre pH testés. Premièrement, le résultat à pH 3 confirme ceux de la Figure 7-15, une détection de qualité inférieure a lieu, la solution n'étant pas stable. Les résultats obtenus aux pH 5 et 7 sont très bons, les nanoparticules se déposent sélectivement sur les sécrétions, de manière comparable aux résultats à pH 3 sans sel. La résolution est bonne et les crêtes sont fortement lumineuses. Même si l'objectif n'est pas de comparer les résultats, il semble que la qualité de détection est très similaire entre les pH 5 et 7. À pH 9, la trace est visible, mais de manière moins nette. Il semble que l'interaction soit moins prononcée.

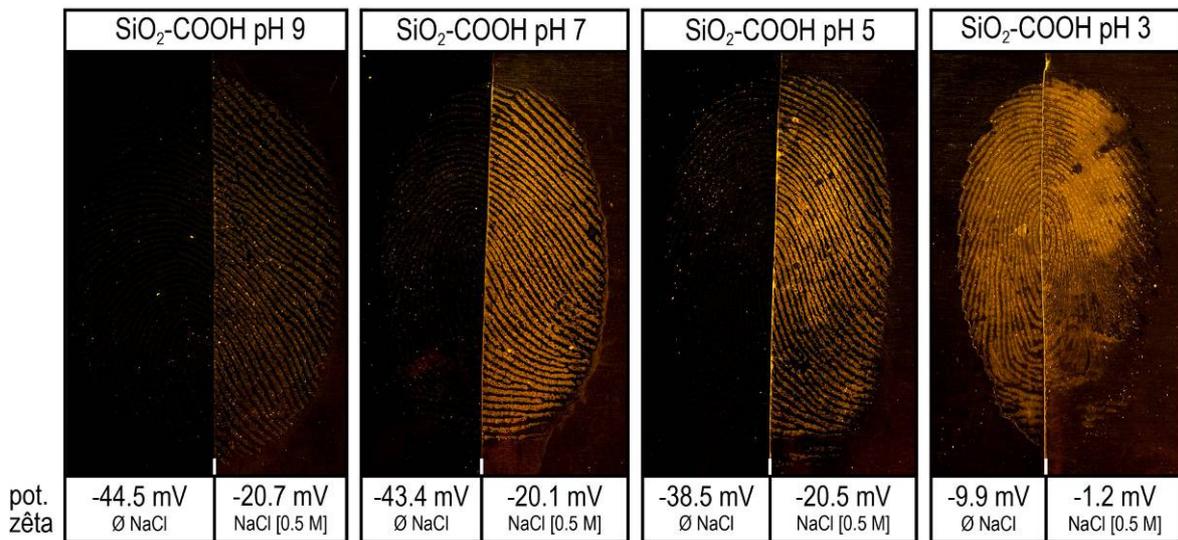


Figure 7-17 : Illustration de l'influence de la charge d'une solution de SiO₂ fonctionnalisé avec un groupement carboxyle, en fonction du pH. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Discussion

Trois paramètres ont été étudiés : le potentiel zêta, le type de fonction présent à la surface des nanoparticules et le pH de la solution. Ces trois paramètres ont été ajustés de manière indépendante les uns des autres afin de déterminer leur influence respective. Grâce aux résultats obtenus, il est possible d'apporter des éléments de réponse quant à l'interaction ayant lieu entre les nanoparticules et les sécrétions papillaires, et de discuter des hypothèses formulées plus haut.

Concernant la première hypothèse qui stipule que la charge est le paramètre décisif dans le processus de détection, elle peut être réfutée. En effet, à pH 3, des particules fortement chargées (sulfonate et méthylphosphonate) ne permettent pas la détection de traces. Lorsque la charge de ces mêmes particules est abaissée à une valeur plus faible, la détection n'a toujours pas lieu.

Les résultats viennent plutôt à l'appui de la seconde hypothèse. En effet, à pH 3, une détection se produit systématiquement lorsque des fonctions carboxyles sont présentes à la surface des particules et ne se produit jamais en leur absence. La fonction carboxyle joue donc le rôle le plus important dans le processus d'interaction et constitue donc le groupement adéquat pour la détection, parmi les fonctions testées.

Le fait que la majorité des résultats ont été obtenus à pH 3 semble dans un premier temps confirmer l'influence du pH sur la charge des sécrétions. En effet, selon l'hypothèse électrostatique, les traces sont supposées être chargées positivement à pH 3. Toutefois, le dernier test réalisé avec les nanoparticules fonctionnalisées avec des groupements carboxyles, appliquées à différents pH avec une charge d'environ -20 mV montrent qu'une détection a lieu même à des pH supérieurs à 3. De bons résultats ont été obtenus jusqu'à pH 7, voire même 9. À une valeur de 7, les traces ne sont plus supposées positives, l'hypothèse de l'attraction électrostatique devient donc caduque.

Dès lors, la synthèse des résultats obtenus permet d'établir les conditions menant à une interaction des nanoparticules avec les sécrétions. En effet, les particules doivent remplir simultanément plusieurs critères. Elles doivent tout d'abord comporter une fonction carboxyle, indispensable à l'interaction. De plus, leur potentiel zêta ne doit pas être trop élevé, il devrait idéalement se situer aux alentours de -20 mV (des détections ont pu avoir lieu de -26 à 0 mV). Il apparaît également que le pH n'est pas décisif, toutefois, la détection est meilleure lorsque le pH est égal ou inférieur à 7.

7.2.4 Travail sur la liaison peptidique

Les expérimentations du point 7.2.3 ont permis de déterminer que la fonction carboxyle joue le rôle décisif dans la détection. Dès lors, la relation entre cette fonction présente à la surface des nanoparticules et les sécrétions papillaires doit être étudiée. La formation d'une liaison peptidique dans laquelle les carboxyles réagissent chimiquement avec les amines des traces est supposée. Il s'agit en effet de la liaison la plus plausible, les fonctions amines étant présentes en abondance dans les sécrétions. Si cette réaction a effectivement lieu, il devrait être possible de la favoriser en utilisant un diimide de type EDC/NHS (Sam *et al.*, 2010), agissant comme catalyseur selon le principe illustré par la Figure 7-18 ⁴⁵. L'utilisation de molécules de ce type devrait permettre d'accélérer la réaction et la rendre plus sensible et sélective.

Détermination des conditions de détection

Les conditions de détection ont tout d'abord été ajustées en déterminant la quantité adéquate d'activateur à ajouter, ainsi que la concentration idéale de nanoparticules. Les paramètres déterminés varient par rapport à une détection à pH 3 sans activation. La détection se produit à pH 6, la concentration est deux fois plus faible et la durée d'immersion des échantillons est réduite par deux. Les concentrations d'EDC et d'NHS correspondent à l'article de Sam *et al.* (2010), soit 5 mM. Une concentration dix fois plus importante tend à faire précipiter la solution, alors qu'une concentration dix fois inférieure n'a plus d'effet sur la détection.

⁴⁵ Le détail précis de la réaction est illustré à la Figure 4-7.

| | Sans EDC/NHS | Avec EDC/NHS |
|-------------------|--------------|--------------|
| pH | 3 | 6 |
| Dilution | 2x | 4x |
| Durée d'immersion | 60 min | 30 min |

Tableau 7-2 : Tableau comparatif des paramètres d'application des nanoparticules de SiO₂, basé sur deux principes d'interaction.

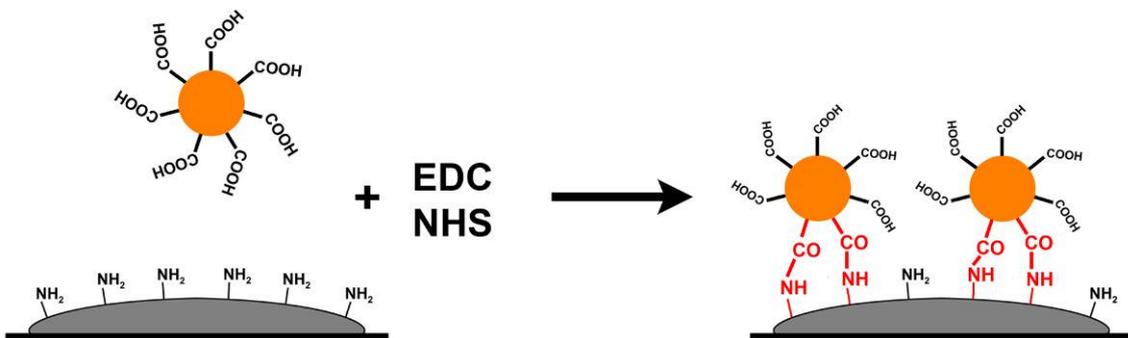


Figure 7-18 : Illustration de la formation d'une liaison peptidique entre les nanoparticules et les sécrétions, favorisée par l'utilisation d'un diimide de type EDC/NHS.

Détection

La Figure 7-19 présente une trace dont la moitié de droite est immergée dans une solution de nanoparticules d'oxyde de silicium fonctionnalisées avec des groupements carboxyles, activés par EDC/NHS et l'autre moitié dans la même solution ne contenant pas d'activateur. Le résultat montre clairement l'influence du diimide sur la réaction. Seule la solution contenant l'activateur permet une détection.



Figure 7-19 : Image de deux demi-traces détectées sur aluminium avec une solution de SiO₂ fonctionnalisé avec un carboxyle et contenant un activateur EDC/NHS (moitié de droite) ou non (moitié de gauche). Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

L'EDC/NHS a donc une influence sur la détection ; lorsqu'il est introduit dans la solution de nanoparticules diluées à pH 6, la détection se produit plus rapidement et avec une solution plus diluée. Il est encore nécessaire de vérifier que l'EDC/NHS a spécifiquement une influence sur le carboxyle des nanoparticules. Des traces ont dès lors été immergées dans des solutions d'EDC/NHS sans nanoparticules, avec des nanoparticules non fonctionnalisées (-OH) et fonctionnalisées avec du méthylphosphonate. Le résultat illustré à la Figure 7-20 confirme que la réaction a lieu uniquement lorsque des nanoparticules fonctionnalisées avec des groupements carboxyles sont présentes. L'EDC/NHS permet donc effectivement d'activer les carboxyles à la surface des particules et de favoriser la détection des traces.

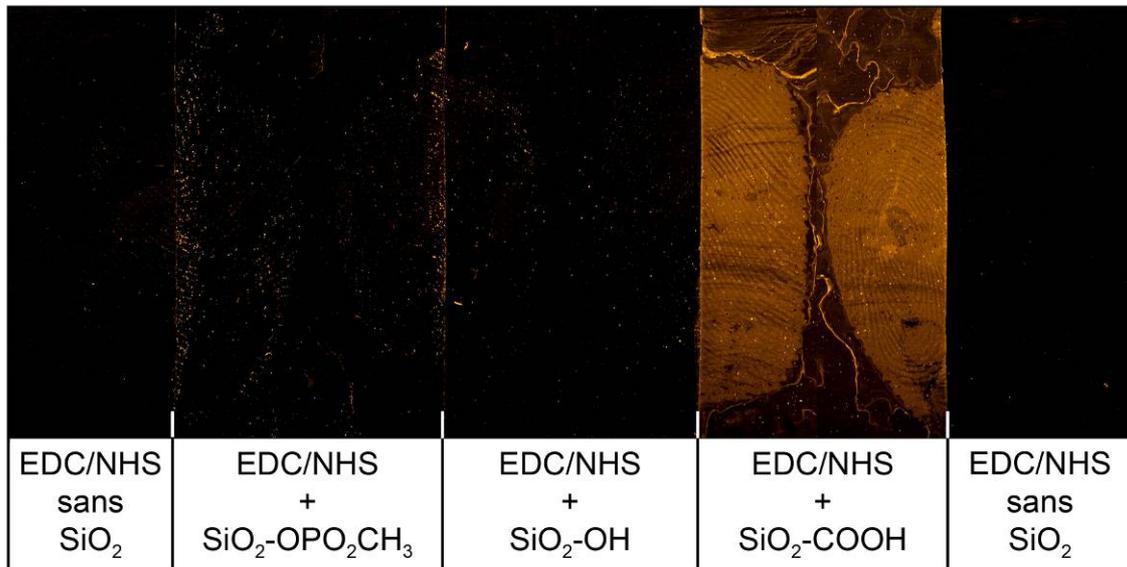


Figure 7-20 : Illustration de la vérification de l'influence de l'EDC/NHS sur les particules fonctionnalisées avec des groupements carboxyles. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Détermination de la cible

Dès lors que l'influence de l'EDC/NHS sur les groupements carboxyles des nanoparticules a été confirmée, il faut vérifier que le carboxyle réagit effectivement avec les amines des sécrétions. En effet, même s'il est établi que l'EDC/NHS favorise la liaison peptidique, cela n'a jamais été démontré dans le domaine de la détection des traces papillaires. Dès lors, si les groupements amines participent effectivement au processus réactionnel, il devrait être possible d'empêcher la création d'une liaison en les faisant préalablement réagir avec un autre composé. Les groupements amines seraient dès lors rendus inaccessibles pour une seconde réaction avec les carboxyles des nanoparticules et la réaction ne devrait pas avoir lieu.

Ce principe de blocage des traces est illustré par la Figure 7-21. Le groupement carboxyle de l'acide propionique est tout d'abord activé durant une demi-heure en présence d'EDC/NHS, puis les traces sont immergées dans cette solution de « blocage ». Après une demi-heure d'incubation, les échantillons sont rincés et traités avec une solution de nanoparticules fonctionnalisées avec des groupements carboxyles, à pH 3. La Figure 7-22 illustre l'effet du blocage. La moitié préalablement traitée n'a pas réagi, alors que l'autre présente une détection. Ce résultat montre que les amines des traces participent effectivement à la réaction. Afin de vérifier que ce résultat n'est pas dû à l'immersion prolongée des traces, la demi-trace non-bloquée a également subi une immersion dans un bain d'eau à pH 3 pour une durée comparable, afin d'écarter l'hypothèse du lavage des traces dû au bain supplémentaire d'acide propionique.

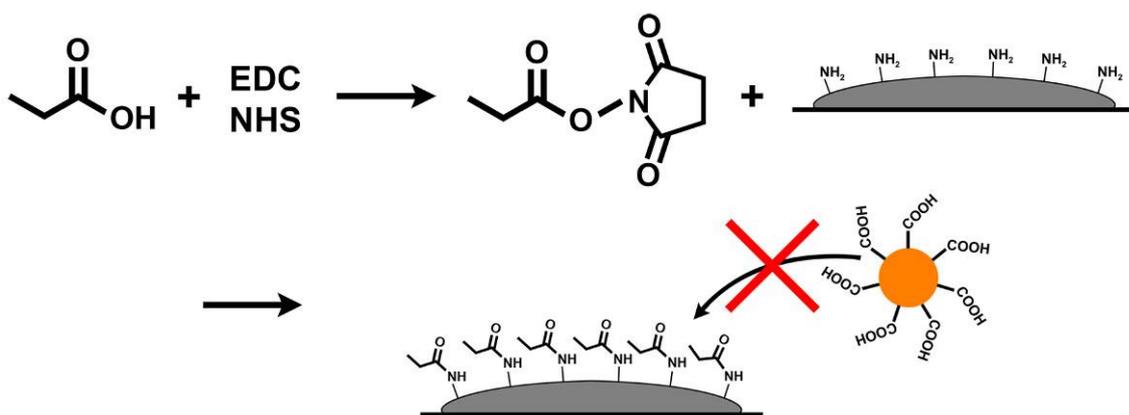


Figure 7-21 : Illustration schématique du principe du blocage des traces.

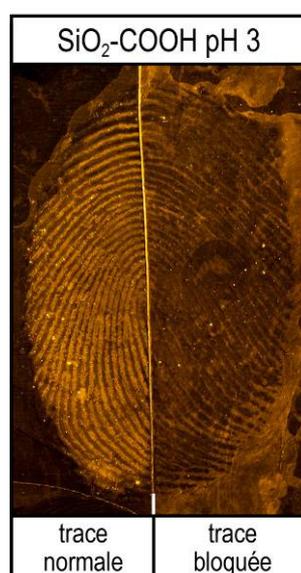


Figure 7-22 : Illustration de la détection d'une trace sur aluminium dont les amines ont été bloquées avant l'application de nanoparticules fonctionnalisées avec un groupement carboxyle. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Discussion

Les résultats obtenus ici ont montré qu'une liaison se forme entre les groupements carboxyles présents sur les nanoparticules et les amines des sécrétions papillaires. L'utilisation de composés de type carbodiimide (EDC/NHS) permet de catalyser la liaison en activant le groupement carboxyle et en le rendant plus réactif. Cette liaison a lieu uniquement lorsque des groupements carboxyles sont présents à la surface des nanoparticules, et il est de plus possible d'empêcher la formation du lien en faisant préalablement réagir les amines des traces. Ces groupements n'étant plus disponibles, une nouvelle liaison ne peut pas être créée.

Dès lors, la possibilité d'effectuer des liaisons chimiques covalentes entre les sécrétions et les nanoparticules ayant été établie et vérifiée, la voie est donc ouverte à l'établissement de nombreux autres types de liaisons. En effet, il existe de plusieurs activateurs tels qu'EDC/NHS, permettant de favoriser la liaison entre différents groupements. Par exemple, le sulfo-SMCC permet d'activer la liaison entre une amine primaire et un groupement thiol. Le signal pourrait également être amélioré en faisant réagir de nouvelles nanoparticules sur les particules déjà déposées.

7.2.5 Nanoparticules possédant une charge positive

Toutes les fonctions greffées jusqu'ici confèrent une charge négative à la surface des nanoparticules. Les deux derniers groupements étudiés comportent respectivement une amine primaire et une amine quaternaire, fournissant des charges positives à pH acide. Pour rappel, les nanoparticules avec une fonction amine primaire permettent de stabiliser la solution de pH 1 à 7 environ, puis la solution précipite du fait de la déprotonation des groupements. Un comportement similaire est observé avec la solution de nanoparticules avec l'amine quaternaire. La précipitation a toutefois lieu plus tard, à pH 8.5 environ. Selon les conclusions des points précédents, à savoir qu'une liaison peptidique se forme entre les amines des sécrétions et les carboxyles des nanoparticules, le principe inverse devrait pouvoir être mis en œuvre avec l'amine primaire. L'amine quaternaire, ne pouvant pas former de liaison peptidique, elle ne devrait pas permettre d'obtenir une détection.

Détection à pH 3

Ces deux nouvelles nanoparticules fonctionnalisées ont tout d'abord été appliquées à différents pH (1, 3, 5, 7 et 9). Conformément à l'hypothèse, l'amine quaternaire ne conduit pas à la détection de traces (Figure 7-23). Les résultats obtenus avec l'amine primaire sont différents (Figure 7-24). À pH 9, les nanoparticules étant agglomérées et précipitées, aucune interaction ne peut avoir lieu et le résultat n'est pas pris en considération. Les valeurs de pH 5 et 7 ne provoquent pas d'interaction, contrairement aux deux dernières valeurs (pH 3 et 1) qui permettent de détecter des traces. Ces résultats sont comparables à ceux pouvant être obtenus avec l'application des fonctions carboxyles. L'observation d'une interaction entre des nanoparticules chargées positivement et les sécrétions à pH 3 et 1.5 montre à nouveau que l'attraction électrostatique n'a pas d'influence prépondérante sur la détection. En effet, à pH 1, les traces sont supposées chargées positivement et si une interaction électrostatique avait effectivement lieu, la détection ne serait pas possible. Il y aurait une répulsion entre les particules chargées positivement et les traces également de charge positive. Les résultats obtenus pour les valeurs de pH 3 et 5 présentent une nette différence, à l'instar du constat effectué pour le carboxyle (Figure 7-10). Cependant, contrairement au carboxyle qui possède une charge de -15 mV à pH 3 et de plus de -30 mV à pH 5, les amines possèdent une charge stable (40.9 et 49.5 mV aux pH 3 et 5 respectivement). La différence de 10 mV mesurée entre les valeurs de pH 3 et 5, ne semble pas être à la source d'une telle baisse de résultats. De même, à pH 7, la charge est comparable à pH 3, mais aucun résultat n'est obtenu. L'hypothèse que la charge des fonctions carboxyles présentes dans les sécrétions a une influence sur l'interaction peut être avancée. En effet, ces fonctions sont supposées être faiblement chargées à pH 3 et présenter une augmentation de charge avec la progression du pH.

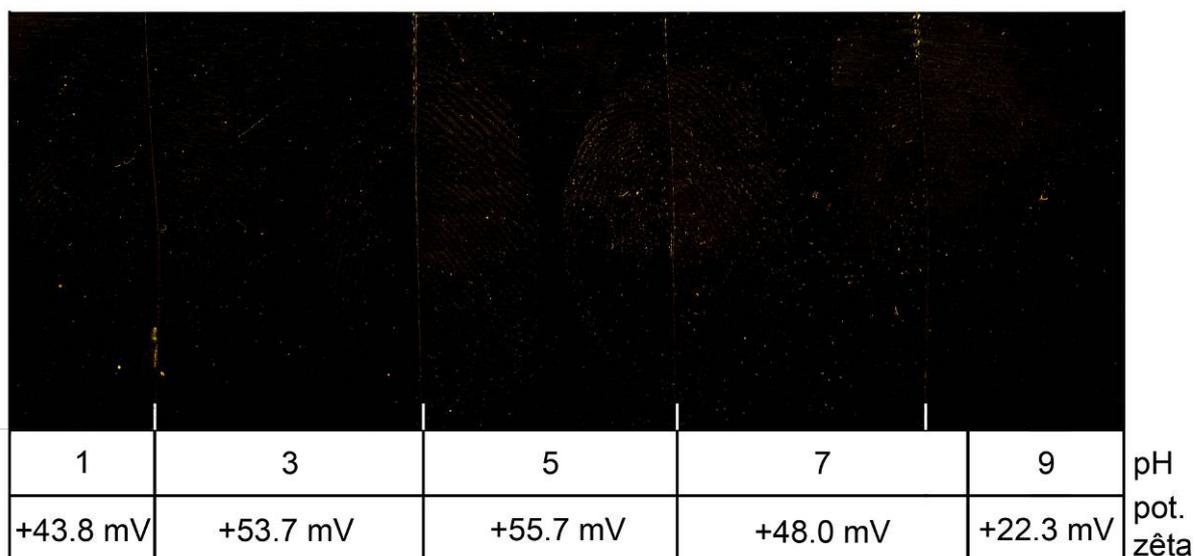


Figure 7-23 : Illustration des résultats obtenus à différents pH pour la détection de traces avec une solution de SiO₂ possédant une fonction amine quaternaire. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

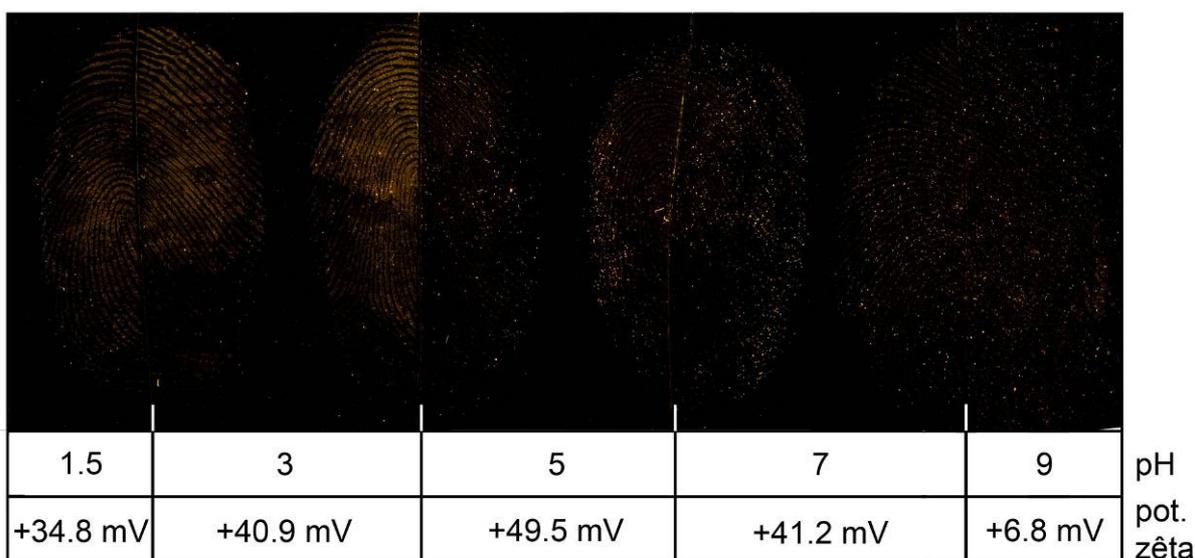


Figure 7-24 : Illustration des résultats obtenus à différents pH pour la détection de traces avec une solution de SiO₂ possédant une fonction amine primaire. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Ajout de NaCl

Les résultats obtenus avec les nanoparticules possédant des fonctions carboxyles sont tout de même plus luminescent et de meilleure qualité. Cette différence pourrait être due au potentiel zêta plus important des amines à ces valeurs de pH. Dès lors, du NaCl est ajouté à la solution pour abaisser la charge et déterminer ainsi son effet sur la détection. À l'instar des particules chargées négativement, l'augmentation de la force ionique par

adjonction de NaCl conduit à la diminution du potentiel zêta. Ainsi, des solutions d'amines primaire et quaternaire sont appliquées sur des traces à pH 3 avec une concentration en NaCl de 0.8 M (Figure 7-25). Bien que le NaCl permettent d'abaisser le potentiel de l'amine quaternaire de 53.7 à 20.8 mV, aucune détection n'a lieu. La solution d'amine primaire présente un potentiel de 26.5 mV avec 0.8 M de NaCl et permet d'obtenir un résultat. Ce phénomène, rappelant la comparaison effectuée précédemment entre le carboxyle et le sulfonate, montre à nouveau que la présence d'une fonction permettant de créer une liaison peptidique (amine et carboxyle) est nécessaire pour la mise en œuvre d'une interaction.



Figure 7-25 : Comparaison de l'effet d'une diminution de potentiel zêta pour des solutions de nanoparticules fonctionnalisées avec des amines primaires (à gauche) et quaternaires (à droite). Les deux solutions sont à pH 3 et contiennent une concentration en NaCl équivalente (0.8 M), pour un temps d'immersion d'une heure. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

La Figure 7-26 illustre l'effet du NaCl sur la détection pour des solutions contenant des nanoparticules possédant des amines primaires et quaternaires. Pour cette seconde amine, aucune modification n'apparaît, alors que la qualité de la détection est améliorée par l'adjonction de NaCl dans le cas de l'amine primaire. La Figure 7-27 illustre pour finir l'influence du pH sur une solution nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisées avec des amines primaires. Les résultats sont comparables à ceux du carboxyle, lorsque le potentiel zêta est abaissé suite à l'ajout de NaCl, la détection est possible à pH plus élevé.

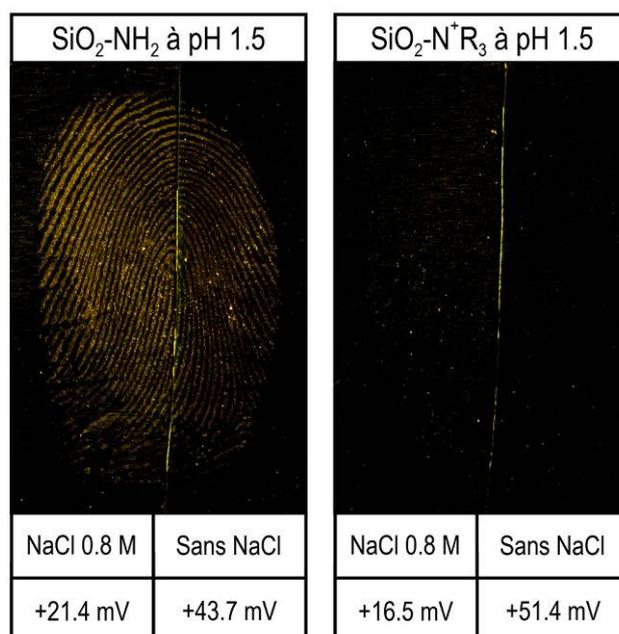


Figure 7-26 : Illustration de l'effet d'une diminution du potentiel zêta sur la détection, par ajout de NaCl. L'image de gauche présente l'application de nanoparticules fonctionnalisées avec des amines primaires et l'image de droite des nanoparticules fonctionnalisées avec des amines quaternaires. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.



Figure 7-27 : Illustration de l'influence du pH sur la détection pour une solution de nanoparticules fonctionnalisées avec une amine primaire, contenant du NaCl. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Liaison peptidique

À l'instar des expérimentations précédentes effectuées avec le carboxyle, la possibilité de favoriser la formation de la liaison peptidique a été vérifiée. Ainsi, une procédure similaire a été mise en œuvre. Une solution d'EDC/NHS est ajoutée à la solution de nanoparticules fonctionnalisées avec un groupement amine primaire à pH 6, puis les échantillons de traces sont immergés durant une demi-heure.

Les résultats obtenus ne sont pas illustrés ici, car aucune détection n'a été obtenue. La concentration du catalyseur et des nanoparticules, ainsi que la durée d'immersion dans la solution ont été variées, mais l'EDC/NHS ne semble pas permettre de favoriser la liaison carboxyle lorsque les nanoparticules sont fonctionnalisées avec un groupement amine. Précédemment, les carboxyles des nanoparticules étaient tout d'abord activés en solution, et ils réagissaient dans un second temps avec les amines des sécrétions. Ici, le phénomène est inversé, le diimide active les groupements carboxyles des traces, qui peuvent dès lors réagir avec les amines des nanoparticules, mais également avec les amines des sécrétions. Cette seconde possibilité semble plus favorable, ce qui explique l'absence de réaction avec les amines des nanoparticules. La formation de la liaison peptidique à partir d'amines ne semble donc pas possible dans ces conditions.

Spectrométrie IR

Une autre méthode d'analyse a été mise en œuvre pour vérifier la formation de la liaison peptidique. En effet, cette liaison peut être mise en évidence par spectrométrie IR. Toutefois, comme les sécrétions papillaires contiennent déjà un grand nombre de liaisons de ce type avant la détection (provenant des molécules organiques des sécrétions comme les protéines), la formation de nouvelles liaisons ne peut pas être mise en évidence par cette technique.

7.3 Considérations sur l'influence de la taille

Avant de dresser le bilan de l'utilisation des nanoparticules d'oxyde de silicium, et comme le diamètre de ces entités peut être modifié en variant les conditions de synthèse, il est possible d'apporter quelques éléments de réponse quant à l'influence de la taille des particules sur la détection des traces papillaires.

Synthèse de nanoparticules de taille variable

Des nanoparticules de taille variable, fonctionnalisées avec des groupements carboxyles, ont été obtenues en suivant le même protocole de synthèse par microémulsion inverse précédemment établi, mais en variant les ratios d'eau, de TEOS et d'ammoniac dans le but d'obtenir des particules de 50, 100 et 200 nm environ. Les conditions de synthèse et les ratios précis sont disponibles à l'Annexe H.

La mesure DLS des solutions est illustrée par la Figure 7-28. La variation du ratio des réactifs permet donc d'influencer effectivement le diamètre des particules. En effet, des tailles de 30, 90 et 200 nm ont été obtenues. Les solutions sont stables et présentent une faible dispersion de taille, comparable aux résultats de la synthèse standard utilisée jusqu'ici. Une différence de comportement optique a tout de même été observée : la luminescence de la solution de particules de 200 nm est très faible, ce qui risque de mener à un résultat faiblement luminescent.

Résultat de la détection

Ces solutions ont dès lors été appliquées sur des échantillons de traces à pH 3, durant 60 minutes. Les traces détectées sont présentées à la Figure 7-29. La comparaison des résultats montre qu'il n'y a pas de différence de qualité lorsque des particules de 30 et de 90 sont appliquées sur des traces. En effet, la résolution des crêtes est similaire, de même que l'intensité de la luminescence. Toutefois, les traces obtenues avec les nanoparticules de 200 nm n'étant que faiblement luminescentes, il n'est pas possible de déterminer si une interaction a eu lieu avec les traces ou non.

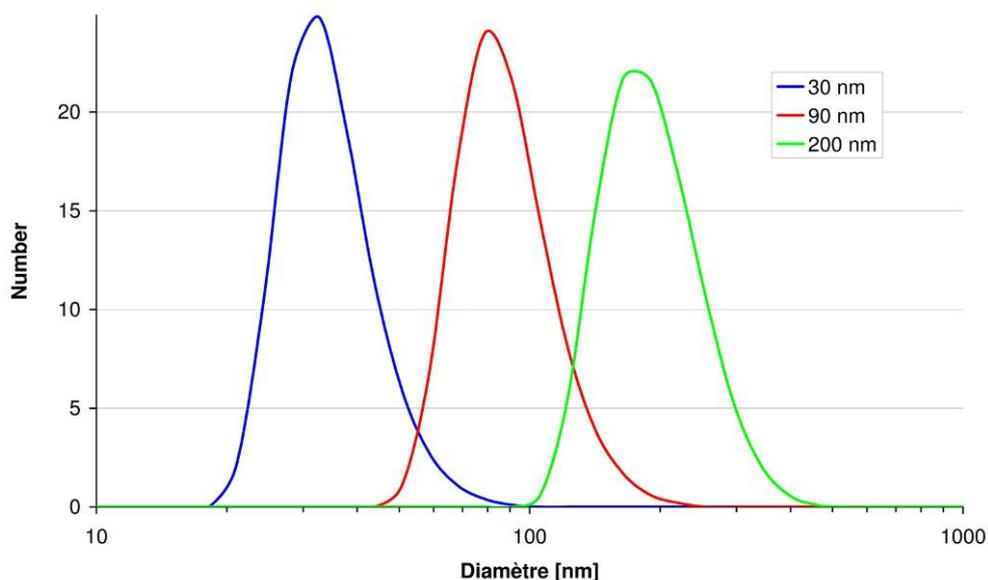


Figure 7-28 : Résultat de la mesure du diamètre hydrodynamique des solutions de nanoparticules de SiO₂ de taille variable.

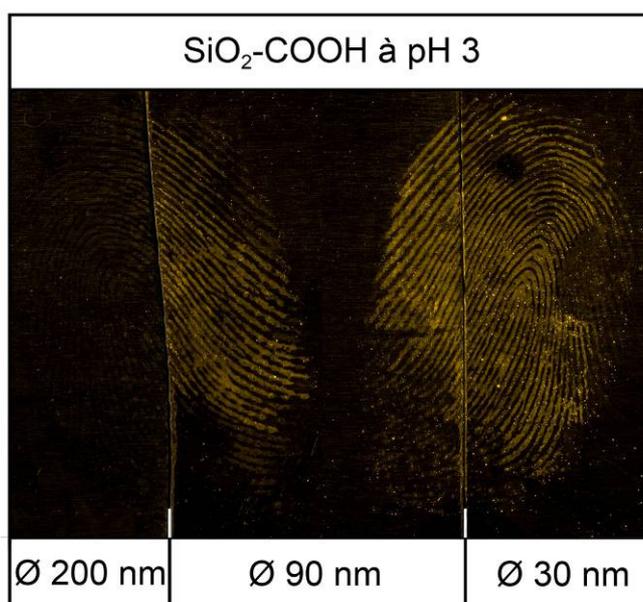


Figure 7-29 : Résultat de la détection de traces papillaires sur aluminium, avec des solutions de nanoparticules de SiO₂ de taille variable, fonctionnalisées avec des groupements carboxyles. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Discussion

Il n'est pas aisé de déterminer l'influence de la taille des nanoparticules sur la seule base de ces résultats. En effet, la variation du diamètre des nanoparticules induit d'autres modifications ayant potentiellement une influence sur la détection. Tout d'abord, les nanoparticules de 200 nm ne présentent pas de luminescence suffisamment intense pour

pouvoir être détectées. La concentration en colorant ne semble pas être à l'origine du problème, la même valeur a été respectée pour les trois tailles de nanoparticules. Il est possible que les particules de 200 nm comportent une porosité qui ne permet pas de retenir le colorant au sein de la matrice. Une molécule de colorant possédant un encombrement stérique plus important pourrait être utilisée pour prévenir ce problème. Des nanoparticules se sont peut être déposées sur les crêtes, mais il n'est pas possible de les visualiser et donc de comparer la qualité de la détection.

Le changement de ratio des réactifs durant la synthèse induit une modification du diamètre des nanoparticules, mais également une variation de leur concentration. De même, le nombre de molécules piégées au sein de la structure est variable et influence la qualité des résultats. En dehors des propriétés optiques, les propriétés de surface sont également influencées. Une quantité de ligand identique a été ajoutée pour les trois solutions. La concentration du ligand devrait être ajustée précisément pour obtenir des particules possédant un nombre de fonctions par nm² identique.

Afin de pouvoir tirer une conclusion sur le réel effet de la taille, tous ces paramètres devraient être étudiés de manière approfondie, pour pouvoir réellement évaluer l'effet de la variation de la taille de manière indépendante des autres paramètres. Toutefois, ces résultats préliminaires permettent déjà de montrer qu'une variation de taille de 30 à 90 nm ne semble pas une grande influence sur la détection.

7.4 Bilan de l'application des nanoparticules d'oxyde de silicium fonctionnalisées

Ce chapitre a présenté l'utilisation de nanoparticules d'oxyde de silicium fonctionnalisées avec différents groupements et appliquées spécifiquement pour investiguer et comprendre les mécanismes impliqués dans la détection de traces papillaires.

Les nanoparticules ont tout d'abord été synthétisées, puis caractérisées en se focalisant sur leur comportement en solution, en fonction de l'évolution du pH. Des particules stables d'environ 70 nm et possédant un potentiel zêta variable selon le pH ont pu être obtenues. L'ajout de différents groupements à la surface des particules a permis d'en ajuster la stabilité sur toute la gamme de pH, ainsi que de moduler leur réactivité. La synthèse par microémulsion inverse s'avère donc être une procédure flexible permettant d'obtenir de manière reproductible des particules aux propriétés variables. L'utilisation de la Rhodamine 6G fournit aux nanoparticules une luminescence suffisante pour qu'elles puissent être détectées. Toutefois, d'autres colorants plus luminescents pourraient être utilisés pour une utilisation en routine⁴⁶. Cependant, la Rhodamine 6G étant bon marché, elle constitue un colorant de choix pour une étude de ce type nécessitant de nombreuses synthèses.

Les paramètres tels que le pH, le potentiel zêta des nanoparticules et le type de fonction greffé ont été identifiés comme ayant la plus grande influence sur la détection. Ils ont dès lors été évalués et testés séparément à l'aide des divers types de nanoparticules synthétisées.

⁴⁶ D'autres colorants tels que la Rhodamine B et le RuBpy ont été testés au Chapitre 8.

L'hypothèse électrostatique, communément admise pour la SMD, a été mise en défaut pour l'application des nanoparticules d'oxyde de silicium. En effet, ni la charge des traces et des nanoparticules, ni le pH de la solution ne sont décisifs pour la détection. L'interaction est principalement dictée par la présence d'une fonction carboxyle à la surface des nanoparticules, permettant de créer des liaisons peptidiques avec les groupements amines des traces. Ce principe a été vérifié par différentes expérimentations. Il a par exemple été possible de favoriser la création de la liaison peptidique par l'ajout d'un catalyseur, permettant d'obtenir des résultats avec une concentration de nanoparticules moindre, et pour une durée d'immersion plus courte. La création du lien a également pu être empêchée, en bloquant les amines des traces, en les faisant préalablement réagir avec un autre composé. La formation de la liaison peptidique a également pu être mise en œuvre en utilisant une fonction amine présente à la surface des nanoparticules et réagissant avec les carboxyles des sécrétions. Il n'a jamais été possible d'obtenir une détection avec des nanoparticules ne possédant pas de fonctions carboxyles ou amines.

Ce chapitre n'avait pas pour objectif la mise au point d'une technique de détection. Dès lors, les paramètres utilisés n'ont pas été optimisés en vue d'une application pratique en routine sur des cas réels. En effet, jusqu'ici, un seul donneur a été utilisé et les échantillons n'ont été récoltés que sur une seule surface. Cette limitation est justifiée par le fait qu'il s'agit d'une étude fondamentale du principe de détection, et non pas du développement d'une technique. Toutefois, le support des traces peut avoir une influence non négligeable sur les résultats finaux. Le fait de n'utiliser qu'un seul support est dès lors restrictif. Ce choix a été effectué pour restreindre les paramètres, mais ces résultats doivent être vérifiés sur d'autres supports, de même qu'avec un nombre plus important de donneurs.

Finalement, ce chapitre a donc permis d'apporter des éléments de réponse quant à l'interaction des nanoparticules avec les traces. L'interaction électrostatique n'influence pas la détection des traces papillaires avec les nanoparticules d'oxyde de silicium. En effet, ce sont les fonctions chimiques présentes à la surface qui sont à l'origine de l'interaction, par l'établissement d'une liaison peptidique entre la surface des particules et les sécrétions papillaires.

7.5 Transposition à la SMD

Avant de conclure ce chapitre, l'utilisation des nanoparticules d'or est brièvement discutée ici en regard des expérimentations effectuées ci-dessus.

Considérations sur l'hypothèse électrostatique

Selon l'hypothèse communément acceptée, l'or colloïdal utilisé pour la SMD interagit avec les sécrétions papillaires selon une attraction électrostatique. Il a toutefois pu être montré pour les nanoparticules de SiO₂ que cette interaction n'a qu'une influence très limitée sur la détection. Il est dès lors nécessaire de revoir cette hypothèse sous l'angle de ces nouveaux résultats.

Les nanoparticules d'or utilisées pour la SMD sont entourées de molécules de citrate de sodium, possédant trois groupements carboxyles qui fournissent une charge négative aux nanoparticules. À un pH de 2.65 (le pH optimal pour la détection), les nanoparticules

ont un potentiel zêta plus faible situé aux alentours de -10 mV et une interaction a lieu avec les traces. Une étude récente (Bécue *et al.*, 2012) a permis de diminuer l'effet du pH en greffant de molécule d'acide aspartique à la surface des nanoparticules. Cet acide aminé présente un groupement amine qui se lie à la surface des particules d'or et deux groupements carboxyles. De telles nanoparticules permettent la détection à un pH plus élevé, en effet des traces ont été détectées jusqu'à pH 5. À cette valeur, l'attraction électrostatique ne devrait plus se produire, la charge des traces étant trop faible. En considérant les résultats obtenus avec les nanoparticules de SiO₂ au Chapitre 7, l'influence des groupements carboxyles sur l'interaction des nanoparticules d'or avec les traces papillaires devient plus claire.

Il semble donc que ces groupements jouent un rôle non négligeable dans la détection. Toutefois, un surfactant, le Tween 20, est ajouté aux nanoparticules avant la détection. Il permet de stabiliser les particules et a pour effet de diminuer le potentiel zêta, ainsi que d'empêcher la formation d'un bruit de fond trop important. La réelle influence du Tween 20 n'a jamais été déterminée. La présence de ce surfactant rend l'application des principes du Chapitre 7 plus compliquée. Dès lors, comme la détection de trace est possible sans surfactant, l'application des nanoparticules d'or a été effectuée sans y avoir recourt. L'effet de l'abaissement du potentiel zêta et la formation de la liaison peptidique a été testée.

Effet de l'ajout de NaCl et d'EDC/NHS

L'ajout de NaCl dans la solution de nanoparticules d'or colloïdal provoque une précipitation immédiate, même pour une faible concentration de NaCl (<50 mM). Il n'a dès lors pas été possible d'abaisser le potentiel zêta des particules de cette façon.

À l'instar du NaCl, l'ajout d'une très faible quantité de diimide à l'or colloïdal provoque l'agglomération instantanée des particules. Ainsi, ces deux modes d'application n'ont pas pu être mis en œuvre pour les nanoparticules d'or.

Discussion

Les tests effectués ici sont un échec et ils ne permettent pas de mettre en défaut l'hypothèse électrostatique. Il n'est en effet pas aisé d'appliquer les raisonnements découlant du Chapitre 7. Contrairement aux alcoxysilanes ancrés au sein des nanoparticules de SiO₂ ou aux thiols liés de manière covalente à la surface des *quantum dots*, les molécules de citrate sont adsorbées à la surface. De plus, la solution n'est pas purifiée avant l'application sur les traces. Elle contient donc encore des réactifs, des produits de réaction et des molécules de citrate non liées à la surface des particules. L'ajout du surfactant vient encore ajouter un paramètre supplémentaire.

Afin d'investiguer en détail les principes régissant l'interaction des nanoparticules d'or avec les sécrétions, il faudrait mener une étude en séparant tous les paramètres. L'effet du Tween 20 devrait être déterminé en priorité. Il serait également indispensable de pouvoir travailler avec des solutions purifiées. Il faudrait encore avoir recourt à des fonctions greffées de manière covalente à la surface de l'or. L'étude de toutes ces variables nécessiterait la mise en œuvre de nouvelles procédure de travail adaptée à l'or colloïdal et ne sauraient être traitées ici.

Chapitre 8 : *Applications pratiques et transposition à d'autres nanoparticules*

Ce chapitre offre un aperçu des potentielles applications découlant des observations effectuées au chapitre précédent, en essayant de tirer profit de la liaison peptidique pouvant être formée entre les nanoparticules et les sécrétions papillaires. Au total, quatre voies prometteuses sont détaillées dans les points suivants.

8.1 Application pratique des nanoparticules d'oxyde de silicium

Les expérimentations sur les nanoparticules d'oxyde de silicium menées au chapitre précédent ont été effectuées dans le but de comprendre les interactions se produisant entre les sécrétions papillaires et les nanoparticules. Elles ont apporté des éléments de réponse sur les principes régissant la détection, mais elles ne permettent cependant pas de rendre compte des capacités de la méthode en comparaison avec d'autres techniques utilisées en routine. Bien que les objectifs de ce travail ne comprennent pas la mise au point et l'optimisation d'une technique en particulier, il semble important d'établir le potentiel de ces structures, en les appliquant sur des traces d'âge variable, provenant de plusieurs donneurs et sur différentes surfaces, et en les comparant à d'autres techniques utilisées en routine.

8.1.1 Optimisations

Influence du mode de détection

Avant de procéder à l'évaluation de la technique, il est nécessaire d'effectuer une première phase d'optimisation. Elle concerne tout d'abord le mode de détection. En effet, la liaison peptidique, pouvant être créée entre les groupements carboxyles des nanoparticules et les amines des sécrétions, est favorisée en abaissant à 3 le pH de la solution (ce qui provoque une diminution de la charge), ou en ajoutant du NaCl pour augmenter la force ionique (et de ce fait également diminuer la charge), ou encore en activant les groupements carboxyles des nanoparticules afin de favoriser la liaison avec les amines des sécrétions. Ces trois modes de détection doivent dès lors être comparés. L'anhydride succinique, utilisé au chapitre précédent, permet d'augmenter la quantité de groupes fonctionnels présents au niveau de la surface des nanoparticules. Il est dès lors important de comparer son effet avec l'utilisation d'un unique groupement carboxyle. Pour finir, la dernière optimisation concerne les propriétés optiques. La Rhodamine 6G utilisée jusqu'ici permet d'observer une luminescence, mais cette dernière n'est pas optimale. Dès lors des comparaisons vont être effectuées entre plusieurs colorants.

La Figure 8-1 illustre la comparaison entre des traces détectées selon les trois modes décrits ci-dessus. Pour ces détections, le même type de solution de nanoparticules a été utilisé et appliqué selon les conditions étudiées au chapitre précédent. Pour la détection à pH acide, la solution est diluée par deux, puis son pH est abaissé jusqu'à 3 par adjonction

d'HCl. Pour la solution contenant du NaCl, elle est également diluée par deux et contient une concentration finale de 0.5 M de NaCl, à un pH de 6. La dernière solution est diluée par 4 et contient une concentration de 5 mM d'EDC/NHS au ratio 1:1, permettant l'activation des groupements carboxyles. Les échantillons sont immergés respectivement durant 60 minutes dans les deux premières solutions et 30 minutes dans la dernière.

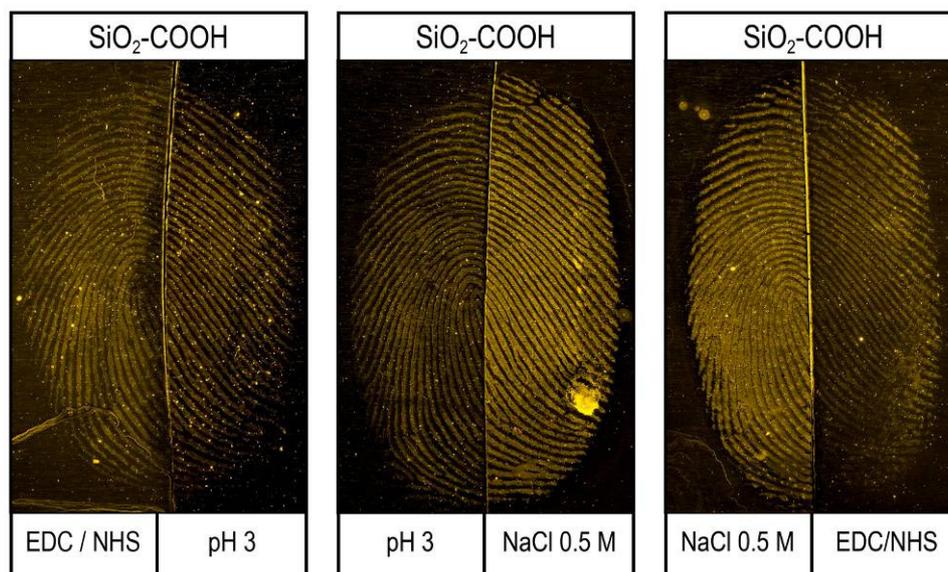


Figure 8-1 : Comparaison des trois modes de détection possibles avec les nanoparticules de SiO₂ fonctionnalisés avec des groupements carboxyles. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Les résultats montrent qu'il est possible d'obtenir des traces luminescentes avec les trois modes de détection. Il s'avère toutefois que l'ajout de NaCl permet d'obtenir les traces les plus luminescentes, et les plus nettes. Les deux autres résultats sont jugés équivalents entre eux, mais de qualité inférieure à ceux du NaCl. Ce mode de détection a dès lors été sélectionné comme paramètre optimal.

Effet de la fonction de surface

Deux ligands contiennent des groupements carboxyles pouvant permettre de créer des liaisons carboxyles : le carboxyéthylsilanetriol et l'anhydride 3-(triéthoxysilyl) propylsuccinique. Comme la présence de fonctions carboxyles détermine l'interaction des nanoparticules avec les sécrétions, l'utilisation de l'anhydride succinique (contenant deux groupements carboxyles) devrait permettre une amélioration des résultats. De ce fait, des essais ont été menés pour évaluer l'effet de ces deux fonctions sur la détection. Les comparaisons sont donc effectuées entre des solutions contenant des nanoparticules fonctionnalisées avec un carboxyle et un anhydride succinique. La détection est mise en œuvre selon le mode d'application choisi précédemment (pH 6 et concentration de NaCl de 0.5 M).

Les résultats sont illustrés par la Figure 8-2. Un bruit de fond important apparaît lors de l'application de l'anhydride succinique et les traces obtenues semblent floues, alors que des pores sont nettement observables sur les moitiés de traces détectées avec le carboxyle. Le carboxyle simple donnant de meilleurs résultats dans ces conditions, il sera donc sélectionné pour la suite. Toutefois, dans le cas d'une future optimisation de la technique, il serait important de reconsidérer l'utilisation de l'anhydride succinique en s'attardant sur les paramètres de détection, qui, s'ils sont plus précisément ajustés pourraient mener à de meilleurs résultats.

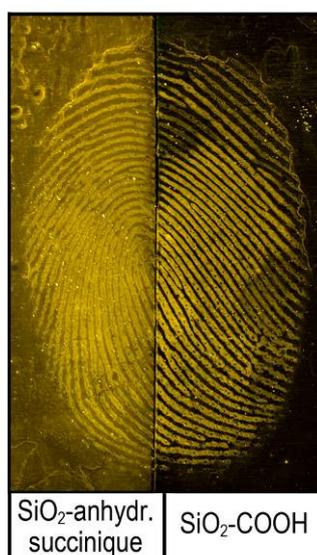


Figure 8-2 : Comparaison des résultats pouvant être obtenus avec deux ligands différents possédant un ou deux groupements carboxyles par fonction, détection à pH 3. Visualisation en luminescence avec une excitation à 515 nm et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Propriétés optiques

La dernière optimisation concerne les colorants utilisés. Trois types de colorants différents ont été introduits au sein des structures : la Rhodamine 6G (utilisée comme standard pour la comparaison), la Rhodamine B et le RuBpy. La concentration en Rhodamine B est similaire à celle de la Rhodamine 6G (0.1 M), alors que celle du RuBpy est inférieure (0.0166 M). Une valeur de 0.1 M a tout d'abord été choisie pour des raisons de cohérence, mais avec une telle quantité de colorant, les nanoparticules sont de qualité médiocre (taille inhomogène, faible stabilité). Dès lors, la concentration recommandée par Bagwe *et al.* (2004) a été respectée (16.6 mM). De nombreux autres colorants auraient pu être choisis, mais comme les premiers résultats obtenus avec ces trois colorants sont satisfaisants, les recherches n'ont pas été approfondies.

Les analyses spectrofluorimétriques effectuées permettent de déterminer les conditions d'excitation et d'émission optimales (Figure 8-3). Le RuBpy possède un décalage de Stokes de plus de 100 nm, alors que celui des deux autres colorants est plus faible (20 nm).

Les traces ont été détectées à pH 6, avec une concentration de NaCl de 0.5 M, selon le protocole établi précédemment. Chaque demi-trace a été observée selon les conditions permettant d'obtenir les résultats les plus luminescents. Bien que le RuBpy provoque un bruit de fond plus intense que les deux autres colorants, il s'agit de l'option permettant d'obtenir les résultats les plus luminescents (Figure 8-4). Dès lors, et même en tenant compte du bruit de fond plus élevé, ce colorant apparaît comme le choix optimal.

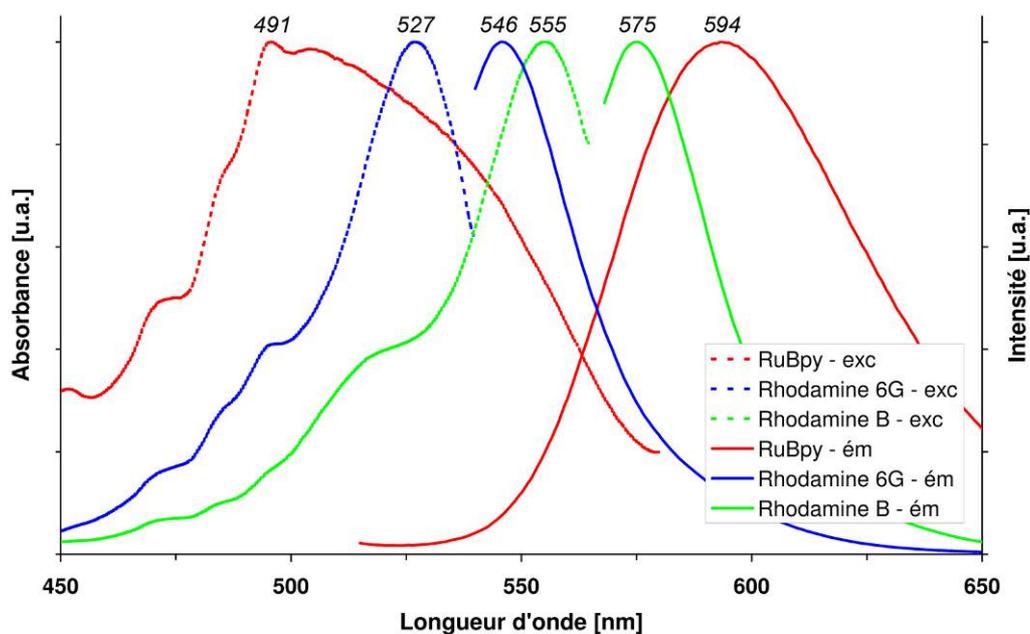


Figure 8-3 : Figure illustrant les spectres d'émission et d'excitation des nanoparticules synthétisées avec trois colorants différents.

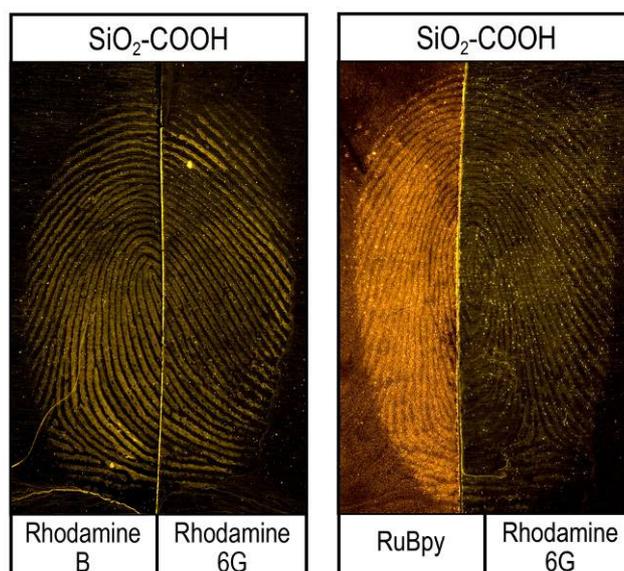


Figure 8-4 : Illustration des résultats de la détection pouvant être obtenus avec trois colorants, la Rhodamine 6G, la Rhodamine B et le RuBpy. Visualisation en luminescence avec une excitation à 490 nm (RuBpy) et à 515 nm (Rhodamine 6G et B), et une observation avec un filtre interférentiel à 590 nm.

Résumé des conditions optimales

Bien qu'effectuée avec un seul donneur et sur une seule surface, cette brève optimisation a permis d'améliorer sensiblement la qualité de la détection. Un ajustement plus précis des paramètres de détection serait nécessaire avant d'envisager une application à plus large échelle. Toutefois, cette étude préliminaire permet de mener une première série de comparaisons avec une technique de routine. Les tests précédents ont donc permis d'établir que la détection à pH 6 avec une solution contenant une concentration de 0.5 M de NaCl permet d'obtenir les meilleurs résultats avec des particules fonctionnalisées avec un groupement carboxyle simple. Concernant les propriétés optiques, c'est le RuBpy qui détient les caractéristiques permettant d'avoir la meilleure luminescence.

8.1.2 Comparaison

Les nanoparticules d'oxyde de silicium ayant principalement été appliquées sur des surfaces lisses et non-poreuses, les résultats seront comparés à la fumigation de vapeur de cyanoacrylate. Cette technique la plus utilisée sur les surfaces de ce type. Toutefois, comme des traces blanches sont obtenues, et afin de pouvoir effectuer des comparaisons valables, un cyanoacrylate luminescent est utilisé, le Lumicyano™⁴⁷. Les traces obtenues sont directement luminescentes dans des conditions comparables à celles du RuBpy.

⁴⁷ Il n'y a, l'heure actuelle, aucun article publié sur cette technique. Plus d'informations sont disponibles sur le site du fabricant : <http://www.crimescenetechnology.fr/fr/wp-content/uploads/2012/08/CST-Lumicyano-FR.pdf>, dernière consultation le 09.07.2013.

Afin de pouvoir traiter un nombre suffisant d'échantillons avec les nanoparticules de SiO₂, un volume dix fois supérieur au volume standard a été synthétisé. Une telle augmentation ne provoque aucune diminution de la qualité des nanoparticules. L'analyse DLS des l'échantillon est cohérent avec les résultats obtenus jusqu'ici. Des nanoparticules de 77.4 nm, de dispersion faible et possédant un potentiel zêta négatif ont été produites.

Les capacités des deux techniques sont testées sur des séries de 20 traces en apposition déplétives, provenant de trois donneurs (deux hommes, une femme) et déposées sur quatre supports (feuille d'aluminium, verre, PE noir, PP transparent). Parmi les donneurs figurent : un bon, un moyen et un dernier donneur relativement mauvais⁴⁸. Deux autres surfaces poreuses ont également été traitées, du papier blanchi et de papier recyclé. Les échantillons de traces sont récoltés comme indiqué au point 5.7.1, sans enrichissement préalable. Les traces déplétives ont été traitées une semaine après leur déposition. Les traces sont coupées en deux⁴⁹ et chaque technique est appliquée le même jour. D'autres traces d'âge variable (de un jour à sept ans), provenant d'autres donneurs ont également été traitées. Tous les résultats ont été photographiés le même jour, après avoir réuni les deux moitiés de traces correspondantes. Les prises de vue sont effectuées sous une lumière d'excitation de 495 nm (Mini-CrimeScope 400) et avec un filtre interférentiel dont la bande passante est centrée à 590 nm.

Résultats obtenus pour les déplétions sur surfaces non-poreuses

Les deux techniques ont mené à l'obtention de résultats satisfaisants. Elles ont pu être correctement appliquées sur toutes les surfaces, conformément à la procédure établie. Le cyanoacrylate s'est déposé normalement, et les résultats obtenus sont similaires aux résultats généralement obtenus avec cette technique. Il est donc possible de procéder à la comparaison des moitiés de traces.

Avant de traiter de la sensibilité de la méthode, établie grâce aux traces déplétives, il est préférable de commencer par décrire les résultats de la première apposition. La Figure 8-5 présente les premières traces pour chaque donneur sur chacune des surfaces. La qualité des résultats variant selon le substrat, ils sont donc décrits de façon séparée.

L'aluminium est une surface considérée comme simple et donnant généralement de très bons résultats. Les deux techniques ont permis d'obtenir des traces lumineuses, avec une intensité plus forte pour le cyanoacrylate. Cependant, au niveau de la qualité de la détection, le cyanoacrylate a tendance à former des amas de matière à certains endroits des crêtes, provoquant l'apparition de points plus fortement lumineux (donneurs A et B). La détection est cependant homogène pour le dernier donneur. Ce phénomène n'est pas constaté avec les nanoparticules qui permettent de révéler des traces de façon homogène pour les trois donneurs. Il faut encore relever l'apparition d'un bruit de fond avec les nanoparticules (déjà constaté durant la phase d'optimisation), mais il n'empêche pas l'observation des traces. Ce bruit de fond ne paraît pas provenir d'un manque de

⁴⁸ La qualité du donneur est jugée de manière empirique selon l'expérience du soussigné.

⁴⁹ Cela est vrai pour toutes les surfaces à l'exception du verre qui est découpé avant la déposition des traces, pour des raisons pratiques évidentes.

ringage des échantillons, car il apparaît de manière uniforme. Il semble plutôt dû à une interaction avec les supports, ce qui n'est pas été constaté avec le cyanoacrylate. Cette interaction néfaste pourrait éventuellement être diminuée en raccourcissant le temps d'immersion des traces dans la solution.

Pour la seconde surface, le PE noir, les constatations effectuées précédemment sont encore valables. Le cyanoacrylate, moins luminescent, mène à nouveau à l'apparition de traces en pointillés, et de façon plus marquée pour le donneur B. En ce qui concerne l'application des nanoparticules, le bruit de fond constaté pour l'aluminium est plus prononcé pour le PE. Il masque même parfois complètement les traces. Toutefois, il n'est toutefois pas homogène et lorsqu'il est absent (donneur C), il est possible d'observer des traces luminescentes de très bonne qualité. Les nanoparticules se déposent donc efficacement sur les sécrétions, mais le résultat est en partie masqué par une déposition non sélective sur le support.

Le PP transparent fournit des résultats sensiblement différents des deux surfaces précédentes. En effet, aucun bruit de fond n'est constaté et la détection avec les nanoparticules est très homogène. Les traces obtenus sont luminescentes et de qualité équivalente pour les trois donneurs. Par comparaison, le cyanoacrylate ne permet pas l'obtention de résultats aussi bons. En effet, une détection inhomogène est encore constatée (donneur A). Les résultats pour le donneur B sont mauvais, la trace n'est que très peu visible, contrairement à la demi-trace correspondante où des pores sont observables. Les résultats obtenus pour le troisième donneur sont équivalents, même si la détection avec les nanoparticules demeure plus homogène. Les crêtes sont en effet plus larges et mieux définies. Des amas de cyanoacrylate, menant à l'apparition d'empâtements, sont même constatés sur certaines zones de la trace. Les nanoparticules de SiO₂ fournissent donc de meilleurs résultats que le cyanoacrylate sur cette surface.

Cette tendance n'est pas constatée sur le verre. En effet, les traces semblent avoir été lavées par la solution de nanoparticules. Seule une très faible luminescence est observable et les traces obtenues sont de mauvaise qualité, contrairement au cyanoacrylate. Cette technique produit des résultats cohérents, comparables aux trois autres surfaces. Les paramètres d'application des nanoparticules ne semblent donc pas appropriés pour détecter des traces papillaires sur du verre.

Dans l'ensemble, le cyanoacrylate permet d'obtenir des résultats sur les quatre surfaces testées. Toutefois, des différences de qualité importantes sont observées entre les donneurs. Ces variations sont donc liées à la quantité et la qualité des sécrétions. L'inverse est constaté pour les nanoparticules. En effet, il y a très peu de variation de qualité entre les donneurs, alors que les résultats dépendent grandement de la surface en examen. Le verre semble ne pas être compatible avec l'application d'une solution à base aqueuse, qui lave les traces. L'apparition du bruit de fond sur le PE noir mène à la mauvaise visibilité des résultats. Lors d'une future optimisation, les conditions d'application devraient donc être revues afin de diminuer le bruit de fond, et éviter un lavage trop rapide des traces. Toutefois, l'application des nanoparticules de SiO₂ est prometteuse. Elle permet un développement très homogène, en étant beaucoup moins dépendante de la qualité des traces. Cela constitue un avantage considérable sur le cyanoacrylate.

Les résultats des déplétions sont résumés dans les tableaux de la Figure 8-6. L'évaluation a été effectuée telle que décrite par Bécue *et al.* (2009). Un (+) est attribué lorsque les crêtes sont clairement visibles et que la détection est homogène, sans zone manquante. Un (-) signifie que la trace n'est pas visible ou qu'un développement inverse a eu lieu (la trace est visible, mais elle n'est pas luminescente). Le score intermédiaire (\pm) est utilisé pour toutes les autres traces, à savoir quand des zones de la trace n'ont pas été révélées ou si elle est de qualité insuffisante pour effectuer un placement correct des minuties.

Pour l'aluminium et le PE noir, les résultats sont en général équivalents pour les cinq premières déplétions. Pour les suivantes, le cyanoacrylate permet de détecter plus de traces sur l'aluminium, alors que les nanoparticules sont plus sensibles sur le PE noir. Les nanoparticules sont également plus sensibles sur le PP transparent. Des traces de bonne qualité sont obtenues au moins jusqu'à la huitième déplétion (donneur B), alors que le cyanoacrylate ne permet de détecter que la première trace pour ce donneur. Les résultats sont dans l'ensemble moins bons sur le verre. La qualité des traces diminue très rapidement. Cette qualité moindre est également constatée pour le cyanoacrylate, la sensibilité se limite au maximum à la onzième déplétion.

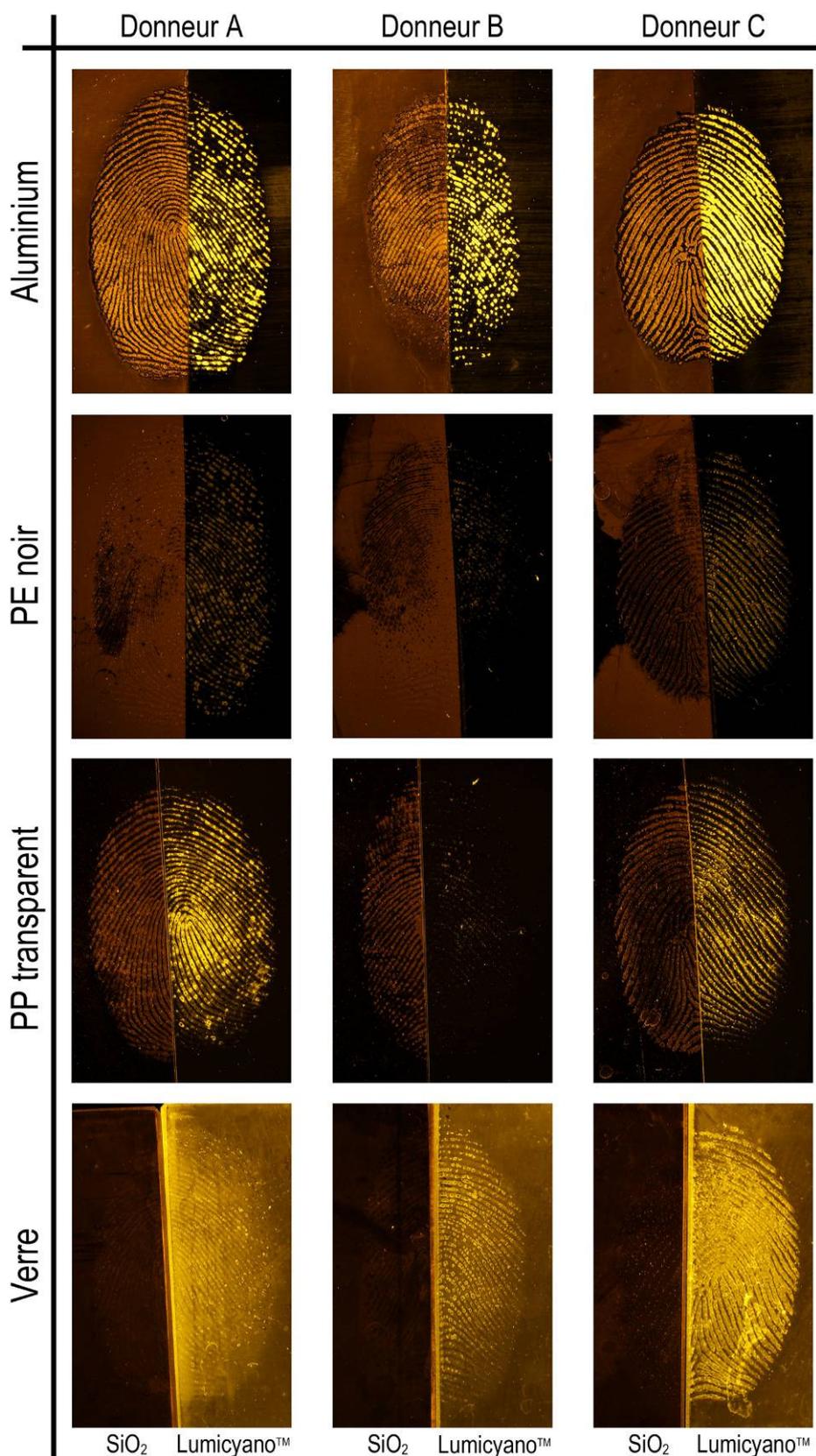


Figure 8-5 : Illustration des résultats obtenus à la première déplétion pour les trois donneurs sur chaque surface. Les résultats obtenus par l'application des nanoparticules d'oxyde de silicium sont à gauche, ceux obtenus avec le Lumicyano™ sont à droite.

| Déplétion | Aluminium | | | | | | PE noir | | | | | | Déplétion |
|-----------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| | donneur A | | donneur B | | donneur C | | donneur A | | donneur B | | donneur C | | |
| | SiO2 | Cyano | |
| 1 | + | + | + | ± | + | + | + | + | + | ± | + | + | 1 |
| 2 | + | + | + | ± | + | + | + | + | + | - | + | + | 2 |
| 3 | + | + | + | ± | + | + | + | ± | + | - | + | + | 3 |
| 4 | + | ± | ± | ± | + | + | + | ± | + | - | + | + | 4 |
| 5 | + | ± | ± | ± | ± | + | + | ± | ± | - | + | + | 5 |
| 6 | + | ± | - | ± | ± | + | + | ± | ± | - | + | + | 6 |
| 7 | + | ± | - | ± | ± | + | + | ± | - | - | + | + | 7 |
| 8 | + | ± | - | ± | - | + | + | ± | - | - | + | + | 8 |
| 9 | + | ± | - | ± | - | + | + | ± | - | - | + | + | 9 |
| 10 | ± | ± | - | - | ± | + | + | - | - | - | + | ± | 10 |
| 11 | ± | ± | - | - | - | + | + | - | - | - | + | ± | 11 |
| 12 | + | ± | - | ± | - | + | + | ± | - | - | + | ± | 12 |
| 13 | ± | + | - | ± | - | + | + | ± | - | - | ± | ± | 13 |
| 14 | ± | + | - | ± | - | + | + | ± | - | - | ± | ± | 14 |
| 15 | - | + | - | ± | - | + | + | + | - | - | ± | ± | 15 |
| 16 | - | + | - | ± | - | + | + | + | - | - | ± | ± | 16 |
| 17 | - | + | - | ± | - | + | + | + | - | - | ± | ± | 17 |
| 18 | - | + | - | ± | - | + | + | + | - | - | ± | ± | 18 |
| 19 | - | + | - | ± | - | + | + | + | - | - | ± | ± | 19 |
| 20 | - | ± | - | - | - | + | + | + | - | - | + | ± | 20 |

| Déplétion | PP transparent | | | | | | Verre | | | | | | Déplétion |
|-----------|----------------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|-------|-----------|
| | donneur A | | donneur B | | donneur C | | donneur A | | donneur B | | donneur C | | |
| | SiO2 | Cyano | SiO2 | Cyano | SiO2 | Cyano | SiO2 | Cyano | SiO2 | Cyano | SiO2 | Cyano | |
| 1 | + | + | + | ± | + | + | ± | + | - | + | ± | + | 1 |
| 2 | + | ± | + | - | + | + | ± | ± | - | + | - | + | 2 |
| 3 | + | ± | + | - | + | + | ± | ± | - | + | - | + | 3 |
| 4 | + | ± | + | - | + | + | - | ± | - | + | - | + | 4 |
| 5 | + | - | + | - | + | + | - | - | - | ± | - | + | 5 |
| 6 | + | - | + | - | + | + | - | - | - | - | - | ± | 6 |
| 7 | + | - | + | - | + | + | - | - | - | - | - | ± | 7 |
| 8 | + | - | + | - | + | + | - | - | - | - | - | ± | 8 |
| 9 | + | - | ± | - | + | + | - | - | - | - | - | ± | 9 |
| 10 | + | - | ± | - | + | + | - | - | - | - | - | ± | 10 |
| 11 | + | - | ± | - | + | + | - | - | - | - | - | ± | 11 |
| 12 | ± | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 12 |
| 13 | ± | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 13 |
| 14 | ± | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 14 |
| 15 | ± | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 15 |
| 16 | + | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 16 |
| 17 | + | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 17 |
| 18 | + | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 18 |
| 19 | ± | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 19 |
| 20 | ± | - | - | - | + | ± | - | - | - | - | - | - | 20 |

Figure 8-6 : Récapitulatif des résultats obtenus lors du traitement des traces déplétives, pour chaque donneur et surface. Un (+) est attribué lorsque les crêtes sont clairement visibles, un (±) lorsque des crêtes sont encore visibles, mais de qualité moindre, et un (-) lorsque plus aucune crête n'est visible ou lorsqu'un développement inverse est observé.

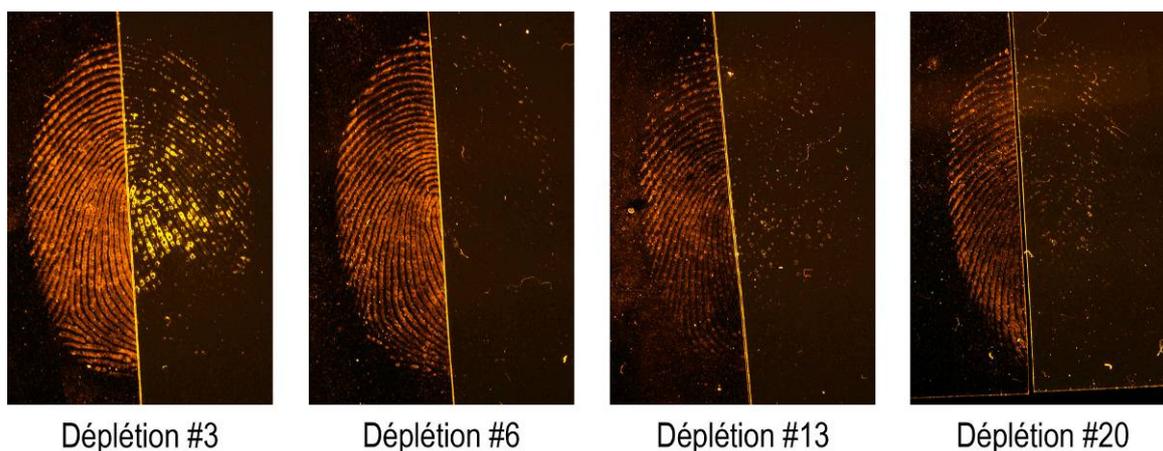


Figure 8-7 : Illustration des résultats obtenus après différentes déplétions sur du polypropylène transparent pour le donneur A.

En moyenne, et en ne prenant en compte que les traces de qualité (+), le cyanoacrylate permet de détecter jusqu'à 4.6 traces, contre 7.7 pour les nanoparticules de SiO₂. Toutefois, en considérant également les traces de qualité moyenne (±), un total de 11.4 est obtenu pour le cyanoacrylate, contre 10.8 pour le SiO₂. Les vapeurs de cyanoacrylate permettent donc de détecter un nombre plus important de trace. Mais, si cette technique est plus sensible, la qualité des traces obtenues avec les nanoparticules de SiO₂ est meilleure. La Figure 8-7 est une bonne illustration, les traces détectées avec les nanoparticules de SiO₂ sont de qualité supérieure à celles obtenues avec le cyanoacrylate.

Un phénomène particulièrement intéressant a été constaté durant l'observation des résultats. La Figure 8-8 illustre cet effet pour des traces déposées sur de l'aluminium. La qualité des traces diminue progressivement avec l'augmentation du nombre de déplétion (déplétions #4 à #10), ce qui peut logiquement être attribué à l'appauvrissement progressif de l'émulsion⁵⁰ présente sur les zones papillaires. Après un nombre suffisant de dépositions (variable selon les donneurs), un changement se produit. En effet, la déplétion #11 fournit un mauvais résultat pour les deux techniques, la quantité de sécrétion déposée étant très faible. Cependant, à la déposition suivante (#12), une trace très homogène est détectée avec le cyanoacrylate, alors que la demi-trace traitée avec les nanoparticules est en partie inversée et non luminescente. Ce phénomène se poursuit, la détection au cyanoacrylate demeurant d'excellente qualité alors qu'aucun résultat n'est obtenu avec le SiO₂. Une diminution de qualité est tout de même constatée pour la dernière déplétion (#20).

Ce phénomène s'explique principalement par la composition des sécrétions et leur interaction avec la technique de détection. Les appositions successives appauvrissent les zones papillaires de leur émulsion, mais les pores présents à la surface de la peau sécrètent en permanence de la sueur. Ce mélange contient les différents composés nécessaires à la polymérisation du cyanoacrylate, ainsi que des composés contenant des

⁵⁰ Mélange formé par les sécrétions eccrines, sébacées et les autres contaminants exogènes potentiels.

groupements amines primaires pouvant créer des liaisons peptidiques avec les carboxyles des nanoparticules. Cependant, les sécrétions eccrines étant solubles dans l'eau, elles sont lavées par la solution aqueuse de nanoparticules. Cet effet délétère du solvant n'a pas lieu avec le cyanoacrylate, ce dernier étant vaporisé sur les surfaces. Ce phénomène inhérent aux sécrétions représente dès lors une des limites de l'utilisation de nanoparticules en phase aqueuse.

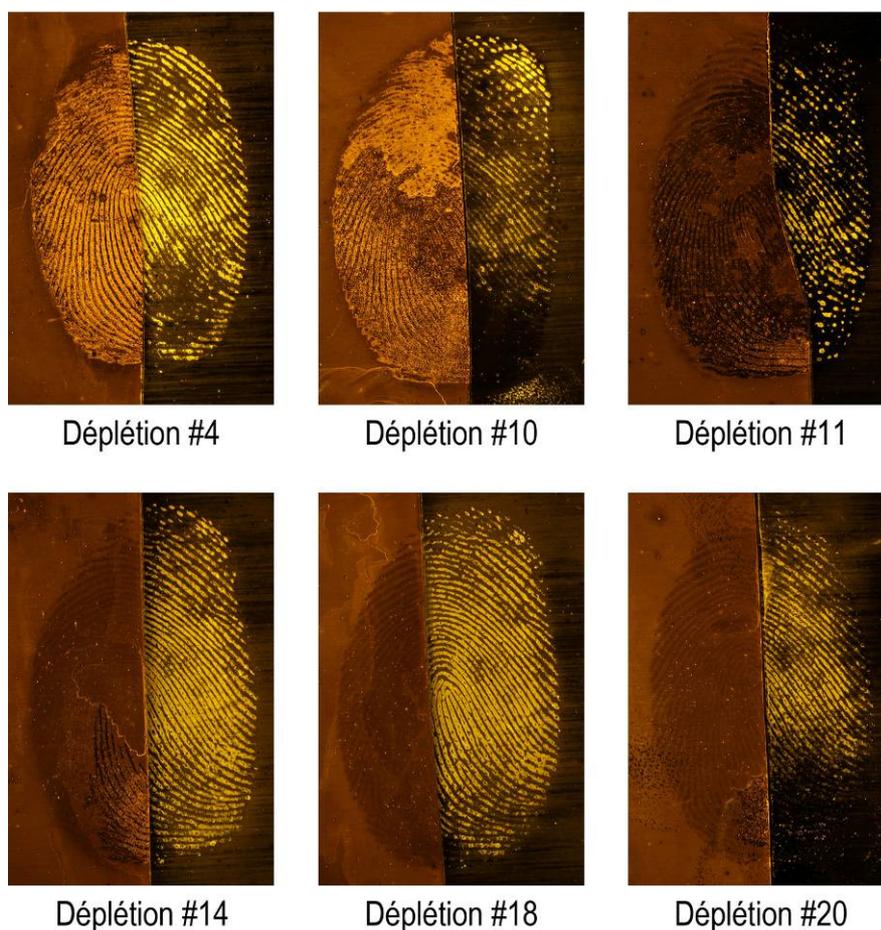


Figure 8-8 : Illustration des résultats obtenus après différentes délépion sur de l'aluminium pour le donneur A.

Application sur des traces âgées

Les performances des deux méthodes (cyanoacrylate et nanoparticules de SiO₂) ont été évaluées également sur des traces plus âgées, provenant de travaux antérieurs à cette recherche et dont les conditions exactes de déposition ne sont pas connues. Les résultats sont illustrés par la Figure 8-9.

À nouveau, la qualité de la détection est liée au donneur et au substrat, l'âge des traces n'est pas le paramètre ayant la plus grande influence. Des traces de 2 ans et 18 mois ont été détectées sur de l'aluminium et du PP respectivement, sans diminution de qualité apparente, en comparaison avec les traces âgées d'une semaine. Le cyanoacrylate permet également de détecter ces traces. Elles sont toutefois moins luminescentes et l'apparition de pointillés est plus prononcée. L'application sur des traces de 7 ans a

également conduit à un résultat. Sur le PP, le cyanoacrylate fournit de meilleurs résultats, alors que pour le PE, les deux techniques sont complémentaires. En effet, le centre de la trace est détecté par le cyanoacrylate et les bords sont visibles suite au traitement avec les nanoparticules.

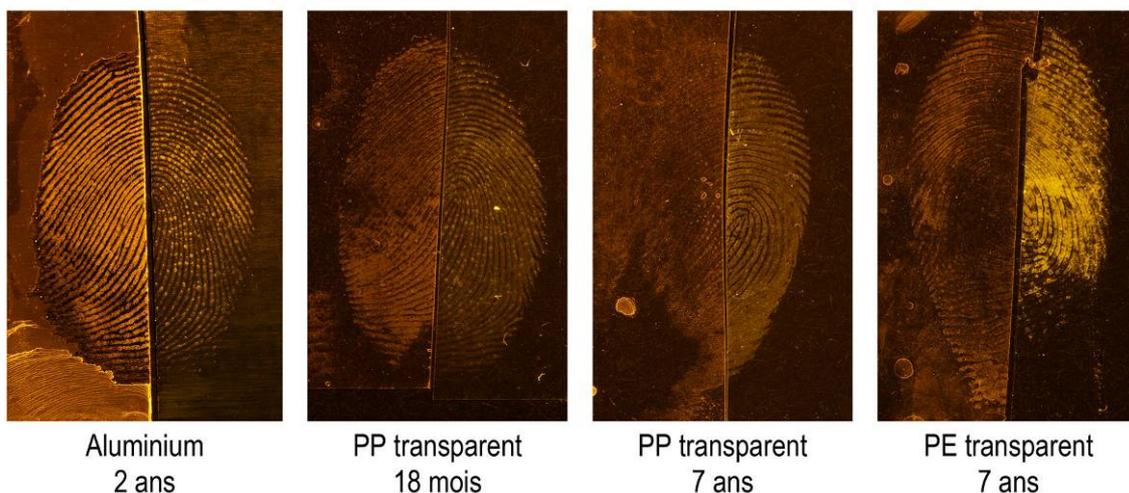


Figure 8-9 : Illustration des résultats obtenus sur des traces d'âges différents, la solution de nanoparticules est appliquée sur la moitié de gauche, et le LumicyanoTM sur la moitié de droite.

Application sur surfaces poreuses

La solution de nanoparticules de SiO₂ a été appliquée sur des échantillons de traces déposées sur des surfaces poreuses. Des papiers blanchi et recyclé ont été traités. Conformément aux prédictions, le support devient entièrement luminescent, même après un rinçage de plus d'une heure. La Figure 8-10 présente une comparaison entre un échantillon immergé dans une solution de nanoparticules (à gauche) et la moitié correspondante, sans traitement. Il n'est pas possible de déterminer si des nanoparticules se sont sélectivement déposées sur les crêtes, un fort bruit de fond masque tout résultat potentiel.

L'utilisation de nanoparticules sur surfaces poreuses est possible avec des solutions non-luminescentes, car même si une fraction de nanoparticules se dépose sur le support, un contraste peut encore être obtenu, contrairement aux nanoparticules luminescentes qui créent un bruit de fond trop intense. Dès lors, l'application de telles nanoparticules semble compromise sur toute surface présentant une porosité trop importante. Il faudrait trouver soit un moyen de rinçage plus efficace ou alors utiliser des nanoparticules ne devenant luminescentes qu'après leur fixation aux sécrétions.



Figure 8-10 : Illustration du résultat obtenu sur surface poreuse lors de l'application d'une solution de nanoparticules de SiO₂ luminescentes (moitié de gauche), et sans traitement (moitié de droite).

8.2 Transposition aux *quantum dots*

Pour rappel, les expérimentations du Chapitre 6 ont permis de conclure que les *quantum dots* étaient difficilement manipulables et très sensibles aux variations de pH. Un milieu acide (dès pH 4) provoque en effet une dégradation irréversible de ces nanoparticules, qui perdent toute propriété de luminescence. Au Chapitre 7, la possibilité de détecter des traces à un pH quasi neutre avec des nanoparticules d'oxyde de silicium a été démontrée. L'interaction peut avoir lieu, soit en abaissant le potentiel zêta des nanoparticules par un ajout de NaCl, soit en activant les groupements carboxyles avec un carbodiimide, permettant de favoriser le lien avec les groupements amines des sécrétions, dans des conditions plus douces.

La transposition de ces deux modes d'application aux *quantum dots* pourrait constituer une solution valable pour détecter de traces papillaires avec ces structures, sans provoquer leur dégradation. Dès lors, des tentatives ont été menées et sont exposées ici.

Détection par abaissement du potentiel zêta à pH 7

Une solution de QDs de CdTe fonctionnalisés avec du TGA possède une charge de -39.2 mV à pH 7 et ne permet pas de détecter des traces. Selon les conclusions du Chapitre 7, pour que les fonctions carboxyles interagissent avec les sécrétions, il faut abaisser ce potentiel à -20 mV environ en ajoutant du NaCl. Une concentration de NaCl de 0.5 M, telle qu'utilisée pour les nanoparticules de SiO₂ provoque une précipitation immédiate des *quantum dots*. Différentes concentrations ont dès lors été testées (50, 100 et 200 mM) afin de trouver la quantité de NaCl permettant d'abaisser suffisamment le potentiel zêta tout en conservant une bonne stabilité. Des concentrations de 50 et 100 mM permettent d'abaisser le potentiel à -33.8 et -30.5 mV respectivement. Les solutions sont stables, mais ne permettent pas de détecter des traces. Une concentration de 200 mM n'abaisse pas plus le potentiel zêta (-29.4 mV), mais conduit à la précipitation de la solution.

Ainsi, l'ajout de NaCl dans une solution de CdTe-TGA à pH 7 permet d'abaisser le potentiel zêta des particules, mais la solution est déstabilisée avant que la charge ne se

trouve dans la zone permettant une détection de traces papillaires. Ce mode de détection ne semble dès lors pas applicable pour les solutions de *quantum dots*.

Détection en favorisant la liaison peptidique

Dès lors, l'ajout de NaCl n'étant pas applicable, l'activation du carboxyle a été tentée en ajoutant de l'EDC/NHS à la solution de *quantum dots*. Les paramètres identiques aux solutions de SiO₂ ont été appliqués. Toutefois, l'ajout du diimide provoque la précipitation immédiate de la solution. Une quantité plus faible de catalyseur et une dilution plus importante de la solution ne permettent pas d'obtenir une meilleure stabilité.

Dès lors, les *quantum dots* après purification sont solubilisés dans une solution de tampon phosphate à pH 6.2. L'ajout de l'EDC/NHS à une concentration de 5 mM ne provoque aucune précipitation. Cette solution est donc appliquée sur des traces âgées de trois semaines, déposées sur de l'aluminium. Le résultat est illustré à la Figure 8-11. La moitié de gauche est immergée dans une solution de *quantum dots* dissous dans le tampon phosphate contenant l'EDC/NHS et celle de droite est traitée avec la même solution, sans activateur. L'influence du diimide est évidente, il permet d'activer la liaison et des traces ont pu ainsi être détectées sous UV. La moitié de droite ne présente aucune luminescence.



Figure 8-11 : Détection d'une trace non-sanglante sur aluminium avec une solution de CdTe-TGA activée avec EDC/NHS (gauche) et sans activation (droite).

Ces résultats montrent donc que les principes d'interaction étudiés au Chapitre 7 pour les nanoparticules de SiO₂ peuvent en partie être transposés aux *quantum dots*. Il n'a toutefois pas été possible d'abaisser suffisamment le potentiel zêta par adjonction de NaCl sans déstabiliser la solution. L'utilisation de diimide permet toutefois d'établir une détection.

8.3 *Quantum dots* et nanoparticules d'oxyde de silicium

Jusqu'ici deux types de nanoparticules ont été utilisés : les *quantum dots* et l'oxyde de silicium. Les premiers sont particulièrement renommés pour leurs propriétés optiques, ce

sont en effet d'excellent fluorophores. Toutefois, il s'avère que les *quantum dots* sont peu robustes et supportent mal les conditions acides, ainsi que toutes manipulations de surface. À l'opposé, et conformément à la littérature, les nanoparticules d'oxyde de silicium offrent d'excellentes possibilités de fonctionnalisation. Dès lors, une utilisation conjointe des propriétés respectives de ces deux types de structures pourrait être tentée, en introduisant des *quantum dots* au sein de nanoparticules de SiO₂, afin de tirer simultanément profit de la luminescence des premiers et des fonctions de surfaces des secondes.

8.3.1 Synthèse et caractérisation des particules de CdTe@SiO₂

Diverses voies de synthèse permettant d'obtenir des *quantum dots* enrobés de SiO₂ sont possibles. Les *quantum dots* peuvent par exemple subir un échange de ligand. Ce dernier est alors remplacé par un alkoxysilane contenant un groupement thiol (-SH) qui se lie à la surface des particules. Une fois le remplacement effectué, la croissance de l'oxyde de silicium se produit par condensation de TEOS (Ma *et al.*, 2010 ; Chen *et al.*, 2012). Le principe de synthèse de Stöber peut également être mis en œuvre (Ethiraj *et al.*, 2003), tout comme les synthèses par microémulsion inverse (Jing *et al.*, 2011). Parmi ces procédures, seule la synthèse par microémulsion inverse a été entreprise.

Protocole de synthèse

Il n'a pas été possible de remplacer simplement la solution de colorant par une solution de *quantum dots*. En effet, soit les nanocristaux précipitent et ne sont pas incorporés dans les particules de SiO₂, soit ils perdent leur luminescence et les particules obtenues ne possèdent aucune propriété optique particulière.

Dès lors, suite à une collaboration avec le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Luminescent, de l'Université Claude Bernard de Lyon, une procédure de synthèse permettant d'incorporer des *quantum dots* dans les nanoparticules de SiO₂ a été mise au point⁵¹. La procédure de synthèse est très similaire à celle décrite à l'Annexe G.2, il s'agit d'une microémulsion inverse, dans laquelle la solution de colorant est remplacée par une solution de *quantum dots* à concentration variable. De l'APTS est cependant ajouté avant l'adjonction du TEOS et de l'ammoniac. Il permet de stabiliser les *quantum dots* et de favoriser leur incorporation au sein des nanoparticules. En effet, l'amine primaire de l'alkoxysilane réagit avec les carboxyles des *quantum dots* et facilite l'encrage et la croissance de la couche de SiO₂. La synthèse a tout d'abord été étudiée avec des *quantum dots* de petite taille (maximum d'intensité à 550 nm, reflux d'une heure). Une fois optimisée, elle a été effectuée avec des solutions de *quantum dots* de taille différente, afin de varier les propriétés optiques des structures formées.

Caractérisation TEM et DLS

La Figure 8-12 présente des images obtenues au TEM avec des échantillons de nanoparticules de SiO₂ contenant des *quantum dots*⁵². Sur ces images, il est possible

⁵¹ Cette procédure a été mise au point par Matteo Martini (PhD), Maître de Conférence au LPCML, Université Claude Bernard, Lyon.

⁵² Ces échantillons ont été obtenus et analysés durant la phase d'optimisation de la synthèse, par Matteo Martini.

d'observer des nanoparticules de SiO_2 sphériques en gris clair. Au centre de chacune de ces structures sont visibles des points noirs, les *quantum dots*. La synthèse est donc réussie, les *quantum dots* étant effectivement encapsulés dans la matrice de SiO_2 . Le diamètre des particules est plus faible que les valeurs obtenues précédemment. Cela provient de la procédure de synthèse initiale possédant des ratios différents. Le protocole a ensuite été adapté pour permettre d'obtenir des particules d'un diamètre hydrodynamique de 70 nm, similaire aux nanoparticules étudiées au chapitre précédent.

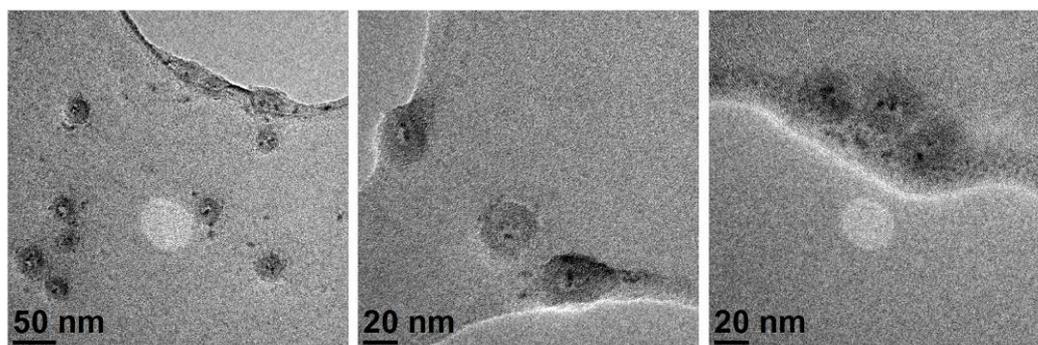


Figure 8-12 : Illustration des résultats de l'observation au TEM des nanoparticules de SiO_2 contenant des *quantum dots* de CdTe. Les *quantum dots* apparaissent sous la forme de points noirs au sein des nanoparticules de SiO_2 .

Encapsulation de quantum dots de taille variable

Des *quantum dots* de tailles différentes ont été introduits dans les nanoparticules de SiO_2 , afin d'étudier leur influence sur les propriétés finales des particules et pour pouvoir tirer profit des propriétés de luminescence variables en fonction de la taille des *quantum dots*. Une synthèse a donc été effectuée pour obtenir quatre solutions de CdTe avec des reflux d'une, deux, quatre et huit heures, selon le protocole de l'Annexe F.2. Ces particules ont ensuite été utilisées pour la préparation des quatre solutions de nanoparticules d'oxyde de silicium dopés. Après solubilisation, les particules sont stables. Elles présentent une luminescence variable sous UV (300-400 nm), correspondant aux *quantum dots* introduits dans leur structure (Figure 8-13).

Le comportement optique des quatre solutions de *quantum dots* et les nanoparticules de SiO_2 résultantes ont été analysées par spectrofluorimétrie (Figure 8-14). La position des maxima d'émission se décale vers des longueurs d'onde plus courte (30 nm en moyenne) après encapsulation dans la matrice de SiO_2 . La couche de SiO_2 autour des *quantum dots* permet donc d'augmenter le confinement quantique. La position du maximum d'émission évolue en fonction de la taille des *quantum dots* introduits. La caractérisation par DLS montre que la taille des nanoparticules de SiO_2 n'est pas influencée par la taille des *quantum dots*. En effet, les quatre solutions présentent des tailles homogènes, de 70 nm, similaires aux résultats obtenus lors de la synthèse de nanoparticules contenant un colorant organique (Rhodamine 6G ou RuBpy). Les groupements carboxyles greffés en surface confèrent une charge négative comparable aux nanoparticules ne contenant pas de *quantum dots*.

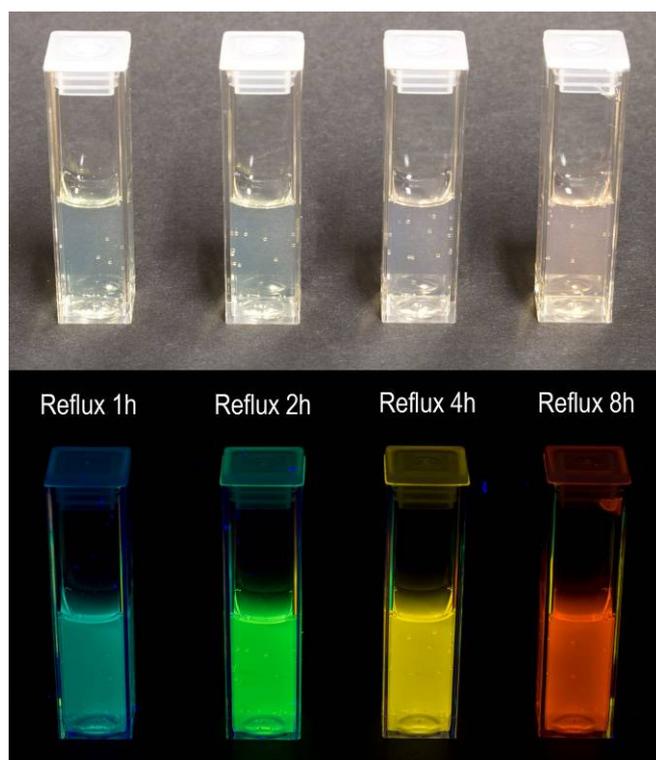


Figure 8-13 : Illustration des propriétés de luminescence des échantillons de *quantum dots* de CdTe encapsulés dans des nanoparticules d'oxyde de silicium. L'image du haut est effectuée sous lumière blanche, celle du bas, sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

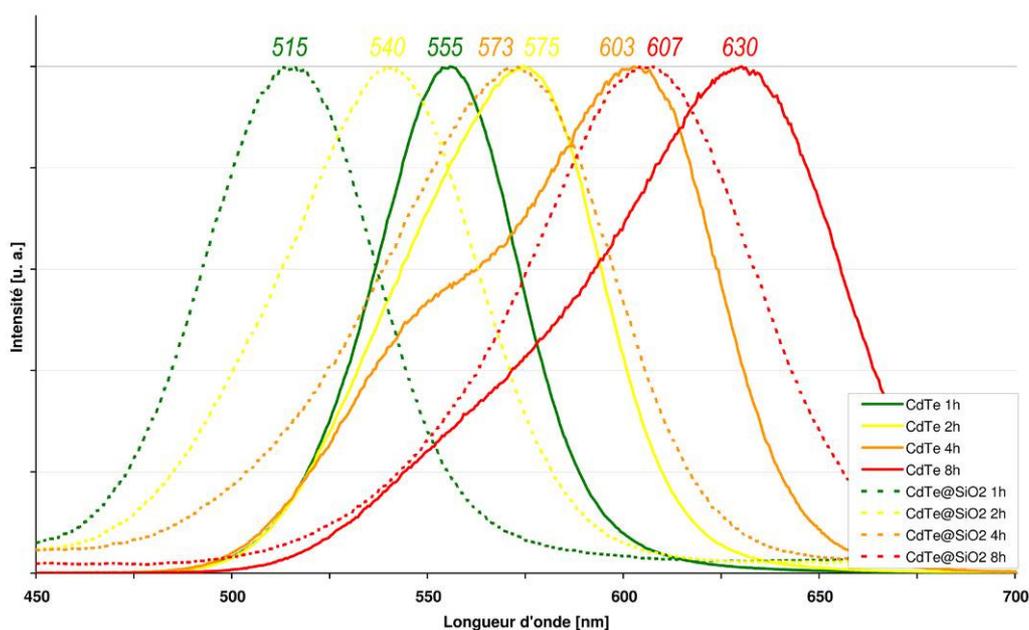


Figure 8-14 : Illustration des spectres d'émission des *quantum dots* de CdTe avant et après encapsulation dans les nanoparticules de SiO₂.

8.3.2 Application aux traces papillaires

Les nanoparticules obtenues possèdent des propriétés optiques différentes de celles contenant de la Rhodamine 6G, mais elles présentent toutefois une surface similaire, fonctionnalisée avec des groupements carboxyles. La présence des *quantum dots* ne devrait pas modifier le comportement des nanoparticules. Des traces papillaires devraient pouvoir être détectées selon des principes similaires à ceux exposés au Chapitre 7.

Les solutions ont tout d'abord été appliquées à pH 3. Cependant, aucun résultat luminescent n'a pu être obtenu avec ces paramètres. La nature poreuse de l'oxyde de silicium ne permet pas de protéger efficacement les *quantum dots* de la dégradation due aux conditions acides. En effet, une solution fortement luminescente à pH 6, ne présente plus de luminescence détectable à pH 3. Un mode d'application plus doux a donc été mis en œuvre, du NaCl a été ajouté aux solutions à pH 6. Ces conditions ont permis la détection de traces luminescentes, dont la couleur correspond à celle des solutions appliquées (Figure 8-15).



Figure 8-15 : Détection de traces papillaires sur aluminium à l'aide de nanoparticules de SiO₂ contenant des *quantum dots* de taille variable, permettant de faire évoluer le maximum d'émission. Les traces sont visualisées sous UV (300-400 nm), sans filtre d'observation.

Discussion

Il est donc possible de profiter simultanément des propriétés optiques des *quantum dots* de CdTe et des propriétés de surfaces des nanoparticules d'oxyde de silicium fonctionnalisées. En effet, les analyses au microscope électronique ont permis de montrer que les *quantum dots* étaient effectivement encapsulés au sein de la matrice de SiO₂. L'introduction de *quantum dots* de taille différentes ne modifie ni la taille des particules finales, ni leurs propriétés de surface. Les particules peuvent donc efficacement être appliquées à la détection de traces papillaires. La couleur de la luminescence des traces est comparable à celle des solutions utilisées.

Il ne s'agit ici que d'un test préliminaire permettant de démontrer la faisabilité du principe. Dans un second temps, les propriétés optiques des particules devraient être optimisées afin d'augmenter leur rendement quantique. La concentration maximale de *quantum dots* pouvant être introduite au sein des nanoparticules de SiO₂ devrait être déterminée.

Le réel bénéfice de l'introduction de *quantum dots* au sein des particules de SiO₂ doit également être étudié, en menant une comparaison avec les différents colorants utilisables. De cette façon, les avantages potentiels des *quantum dots* seront déterminés.

Chapitre 9 : *Bilan final*

Ce travail, focalisé sur la détection de traces papillaires à l'aide de nanoparticules, a permis d'approfondir les connaissances et d'apporter des précisions sur les principes d'interaction entre les nanoparticules et les sécrétions papillaires. Afin de dresser un bilan du travail effectué, les questions posées au Chapitre 1 vont être revues dans l'optique de formuler des éléments de réponse.

9.1 Quelles sont les structures nanométriques les plus adaptées à la détection de traces papillaires ?

Les nanoparticules possèdent un grand potentiel pour la détection des traces papillaires pour trois raisons principales. Elles présentent tout d'abord une surface pouvant être modulée pour créer une interaction spécifique avec les composés des sécrétions. Les propriétés du cœur des nanoparticules, généralement indépendantes de la surface, fournissent également de nombreuses caractéristiques, comme des propriétés de luminescence ou de magnétisme. Pour finir, la taille nanométrique permet une détection avec une excellente résolution, et évite les problèmes de surdéveloppement ou d'empatement.

Parmi les nombreuses nanoparticules existantes, il a été choisi de ne considérer que les nanoparticules luminescentes. En effet, cette propriété optique permet d'abaisser les seuils de détection et d'augmenter la sensibilité. Les techniques luminescentes sont de plus applicables sur un plus grand nombre de surfaces foncées ou texturées. Dès lors, les nanoparticules métalliques (or, argent) ou les oxydes de métaux n'ont pas été étudiées spécifiquement.

Cette recherche se limite également aux nanoparticules en solution. Les nanoparticules à l'état de poudre sèche n'ont pas été utilisées, pour des raisons de sécurité, mais également car les interactions physiques avec les sécrétions n'offrent qu'une sensibilité limitée dans le temps. Il n'est pas trivial que des nanoparticules sous forme solide soient toujours à l'état de nanoparticules libres. Il est plus probable qu'elles soient agglomérées sous forme de structure microscopique, se comportant plutôt comme des poudres classiques.

Il ressort donc des recherches que des nanoparticules adaptées doivent posséder une taille comprise entre 1 et 100 nanomètres, bien que ces valeurs ne soient pas strictement restrictives. Les études effectuées ont permis de relativiser l'importance de ce paramètre. En effet à cette échelle, la taille ne détient plus le rôle principal, une variation de quelques dizaines de nanomètres ne semble pas avoir de réelle influence sur le résultat final. La surface des nanoparticules doit de plus être facilement modifiable. Des molécules aux propriétés diverses doivent pouvoir être greffées de manière efficace et flexible. Pour finir, la luminescence des nanoparticules doit être la plus intense possible, car elle permet d'abaisser le seuil de détection.

Tous ces critères ont mené à la sélection de deux types de nanoparticules qui ont été spécifiquement étudiées dans ce travail : les *quantum dots* et les nanoparticules d'oxyde de silicium (SiO_2). Les *quantum dots* possèdent des propriétés optiques remarquables et les nanoparticules de SiO_2 présentent une surface fonctionnalisable de manière très flexible. Les propriétés de chacune de ces particules ont ensuite été combinées en créant des nanoparticules d'oxyde de silicium contenant des *quantum dots*, afin de tirer simultanément profit de la luminescence et des propriétés de surface.

Ce travail s'est volontairement limité à ces deux types de nanoparticules, mais il est évident que toutes structures correspondants aux critères précédents possèdent un potentiel pour la détection des traces qu'il ne faut en aucun cas négliger.

9.2 Comment interagissent les nanoparticules avec les sécrétions papillaires et comment optimiser cette interaction ?

Une première étude, effectuée avec deux types de *quantum dots* (CdTe et ZnS), s'est avérée peu fructueuse en termes de compréhension fondamentale des interactions entre les nanoparticules et les sécrétions. En effet, les *quantum dots* sont difficilement manipulables.

Cependant, et contrairement au *quantum dots*, les nanoparticules de SiO_2 se sont révélées être des outils puissants pour l'étude des mécanismes de détection. L'application de composés aux propriétés de surface très variées ont en effet permis d'étudier spécifiquement l'influence de paramètres tels que la charge des particules, le groupement présent en surface et le pH. Contrairement à l'hypothèse communément acceptée pour les nanoparticules d'or utilisées dans la déposition multimétallique, il peut être conclu que ni la charge des particules, ni le pH de la solution ne joue un rôle prépondérant dans la détection. En effet, les nanoparticules interagissent chimiquement avec les sécrétions en créant des liaisons peptidiques. Dès lors, il est indispensable qu'une fonction carboxyle soit présente à la surface des particules pour qu'une détection de traces se produise. En effet, une liaison est créée entre la fonction carboxyle présente en surface et les amines des traces papillaires. La réciproque a également pu être mise en œuvre entre des amines présentes sur les nanoparticules et les carboxyles des sécrétions.

Pour répondre à la question de manière concise, les nanoparticules interagissent donc chimiquement avec les composés des sécrétions. Dès lors, ce lien peut être optimisé en déterminant précisément les groupements chimiques participant à la réaction. Il a été montré que la formation du lien entre les groupements carboxyles et amines pouvait être catalysé par l'ajout d'un composé adéquat, un diimide de type EDC/NHS.

9.3 Discussion

Le Chapitre 7 constitue le cœur de ce travail. L'investigation des principes fondamentaux régissant l'interaction entre les nanoparticules et les sécrétions papillaires y est détaillée. Toutefois, l'exposition d'un principe fondamental ne vaut rien s'il ne peut pas être mis en œuvre pratiquement. Dès lors, des expérimentations ont été menées pour tenter une mise en œuvre des principes mis à jour.

Les nanoparticules de SiO₂, en plus de constituer de formidables outils de recherche, possèdent un grand potentiel pour la détection des traces papillaires sur des surfaces non-poreuses. En effet, après avoir été sommairement optimisées, ces nanoparticules ont été appliquées sur différentes surfaces telles que de l'aluminium, du verre et deux types de plastique (PE et PP), puis comparées à une technique utilisée en routine : les vapeurs de cyanoacrylate. Une version luminescente de cette technique a été utilisée afin de pouvoir effectuer des comparaisons valables. Il ressort que le cyanoacrylate est plus sensible, mais que les traces obtenues avec les nanoparticules sont de meilleure qualité. La détection avec le SiO₂ est donc moins dépendante de la qualité des sécrétions que le cyanoacrylate. Toutefois, ces résultats sont encore trop limités pour pouvoir proposer une technique applicable. Les conditions d'application ne sont pas encore optimales, un bruit de fond apparaissant sur certaines surfaces. Des études plus approfondies sont donc encore nécessaires avant de pouvoir les appliquer en routine. Cependant, les résultats obtenus permettent d'affirmer (ou réaffirmer) le réel potentiel de l'application des nanoparticules pour la détection des traces papillaires.

Mise à part la détection de traces sanglantes au Chapitre 6, les *quantum dots* n'ont pas apportés de résultats significatifs. Toutefois, les résultats obtenus au Chapitre 8 ont permis de mettre en œuvre une interaction entre les *quantum dots* et des sécrétions non-sanglantes. En effet, il a été possible de détecter des traces papillaires de trois semaines en activant une solution de *quantum dots* à l'aide de diimide (EDC/NHS). La formation de la liaison peptidique n'est donc pas valable uniquement pour les nanoparticules de SiO₂, elle peut être transposée à d'autres nanoparticules. Il ressort tout de même que même si les *quantum dots* sont d'excellents fluorophores, ils ne sont que difficilement applicables à la détection de traces papillaires, étant très sensibles aux conditions extérieures.

Les deux nanoparticules sélectionnées dans ce travail ont pu être combinées pour tirer simultanément profit des propriétés optiques et des propriétés de surface. Des *quantum dots* ont en effet été encapsulés dans des nanoparticules de SiO₂ pour être appliqués avec succès à la détection de traces papillaires. Il ne s'agit que de résultats préliminaires, aucune comparaison n'ayant été menée avec d'autres nanoparticules contenant un colorant organique. Toutefois, l'utilisation des *quantum dots* présente l'avantage de pouvoir moduler la longueur d'onde d'émission en fonction des besoins, pour s'adapter aux caractéristiques du support, par exemple, et la couche de SiO₂ leur permet d'être plus stables vis-à-vis du milieu extérieur.

Il faut encore mentionner que les principes découlant de l'étude des nanoparticules de SiO₂ n'ont pas pu être appliqués aux nanoparticules d'or. Ces nanoparticules ne sont pas fonctionnalisées de manière covalente comme le SiO₂ ou les *quantum dots* et l'ajout de surfactant (Tween 20) complexifie les interactions entre les nanoparticules et les traces. Il découle de cette brève étude que chaque type de nanoparticules possède sa propre problématique et qu'une simple transposition des principes n'est souvent pas suffisante.

Il est important de mentionner un paramètre qui n'a pas encore été discuté : le solvant. En effet, seule des solutions aqueuses ont été utilisées dans ce travail. La complexité des interactions étant déjà suffisamment grande, il n'a pas été possible d'étendre cette étude à d'autres solvants. L'utilisation d'eau suppose la présence de composés insolubles dans les sécrétions : lorsque les solutions sont appliquées sur des sécrétions essentiellement

eccrines, la détection ne se produit pas. Plus précisément, des liaisons s'établissent potentiellement avec les sécrétions, mais ces dernières étant solubles dans l'eau, elles sont dissoutes par le solvant et aucune trace ne peut être observée. L'application n'est donc possible que sur des traces présentant une émulsion composée d'une phase aqueuse et d'une phase lipidique, cette dernière servant de support.

Dès lors, l'utilisation de solvants apolaires pourrait constituer une alternative ou une technique complémentaire. Toutefois, leur utilisation nécessite un nouveau travail sur de nouvelles fonctions pouvant être greffées et permettant aux nanoparticules d'être solubles dans ces derniers.

9.4 Travaux futurs et perspectives

Les constatations effectuées durant ce travail ouvrent diverses possibilités et posent de nouvelles problématiques. Tout d'abord, il apparaît indispensable de mener des recherches sur l'effet du support sur la détection. En effet, l'apparition d'un bruit de fond a été constatée sur certaine surface. Des observations microscopiques permettant de déterminer l'influence de paramètres tels que la rugosité des surfaces pourront apporter des éléments de réponse, de même que la mesure du potentiel zêta des surfaces en examen. En plus du comportement des nanoparticules et des sécrétions, celui du support représente donc une problématique à part entière et pourrait, par analogie au « triangle du feu », constituer l'un des angles de cette figure géométrique.

Un autre travail devant être mené est celui de l'optimisation de l'utilisation des nanoparticules de SiO_2 pour permettre une application pratique. Deux problématiques devraient être étudiées. Il faudrait tout d'abord résoudre la question de l'obtention des nanoparticules. En effet, à l'échelle de la recherche, ces structures sont faciles à obtenir, mais leur synthèse nécessite tout de même du temps et des manipulations délicates. Dès lors, en vue d'une application à plus large échelle, il est nécessaire de trouver d'autres moyens d'obtenir ces particules. La seconde problématique du travail réside en l'optimisation de la détection et les tests en routine à plus large échelle. Il découle des premiers tests que les paramètres d'application peuvent encore être optimisés, tant au niveau de la surface des particules qu'au niveau de leur propriété optique. Les possibilités de mise en séquence doivent également être étudiées.

Pour finir, la liaison peptidique ayant pu être favorisée, il est envisageable de catalyser la formation de nombreuses autres liaisons par l'utilisation de l'activateur adéquat. Cela permettrait de tirer profit d'un plus grand nombre de groupements chimiques et ainsi de diminuer les seuils de détection. L'application en séquence de plusieurs solutions de nanoparticules présentant des fonctionnalisations diverses est dès lors envisageable.

Bibliographie

- Alberts B., Johnson A., Lewis J., Raff M., Roberts K., Walter P. (2002), *Molecular biology of the cell*, 4th ed., Garland Science: New York, NY.
- Aldana J., Lavelle N., Wang Y., Peng X. (2005), Size-dependent dissociation pH of thiolate ligands from cadmium chalcogenide nanocrystals, *Journal of the American Chemical Society*, *127*, 2496-2504.
- Algarra M., Jiménez-Jiménez J., Miranda M. S., Campos B. B., Moreno-Tost R., Rodríguez-Castellón E., Esteves da Silva J. C. G. (2013), Solid luminescent CdSe-thiolated porous phosphate heterostructures. Application in fingerprint detection in different surfaces, *Surface and Interface Analysis*, *45*, 612-618.
- Algarra M., Jiménez-Jiménez J., Moreno-Tost R., Campos B. B., Esteves da Silva J. C. G. (2011), CdS nanocomposites assembled in porous phosphate heterostructures for fingerprint detection, *Optical Materials*, *33*, 893-898.
- Alivisatos A. P. (1996a), Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry*, *100*, 13226-13239.
- Alivisatos A. P. (1996b), Semiconductor clusters, nanocrystals and *quantum dots*, *Science*, *271*, 933-937.
- Allman D. S., Pounds C. A. (1991), Diaminobenzidine: A simple, safe and sensitive method for the enhancement of blood marks at scene of crime and in the laboratory, No. 773, Technical Report CRSE, Central Research and Support Establishment, Aldermaston, U.K.
- Allman D. S., Pounds C. A. (1992), The specificity of diaminobenzidine for the detection of blood, No. 771, Technical Report CRSE, Central Research and Support Establishment, Aldermaston, U.K.
- Almog J. (2001), Fingerprint development by ninhydrin and its analogues, In: *Advances in fingerprint technology*, 2nd ed., Lee, H. C., Gaensslen, R. E., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL; pp. 177-209.
- Almog J., Azoury M., Elmaliah Y., Berenstein L., Zaban A. (2004a), Fingerprints' third dimension: The depth and shape of fingerprints penetration into paper - cross section examination by fluorescence microscopy, *Journal of Forensic Sciences*, *49*, 981-985.
- Almog J., Cohen Y., Azoury M., Hahn T.-R. (2004b), Genipin, a novel fingerprint reagent with colorimetric and fluorogenic activity, *Journal of Forensic Sciences*, *49*, 255-257.
- Almog J., Hirshfeld A., Franck A., Grant Z., Ittah Y. (1992), 5-methylthio-ninhydrin and related compounds: A novel class of fluorogenic fingerprint reagents, *Journal of Forensic Sciences*, *37*, 688-694.

Bibliographie

- Almog J., Hirshfeld A., Klug J. T. (1982), Reagents for the chemical development of latent fingerprints: Synthesis and properties of some ninhydrin analogues, *Journal of Forensic Sciences*, 27, 912-917.
- Almog J., Sasson Y., Anah A. (1979), Chemical reagents for the development of latent fingerprints. II. Controlled addition of water vapor to iodine fumes - a solution to the ageing problem, *Journal of Forensic Sciences*, 24, 431-436.
- Almog J., Sears V. G., Springer E., Hewlett D. F., Walker S., Wiesner S., Lidor R., Bahar E. (2000), Reagents for the chemical development of latent fingerprints: Scope and limitations of benzo[f]ninhydrin in comparison to ninhydrin, *Journal of Forensic Sciences*, 45, 538-544.
- Archer N. E., Charles Y., Elliott J. A., Jickells S. (2005), Changes in the lipid composition of latent fingerprint residue with time after deposition on a surface, *Forensic Science International*, 154, 224-239.
- Ashbaugh D. R. (1999), *Qualitative-quantitative friction ridge analysis – an introduction to basic and advanced ridgeology: Practical aspects in criminal and forensic investigations*, CRC Press: Boca Raton, FL.
- Ashbaugh D. R. (1991), Ridgeology, *Journal of Forensic Identification*, 41, 16-64.
- ASTM International (2006), *Standard terminology relating to nanotechnology*, Vol. E 2456 - 06.
- Axmann Y. (2004), Manganese doped ZnS nanoparticles: Synthesis, particle sizing and optical properties, Ph. D. Thesis, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne.
- Bagwe R. P., Hilliard L. R., Tan W. (2006), Surface modification of silica nanoparticles to reduce aggregation and nonspecific binding, *Langmuir*, 22, 4357-4362.
- Bagwe R. P., Yang C., Hilliard L. R., Tan W. (2004), Optimization of dye-doped silica nanoparticles prepared using a reverse microemulsion method, *Langmuir*, 20, 8336-8342.
- Baker I., Zeng Q., Li W., Sullivan C. R. (2006), Heat deposition in iron oxide and iron nanoparticles for localized hyperthermia, *Journal of Applied Physics*, 99, art. No. 08H106 (3 pp.).
- Bao H., Gong Y., Li Z., Gao M. (2004), Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystals, *Chemistry of Materials*, 16, 3853-3859.
- Barnes J. G. (2011), Chapter 1: History, In: *The fingerprint sourcebook*, International Association for Identification, Ed., National Institute of Justice: Washington DC.
- Bastide S., Hügel P., Lévy-Clément C., Hodes G. (2005), Electrochemical preparation of H₂S and H₂Se, *Journal of the Electrochemical Society*, 152, D35-D41.
- Beaudoin A. (2004), New technique for revealing latent fingerprints on wet, porous surfaces: Oil Red O, *Journal of Forensic Identification*, 54, 413-420.
- Bécue A., Cantú A. A. (2012), Fingerprint detection using nanoparticles, In: *Lee and gaensslen's advances in fingerprint technology, 3rd ed.*, Ramotowski, R. S., Ed., CRC Press LLC; pp. 307-379.
- Bécue A., Champod C., Margot P. A. (2010a), Fingermarks, bitemarks and other impressions (barefoot, ears, lips), In: *Interpol's forensic science review*, Daéid, N. N., Houck, M. M., Eds., CRC Press LLC: Boca Raton, FL; pp. 695-778.

- Bécue A., Champod C., Margot P. A. (2007), Fingermarks, bitemarks and other impressions (barefoot, ears, lips) - a review, in *15th Interpol Forensic Science Symposium*, Interpol, Lyon, France.
- Bécue A., Egli N., Champod C., Margot P. A. (2010b), Fingermarks and other impressions left by the human body - a review, in *16th Interpol Forensic Science Symposium*, Interpol, Lyon, France.
- Bécue A., Moret S., Champod C., Margot P. (2009), Use of *quantum dots* in aqueous solution to detect blood fingermarks on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, *191*, 36-41.
- Bécue A., Moret S., Champod C., Margot P. (2011), Use of stains to detect fingermarks, *Biotechnic & Histochemistry*, *86*, 140-160.
- Bécue A., Scoundrianos A., Champod C., Margot P. (2008), Fingermark detection based on the in situ growth of luminescent nanoparticles - towards a new generation of multimetal deposition, *Forensic Science International*, *179*, 39-43.
- Bécue A., Scoundrianos A., Moret S. (2012), Detection of fingermarks by colloidal gold (MMD/SMD) - beyond the pH 3 limit, *Forensic Science International*, *219*, 39-49.
- Benton M., Chua M. J., Gu F., Rowell F., Jan M. (2010), Environmental nicotine contamination in latent fingermarks from smoker contacts and passive smoking, *Forensic Science International*, *200*, 28-34.
- Benton M., Rowell F., Sundar L., Jan M. (2010), Direct detection of nicotine and cotinine in dusted latent fingermarks of smokers by using hydrophobic silica particles and MS, *Surface and Interface Analysis*, *42*, 378-385.
- Berg J. M., Tymoczko J. L., Stryer L. (2007), *Biochemistry*, *6th ed.*, W. H. Freeman and Company: New York.
- Bergeron J. (2003), Development of bloody prints on dark surfaces with titanium dioxide and methanol, *Journal of Forensic Identification*, *53*, 149-161.
- Berry J., Stoney D. A. (2001), History and development of fingerprinting, In: *Advances in fingerprint technology*, *2nd ed.*, Lee, H. C., Gaensslen, R. E., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL; pp. 1-40.
- Bertoni C., Gallardo D., Dunn S., Gaponik N., Eychmüller A. (2007), Fabrication and characterization of red-emitting electroluminescent devices based on thiol-stabilized semiconductor nanocrystals, *Applied Physics Letters*, *90*, art. No. 034107 (3 pp.).
- Besner S., Kabashin A. V., Winnik F. M., Meunier M. (2008), Ultrafast laser based "green" synthesis of non-toxic nanoparticles in aqueous solutions, *Applied Physics A*, *93*, 955-959.
- Bicknell D. E., Ramotowski R. S. (2008), Use of an optimized 1,2-indanedione process for the development of latent prints, *Journal of Forensic Sciences*, *53*, 1108-1116.
- Bitar A., Ahmad N. M., Fessi H., Elaissari A. (2012), Silica-based nanoparticles for biomedical applications, *Drug Discovery Today*, *17*, 1147-1154.
- Bleay S. M., Sears V. G., Bandey H. L., Gibson A. P., Bowman V. J., Downham R., Fitzgerald L., Ciuksza T., Ramadani J., Selway C. (2012a), Chapter 3: Finger mark development techniques within scope of ISO 17025, In: *Fingerprint source book*, Home Office Centre for Applied Science and Technology, Ed.: St Albans, UK; pp. 39-288.

Bibliographie

- Bleay S. M., Sears V. G., Bandey H. L., Gibson A. P., Bowman V. J., Downham R., Fitzgerald L., Ciuksza T., Ramadani J., Selway C. (2012b), Chapter 5: Alternative finger mark development techniques, In: *Fingerprint source book*, Home Office Centre for Applied Science and Technology, Ed.: St Albans, UK; pp. 322-483.
- Bleay S. M., Sears V. G., Bandey H. L., Gibson A. P., Bowman V. J., Downham R., Fitzgerald L., Ciuksza T., Ramadani J., Selway C. (2012c), *Fingerprint source book*, Home Office Centre for Applied Science and Technology: St Albans, UK.
- Bohanan A. M. (1998), Latents from pre-pubescent children versus latents from adults, *Journal of Forensic Identification*, *48*, 570-573.
- Borse P. H., Vogel W., Kulkarni S. K. (2006), Effect of pH on photoluminescence enhancement in Pb-doped ZnS nanoparticles, *Journal of Colloid and Interface Science*, *293*, 437-442.
- Bossers L. C. A. M., Roux C., Bell M., McDonagh A. M. (2011), Methods for the enhancement of fingermarks in blood, *Forensic Science International*, *210*, 1-11.
- Bouldin K. K., Menzel R. E., Takatsu M., Murdock R. H. (2000), Diimide-enhanced fingerprint detection with photoluminescent CdS/dendrimer nanocomposite, *Journal of Forensic Sciences*, *45*, 1239-1242.
- Bramble S. K., Brennan J. S. (2000), Chemistry of print residue, In: *Encyclopaedia of forensic science*, Siegel, J., Saukko, P., Knupfer, G., Eds., Academic Press: London; pp. 862-869.
- Bridot J.-L., Dayde D., Rivière C., Mandon C., Billotey C., Lerondel S., Sabattier R., Cartron G., Le Pape A., Blondiaux G., Janier M., Perriat P., Roux S., Tillement O. (2009), Hybrid gadolinium oxide nanoparticles combining imaging and therapy, *Journal of Materials Chemistry*, *19*, 2328-2335.
- British Standards Institution (2005), *Vocabulary - nanoparticles*, Vol. PAS 71:2005.
- Brokmann X., Hermier J.-P., Desbiolles P., Dahan M. (2005), Des nanosources de lumière pour l'optique et la biologie, *Images de la Physique*, 126-132.
- Bruchez M., Moronne M., Gin P., Weiss S., Alivisatos A. P. (1998), Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science*, *281*, 2013-2016.
- Bukowski T. J., Simmons J. H. (2002), Quantum dot research: Current state and future prospects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, *27*, 119-142.
- Burow D., Seifert D., Cantú A. A. (2003), Modifications to the silver physical developer, *Journal of Forensic Sciences*, *48*, 1094-1100.
- Cai K., Yang R., Wang Y., Yu X., Liu J. (2013), Super fast detection of latent fingerprints with water soluble CdTe quantum dots, *Forensic Science International*, *226*, 240-243.
- Caldwell J. P., Henderson W., Kim N. D. (2000), ABTS: A safe alternative to DAB for the enhancement of blood fingerprints, *Journal of Forensic Sciences*, *45*, 785-794.
- Cantú A. A. (2001), Silver physical developers for the visualization of latent prints on paper, *Forensic Science Review*, *13*, 29-64.
- Cantú A. A., Johnson J. L. (2001), Silver physical development of latent prints, In: *Advances in fingerprint technology*, 2nd ed., Lee, H. C., Gaensslen, R. E., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL; pp. 241-274.

- Caruthers S. D., Wickline S. A., Lanza G. M. (2007), Nanotechnological applications in medicine, *Current Opinion in Biotechnology*, 18, 26-30.
- Cerutti H. (2006), Nano ! Nenni ? Brochure d'information du publifocus : «les nanotechnologies et leur importance pour la santé et l'environnement»; Office fédéral de l'environnement (OFEV), Office fédéral de la santé publique (OFSP), Eds.; TA-SWISS: Berne.
- Chadwick S., Maynard P., Kirkbride P., Lennard C., McDonagh A., Spindler X., Roux C. (2012), Styryl dye coated metal oxide powders for the detection of latent fingerprints on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, 219, 208-214.
- Champod C., Chamberlain P. (2009), Fingerprints, In: *Handbook of forensic science*, Fraser, J., Williams, R., Eds., Willan Publ.; pp. 56-82.
- Champod C., Evett I. (2001), A probabilistic approach to fingerprint evidence, *Journal of Forensic Identification*, 51, 101-118.
- Champod C., Lennard C., Margot P., Stoilovic M. (2004), *Fingerprints and other ridge skin impressions*, CRC Press: Boca Raton, FL.
- Chan W. C. W., Nie S. M. (1998), Quantum dot bioconjugates for ultrasensitive nonisotopic detection, *Science*, 281, 2016-2018.
- Chandezon F., Reynaud C. (2005), Les nanocristaux semi-conducteurs fluorescents font leur gamme, *CLEFS CEA*, 52, 55-59.
- Cheeseman R., DiMeo L. A. (1995), Fluorescein as a field-worthy latent bloodstain detection system, *Journal of Forensic Identification*, 45, 631-646.
- Chen X., Liu F., Jiang Q., Sun L., Wang Q. (2012), Synthesis and properties of water-soluble silica-coated ZnSe/ZnS semiconductor *quantum dots*, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers*, 22, 6-11.
- Cheng K. H., Ajimo J., Ma L., Yao M., Zhang X., Como J., Hope-Weeks L. J., Huang J., Chen W. (2008a), Luminescence decay dynamics and trace biomaterials detection potential of surface-functionalized nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry C*, 112, 17931-17939.
- Cheng K. H., Ajimo J., Chen W. (2008b), Exploration of functionalized CdTe nanoparticles for latent fingerprint detection, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 8, 1170-1173.
- Choi M. J., McBean K. E., Ng P. H. R., McDonagh A. M., Maynard P. J., Lennard C., Roux C. (2008a), An evaluation of nanostructured zinc oxide as a fluorescent powder for fingerprint detection, *Journal of Materials Science*, 43, 732-737.
- Choi M. J., McDonagh A. M., Maynard P., Roux C. (2008b), Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection, *Forensic Science International*, 179, 87-97.
- Choi M. J., McDonagh A. M., Maynard P. J., Wuhler R., Lennard C., Roux C. (2006), Preparation and evaluation of metal nanopowders for the detection of fingerprints on nonporous surfaces, *Journal of Forensic Identification*, 56, 756-768.
- Choi M. J., Smoother T., Martin A. A., McDonagh A. M., Maynard P. J., Lennard C., Roux C. (2007), Fluorescent TiO₂ powders prepared using a new perylene diimide dye: Applications in latent fingerprint detection, *Forensic Science International*, 173, 154-160.

Bibliographie

- Clark J. D. (2002), ACE-V: Is it scientifically reliable and accurate?, *Journal of Forensic Identification*, *52*, 401-408.
- Coe-Sullivan S. (2009), Quantum dot developments, *Nature Photonics*, *3*, 315-316.
- Colvin V. L. (2003), The potential environmental impact of engineered nanomaterials, *Nature Biotechnology*, *21*, 1166-1170.
- Colvin V. L., Schlamp M. C., Alivisatos A. P. (1994), Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer, *Nature*, *370*, 354-357.
- Commission Européenne (2004), *La nanotechnologie - l'innovation pour le monde de demain*, Commission Européenne: Luxembourg.
- Corrado C., Jiang Y., Oba F., Kozina M., Bridges F., Zhang J. Z. (2009), Synthesis, structural, and optical properties of stable ZnS:Cu,Cl nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry A*, *113*, 3830-3839.
- Cozzoli P. D., Pellegrino T., Manna L. (2006), Synthesis, properties and perspectives of hybrid nanocrystal structures, *Chemistry Society Reviews*, *35*, 1195-1208.
- de Mello Donega C., Liljeroth P., Vanmaekelbergh D. (2005), Physicochemical evaluation of the hot-injection method, a synthesis route for monodisperse nanocrystals, *Small*, *1*, 1152-1162.
- De Paoli G., Lewis S. A., Schuette E. L., Lewis L. A., Connatser R. M., Farkas T. (2010), Photo- and thermal-degradation studies of select eccrine fingerprint constituents, *Journal of Forensic Sciences*, *55*, 962-969.
- DeLuca T., Kaszuba M., Mattison K. (2006), Optimizing silicone emulsion stability using zeta potential, *American Laboratory News*, *38*, 14-15.
- Deng D.-W., Qin Y.-B., Yang X., Yu J.-S., Pan Y. (2006a), The selective synthesis of water-soluble highly luminescent CdTe nanoparticles and nanorodes, *Journal of Crystal Growth*, *296*, 141-149.
- Deng D.-W., Yu J., Pan Y. (2006b), Water-soluble CdSe and CdSe/CdS nanocrystals: A greener synthetic route, *Journal of Colloid and Interface Science*, *299*, 225-232.
- Dilag J., Kobus H., Ellis A. V. (2009), Cadmium sulfide quantum dot/chitosan nanocomposites for latent fingerprint detection, *Forensic Science International*, *187*, 97-102.
- Dilag J., Kobus H. J., Ellis A. V. (2011), Nanotechnology as a new tool for fingerprint detection: A review, *Current Nanoscience*, *7*, 153-159.
- Donche A., Musy C. (1994), Development of latent fingerprints on cartridge casings, *Fingerprint Whorld*, *20*, 13-19.
- Ekimov A. I. (1996), Growth and optical properties of semiconductor nanocrystals in a glass matrix, *Journal of Luminescence*, *70*, 1-20.
- Ekimov A. I., Efros A. L., Onushchenko A. A. (1985), Quantum size effect in semiconductor microcrystals, *Solid State Communications*, *56*, 921-924.
- Erwin S. C., Zu L., Haftel M. I., Efros A. L., Kennedy T. A., Norris D. J. (2005), Doping semiconductor nanocrystals, *Nature*, *436*, 91-94.
- Esteves da Silva J. C. G., Gonçalves H. M. R. (2011), Analytical and bioanalytical applications of carbon dots, *Trends in Analytical Chemistry*, *30*, 1327-1336.

- Ethiraj A. S., Hebalkar N., Kulkarni S. K., Pasricha R., Urban J., Dem C., Schmitt M., Kiefer W., Weinhardt L., Joshi S., Fink R., Heske C., Kumpf C., Umbach E. (2003), Enhancement of photoluminescence in manganese-doped ZnS nanoparticles due to a silica shell, *Journal of Chemical Physics*, *118*, 8945-8953.
- Figuier L. (1863), *L'année scientifique et industrielle*, Hachette: Paris, Vol. 8, (<http://archive.org/details/lannescientifiq2lgautgoog>).
- Forgeot R. (1891), Etude médico-légale des empreintes peu visibles ou invisibles et révélées par des procédés spéciaux, *Archives d'anthropologie criminelle et des sciences pénales*, *6*, 387-404.
- Franck A., Almog J. (1993), Modified SPR for latent fingerprint development on wet, dark objects, *Journal of Forensic Identification*, *43*, 240-244.
- Freestone I., Meeks N., Sax M., Higgitt C. (2007), The lycurgus cup – a roman nanotechnology, *Gold Bulletin*, *40*, 270-277.
- Frick A. A., Fritz P., Lewis S. W., van Bronswijk W. (2012), A modified Oil Red O formulation for the detection of latent fingermarks on porous substrates *Journal of Forensic Identification*, *62*, 623-641.
- Gao F., Han J., Lv C., Wang Q., Zhang J., Li Q., Bao L., Li X. (2012), Application of core-shell-structured CdTe@SiO₂ quantum dots synthesized via a facile solution method for improving latent fingerprint detection, *Journal of Nanoparticle Research*, *14*, 1191-1201.
- Gao F., Han J., Zhang J., Li Q., Sun X., Zheng J., Bao L., Li X., Liu Z. (2011a), The synthesis of newly modified CdTe quantum dots and their application for improvement of latent fingerprint detection, *Nanotechnology*, *22*, art. No. 075705 (10 pp.).
- Gao F., Lv C., Han J., Li X., Wang Q., Zhang J., Chen C., Li Q., Sun X., Heng J. Z., Bao L., Li X. (2011b), CdTe-montmorillonite nanocomposites: Control synthesis, UV radiation-dependent photoluminescence, and enhanced latent fingerprint detection, *Journal of Physical Chemistry C*, *115*, 21574-21583.
- Gao M., Kirstein S., Möhwald H. (1998), Strongly photoluminescent CdTe nanocrystals by proper surface modification, *Journal of Physical Chemistry B*, *102*, 8360-8363.
- Gaponik N. P., Talapin D. V., Rogach A. L., Eychmüller A., Weller H. (2002a), Efficient phase transfer of luminescent thiol-capped nanocrystals: From water to nonpolar organic solvents, *Nano Letters*, *2*, 803-806.
- Gaponik N. P., Talapin D. V., Rogach A. L., Hoppe K., Shevchenko E. V., Kornowski A., Eychmüller A., Weller H. (2002b), Thiol-capping of CdTe nanocrystals: An alternative to organometallic synthetic routes, *Journal of Physical Chemistry B*, *106*, 7177-7185.
- Ge J.-P., Li Y.-D., Yang G.-Q. (2002), Mechanism of aqueous ultrasonic reaction: Controlled synthesis, luminescence properties of amorphous cluster and nanocrystalline CdSe, *Chemical Communications*, 1826-1827.
- Gérard J.-M., Gilet P. (2005), Les boîtes quantiques semi-conductrices, *CLEFS CEA*, *52*, 24-27.
- Gerber C., Lang H. P. (2006), How the doors to the nanoworld were opened, *Nature Nanotechnology*, *1*, 3-5.

Bibliographie

- Gerion D., Pinaud F., Williams S. C., Parak W. J., Zanchet D., Weiss S., Alivisatos A. P. (2001), Synthesis and properties of biocompatible water-soluble silica-coated CdSe/ZnS semiconductor *quantum dots*, *Journal of Physical Chemistry B*, *105*, 8861-8871.
- Girod A., Ramotowski R., Weyermann C. (2012), Composition of fingerprint residue: A qualitative and quantitative review, *Forensic Science International*, *223*, 10-24.
- Goode G. C., Morris J. R. (1983), Latent fingerprints: A review of their origin, composition and methods for detection, Technical AWRE Report No. 022/83, Atomic Weapons Research Establishment, Aldermaston, UK.
- Grigg R., Malone J. F., Mongkolaussavaratana T., Thianpatanagul S. (1986), Cycloaddition reactions relevant to the mechanism of the ninhydrin reaction: X-ray crystal structure of protonated ruhemann's purple, a stable 1,3-dipole, *Journal of The Chemical Society : Chemical Communication*, 421-422.
- Grigg R., Mongkolaussavaratana T., Pounds C. A., Sivagnanam S. (1990), 1,8 diazafluorenone and related compounds. A new reagent for the detection of alpha-amino acids and latent fingerprints, *Tetrahedron Letters*, *31*, 7215-7218.
- Grzegorzewska E., Filbrandt B. (2004), Enhancement of latent fingerprints with RTX method, *Problemy Kryminalistyki*, *246*, 19-26.
- Gu H., Zheng R., Zhang X., Xu B. (2004), Facile one-pot synthesis of bifunctional heterodimers of nanoparticles: A conjugate of quantum dot and magnetic nanoparticles, *Journal of the American Chemical Society*, *126*, 5664-5664.
- Guo K. W. (2012), Green nanotechnology of trends in future energy: A review, *International Journal of Energy Research*, *36*, 1-17.
- Hahn W., Ramotowski R. (2012), Evaluation of a novel one-step fluorescent cyanoacrylate fuming process for latent print visualization, *Journal of Forensic Identification*, *62*, 279-298.
- Hansen D. B., Joullié M. M. (2005), The development of novel ninhydrin analogues, *Chemical Society Reviews*, *34*, 408-417.
- Haque F., Westland A., Kerr F. M. (1983), An improved non-destructive method for the detection of latent fingerprints on documents with iodine-7,8-benzoflavone, *Forensic Science International*, *21*, 79-83.
- Haque F., Westland A. D., Milligan J., Kerr F. M. (1989), A small particle (iron oxide) suspension for detection of latent fingerprints on smooth surfaces, *Forensic Science International*, *41*, 73-82.
- Hart A. (2003), The detection and development of fingerprints with lipid dyes, in *5th International Fingerprint Research Group Meeting*, St Albans, UK.
- Hazarika P., Jickells S. M., Russell D. A. (2009), Rapid detection of drug metabolites in latent fingerprints, *Analyst*, *134*, 93-96.
- Hazarika P., Jickells S. M., Wolff K., Russell D. A. (2008), Imaging of latent fingerprints through the detection of drugs and metabolites, *Angewandte Chemie International Edition*, *47*, 10167-10170.
- Hazarika P., Jickells S. M., Wolff K., Russell D. A. (2010), Multiplexed detection of metabolites of narcotic drugs from a single latent fingerprint, *Analytical Chemistry*, *82*, 9150-9154.

- Hermanson G. T. (2008), *Bioconjugate techniques, second edition*, Academic Press: New York,
(<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780123705013000400>).
- HOSDB (2006), Additional fingerprint development techniques for adhesive tapes, *HOSDB Fingerprint Development and Imaging Newsletter*.
- Hu J., Li L.-S., Yang W., Manna L., Wang L.-W., Alivisatos P. A. (2001), Linearly polarized emission from colloidal semiconductor quantum rods, *Science*, *292*, 2060-2063.
- Hussain J. I., Pounds C. A. (1988), The enhancement of marks in blood, part 1, 5-sulphosalicylic acid: A convenient and effective fixative for marks made in blood, technical CRSE no. 649, Central Research and Support Establishment, Aldermaston, U.K.
- ISO (2008), *Nanotechnologies - terminologie et définitions relatives aux nano-objets - nanoparticule, nanofibre et nanoplat, ISO/TS 27687:2008*: Genève.
- Jaber N., Lesniewski A., Gabizon H., Shenawi S., Mandler D., Almog J. (2012), Visualization of latent fingerprints by nanotechnology: Reversed development on paper—a remedy to the variation in sweat composition, *Angewandte Chemie International Edition*, *51*, 12224-12227.
- Jacobson R. E., Ray S. F., Attridge G. G., Axford N. R. (2000), *The manual of photography: Photographic and digital imaging, 9th ed.*, Focal Press: Oxford.
- Jamieson T., Bakhshi R., Petrova D., Pocock R., Imani M., Seifalian A. M. (2007), Biological applications of *quantum dots*, *Biomaterials*, *28*, 4717-4732.
- Jelly R., Lewis S. W., Lennard C., Lim K. F. (2010), Substituted naphthoquinones as novel amino acid sensitive reagents for the detection of latent fingerprints on paper surfaces, *Talanta*, *82*, 1717-1724.
- Jelly R., Lewis S. W., Lennard C., Lim K. F., Almog J. (2008), Lawsons: A novel reagent for the detection of latent fingerprints on paper surfaces, *Chemical Communications*, *30*, 3513-3515.
- Jin Y.-J., Duan X.-B., Wang C.-Z., Zhang W.-L. (2012), Fluorescent labeling of latent fingerprints with PAMAM capped ZnS QDs, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, *32*, 1278-1281.
- Jin Y.-J., Luo Y.-J., Li G.-P., Li J., Wang Y.-F., Yang R.-Q., Lu W.-T. (2008), Application of photoluminescent CdS/PAMAM nanocomposites in fingerprint detection, *Forensic Science International*, *179*, 34-38.
- Jin Y. J., Luo Y. J., Xu G. Z., Yang B. (2011a), Aged fingerprints detection with CdS/PAMAM nanocomposites, *Advanced Materials Research*, *282-283*, 466-469.
- Jin Y. J., Luo Y. J., Xu G. Z., Yang B. (2011b), Effects of metallic ions on photoluminescence properties of CdSe/PAMAM nanocomposites and their application in fingerprint detection, *Advanced Materials Research*, *295-297*, 900-906.
- Jing L., Li Y., Ding K., Qiao R., Rogach A. L., Gao M. (2011), Surface-biofunctionalized multicore/shell CdTe@SiO₂ composite particles for immunofluorescence assay, *Nanotechnology*, *22*, art. No. 505104 (9 pp.).

Bibliographie

- Jones B. J., Reynolds A. J., Richardson M., Sears V. G. (2010), Nano-scale composition of commercial white powders for development of latent fingerprints on adhesives, *Science and Justice*, *50*, 150-155.
- Jones N., Mansour D., Stoilovic M., Lennard C., Roux C. (2001a), The influence of polymer type, print donor and age on the quality of fingerprints developed on plastic substrates using vacuum metal deposition, *Forensic Science International*, *124*, 167-177.
- Jones N., Stoilovic M., Lennard C., Roux C. (2001b), Vacuum metal deposition: Factors affecting normal and reverse development of latent fingerprints on polyethylene substrates, *Forensic Science International*, *115*, 73-88.
- Joullié M. M., Thompson T. R., Nemeroff N. H. (1991), Ninhydrin and ninhydrin analogs. Synthesis and applications, *Tetrahedron*, *47*, 8791-8830.
- Kendall F. G. (1982), Super glue® fuming for the development of latent fingerprints, *Identification News*, *32*, 3-5.
- Kent T. (2005), Letter to the editor - a comparison of cyanoacrylate fuming in vacuum cabinet to a humidity fuming chamber, *Journal of Forensic Identification*, *55*, 681-686.
- Kent T. (1998), *Manual of fingerprint development techniques*, 2nd ed., White Crescent Press Ltd. Luton: London, England.
- Kent T. (2010), Standardizing protocols for fingerprint reagent testing, *Journal of Forensic Identification*, *60*, 371-379.
- Khosravi A. A., Kundu M., Jatwa L., Deshpande S. K., Bhagwat U. A., Sastry M., Kulkarni S. K. (1995a), Green luminescence from copper doped zinc sulphide quantum particles, *Applied Physics Letters*, *67*, 2702-2704.
- Khosravi A. A., Kundu M., Kuruvilla B. A., Shekhawat G. S., Gupta R. P., Sharma A. K., Vyas P. D., Kulkarni S. K. (1995b), Manganese doped zinc sulphide nanoparticles by aqueous method, *Applied Physics Letters*, *67*, 2506-2508.
- Klimov V. I., Mikhailovsky A. A., Xu S., Malko A., Hollingsworth J. A., Leatherdale C. A., Eisler H.-J., Bawendi M. G. (2000), Optical gain and stimulated emission in nanocrystal *quantum dots*, *Science*, *290*, 314-317.
- Kobus H. J., Stoilovic M., Warrenner R. N. (1983), Simple luminescent post-ninhydrin treatment for the improved visualisation of fingerprints on documents in cases where ninhydrin alone gives poor results, *Forensic Science International*, *22*, 161-170.
- Kovalenko M. V., Kaufmann E., Pachinger D., Roither J., Huber M., Stangl J., Hesser G., Schffler F., Heiss W. (2006), Colloidal HgTe nanocrystals with widely tunable narrow band gap energies: From telecommunications to molecular vibrations, *Journal of the American Chemical Society*, *128*, 3516-3517.
- Kumar S., Nann T. (2006), Shape control of II-VI semiconductor nanomaterials, *Small*, *2*, 316-329.
- Kupferschmid E., Schwarz L., Champod C. (2010), Development of standardized test strips as a process control for the detection of latent fingermarks using physical developers, *Journal of Forensic Identification*, *60*, 639-655.

- Lamothe P. J., McCormick P. G. (1972), Influence of acidity on the reaction of ninhydrin with amino acids, *Analytical Chemistry*, *44*, 821-825.
- Langenburg G. (2009), A performance study of the ACE-V process: A pilot study to measure the accuracy, precision, reproducibility, repeatability, and biasability of conclusions resulting from the ACE-V process, *Journal of Forensic Identification*, *59*, 219-257.
- Langenburg G. (2004), Pilot study: A statistical analysis of the ACE-V methodology - analysis stage, *Journal of Forensic Identification*, *54*, 64-79.
- Lee H. C., Gaensslen R. E. (1984), Cyanoacrylate fuming - theory and procedures, *Identification News*, *34*, 8-14.
- Lee H. C., Gaensslen R. E. (2001), Methods of latent fingerprint development, In: *Advances in fingerprint technology, 2nd ed.*, Lee, H. C., Gaensslen, R. E., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL; pp. 105-175.
- Lee J., Sundar V. C., Heine J. R., Bawendi M. G., Jensen K. F. (2000), Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites, *Advanced Materials*, *12*, 1102-1105.
- Lee S.-W., Lim J.-M., Bhoo S.-H., Paik Y.-S., Hahn T.-R. (2003), Colorimetric determination of amino acids using genipin from gardenia jasminoides, *Analytica Chimica Acta*, *480*, 267-274.
- Leggett R., Lee-Smith E. E., Jickells S. M., Russell D. A. (2007), "Intelligent" Fingerprinting: Simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using antibody-functionalized nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, *46*, 4100-4103.
- Lemon B. I., Crooks R. M. (2000), Preparation and characterization of dendrimer-encapsulated CdS semiconductor *quantum dots*, *Journal of the American Chemical Society*, *122*, 12886-12887.
- Lennard C. J., Margot P. A. (1988), Sequencing of reagents for the improved visualization of latent fingerprints, *Journal of Forensic Identification*, *38*, 197-210.
- Lennard C. J., Margot P. A., Sterns M., Warrenner R. N. (1987), Photoluminescent enhancement of ninhydrin developed fingerprints by metal complexations: Structural studies of complexes formed between ruhemann's purple and group IIb metal salts, *Journal of Forensic Sciences*, *32*, 597-605.
- Lennard C. J., Margot P. A., Stoilovic M., Warrenner R. N. (1988), Synthesis and evaluation of ninhydrin analogues as reagents for the development of latent fingerprints on paper surfaces, *Journal of The Forensic Science Society*, *28*, 3-23.
- Lennard C. J., Margot P. A., Stoilovic M., Warrenner R. N. (1986), Synthesis of ninhydrin analogues and their application to fingerprint development: Preliminary results, *Journal of The Forensic Science Society*, *26*, 323-328.
- Levinton-Shamuilov G., Cohen Y., Azoury M., Chaikovsky A., Almog J. (2005), Genipin, a novel fingerprint reagent with colorimetric and fluorogenic activity, part II: Optimization, scope and limitations, *Journal of Forensic Sciences*, *50*, 1367-1371.
- Lewinski N., Colvin V., Drezek R. (2008), Cytotoxicity of nanoparticles, *Small*, *4*, 26-49.

Bibliographie

- Lewis L. A., Smithwick R. W. I., Devault G. L., Bolinger B., Lewis S. A. S. (2001), Processes involved in the development of latent fingerprints using the cyanoacrylate fuming method, *Journal of Forensic Sciences*, *46*, 241-246.
- Li C., Murase N. (2005), Surfactant-dependent photoluminescence of CdTe nanocrystals in aqueous solution, *Chemistry Letters*, *34*, 92-93.
- Li H., Shih W. Y., Shih W.-H. (2010), Highly photoluminescent and stable aqueous ZnS quantum dots, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *49*, 578-582.
- Li H., Shih W. Y., Shih W.-H. (2007), Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis, *Nanotechnology*, *18*, art. No. 205604 (6 pp.).
- Li L., Qian H., Fang N., Ren J. (2006), Significant enhancement of the quantum yield of CdTe nanocrystals synthesized in aqueous phase by controlling the pH and concentrations of precursor solutions, *Journal of Luminescence*, *116*, 59-66.
- Lianos P., Thomas J. K. (1986), Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles, *Chemical Physics Letters*, *123*, 299-302.
- Liu F.-C., Cheng T.-L., Shen C.-C., Tseng W.-L., Chiang M. Y. (2008), Synthesis of cysteine-capped $Zn_xCd_{1-x}Se$ alloyed quantum dots emitting in the blue-green spectral range, *Langmuir*, *24*, 2162-2167.
- Liu J., Shi Z., Yu Y., Yang R., Zuo S. (2010), Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: Synthesis and application for fingerprint developing, *Journal of Colloid and Interface Science*, *342*, 278-282.
- Liu L., Gill S. K., Gao Y., Hope-Weeks L. J., Cheng K. H. (2008), Exploration of the use of novel SiO_2 nanocomposites doped with fluorescent Eu^{3+} /sensitizer complex for latent fingerprint detection, *Forensic Science International*, *176*, 163-172.
- Liu W., Dahnke H., Jordan E. K., Schaeffter T., Frank J. A. (2008), In vivo MRI using positive-contrast techniques in detection of cells labeled with superparamagnetic iron oxide nanoparticles, *NMR in Biomedicine*, *21*, 242-250.
- Liu Y., Chen W., Joly A. G., Wang Y., Pope C., Zhang Y., Bovin J.-O., Sherwood P. (2006), Comparison of water-soluble CdTe nanoparticles synthesized in air and in nitrogen, *Journal of Physical Chemistry B*, *110*, 16992-17000.
- Locard E. (1931), *Les empreintes et les traces dans l'enquête criminelle*, Joannès Desvigne et Fils: Lyon, Vol. I.
- López-Quintela A. (2003), Synthesis of nanomaterials in microemulsions: Formation mechanisms and growth control, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, *8*, 137-144.
- Lovric J., Bazzi H. S., Cuie Y., Fortin G. R. A., Winnik F. M., Maysinger D. (2005), Differences in subcellular distribution and toxicity of green and red emitting CdTe quantum dots, *Journal of Molecular Medicine*, *83*, 377-385.
- Ma D., Kell A. J., Tan S., Jakubek Z. J., Simard B. (2009), Photophysical properties of dye-doped silica nanoparticles bearing different types of dye-silica interactions, *Journal of Physical Chemistry C*, *113*, 15974-15981.
- Ma N., Marshall A. F., Gambhir S. S., Rao J. (2010), Facile synthesis, silanization, and biodistribution of biocompatible quantum dots, *Small*, *6*, 1520-1528.

- Ma R., Bullock E., Maynard P., Reedy B., Shimmon R., Lennard C., Roux C., McDonagh A. (2011), Fingerprint detection on non-porous and semi-porous surfaces using NaYF₄:Er,Yb up-converter particles, *Forensic Science International*, *207*, 145-149.
- Ma R., Shimmon R., McDonagh A., Maynard P., Lennard C., Roux C. (2012), Fingerprint detection on non-porous and semi-porous surfaces using YVO₄:Er,Yb luminescent upconverting particles, *Forensic Science International*, *217*, e23-e26.
- Malvern Instrument Ltd. (2012), *Zetasizer nano: User manual*. Malvern, UK.
- Manzoor K., Johny S., Thomas D., Setua S., Menon D., Nair S. (2009), Bio-conjugated luminescent *quantum dots* of doped ZnS: A cyto-friendly system for targeted cancer imaging, *Nanotechnology*, *20*, art. No. 065102 (13 pp.).
- Manzoor K., Vadera S. R., Kumara N., Kutty T. R. N. (2003), Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen, *Materials Chemistry and Physics*, *82*, 718-725.
- Martinez-Castanon G. A., Sanchez-Loredo M. G., Martínez-Mendoza J. R., Ruiz F. (2005), Synthesis of CdS nanoparticles: A simple method in aqueous media, *Journal of materials online*, *1*, 1-7.
- Martini M., Perriat P., Montagna M., Pansu R., Julien C., Tillement O., Roux S. (2009), How gold particles suppress concentration quenching of fluorophores encapsulated in silica beads, *Journal of Physical Chemistry C*, *113*, 17669-17677.
- Mashiko K., German E. R., Motojima K., Colman C. D. (1991), RTX: A new ruthenium tetroxide fuming procedure, *Journal of Forensic Identification*, *41*, 429-436.
- Mashiko K., Hizaki M. I. (1977), Latent fingerprint processing: Iodine 7,8 benzoflavone method, *Identification News*, *27*, 3-5.
- Masmoudi H., Le Dréau Y., Piccerelle P., Kister J. (2005), The evaluation of cosmetic and pharmaceutical emulsions aging process using classical techniques and a new method: FTIR, *International Journal of Pharmaceutics*, *289*, 117-131.
- Maynard A. D. (2006), Safe handling of nanotechnology, *Nature*, *444*, 267-269.
- Mazzella W. D., Lennard C. (1995), An additional study of cyanoacrylate stains, *Journal of Forensic Identification*, *45*, 5-18.
- Medintz I. L., Uyeda H. T., Goldman E. R., Mattoussi H. (2005), Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, *Nature Materials*, *4*, 435-446.
- Menzel R. E. (2001), Fingerprint detection with photoluminescent nanoparticles, In: *Advances in fingerprint technology, 2nd ed.*, Lee, H. C., Gaensslen, R. E., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL; pp. 211-240.
- Menzel R. E. (2000), Photoluminescence detection of latent fingerprints with *quantum dots* for time-resolved imaging, *Fingerprint Whorld*, *26*, 119-123.
- Menzel R. E., Savoy S. M., Ulvick S. J., Cheng K. H., Murdock R. H., Sudduth M. R. (2000a), Photoluminescent semiconductor nanocrystals for fingerprint detection, *Journal of Forensic Sciences*, *45*, 545-551.
- Menzel R. E., Schwierking J. R., Menzel L. W. (2005), Functionalized europium oxide nanoparticles for fingerprint detection: A preliminary study, *Journal of Forensic Identification*, *55*, 189-195.

Bibliographie

- Menzel R. E., Takatsu M., Murdock R. H., Bouldin K., Cheng K. H. (2000b), Photoluminescent CdS/dendrimer nanocomposites for fingerprint detection, *Journal of Forensic Sciences*, *45*, 770-773.
- Michalet X., Pinaud F., Bentolila L. A., Tsay J. M., Doose S., Li J. J., Sundaresan G., Wu A. M., Gambhir S. S., Weiss S. (2005), *Quantum dots* for live cells, in vivo imaging, and diagnostics, *Science*, *307*, 538.
- Micic O. I., Sprague J. R., Curtis C. J., Jones K. M., Machol J. L., Nozik A. J., Giessen H., Fluegel B., Mohs G., Peyghambarian N. (1995), Synthesis and characterization of InP, GaP, and GaInP₂ *quantum dots*, *Journal of Physical Chemistry*, *99*, 7754-7759.
- Mong G., Walter S., Cantú A. A. (2001), The chemistry of latent prints from children and adults, *Fingerprint Whorld*, *24*, 66-69.
- Mong G. M., Petersen C. E., Clauss T. R. W. (1999), Advanced fingerprint analysis project - fingerprint constituents, Report 13019, Pacific Northwest National Laboratory.
- Moret S., Bécue A., Champod C. (2013), Cadmium-free *quantum dots* in aqueous solution: Potential for fingermark detection, synthesis and an application to the detection of fingermarks in blood on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, *224*, 101-110.
- Mountfort K. A., Bronstein H., Archer N., Jickells S. M. (2007), Identification of oxidation products of squalene in solution and in latent fingerprints by ESI-MS and LC/APCI-MS, *Analytical Chemistry*, *79*, 2650-2657.
- Murase N., Gaponik N., Weller H. (2007), Effect of chemical composition on luminescence of thiol-stabilized CdTe nanocrystals, *Nanoscale Research Letter*, *2*, 230-234.
- Murray C. B., Kagan C. R. (2000), Synthesis and characterization of monodisperse nanocrystals and close-packed nanocrystal assemblies, *Annual Review of Material Science*, *30*, 545-610.
- Murray C. B., Norris D. J., Bawendi M. G. (1993), Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *Journal of the American Chemical Society*, *115*, 8706-8715.
- Oberdörster G., Oberdörster E., Oberdörster J. (2005), Nanotoxicology: An emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environmental Health Perspectives*, *113*, 823-839.
- Odén S., Von Hofsten B. (1954), Detection of fingerprints by the ninhydrin reaction, *Nature*, *173*, 449-450.
- Olsen R. D. (1972), The chemical composition of palmar sweat, *Fingerprint and Identification Magazine*, *53*, 3-23.
- Olsen R. D. (1978a), Osmium tetroxide techniques, In: *Scott's fingerprint mechanics*, Thomas, C. C.: Springfield; pp. 308-310.
- Olsen R. D. (1978b), Silver nitrate technique, In: *Scott's fingerprint mechanics*, Thomas, C. C.: Springfield; pp. 291-302.

- Paine M., Bandey H. L., Bleay S. M., Willson H. (2011), The effect of relative humidity on the effectiveness of the cyanoacrylate fuming process for fingerprint development and on the microstructure of the developed marks, *Forensic Science International*, *212*, 130-142.
- Parak W. J., Manna L., Simmel F. C., Gerion D., Alivisatos P. (2004), *Quantum dots*, In: *Nanoparticles: From theory to application*, Schmid G., Ed., Wiley-VCH: Weinheim; pp. 4-49.
- Paul D. R., Robeson L. M. (2008), Polymer nanotechnology: Nanocomposites, *Polymer*, *49*, 3187-3204.
- Pavel I. (2005), A la découverte du nanomonde; Ministère Délégué à la Recherche, Ed.: Paris.
- Peng H., Zhang L., Soeller C., Travas-Sejdic J. (2007), Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell *quantum dots* with enhanced photostability, *Journal of Luminescence*, *127*, 721-726.
- Peng Z. A., Peng X. (2001), Formation of high-quality CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals using CdO as precursor, *Journal of the American Chemical Society*, *123*, 183-184.
- Peng Z. A., Peng X. (2002), Nearly monodisperse and shape-controlled CdSe nanocrystals via alternative routes: Nucleation and growth, *Journal of the American Chemical Society*, *124*, 3343-3353.
- Petraco N. D. K., Proni G., Jackiw J. J., Sapse A.-M. (2006), Amino acid alanine reactivity with the fingerprint reagent ninhydrin. A detailed ab initio computational study, *Journal of Forensic Sciences*, *51*, 1267-1275.
- Philipson D., Bleay S. (2007), Alternative metal processes for vacuum metal deposition, *Journal of Forensic Identification*, *57*, 252-273.
- Piccinno F., Gottschalk F., Seeger S., Nowack B. (2012), Industrial production quantities and uses of ten engineered nanomaterials in Europe and the world, *Journal of Nanoparticle Research*, *14*, 1109.
- Pradhan N., Battaglia D. M., Liu Y., Peng X. (2007), Efficient, stable, small, and water-soluble doped ZnSe nanocrystals emitters as non-cadmium biomedical labels, *Nano Letters*, *7*, 312-317.
- Prasad K., Jha A. K. (2010), Biosynthesis of CdS nanoparticles: An improved green and rapid procedure, *Journal of Colloid and Interface Science*, *342*, 68-72.
- Qian H., Dong C., Peng J., Qiu X., Xu Y., Ren J. (2007), High-quality and water-soluble near-infrared photoluminescent CdHgTe/CdS *quantum dots* prepared by adjusting size and composition, *Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 16852-16857.
- Quan Z., Yang D., Li C., Kong D., Yang P., Cheng Z., Lin J. (2009), Multicolor tuning of manganese-doped ZnS colloidal nanocrystals, *Langmuir*, *25*, 10259-10262.
- Quinche N., Margot P. (2010), Coulier, Jean-Paul (1824-1890): A precursor in the history of fingerprint detection and their potential use for identifying their source (1963), *Journal of Forensic Identification*, *60*, 129-134.
- Ramasastry P., Downing D. T., Pochi P. E., Strauss J. S. (1970), Chemical composition of human skin surface lipids from birth to puberty, *The Journal of Investigative Dermatology*, *54*, 139-144.

Bibliographie

- Ramotowski R. S. (2001), Composition of a latent print residue, In: *Advances in fingerprint technology, 2nd ed.*, Lee, H. C., Gaensslen, R. E., Eds., CRC Press: Boca Raton, FL; pp. 63-104.
- Reiss A. R. (1911), *Manuel de police scientifique (technique). I. Vols et homicides*, Payot Alcan: Lausanne.
- Reiss P. (2008), Synthesis of semiconductor nanocrystals in organic solvents, In: *Semiconductor nanocrystal quantum dots: Synthesis, assembly, spectroscopy and applications*, Rogach, A. L., Ed., Springer: Wien, New York; pp. 35-72.
- Reiss P. (2007), ZnSe based colloidal nanocrystals: Synthesis, shape control, core/shell, alloy and doped systems, *New Journal of Chemistry*, *31*, 1843-1852.
- Resch-Genger U., Grabolle M., Cavaliere-Jaricot S., Nitschke R., Nann T. (2008), *Quantum dots* versus organic dyes as fluorescent labels, *Nature Methods*, *5*, 763-775.
- Ricci C., Kazarian S. G. (2010), Collection and detection of latent fingerprints contaminated with cosmetics on nonporous and porous surfaces, *Surface and Interface Analysis*, *42*, 386-392.
- Richmond-Aylor A., Bell S., Callery P., Morris K. (2007), Thermal degradation analysis of amino acids in fingerprint residue by pyrolysis GC-MS to develop new latent fingerprint developing reagents, *Journal of Forensic Sciences*, *52*, 380-383.
- Rogach A. L. (2008), *Semiconductor nanocrystal quantum dots: Synthesis, assembly, spectroscopy and applications*, Springer: Wien, New York.
- Rogach A. L., Eychmüller A., Hickey S. G., Kershaw S. V. (2007a), Infrared-emitting colloidal nanocrystals: Synthesis, assembly, spectroscopy and applications, *Small*, *3*, 536-557.
- Rogach A. L., Franzl T., Klar T. A., Feldmann J., Gaponik N., Lesnyak V., Shavel A., Eychmüller A., Rakovich Y. P., Donegan J. F. (2007b), Aqueous synthesis of thiol-capped CdTe nanocrystals: State-of-the-art, *Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 14628-14637.
- Rogach A. L., Harrison M. T., Kershaw S. V., Kornowski A., Burt M. G., Eychmüller A., Weller H. (2001), Colloidally prepared CdHgTe and HgTe *quantum dots* with strong near-infrared luminescence, *Physica Status Solidi B*, *224*, 153-158.
- Rogach A. L., Katsikas L., Kornowski A., Su D., Eychmüller A., Weller H. (1996), Synthesis and characterization of thio-stabilized CdTe nanocrystals, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, *100*, 1772-1778.
- Rogach A. L., Katsikas L., Kornowski A., Su D., Eychmüller A., Weller H. (1997), Synthesis, morphology and optical properties of thiol-stabilized CdTe nanoclusters in aqueous solution, *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*, *101*, 1668-1670.
- Rogach A. L., Kershaw S., Burt M., Harrison M., Kornowski A., Eychmüller A., Weller H. (1999a), Colloidally prepared HgTe nanocrystals with strong room-temperature infrared luminescence, *Advanced Materials*, *11*, 552-555.
- Rogach A. L., Kornowski A., Gao M., Eychmüller A., Weller H. (1999b), Synthesis and characterization of a size series of extremely small thiol-stabilized CdSe nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry B*, *103*, 3065-3069.

- Rowell F., Hudson K., Seviour J. (2009), Detection of drugs and their metabolites in dusted latent fingermarks by mass spectrometry, *Analyst*, *134*, 701-707.
- Russell S., John G., Naccarato S. (2008), Modifications to the 1,2-indanedione/zinc chloride formula for latent print development, *Journal of Forensic Identification*, *58*, 182-192.
- Sahs P. T. (1992), DAB: An advancement in blood print detection, *Journal of Forensic Identification*, *42*, 412-420.
- Sam S., Touahir L., Salvador Andresa J., Allongue P., Chazalviel J.-N., Gouget-Laemmel A. C., Henry de Villeneuve C., Moraillon A., Ozanam F., Gabouze N., Djebbar S. (2010), Semiquantitative study of the EDC/NHS activation of acid terminal groups at modified porous silicon surfaces, *Langmuir*, *26*, 809-814.
- Sametband M., Shweky I., Banin U., Mandler D., Almog J. (2007), Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints, *Chemical Communications*, 1142-1144.
- Samuel J., Raccurt O., Poncelet O., Auger A., Ling W.-L., Cherns P., Grunwald D., Tillement O. (2010), Surface characterizations of fluorescent-functionalized silica nanoparticles: From the macroscale to the nanoscale, *Journal of Nanoparticle Research*, *12*, 2255-2265.
- Sargent E. H. (2005), Infrared *quantum dots*, *Advanced Materials*, *17*, 515-522.
- Sarkar R., Tiwary C. S., Kumbhakar P., Mitra A. K. (2009), Enhanced visible light emission from Co²⁺ doped ZnS nanoparticles, *Physica B*, *404*, 3855-3858.
- Saunders G. (1989), Multimetal deposition technique for latent fingerprint development, in *74th IAI Educational Conference*, International Association for Identification, Pensacola, FL, USA.
- Saunders G., Cantú A. A. (1991), Universal process for fingerprint detection, *Los Alamos National Laboratory Publication*, April.
- Schlamp M. C., Peng X., Alivisatos A. P. (1997), Improved efficiencies in light emitting diodes made with CdSe(CdS) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer, *Journal of Applied Physics*, *82*, 5837-5842.
- Schnetz B. (1999), La révélation des empreintes digitales par l'or colloïdal : L'amplification par des techniques biochimiques, PhD, Institut de Police Scientifique et de Criminologie, Université de Lausanne.
- Schnetz B., Margot P. (2001), Technical note: Latent fingermarks, colloidal gold and multimetal deposition (MMD) optimisation of the method, *Forensic Science International*, *118*, 21-28.
- Schroedter A., Weller H. (2002), Ligand design and bioconjugation of colloidal gold nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition*, *41*, 3218-3221.
- Schwarz L. (2009), An amino acid model for latent fingerprints on porous surfaces, *Journal of Forensic Sciences*, *54*, 1323-1326.
- Scruton B., Robins B. W., Blott B. H. (1975), The deposition of fingerprint films, *Journal of Physics D: Applied Physics*, *8*, 714-723.
- Sears V. G., Bleay S. M., Bandey H. L., Bowman V. J. (2012), A methodology for finger mark research, *Science and Justice*, *52*, 145-160.

Bibliographie

- Sears V. G., Butcher C. P. G., Fitzgerald L. A. (2005), Enhancement of fingerprints in blood - part 3: Reactive techniques, acid yellow 7, and process sequences, *Journal of Forensic Identification*, *55*, 741-763.
- Sears V. G., Butcher C. P. G., Prizeman T. M. (2001), Enhancement of fingerprints in blood - part 2: Protein dyes, *Journal of Forensic Identification*, *51*, 28-38.
- Sears V. G., Prizeman T. M. (2000), Enhancement of fingerprints in blood - part 1: The optimization of amido black, *Journal of Forensic Identification*, *50*, 470-480.
- Shavel A., Gaponik N., Eychmüller A. (2005), Covalent linking of CdTe nanocrystals to amino-functionalized surfaces, *Chem Phys Chem*, *6*, 449-451.
- Shavel A., Gaponik N., Eychmüller A. (2006), Factors governing the quality of aqueous CdTe nanocrystals: Calculations and experiment, *Journal of Physical Chemistry B*, *110*, 19280-19284.
- Slocik J. M., Beckel E. R., Jiang H., Enlow J. O., Zabinski J., Jeffrey S., Bunning T. J., Naik R. R. (2006), Site-specific patterning of biomolecules and *quantum dots* on functionalized surfaces generated by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Advanced Materials*, *18*, 2095-2100.
- Sodhi G. S., Kaur J. (2006), Nanoparticle size fingerprint dusting composition based on fluorescent eosin Y dye, *Fingerprint Whorld*, *32*, 146-147.
- Sodhi G. S., Kaur J. (2007), A novel, nanoparticle size fingerprint detecting composition based on fluorescent lucifer Y stain, *Fingerprint Whorld*, *34*, 24-25.
- Sodhi G. S., Kaur J. (2001), Powder method for detecting latent fingerprints: A review, *Forensic Science International*, *102*, 172-176.
- Soltyszewski I., Moszcynski J., Pepinski W., Jastrzebowska S., Makulec W., Zbiec R., Janica J. (2007), Fingerprint detection and DNA typing on objects recovered from water, *Journal of Forensic Identification*, *57*, 681-687.
- Sperling R. A., Parak W. J. (2010), Surface modification, functionalization and bioconjugation of colloidal inorganic nanoparticles, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London, Series A*, *368*, 1333-1383.
- Stathatos E., Lianos P., Del Monte F., Levy D., Tsiourvas D. (1997), Formation of TiO₂ nanoparticles in reverse micelles and their deposition as thin films on glass substrates, *Langmuir*, *13*, 4295-4300.
- Stauffer E., Bécue A., Singh K. V., Thampi K. R., Champod C., Margot P. (2007), Single-metal deposition (SMD) as a latent fingermark enhancement technique: An alternative to multimetal deposition (MMD), *Forensic Science International*, *168*, e5-e9.
- Stöber W., Fink A., Bohn E. (1968), Controlled growth of monodisperse silica spheres in the micron size range, *Journal of Colloid and Interface Science*, *26*, 62-69.
- Stoilovic M., Kobus H. J., Margot P. A., Warrenner R. N. (1986), Improved enhancement of ninhydrin developed fingerprints by cadmium complexation using low temperature photoluminescence techniques, *Journal of Forensic Sciences*, *31*, 432-445.
- Stoilovic M., Lennard C., Wallace-Kunkel C., Roux C. (2007), Evaluation of a 1,2-indanedione formulation containing zinc chloride for improved fingermark detection on paper, *Journal of Forensic Identification*, *57*, 4-18.

- Stücker M., Geil M., Hyeck S., Hoffman K., Rochling A., Memmel U., Altmeyer P. (2001), Interpapillary lines – the variable part of the human fingerprint, *Journal of Forensic Sciences*, *46*, 857-861.
- Sturelle V., Cominotti C., Henrot D., Desbrosse X. (2006), The use of camphor in the development of latent prints on unfired cartridge casings, *Journal of Forensic Identification*, *56*, 694-705.
- Stürzenbaum S. R., Höckner M., Panneerselvam A., Levitt J., Bouillard J.-S., Taniguchi S., Dailey L.-A., Ahmad Khanbeigi R., Rosca E. V., Thanou M., Suhling K., Zayats A. V., Green M. (2013), Biosynthesis of luminescent *quantum dots* in an earthworm, *Nature Nanotechnology*, *8*, 57-60.
- Susha A. S., Javier A. M., Parak W. J., Rogach A. L. (2006), Luminescent CdTe nanocrystals as ion probes and pH sensors in aqueous solutions, *Colloids and Surfaces A*, *281*, 40-43.
- Suyver J. F., Wuister S. F., Kelly J. J., Meijerink A. (2001), Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline ZnS:Mn²⁺, *Nano Letters*, *1*, 429-433.
- Szynkowska M. I., Czerski K., Rogowski J., Paryczak T., Parczewski A. (2010), Detection of exogenous contaminants of fingerprints using ToF-SIMS, *Surface and Interface Analysis*, *42*, 393-397.
- Talpin D. V., Rogach A. L., Shevchenko E. V., Kornowski A., Haase M., Weller H. (2002), Dynamic distribution of growth rates within the ensembles, *Journal of the American Chemical Society*, *124*, 5782-5790.
- The Royal Society (2004), *Nanoscience and nanotechnologies*, The Royal Society & The Royal Academy of Engineering: UK.
- Theaker B. J., Hudson K. E., Rowell F. J. (2008), Doped hydrophobic silica nano- and micro-particles as novel agents for developing latent fingerprints, *Forensic Science International*, *174*, 26-34.
- Theys P., Turgis Y., Lepareux A., Chevet G., Ceccaldi P. F. (1968), Nouvelle technique de révélation de traces papillaires latentes (sur le papier) par métallisation sous vide, *Revue internationale de police criminelle*, *23*, 106-108.
- Thomas G. L. (1978), The physics of fingerprints and their detection, *Journal of Physics E: Scientific Instruments*, *11*, 722-731.
- Tuthill H. (1994), *Individualization: Principles and procedures in criminalistics*, Lightning Powder Compagny: Salem.
- Voorhees P. W. (1985), The theory of Ostwald ripening, *Journal of Statistical Physics*, *38*, 231-252.
- Wade D. C. (2002), Development of latent prints with titanium dioxide (TiO₂), *Journal of Forensic Identification*, *52*, 551-559.
- Waldoch T. L. (1993), The flame method of soot deposition for the development of latent prints on non-porous surfaces, *Journal of Forensic Identification*, *43*, 463-465.
- Wallace-Kunkel C., Lennard C., Stoilovic M., Roux C. (2007), Optimisation and evaluation of 1,2-indanedione for use as a fingermark reagent and its application to real samples, *Forensic Science International*, *168*, 14-26.

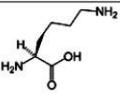
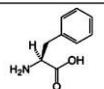
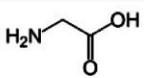
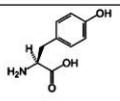
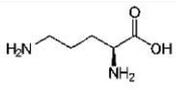
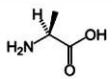
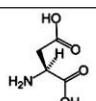
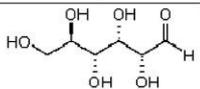
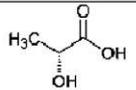
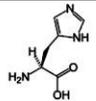
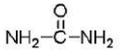
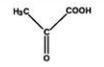
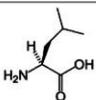
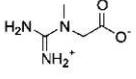
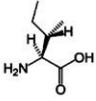
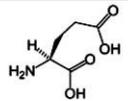
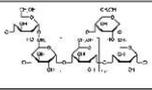
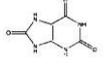
Bibliographie

- Wang C., Zhang H., Zhang J., Li M., Sun H., Yang B. (2007), Application of ultrasonic irradiation in aqueous synthesis of highly fluorescent CdTe/CdS core-shell nanocrystals, *Journal of Physical Chemistry C*, *111*, 2465-2469.
- Wang L., Yang C., Tan W. (2005), Dual-luminophore-doped silica nanoparticles for multiplexed signaling, *Nano Letters*, *5*, 37-43.
- Wang Y.-f., Wang Y.-j., Yang R.-q., Yu-juan J. (2008), Study on amidation reaction between CdS/PAMAM and amino acid and its application to latent fingerprint development, *Spectroscopy and Spectral Analysis*, *28*, 2843-2846.
- Wang Y. F., Yang R. Q., Shi Z. X., Liu J. J., Zhao K., Wang Y. J. (in press), The effectiveness of CdSe nanoparticle suspension for developing latent fingerprints, *Journal of Saudi Chemical Society*
- Wang Y. F., Yang R. Q., Wang Y. J., Shi Z. X., Liu J. J. (2009), Application of CdSe nanoparticle suspension for developing latent fingerprints on the sticky side of adhesives, *Forensic Science International*, *185*, 96-99.
- Wargacki S. P., Lewis L. A., Dadmun M. D. (2007), Understanding the chemistry of the development of latent fingerprints by superglue fuming, *Journal of Forensic Sciences*, *52*, 1057-1062.
- Wehrenberg B. L., Wang C., Guyot-Sionnest P. (2002), Interband and intraband optical studies of PbSe colloidal *quantum dots*, *Journal of Physical Chemistry B*, *106*, 10634-10640.
- Welsch H. M., Lecha-Marzo A. (1912), *Manuel pratique de dactyloscopie. Sur les lieux, dans le laboratoire et dans les services d'identification*, Imprimerie H. Vaillant-Carmanne (SA): Liège.
- Whatmore R. W. (2001), Nanotechnology: Big prospects for small engineering, *Ingenia*, 28-34.
- Whitesides G. M. (2003), The 'right' size in nanobiotechnology, *Nature Biotechnology*, *21*, 1161-1165.
- Wilkinson D. (2000a), Spectroscopic study of 1,2-indanedione, *Forensic Science International*, *114*, 123-132.
- Wilkinson D. (2000b), Study of the reaction mechanism of 1,8-diazafluoren-9-one with the amino acid l-alanine, *Forensic Science International*, *109*, 87-103.
- Williams J. V., Adams C. N., Kotov N. A., Savage P. E. (2007), Hydrothermal synthesis of CdSe nanoparticles, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, *46*, 4358-4362.
- Wilshire B. (1996), Advances in fingerprint detection, *Endeavour*, *20*, 12-15.
- Wolcott A., Gerion D., Visconte M., Sun J., Schwartzberg A., Chen S., Zhang J. Z. (2006), Silica-coated CdTe *quantum dots* functionalized with thiols for bioconjugation to IgG proteins, *Journal of Physical Chemistry B*, *110*, 5779-5789.
- Wolfbeis O. S. (2009), Nanoparticle-enhanced fluorescence imaging of latent fingerprints reveals drug abuse, *Angewandte Chemie International Edition*, *48*, 2268-2269.
- Wood M. A., James I. T. (2009), Latent fingerprint persistence and development techniques on wet surfaces, *Fingerprint Whorld*, *35*, 90-100.

- Xiao Q., Xiao C. (2008a), Synthesis and photoluminescence of water-soluble Mn²⁺-doped ZnS *quantum dots*, *Applied Surface Science*, *254*, 6432-6435.
- Xiao Q., Xiao C. (2008b), Synthesis and photoluminescence of water-soluble Mn:ZnS/ZnS core/shell *quantum dots* using nucleation-doping strategy, *Optical Materials*, *31*, 455-460.
- Xie R., Battaglia D., Peng X. (2007), Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared, *Journal of the American Chemical Society*, *129*, 15432-15433.
- Yamashita B., French M. (2011), Chapter 7: Latent print development, In: *The fingerprint sourcebook*, International Association for Identification, Ed., National Institute of Justice: Washington DC.
- Yan C., Tang F., Li L., Li H., Huang X., Chen D., Meng X., Ren J. (2010), Synthesis of aqueous CdTe/CdS/ZnS core/shell/shell *quantum dots* by a chemical aerosol flow method, *Nanoscale Research Letter*, *5*, 189-194.
- Yang P., Lü M., Xü D., Yuan D., Chang J., Zhou G., Pan M. (2002), Strong green luminescence of Ni²⁺-doped ZnS nanocrystals, *Applied Physics A*, *74*, 257-259.
- Yang R., Wang Y., Xia B., Wang Y., Liu J. (2011), Application of CdTe *quantum dots* to development fingerprints on adhesive surfaces, *Material Science Forum*, *694*, 874-880.
- Yang S.-T., Wang X., Wang H., Lu F., Luo P. G., Cao L., Meziari M. J., Liu J.-H., Liu Y., Chen M., Huang Y., Sun Y.-P. (2009), Carbon dots as nontoxic and high-performance fluorescence imaging agents, *Journal of Physical Chemistry C*, *113*, 18110-18114.
- Yu I.-H., Jou S., Chen C.-M., Wang K.-C., Pang L.-J., Liao J. S. (2011), Development of latent fingerprint by ZnO deposition, *Forensic Science International*, *207*, 14-18.
- Yu W. W., Peng X. (2002), Formation of high-quality CdS and other II-VI semiconductor nanocrystals in noncoordinating solvents, *Angewandte Chemie International Edition*, *41*, 2368-2371.
- Zhang T., Ge J., Hu Y., Yin Y. (2007), A general approach for transferring hydrophobic nanocrystals into water, *Nano Letters*, *7*, 3203-3207.
- Ziegler J., Merkulov A., Grabolle M., Resch-Genger U., Nann T. (2007), High-quality ZnS shells for CdSe nanoparticles - rapid microwave synthesis, *Langmuir*, *23*, 7751-7759.

A. Annexe : Composition des sécrétions papillaires⁵³

A.1 Sécrétion des glandes eccrines

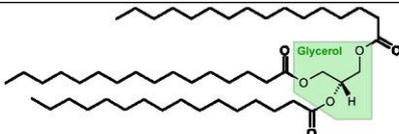
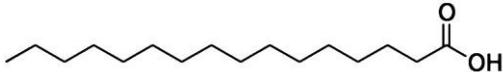
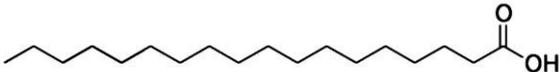
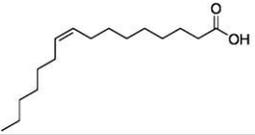
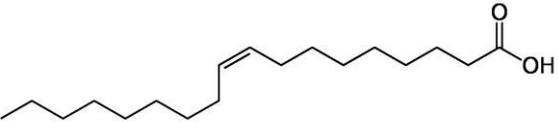
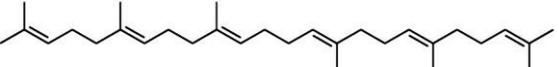
| Organique | | | Organique | | |
|------------------|---|-----------------|-------------------------|---|-----------------|
| Composé | Formule | Quantité | Composé | Formule | Quantité |
| Total a. a. | - | 0.3 – 2.59 mg/l | Lysine |  | 5 – 10 |
| Sérine |  | 100 | Phénylalanine |  | 5 – 7 |
| Glycine |  | 54 – 67 | Tyrosine |  | 3 – 6 |
| Ornithine |  | 32 – 45 | Total protéines | - | 150 – 250 mg/l |
| Alanine |  | 27 – 35 | Albumine (580 a. a.) |  | |
| Acide aspartique |  | 11 – 22 | Glucose |  | 2-5 mg/l |
| Thréonine |  | 9 – 18 | Lactate |  | 30-40 mM |
| Histidine |  | 13 – 17 | Urée |  | 10-15 mM |
| Valine |  | 9 – 12 | Pyruvate |  | 0.2-1.6 mM |
| Leucine |  | 7 – 10 | Créatine |  | ? |
| Isoleucine |  | 6 – 8 | Créatinine |  | ? |
| Acide glutamique |  | 5 – 12 | Glycogène |  | ? |
| | | | Acide urique |  | ? |
| | | | Acides gras | | 0.01-0.1 µg/ml |
| | | | Stérols | | 0.01-0.12 µg/ml |

⁵³ Toutes les valeurs citées dans les tableaux sont tirées de Ramotovski *et al.* (2001).

Annexe A : Composition des sécrétions papillaires

| Inorganique | | |
|-------------|---|---------------|
| Composé | Formule | Quantité |
| Eau | H ₂ O | 98 % |
| Sodium | Na ⁺ | 34-266 mEq/l |
| Potassium | K ⁺ | 4,9-8,8 mEq/l |
| Calcium | Ca ²⁺ | 3,4 mEq/l |
| Bicarbonate | $\text{Na}^+ \begin{array}{c} \text{O}^- \quad \text{OH} \\ \diagdown \quad / \\ \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$ | 15-20 mM |
| Phosphate | $\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{R}-\text{O}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$ | 10-17 mg/l |
| Sulfate | $\begin{array}{c} \text{O}^- \\ \\ \text{O}=\text{S}=\text{O} \\ \\ \text{O}^- \end{array}$ | 7-190 mg/l |
| Ammonium | NH ₄ ⁺ | 0,5-9 mM |
| Chlorure | Cl ⁻ | 0,52-7 mg/ml |
| Fluorure | F ⁻ | 0,2-1,18 mg/l |
| Bromure | Br ⁻ | 0,2-0,5 mg/l |
| Iodure | I ⁻ | 5-12 µg/l |
| Fer | Fe | 1-70 mg/l |
| Magnésium | Mn ²⁺ | Trace |
| Zinc | Zn ²⁺ | Trace |
| Cuivre | Cu ²⁺ | Trace |
| Cobalt | Co ²⁺ | Trace |
| Plomb | Pb ²⁺ | Trace |
| Manganèse | Mn ²⁺ | Trace |
| Molybdène | Mo ²⁺ | Trace |
| Etain | Sn ²⁺ | Trace |
| Mercure | Hg ²⁺ | Trace |

A.2 Sécrétions des glandes sébacées

| Composé | Formule | Quantité |
|----------------------|--|-------------|
| Triglycéride |  | 30-40 (wt%) |
| Acides gras | — | 15-25 (wt%) |
| Acide palmitique |  | - |
| Acide stéarique |  | - |
| Acide palmitoléique |  | - |
| Acide oléique |  | - |
| Ester de cire | - | 20-25 (wt%) |
| Squalène |  | 10-12(wt%) |
| Ester de cholestérol | - | 2-3 (wt%) |
| Cholestérol | - | 1-3 (wt%) |

B. Annexe : Survol des techniques de détection de traces papillaires

Les techniques de détection décrites aux points suivants ne constituent pas une liste exhaustive. D'excellentes publications, livres et manuels de référence sont disponibles et offrent un éventail complet des techniques utilisées actuellement avec leur protocoles et modes d'application détaillés (Kent, 1998 ; Champod *et al.*, 2004 ; Bécue *et al.*, 2010a ; Bécue *et al.*, 2011 ; Bleay *et al.*, 2012c). Il ne s'agit pas non plus d'une étude historique du développement des techniques. Différents ouvrages datant de la première moitié du siècle dernier donnent une bonne idée des diverses techniques disponibles et mises en œuvre à l'époque (Welsch et Lecha-Marzo, 1912 ; Locard, 1931).

Il s'agit ici uniquement d'un passage en revue des principes de fonctionnement des techniques principales. Le choix a été fait de classer ces diverses techniques par type d'interaction avec les sécrétions, tout en se focalisant sur les composés ciblés. Les protocoles précis et les procédures d'application détaillées ne sont pas mentionnés, de même que l'évaluation de l'efficacité des techniques.

B.1 Les interactions possibles

Comme mentionné ci-dessus, les techniques de détection présentées aux points B.2 à B.4 sont classées par type d'interaction avec les résidus des traces papillaires. Les méthodes dont le principe n'est pas connu en détail seront classées selon l'hypothèse la plus communément acceptée. Il existe principalement trois types d'interactions : l'interaction physique, chimique et physico-chimique, dont le détail est disponible ci-après.

B.1.1 Interaction physique - optique

Le terme « interaction physique » est relativement vague, un grand nombre d'interactions peut être englobé sous cette dénomination. La première interaction physique évidente est l'interaction de la lumière⁵⁴ avec les résidus des sécrétions. Une telle détection peut être basée sur différents principes optiques tels que la réflexion diffuse ou spéculaire, l'absorption sélective ou encore la luminescence. Diverses techniques fondées sur l'application de ces principes permettent la mise en évidence de traces papillaires. Les figures suivantes (Figure B-1 à Figure B-6) illustrent certaines de ces techniques. Toutefois, dans ce travail, ces interactions ne seront pas considérées comme un moyen

⁵⁴ Ici le terme « lumière » est pris au sens large, englobant tout rayonnement électromagnétique de 100 à 3000 nm environ, les ultraviolets (UV, courts et longs) et les infrarouges (IR, proches et moyens) étant compris dans la définition.

de détection à proprement parler, la détection ayant lieu sans contact direct avec les sécrétions.

Généralement, pour être mises en œuvre, ces techniques nécessitent l'utilisation conjointe d'une source de lumière particulière et d'une technique d'observation dédiée. Premièrement, l'orientation de la source lumineuse a une grande importance sur le résultat. En effet, le relief d'une trace peut être accentué avec une lumière rasante. L'ombre créée améliore ainsi le contraste, comme le montre la figure suivante (Figure B-1). Les rayons lumineux frappant le support avec un angle de plus de 45° ne permettant pas d'obtenir un contraste. Toutefois, lorsque la source lumineuse émet des rayons rasants, presque parallèles au support, le relief de la trace crée une ombre, permettant la formation d'un contraste plus prononcé.

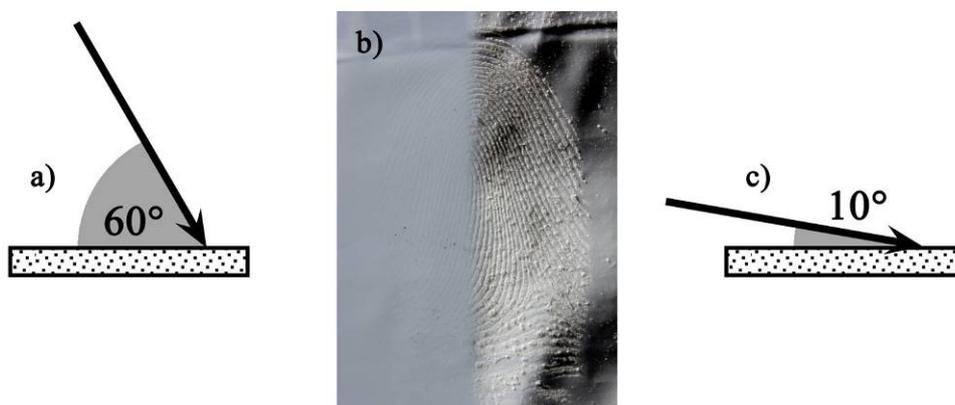


Figure B-1 : Illustration de l'illumination en frisure. Un angle de 60° (image a) ne permet pas de mettre en évidence une trace développée à l'aide de vapeurs de cyanoacrylate sur une surface claire (image b, moitié gauche), alors qu'un angle rasant de 10° (image c) permet une forte augmentation du contraste (image b, moitié droite).

Les deux techniques illustrées par la Figure B-2 mettent à profit les propriétés de réflexion spéculaire et de réflexion diffuse, pour soit faire apparaître la trace en blanc sur fond foncé (technique du fond noir) (Figure B-2a), soit l'inverse (épiscopie coaxiale) (Figure B-2c). La réflexion est spéculaire lorsque l'angle d'incidence des rayons est égal à l'angle de réflexion. Ce phénomène concerne essentiellement les surfaces planes et lisses. La réflexion devient diffuse sur des surfaces irrégulières, qui réfléchissent les rayons dans toutes les directions. La technique du fond noir est utilisable sur des surfaces transparentes. Une source de lumière oblique positionnée en dessous de l'échantillon traverse le substrat et ne pénètre pas dans l'œil de l'observateur (ou par extension, le capteur), à l'exception des rayons diffusés par les sécrétions. La trace devient alors claire, sur un fond apparaissant noir. Concernant la mise en œuvre de l'épiscopie coaxiale, les rayons sont projetés perpendiculairement à la surface à l'aide d'un miroir semi-transparent placé à 45° . Les rayons réfléchis peuvent traverser le miroir (fond lumineux), alors que les rayons diffusés par les sécrétions ne sont pas observés (crêtes sombres). Cette technique ne fonctionne qu'avec des surfaces réfléchissantes et planes.

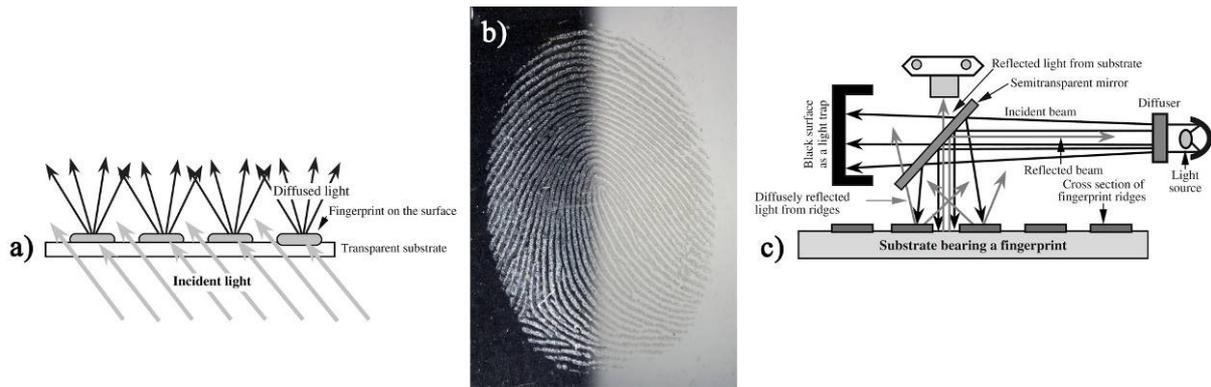


Figure B-2 : Illustration du principe de réflexion diffuse et spéculaire, avec les techniques du fond noir (image a) et de l'épiscopie coaxiale (image c), respectivement. L'utilisation de la réflexion diffuse et spéculaire permettant de créer un contraste et de mettre en évidence une trace déposée sur du verre (image b), images a et c tirées de Champod *et al.*, (2004).

Le principe de la réflexion diffuse et spéculaire peut être exploité de manière plus simple. En effet, les propriétés d'une surface peuvent être modifiées en y déposant une fine pellicule d'eau par condensation. Ainsi, une surface lisse (Figure B-3a) peut être rendue opaque et diffuser la lumière lorsque de fines gouttelettes sont présentes sur le support (Figure B-3c). Cette méthode peut être mise à profit pour renforcer le contraste de traces déposées sur des surfaces lisses comme du verre par exemple, en les exposant à de la vapeur d'eau⁵⁵. La surface apparaît alors claire et la trace foncée (Figure B-3b).

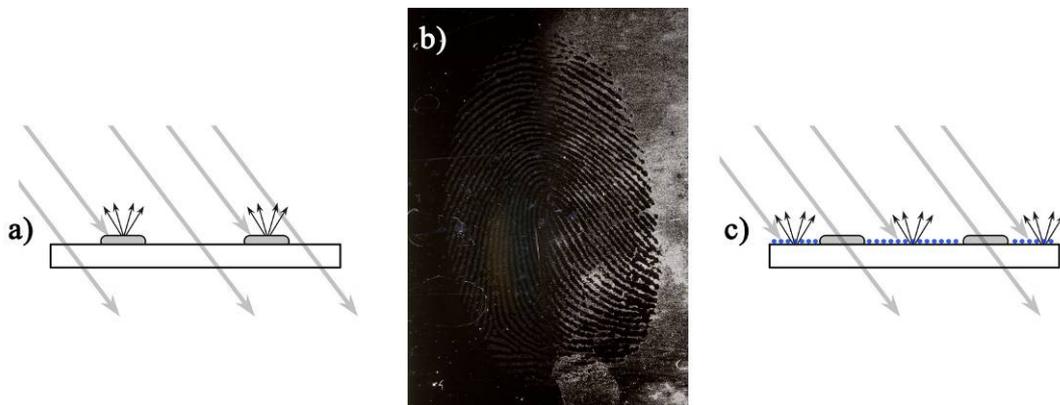


Figure B-3 : Illustration du principe de la réflexion diffuse et spéculaire, lors de l'exposition d'une surface réfléchissante à de la vapeur d'eau.

Bien qu'une source de lumière blanche (contenant l'ensemble des longueurs d'onde du spectre) permette la mise en évidence d'une trace colorée, le contraste peut être augmenté en utilisant une lumière filtrée (longueur d'onde spécifique). Les rayons sont

⁵⁵ Il est évident que la buée créée par un opérateur en soufflant sur une surface ne peut en aucun cas être utilisée ici, au risque d'une contamination ADN.

donc entièrement absorbés soit par le substrat, soit par la trace. Ainsi, une trace de couleur pourpre en lumière blanche (ninhydrine) devient noire sous une lumière filtrée verte (Figure B-4b). Le sang, ou plus particulièrement l'hémoglobine, est connu pour absorber la lumière à une longueur d'onde de 415 nm. Le contraste de ce type de traces peut donc être augmenté sous une lumière bleue.

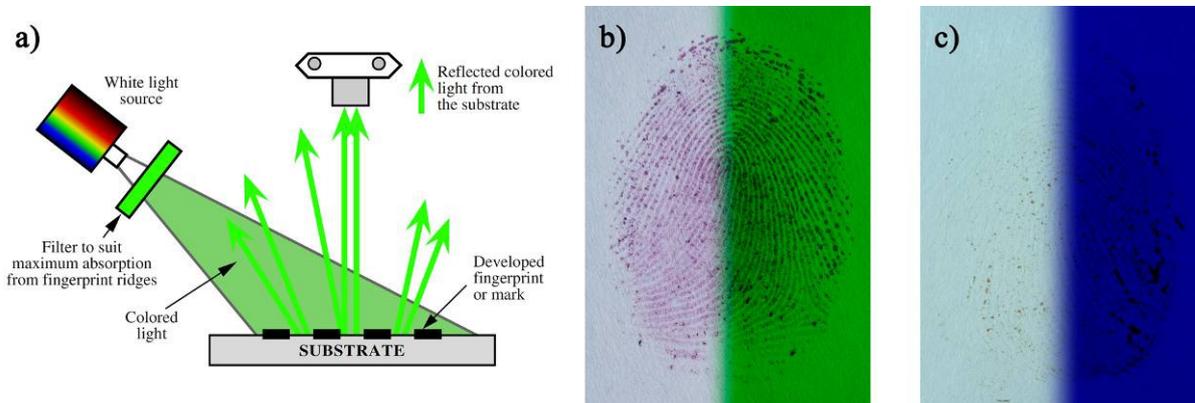


Figure B-4 : a) Illustration du principe du filtrage, adapté de Champod *et al.*, (2004). Une trace détectée à la ninhydrine (de couleur pourpre) sur une feuille de papier blanc, apparaît plus noire sous une lumière filtrée verte (535 nm) (b). Une trace sanglante sur une surface blanche apparaît plus foncée sous une lumière filtrée bleue (415 nm) (c).

La luminescence des traces, qu'elle soit intrinsèque ou due à un réactif, peut être mise en évidence en utilisant une lumière filtrée possédant une bande passante étroite et centrée sur la longueur d'onde d'excitation du composé à observer. L'observation s'effectue au travers d'un filtre correspondant à la longueur d'onde d'émission du composé. De ce fait, la lumière d'excitation est filtrée et seule la lumière réémise par le composé est observable Figure B-5.

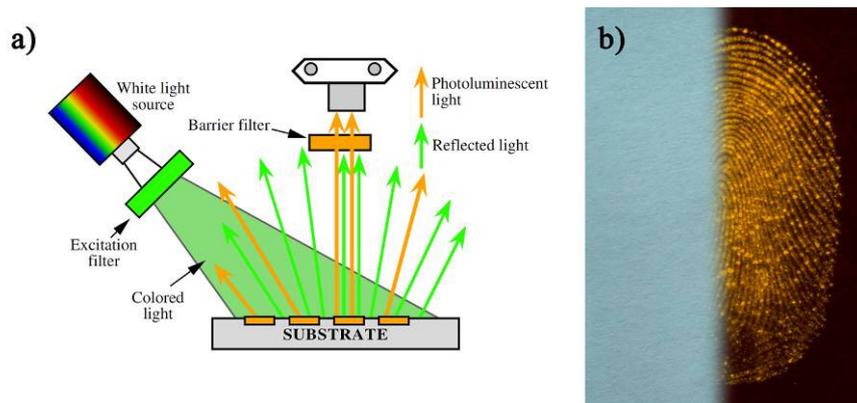


Figure B-5 : a) Illustration du principe de la luminescence, adaptée de Champod *et al.*, (2004). Une trace détectée à l'1,2-indanedione/Zn (non visible en lumière blanche) sur une feuille de papier blanc, peut être mise en évidence par une excitation à 495 nm, via l'observation au travers d'un filtre interférentiel à 590 nm (orange) (b).

En lieu et place d'une lumière filtrée, il est également possible d'utiliser un laser, fournissant un faisceau plus puissant et source monochromatique, permettant d'augmenter le rendement de la luminescence (Figure B-6).



Figure B-6 : Comparaison d'une trace papillaire détectée à l'1,2-indanedione/Zn sur une feuille de papier blanc et mise en évidence par une excitation à 495 nm (Crimescope MSC-400) pour la moitié de gauche et par une excitation avec un laser Tracer™ Coherent 532 nm, à une puissance de 3.2 W, pour la moitié droite. Les deux images ont été réalisées avec le même appareil photographique, les mêmes paramètres d'observation et le même filtre d'observation (filtre interférentiel orange 590 nm).

B.1.2 Interaction physique - hydrophobe

L'interaction hydrophobe est une autre interaction physique pouvant avoir lieu entre les résidus lipidiques des sécrétions et le révélateur utilisé. Le mécanisme de détection se fonde sur différents principes comme des interactions électrostatiques, des tensions de surface et des déficits de pression dans les gouttelettes qui composent le dépôt (Scruton *et al.*, 1975 ; Thomas, 1978). L'efficacité de cette interaction est limitée dans le temps, dès lors que la trace devient trop âgée, elle perd progressivement son côté adhésif (durcissement, polymérisation des sécrétions sébacées) et l'interaction n'a plus lieu ou alors dans une moindre mesure uniquement. Ce type d'interaction n'est, de plus, pas spécifique aux traces papillaires dès lors que des interactions avec le support peuvent avoir lieu si ce dernier est contaminé par de la graisse ou un composé collant, par exemple. Ce type d'interaction ni grandement sensible, ni sélectif, n'est pas détaillé en profondeur dans ce travail.

B.1.3 Interaction chimique

Comme son nom l'indique, cette catégorie d'interactions implique des réactions chimiques entre certains composés des traces papillaires et le réactif. Ces réactions peuvent par exemple être spécifiques aux acides aminés contenus dans les sécrétions eccrines. À l'issue de la réaction, un produit coloré et/ou luminescent est formé, permettant ainsi une mise en évidence de la trace. L'un ou l'autre constituant de la trace peut également être utilisé comme catalyseur de réaction. Ce type d'interaction peut s'avérer très sensible et sélectif si une cible adéquate est choisie et si les réactions

chimiques sont bien maîtrisées. Dès lors, les techniques basées sur ce principe sont étudiées en détail au point B.3.

B.1.4 Interaction physico-chimique

Les limites de cette catégorie ne sont pas aussi bien définies que pour l'interaction précédente. Diverses interactions peuvent entrer dans ce classement. Les attractions électrostatiques entre deux entités chargées entrent parfaitement dans cette catégorie, de même que l'adsorption, la dissolution ou la diffusion. Des éléments sous forme de gaz peuvent ainsi se dissoudre de manière plus ou moins définitive au sein de la matrice de la trace digitale, permettant l'apparition d'un contraste. Ces diverses interactions sont détaillées au point B.4.

B.2 Les techniques fondées sur l'interaction physique

Un nombre restreint de techniques est fondé sur une interaction strictement physique. Les techniques optiques détaillées plus haut mises à part, les méthodes dites physiques se fondent essentiellement sur l'utilisation de poudre pouvant être sous forme solide, dispersée dans un liquide ou dans un gaz (fumée).

B.2.1 Les poudres

Le saupoudrage est une technique connue depuis plus de 100 ans (Reiss, 1911) et encore très utilisée à l'heure actuelle, principalement sur scène de crime. En effet, il s'agit d'une technique simple, rapide et peu coûteuse. Les résultats obtenus sur des traces fraîches sont de bonne qualité. Toutefois la sensibilité de cette technique décroît rapidement avec l'âge des traces. De plus, la technique est limitée aux surfaces lisses et sèches. La procédure consiste à déposer de la poudre sur la surface en examen à l'aide d'un pinceau. Cette poudre, très fine, adhère sélectivement aux composés humides, collants ou gras (Champod *et al.*, 2004 ; Lee et Gaensslen, 2001). Le mécanisme d'attraction est essentiellement hydrophobe, mais la taille des particules, leur forme et leur charge jouent également un rôle dans la détection (Yamashita et French, 2011).

La poudre est composée généralement de pigments pour le contraste et de résines pour les propriétés adhésives (Sodhi et Kaur, 2001). Certaines poudres sont rendues magnétiques par l'ajout de particules de fer. Les poils du pinceau sont alors remplacés par un aimant, limitant de ce fait les contacts avec le support et diminuant le risque de détérioration des traces. De multiples propriétés optiques peuvent être obtenues, la poudre pouvant être rendue luminescente suite à l'ajout de colorant (Chadwick *et al.*, 2012). Un grand nombre de poudres (et d'applicateurs) a été mis au point, quelques exemples étant illustrés à la Figure B-7. La première image (a) présente une trace détectée avec de l'argentoratum, une poudre composée d'aluminium laminé et d'acide stéarique. La seconde image (b) illustre une trace détectée à l'aide de poudre noire magnétique et la dernière (image c) présente le résultat de l'utilisation de poudre colorée et luminescente. La qualité des résultats obtenus dépend du type de poudre utilisé, de la nature physique et chimique du support de la trace, du type d'applicateur utilisé, mais également de l'utilisateur lui-même et de l'âge de la trace.



Figure B-7 : Illustration des résultats pouvant être obtenus par l'application de trois types de poudre : a) trace déposée sur du plastique noir (PE) et détectée à l'argentoratum, b) trace déposée sur du verre et détectée avec de la poudre noire magnétique, c) trace déposée sur du plastique noir (PE) et détectée avec une poudre magnétique, colorée et luminescente (Blitz-Red™). La moitié de gauche est visualisée en lumière blanche (crêtes roses) et la moitié de droite est excitée à 515 nm et observée avec un filtre interférentiel orange (590 nm).

B.2.2 Les poudres en suspension

Plusieurs techniques contiennent de la poudre en suspension dans un liquide. Parmi elles, peuvent être citées la SPR, la SSP, la BPS ou la WPS. Toutes ces techniques sont fondées sur le même principe : une poudre insoluble est mise en suspension dans de l'eau. Les substances généralement utilisées sont le disulfure de molybdène (MoS_2) (Goode et Morris, 1983), l'oxyde de fer (Fe_xO_y) (Haque *et al.*, 1989), le dioxyde de titane (TiO_2) ou encore le carbonate de zinc (ZnCO_3) (Franck et Almog, 1993). Ces poudres permettent d'obtenir des résultats respectivement noirs dans les deux premiers cas et blancs pour les deux suivants.

Le principe est le même que précédemment : la poudre adhère aux sécrétions sébacées, toutefois l'action mécanique induite par l'application de la poudre sèche est réduite. Un surfactant est encore ajouté à la solution dans le but d'améliorer la stabilité de la poudre en suspension et de réduire la tension de surface. Contrairement au saupoudrage classique, cette technique permet de traiter des surfaces mouillées ou ayant été mouillées (carrosserie de voiture, fenêtre...). Certaines techniques (SSP, BPS et WPS) ont été développées spécifiquement pour traiter des surfaces adhésives (HOSDB, 2006). Sur ce type de surfaces particulières, une poudre sèche classique adhérerait entièrement au support, alors que l'application d'une poudre en suspension permet de mettre en évidence des traces (Figure B-8).

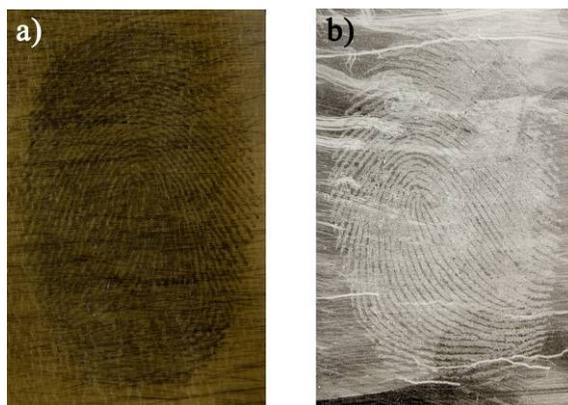


Figure B-8 : Illustration des résultats pouvant être obtenus par l'application de poudre en suspension sur des adhésifs : a) trace déposée un adhésif brun et détectée avec de la BPS (poudre noir), b) trace déposée sur un adhésif transparent et détectée avec de la WPS (poudre blanche). Dans les deux cas, l'apparition d'un bruit de fond peut être observée.

B.2.3 La fumée

Une technique, plutôt archaïque, consiste à enflammer des cristaux de camphre⁵⁶ (Figure B-9a), dont la combustion produit de la suie noire, très fine (Figure B-9b). Les objets à traiter sont donc exposés à cette fumée qui se dépose sur l'entièreté de la surface. L'excédent de matière est ensuite enlevé à l'aide d'un pinceau ou à l'eau courante (Waldoch, 1993 ; Sturelle *et al.*, 2006). Les particules de suie sont retenues par les composés gras, à l'instar du poudrage standard (Figure B-9c).

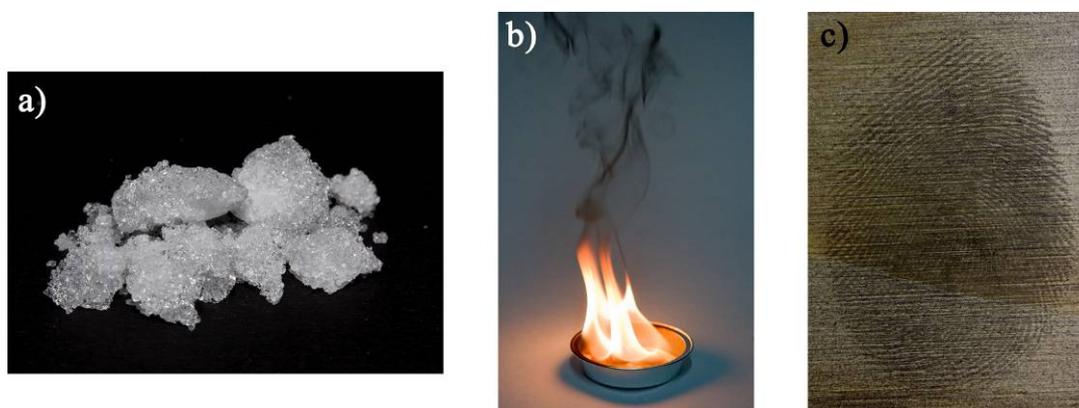


Figure B-9 : Illustration de l'application de camphre : a) détail des cristaux de camphre, b) production de suie lors de la combustion, c) trace détectée sur du bois après brossage du surplus de suie.

⁵⁶ Le camphre se présente sous la forme de cristaux blancs, possédant une odeur caractéristique. Le camphre est récupéré par distillation de morceaux de racines, de tiges et d'écorces du camphrier.

B.3 Les techniques fondées sur l'interaction chimique

B.3.1 Les réactifs aux acides aminés

Les acides aminés constituent une cible très intéressante pour la détection car ils se trouvent en quantité importante dans les sécrétions et leur concentration est relativement stable au sein de la population. De plus, les acides aminés ont une affinité pour la cellulose. Contrairement à d'autres constituants tels que l'urée, ils ne migrent pas, ou peu, dans la matrice du papier. Cette propriété permet d'obtenir des traces nettes même après plusieurs années, pour autant que la surface n'ait pas été exposée à une humidité trop importante. Les réactifs aux acides aminés sont donc principalement appliqués sur des surfaces poreuses telles que le papier, le carton ou même le bois brut.

La ninhydrine est le premier réactif de ce type à avoir été utilisé pour la détection de traces papillaires sur des surfaces poreuses (Odén et Von Hofsten, 1954) et son utilisation est encore largement répandue. La ninhydrine réagit avec les groupements amines des acides aminés et mène à la formation d'un produit coloré, le pourpre de Ruhemann (Figure B-10a) (Almog, 2001). Il existe de nombreuses formulations différentes, celles-ci contiennent généralement du méthanol et de l'acétate d'éthyle permettant de solubiliser le réactif dans le solvant de transport. Ce dernier doit être apolaire et à bas point d'ébullition. Cela garantit la préservation des sécrétions et l'évaporation rapide. La solution doit également contenir de l'acide acétique, permettant d'obtenir une solution légèrement acide, favorable au déroulement de la réaction. Cette dernière est relativement lente et doit avoir lieu dans le noir, à température ambiante et sous atmosphère humide. Les mécanismes ainsi que les paramètres de réaction optimaux ont été largement étudiés (Lamothe et McCormick, 1972 ; Grigg *et al.*, 1986 ; Lennard *et al.*, 1986 ; Almog, 2001 ; Petraco *et al.*, 2006). Le processus peut être accéléré en plaçant les objets traités dans une cuve hydro-thermostatée à 80 °C et à 65 % d'humidité relative, durant environ 5 minutes (Kent, 1998). Bien que cette technique mène à la détection de traces avec une très bonne sensibilité et sélectivité, l'application demeure limitée aux surfaces claires. Dès lors, de nombreuses recherches ont été entreprises pour augmenter la sensibilité et également pour obtenir une technique luminescente.

Le pourpre de Ruhemann peut être rendu luminescent par complexation avec des ions métalliques tels que le zinc ou le cadmium (traitement secondaire) (Lennard *et al.*, 1987 ; Stoilovic *et al.*, 1986 ; Kobus *et al.*, 1983). Toutefois la luminescence est observable uniquement à très basse température, à 77 °K (soit environ -196 °C). L'observation s'effectue en immergeant les objets à observer dans de l'azote liquide, ce qui complique la manipulation, l'observation des traces, ainsi que les prises de vue. De nombreuses recherches ont mené à la synthèse d'analogues à la ninhydrine, luminescents après complexation, à température ambiante (Almog, 2001 ; Almog *et al.*, 2000 ; Almog *et al.*, 1992 ; Almog *et al.*, 1982 ; Lennard *et al.*, 1986 ; 1988 ; Joullié *et al.*, 1991 ; Hansen et Joullié, 2005). Toutefois, peu d'entre eux sont utilisés en routine, notamment pour des raisons de coûts et de performance.

D'autres réactifs aux acides aminés, le 1,8-diazafluorèn-9-one (DFO) (Figure B-10b) (Grigg *et al.*, 1990 ; Wilkinson, 2000b) et l'1,2-indanedione (Figure B-10c) (Wilkinson, 2000a), produisent des composés directement luminescent après réaction, sans

complexation, et à température ambiante. Leur produit de réaction est toutefois très peu coloré en lumière blanche par comparaison avec le pourpre de Ruhemann. Le DFO a longtemps été utilisé en complément de la ninhydrine (réaction incomplète avec les acides aminés), mais il tend désormais à être remplacé par l'1,2-indanedione, qui, lorsque sa réaction est catalysée par des ions de zinc, produit une luminescence plus intense que le DFO (Stoilovic *et al.*, 2007 ; Wallace-Kunkel *et al.*, 2007 ; Bicknell et Ramotowski, 2008 ; Russell *et al.*, 2008). De plus, la réaction est nettement plus rapide, un passage sous une presse chauffée à 165 °C durant 10 secondes étant suffisant.

Des exemples de traces détectées avec ces trois méthodes sont illustrés à la Figure B-10. À noter que de nombreux autres réactifs ont été mis au point pour tenter d'améliorer encore la sensibilité et la sélectivité de la détection. Parmi eux, le génipine, extrait du *Gardenia jasminoides*, réagit avec les acides aminés pour donner un produit de réaction bleu en lumière blanche et produisant une luminescence rouge quand il est soumis à une lumière filtrée à 590 nm (Figure B-10d) (Lee *et al.*, 2003 ; Almog *et al.*, 2004b ; Levinton-Shamuilov *et al.*, 2005). Le 2-hydroxy-1,4-naphthoquinone (ou lawsone) est connu pour ses propriétés colorantes dans le henné, utilisé pour la coloration de la peau et des cheveux. Il permet d'obtenir des traces brun-pourpre, avec une forte luminescence rouge (Jelly *et al.*, 2010 ; Jelly *et al.*, 2008). Toutefois, à l'heure actuelle, aucun des réactifs testés n'a pu égaler les performances de la ninhydrine, du DFO ou de l'1,2-indanedione/zinc.

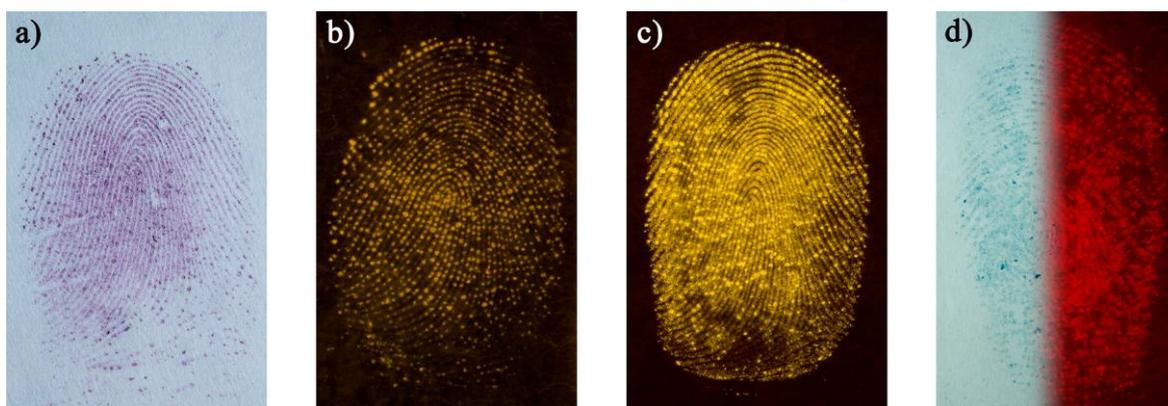


Figure B-10 : Illustration des résultats pouvant être obtenus par l'application d'un réactif aux acides aminés : a) trace détectée à la ninhydrine, montrant la couleur du produit de réaction, le pourpre de Ruhemann, b) trace détectée au DFO, excitée à 495 nm et observée avec un filtre interférentiel orange (590 nm), c) trace détectée à l'1,2-indanedione/zinc, excitée à 495 nm et observée avec un filtre interférentiel orange (590 nm), d) trace détectée au génipine. La moitié de gauche est visualisée en lumière blanche (crêtes bleues) et la moitié de droite est excitée à 577 nm et observée avec un filtre interférentiel rouge (650 nm). Toutes ces traces ont été déposées sur du papier blanc.

B.3.2 Le nitrate d'argent (azotate d'argent)

Bien que cette technique ne soit de nos jours plus vraiment exploitée, elle est mentionnée ici pour son intérêt historique (Forgeot, 1891 ; Olsen, 1978b) et pour son principe essentiellement chimique.

Entre autres ions, le chlorure est retrouvé en abondance dans les sécrétions eccrines. Cet halogénure peut être mis en évidence par l'application d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3). Les ions d'argent et de chlorure réagissent entre eux pour former un précipité blanc, le chlorure d'argent (AgCl), blanc. Ce composé photosensible se décompose à la lumière pour former de l'argent (Ag^0), noir. Ce principe a largement été utilisé en photographie argentique.

Cette réaction simple permet ainsi de mettre en évidence des traces papillaires après immersion des objets dans une solution méthanolique de nitrate d'argent et exposition à la lumière ou à une source d'UV (Figure B-11). Les ions chlorures, n'ayant pas d'affinité avec la cellulose, tendent à diffuser dans le substrat avec le temps (contrairement aux acides aminés), ce qui peut mener à l'obtention de traces peu nettes, voire floues. Toutefois, sur certains supports, de bons résultats sont parfois obtenus.

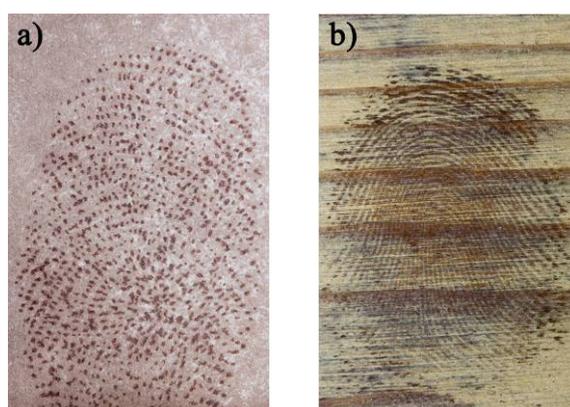


Figure B-11 : Illustration de traces détectées au nitrate d'argent (AgNO_3) sur : a) du papier blanc et b) du bois brut.

B.3.3 Les vapeurs de cyanoacrylate

La détection de traces papillaires à l'aide de vapeurs de cyanoacrylate est une technique mise au point au Japon à la fin des années 70 (Kendall, 1982 ; Lee et Gaensslen, 1984). Son principe consiste à chauffer des monomères de cyanoacrylate – mieux connus sous le nom de « superglue » – qui se vaporisent à une température d'environ 120 °C. Dans des conditions d'humidité bien précises (environ 80 %), ces monomères se polymérisent sélectivement sur les sécrétions menant à la production de traces blanches (Figure B-12a).

D'un point de vue chimique, les sécrétions initient la réaction de polymérisation, qui produit un réseau de filaments de polymères blancs, au-dessus des traces (Figure B-12b). Dans ce processus, l'humidité est un paramètre particulièrement important. Un taux d'humidité trop faible conduit à un manque de sensibilité, alors que trop élevé, de la condensation se forme sur les surfaces menant à un bruit de fond important (Paine *et al.*,

2011). Les initiateurs de la polymérisation n'ont pas encore été clairement identifiés, mais plusieurs études ont été menées afin de comprendre le mécanisme. Les composés lipidiques, de même que les composés hydrophiles ont une influence (Lewis *et al.*, 2001 ; Wargacki *et al.*, 2007). Selon Kent (2005), l'humidité permet de former des gouttelettes d'eau à l'emplacement des cristaux présents sur les sécrétions, permettant ensuite d'initier la réaction de polymérisation.

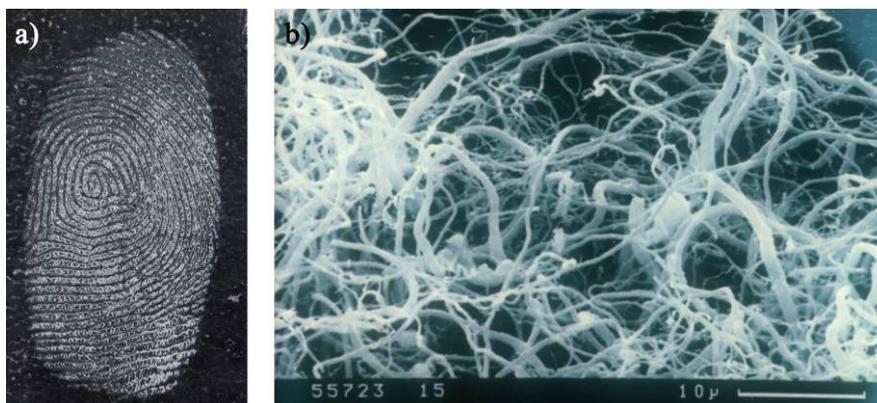


Figure B-12 : a) Illustration d'une trace déposée sur du verre et détectée à l'aide de vapeurs de cyanoacrylate, b) Illustration au MEB des filaments de polymères de cyanoacrylate formés à la surface d'une trace, (Bleay *et al.*, 2012a).

B.3.4 Le RTX

Les vapeurs de tétraoxyde d'osmium (OsO_4) ou de ruthénium (RuO_4 , RTX) réagissent avec les doubles liaisons lipidiques des sécrétions sébacées par un mécanisme d'oxydation (Grzegorzewska et Filbrandt, 2004). Après plusieurs heures d'exposition au OsO_4 , il résulte un produit de réaction noir (Olsen, 1978a), alors que des traces grises sont obtenues après une vingtaine de minutes d'exposition au RTX (Mashiko *et al.*, 1991). Ce procédé est intéressant d'un point de vue chimique, car la réaction est spécifique non pas à une molécule, mais à une fonction chimique précise présente dans de nombreux composés différents, à savoir : les liaisons insaturées des lipides. Cette technique est toutefois peu utilisée, principalement pour des raisons de sécurité (risques d'explosion et haute toxicité des réactifs) et de problèmes de mises en séquence avec d'autres techniques.



Figure B-13 : Illustration d'une trace déposée sur du papier blanc et détectée à l'aide de vapeurs de RTX.

B.3.5 Les réactions catalysées par l'hémoglobine

L'hémoglobine présente la particularité de contenir un atome de fer pouvant être utilisé pour catalyser des réactions d'oxydation avec le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2), en milieu alcalin. Par exemple, le 3,3-diamidobenzidine (DAB), incolore, produit un résultat de couleur brune lors qu'il est oxydé par le peroxyde d'hydrogène en présence d'hémoglobine. (Allman et Pounds, 1991 ; 1992 ; Sahs, 1992). Un résultat de couleur verte est obtenu dans le cas de l'ABTS (2,2-azino-di-(3-ethyl-benzthiazolinesulfonate) diammonium salt) (Caldwell *et al.*, 2000). Certains réactifs peuvent mener à la formation de produits luminescents, comme la fluorescéine, par exemple (Cheeseman et DiMeo, 1995).

Il est important de mentionner que ces techniques permettent certes de mettre en évidence la présence d'hémoglobine, mais elles ne peuvent en aucun cas être considérées comme une démonstration de la présence de sang. Si la question de l'identification de la substance se pose, il faut avoir recourt à un test immunochromatologique, spécifique à l'hémoglobine de primate, afin d'éviter les problèmes de faux positifs.



Figure B-14 : Illustration d'une trace sanglante déposée sur du papier blanc et détectée à l'aide de 3,3-diamidobenzidine (DAB).

B.3.6 Ciblage du support

Les techniques ci-dessus présentent toutes des interactions avec les sécrétions. Mais il est également possible de créer un contraste en modifiant chimiquement la surface du support, les traces agissant comme un film protecteur (Jaber *et al.*, 2012).

Un tel procédé est mis en œuvre sur les douilles métalliques. Le métal les composant peut être oxydé par une réaction chimique d'oxydoréduction. Les sécrétions empêchent la réaction avec le support, créant ainsi un contraste (Donche et Musy, 1994).

Un autre procédé permet de mettre en évidence des traces papillaires sur du verre en exposant la surface à de l'acide fluorhydrique. Les vapeurs de cet acide fort corrodent le verre, le rendant mat, sauf à l'emplacement de la trace. Cette technique est mentionnée uniquement à titre anecdotique étant donné les dangers impliqués. Elle était d'ailleurs déjà déconseillée en 1912 (Welsch et Lecha-Marzo).

B.4 Les techniques fondées sur l'interaction physico-chimique

B.4.1 Les vapeurs d'iode

La sublimation d'iode est à l'origine reportée pour mettre en évidence les altérations apportées aux documents (actes falsifiés, encres étrangères, grattages, lavages...) (Figuier, 1863 ; Quinche et Margot, 2010). Il est également mentionné dans l'ouvrage que les vapeurs d'iode font apparaître des taches à l'endroit où le document a été touché avec les doigts. En page 159 de Figuier (1863), il est dit : « Les taches iodurées reproduisent avec une merveilleuse fidélité les papilles de la peau. » Il s'agit donc du premier report de l'utilisation de vapeurs d'iode pour la mise en évidence de traces papillaires.

Mises à part les précautions inhérentes à la manipulation des vapeurs d'iode, toxiques et corrosives, l'application de cette technique est très simple. Elle consiste à sublimer des cristaux d'iodes et à exposer les objets aux vapeurs violettes ainsi formées. L'iode, adsorbé par les sécrétions, va temporairement se dissoudre dans la trace et la colorer (Almog *et al.*, 1979). La couleur obtenue varie de jaune clair à brun en fonction de la quantité de sécrétion et de la durée d'exposition aux vapeurs (Figure B-15, moitié gauche). Quelques minutes après le traitement, l'iode se dissipe et les traces redeviennent incolores. Il ne s'agit pas d'une réaction chimique, vu qu'il n'y a pas de transformation de réactifs, ni d'un effet purement physique. Ainsi, en ce sens cette technique peut être considérée comme un procédé physico-chimique, réversible. Les résultats obtenus dépendent principalement de l'âge des traces. Cette technique ne fonctionne que sur des traces fraîches de quelques jours au maximum.

Il est possible dans un second temps de fixer sélectivement les traces détectées à l'iode, par l'application d'une solution de 7,8-benzoflavone (ou β -naphthoflavone) (Mashiko et Hizaki, 1977 ; Haque *et al.*, 1983). Ce réactif rend les traces bleu foncé de manière durable (Figure B-15, moitié droite).



Figure B-15 : Illustration d'une trace sur du papier blanc, détectée suite à une exposition aux vapeurs d'iode (moitié gauche). La trace prend une coloration beige. Après fixation par une solution de 7,8-benzoflavone (moitié droite), la trace devient bleu foncé.

B.4.2 Les colorants à cyanoacrylate

Comme décrit au point B.3, les traces obtenues après exposition aux vapeurs de cyanoacrylate sont blanches. De ce fait, sur des surfaces claires ou pour de très faibles dépôts, le contraste est parfois limité. Des techniques de coloration du cyanoacrylate ont donc été mises au point afin d'augmenter le contraste final. De nombreux colorants, luminescents ou non, sont disponibles et applicables en fonction des caractéristiques optiques désirées (Mazzella et Lennard, 1995). Lors de l'application, la molécule de colorant elle-même ne joue pas un rôle décisif. Le rôle principal est joué par le solvant utilisé. En effet, un équilibre délicat doit être trouvé pour ramollir suffisamment le polymère afin de laisser le colorant y pénétrer, sans le dissoudre au risque de laver la trace et de la faire disparaître (Champod *et al.*, 2004).



Figure B-16 : Illustration de quatre colorants à cyanoacrylate couramment utilisés : a) Rhodamine 6G, b) Basic Yellow 40 (BY40), c) Basic Red 28 (BR28), d) Mélange de BY40 et BR28. Les conditions optimales d'excitation et d'observation n'ont pas été respectées pour ces prises de vue. Elles ont été effectuées sous UV, sans filtre d'observation afin de faire ressortir la couleur de la luminescence perçue pour chaque colorant.

À titre anecdotique, il est utile de mentionner la tendance actuelle de l'application d'un cyanoacrylate directement luminescent en une seule étape. L'utilisation subséquente de colorant n'est ainsi plus nécessaire. De telles études ont été entreprises depuis de nombreuses années, mais ce n'est que récemment que des résultats probants ont été obtenus (Hahn et Ramotowski, 2012).

B.4.3 Les colorants à protéines du sang

Mises à part les réactions catalysées par l'hémoglobine (point B.3), il existe une seconde catégorie de réactifs pouvant être appliqués aux traces sanglantes : les colorants à protéines. Ce type de colorant est couramment utilisé dans le domaine de la biologie où les coupes histologiques doivent être colorées avant de procéder aux diverses observations microscopiques.

Avant l'application du colorant, il est nécessaire de fixer le sang pour éviter une dégradation de la trace. Cette étape est généralement réalisée en immergeant les pièces dans une solution d'acide 5-sulfosalicylique (Hussain et Pounds, 1988 ; Sears et Prizeman, 2000). Les colorants à protéines se différencient des réactifs à l'hémoglobine par le fait que les molécules utilisées sont directement colorées et/ou luminescentes. Même si la molécule de colorant possède une affinité avec les protéines du sang (électrostatique) (Bossers *et al.*, 2011), le surplus de colorant doit nécessairement être enlevé pour éviter un bruit de fond trop prononcé. L'étape de rinçage est très importante et va grandement influencer le résultat final. Certains colorants peuvent être appliqués sur des surfaces lisses, d'autres sur des surfaces poreuses, et certains, plus versatiles s'appliquent sur les deux types de surfaces. Parmi les nombreux colorants existants (Sears et Prizeman, 2000 ; Sears *et al.*, 2001 ; Sears *et al.*, 2005), la Figure B-17 suivante en illustre deux parmi les plus utilisés à l'heure actuelle, le noir amido et l'Acid Yellow 7.

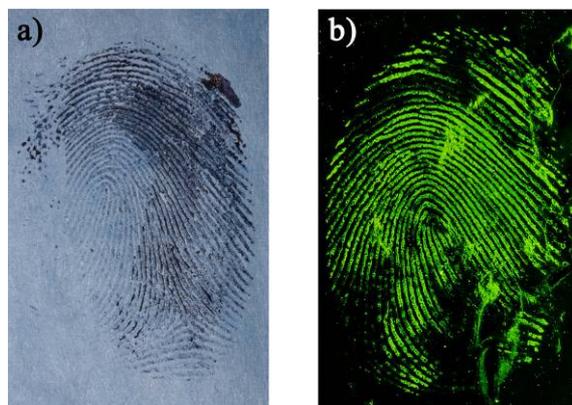


Figure B-17 : Illustration de deux colorants à protéines du sang couramment utilisés : a) trace sanglante sur une feuille blanche détectée au noir amido, b) trace sanglante sur une feuille d'aluminium détectée à l'Acid Yellow 7 (AY7).

B.4.4 Les colorants à lipides

L'Oil Red O (ORO) est un lysochrome très connu en biologie pour la visualisation des lipides ou des lipoprotéines. Son application pour détecter des traces papillaires n'a été proposée qu'en 2004 (Beaudoin)⁵⁷, et une simplification de la procédure a récemment été proposée par Frick *et al.* (2012). Le principe de cette technique est dit physico-chimique, car l'ORO n'est pas un réactif, mais un colorant qui se dissout au sein des sécrétions papillaires (Bleay *et al.*, 2012b). La coloration est progressive, car il faut du temps au composé pour se dissoudre dans les traces. Le processus de détection étant basé sur la saturation des traces en colorant, un surdéveloppement n'est pas possible. Les traces traitées se présentent en rouge sur un fond rose (Figure B-18).

Le Sudan Black (Solvent Black 3) est un colorant à lipide appartenant à la même famille que l'Oil Red O, également utilisé en biologie. L'application de ce colorant dans le domaine de la détection des traces papillaires est essentiellement limitée aux surfaces contaminées par de la graisse, surfaces pour lesquelles aucune autre technique ne pourrait être envisagée (Hart, 2003).



Figure B-18 : Illustration de traces sur du papier blanc quadrillé, détectée à l'Oil Red O (ORO).

⁵⁷ Seule la première publication sur l'ORO est citée ici, mais le lecteur peut se référer aux rapports Interpol de 2007 et 2010 (Bécue *et al.*, 2007 ; Bécue *et al.*, 2010b) pour un aperçu plus complet des capacités de l'Oil Red O, notamment en comparaison avec le révélateur physique.



Figure B-19 : Illustration d'une trace sur de la paraffine, détectée au Sudan Black.

B.4.5 La déposition métallique sous vide ou VMD

La VMD (Vacuum Metal Deposition) consiste, comme son nom l'indique, en une déposition de métal sous vide. Cette technique a été proposée pour la première fois par Theys *et al.* (1968). Le principe de détection est totalement différent de ce qui a été présenté jusqu'ici. En effet, de l'or et du zinc⁵⁸ sont successivement déposés par évaporation/sublimation sur le support à traiter. Un vide poussé d'environ 10^{-5} mbar est créé dans une enceinte hermétique, puis les métaux sont chauffés l'un après l'autre à l'aide d'un courant électrique intense provoquant la fusion, puis l'évaporation de l'or, et la sublimation du zinc. Selon la théorie généralement acceptée, l'or se dépose sur l'entièreté de la surface exposée, puis pénètre dans les sécrétions papillaires. Le film de zinc se condense préférentiellement sur l'or accessible, soit sur toute la surface, à l'exception des traces papillaires, créant ainsi un contraste (Figure B-20a). Les traces obtenues sont dites inverses, car le support est coloré et non les traces (Figure B-20b). Une révélation positive (déposition de zinc sur la trace) est parfois obtenue sur certains types de plastique. Cet effet est attribué à un revêtement particulier qui absorbe une phase des sécrétions. L'or pénètre alors dans cette couche de revêtement et pas dans les sécrétions, provoquant une condensation du zinc sur les crêtes (Jones *et al.*, 2001b ; Jones *et al.*, 2001a).

Plusieurs études ont été réalisées pour trouver une alternative à cette technique. Il a par exemple été proposé de sublimer un seul métal (Ag, Cu, Au, In, Sn) en lieu et place de l'or et du zinc (Philipson et Bleay, 2007). La même procédure a également été tentée avec de l'oxyde de zinc (Yu *et al.*, 2011).

⁵⁸ À noter que le cadmium a tout d'abord été proposé, mais du fait de sa toxicité, il a rapidement été remplacé par le zinc.

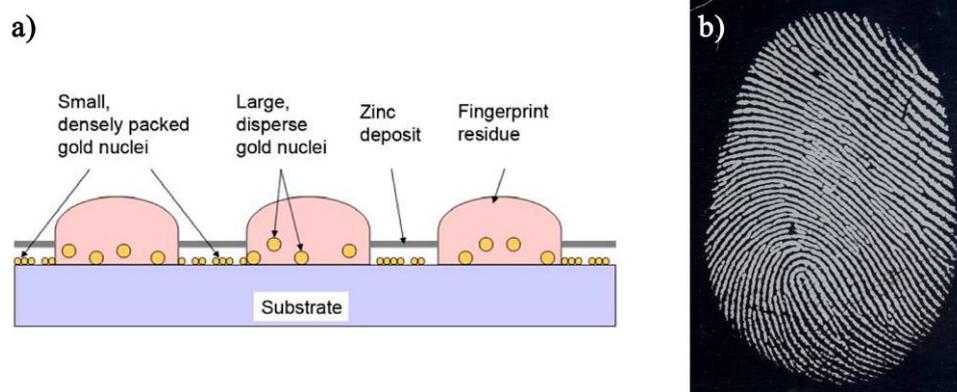


Figure B-20 : a) Illustration du principe de fonctionnement de la VMD, (Philipson et Bleay, 2007), b) Illustration d'une trace déposée sur du verre et détectée suite à l'évaporation sous-vide (10⁻⁵ mbar) successive d'or, puis de zinc, à l'aide d'un appareil Edwards Identicat 500.

B.4.6 Les techniques basées sur l'utilisation de nanoparticules

Des nanoparticules d'argent et d'or, entre autres, sont utilisées pour détecter des traces papillaires (révélateur physique et déposition multi- ou mono-métallique). Ces techniques, faisant partie intégrante de ce travail, sont développées dans le corps du texte, aux points 3.2.1 et 3.2.2⁵⁹.

⁵⁹ Deux publications récentes établissent également l'état de l'art dans ce domaine (Dilag *et al.*, 2011 ; Bécue et Cantú, 2012).

C. Annexe : Nanotechnologies et nanoparticules

C.1 Nanosciences, nanotechnologies, nanoparticules

C.1.1 Qu'est-ce que le « nano » ?

Comme mentionné dans le document publié par la Royal Society (2004), il est préférable d'utiliser le terme « nanotechnologies » au pluriel car il regroupe une large gamme d'outils, de techniques et d'applications. Les auteurs font également la distinction entre nanoscience et nanotechnologie. La nanoscience est définie comme : « ...the study of phenomena and manipulation of materials at atomic, molecular and macromolecular scales, where properties differ significantly from those at a larger scale. ». Alors que les nanotechnologies sous-entendent : « the design, characterisation, production and application of structures, devices and systems by controlling shape and size at nanometre scale. »

La définition même des termes « nanomatériaux » ou « nanoparticules » ne fait pas encore l'unanimité au sein de la communauté scientifique. D'après différentes normes internationales comme l'ASTM (2006) et ISO (2008), ou des organisations nationales, (British Standards Institution, 2005), sont définies comme « nanoparticules », les composés ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm (BSI), s'étendant approximativement de 1 à 100 nm environ (Norme ISO TS/27687) ou comprise entre 1 et 100 nm (ASTM). Les particules inférieures au micromètre ne sont donc pas toutes nécessairement considérées comme des nanoparticules. Il est de plus nécessaire que les particules soient manufacturées, synthétisées dans un but précis. Pour illustration, les particules de 1 à 100 nm, libérées lors d'une éruption volcanique n'entrent de ce fait pas dans le cadre de cette définition (Colvin, 2003). L'auteur définit également le concept de « nanomatériel manufacturé », comme ayant au moins une dimension inférieure à 100 nm.

Il est très difficile de se représenter un nanomètre, et préciser que celui-ci équivaut à un milliardième (10^{-9}) de mètre n'a pas de réelle signification. Par comparaison, un cheveu mesure approximativement 80'000 nm de diamètre, alors qu'un globule rouge en mesure 7'000 (The Royal Society, 2004). La Figure C-1 permet de situer les nanoparticules parmi d'autres éléments de référence. Elles possèdent une taille située entre celle d'un atome et celle d'un virus ou d'une bactérie⁶⁰.

⁶⁰ D'une taille comprise entre 20 et 400 nm (virus) et entre 500 nm et 10 μ m (bactéries) (Rogach, 2008).

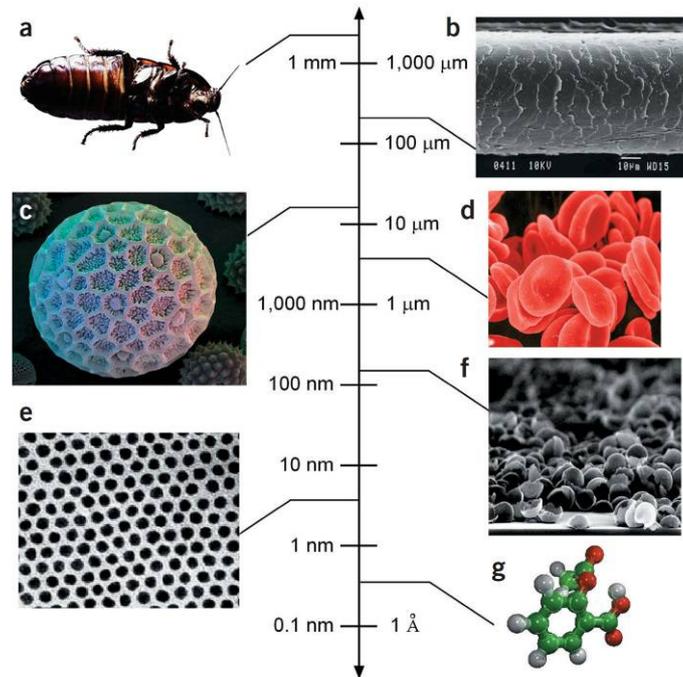


Figure C-1 : Échelle de 10^6 à 0.1 nm avec illustration d'éléments de taille représentative : (a) cafard, (b) cheveu humain, (c) grain de pollen *Polygonum*, (d) globules rouges, (e) réseau de nanocristaux de cobalt, (f) agrégat de demi-coquilles de palladium, (g) molécules d'aspirine, (Whitesides, 2003).

C.1.2 Pourquoi le nano ?

La présence et l'utilisation de nanomatériaux n'est pas si récente. En effet, depuis plus de 20 ans, les ordinateurs sont composés de puces comportant de très petits éléments (The Royal Society, 2004). De nombreux exemples de structures nanoscopiques allant des micelles du lait (ou du pastis)⁶¹ aux structures complexes des protéines peuvent être cités. Les nanoparticules sont également créées naturellement depuis des milliers d'années lors de combustions. Toutefois, les outils sophistiqués permettant l'étude et la manipulation spécifique de la matière à cette échelle n'ont été créés que récemment. Ces avancées technologiques ont grandement augmenté la compréhension du monde nanoscopique.

L'engouement principal pour les nanomatériaux provient originellement du fait suivant : à l'échelle du nanomètre, les lois de la physique classique peuvent devenir caduques. De nouvelles propriétés régies par la physique quantique apparaissent alors (Commission Européenne, 2004 ; Cerutti, 2006 ; Pavel, 2005). Par exemple, sous forme de nanoparticules, l'or prend des tons rouges en lieu et place de sa couleur jaune habituelle. Dans le cas du carbone, une mine de crayon est suffisamment tendre pour marquer une feuille de papier, alors que les mêmes atomes arrangés sous forme de tubes d'un diamètre de quelques nanomètres (nanotubes) deviennent 100 fois plus résistants que l'acier.

⁶¹ Les tri-glycérides et l'anéthol (pour respectivement le lait et le pastis) sont à l'origine des micelles. Ainsi dans le lait, des micelles de ~ 200 nm sont formées. Dans le pastis, les micelles mesurent près de 1000 nm.

Enfin, un cadre de fenêtre en aluminium ou encore une canette de boisson présentent relativement peu de danger, mais des nanoparticules de ce même matériau deviennent explosives, et sont utilisées comme catalyseur dans le carburant pour fusée. Tous ces effets reposent principalement sur la modification du rapport entre la surface totale et le volume d'une nanoparticule. Ainsi, et pour reprendre l'exemple cité dans la brochure d'information Publifocus (Cerutti, 2006) : « (...) un cube d'une longueur d'arête de 1000 nm est formé d'environ 1 milliard de molécules dont 0.6 % se trouvent en surface. Un cube de 10 nm de côté n'en compte plus que 1000, mais 50 % d'entre elles sont sur ses faces. » Cette modification du ratio surface/volume, comme illustré par la Figure C-2, augmente fortement la réactivité des particules.

Il est également possible d'adapter la surface des nanoparticules en y greffant différentes molécules permettant d'accomplir des tâches aussi précises que variées.

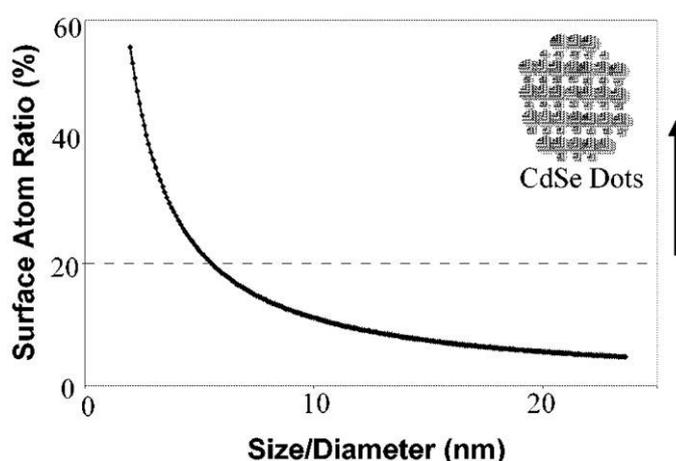


Figure C-2 : Évolution de la proportion d'atomes présents à la surface d'une nanoparticule en fonction du diamètre de cette dernière, (Peng et Peng, 2002).

C.1.3 Applications possibles et exemples concrets

Les nanotechnologies peuvent potentiellement être utilisées dans tous les domaines. Encore à l'état de recherches dans certains secteurs, la production annuelle se compte déjà en milliers de tonnes dans d'autres (The Royal Society, 2004 ; Piccinno *et al.*, 2012). Des nanoparticules de tout type sont déjà couramment rencontrées dans des produits de grande consommation. Parmi eux, des films plastiques permettent de prolonger la durée de conservation des aliments en limitant la perméabilité à l'oxygène ou à l'humidité (Commission Européenne, 2004). Certaines chaussettes ou autres vêtements anti-transpirants contiennent des nanoparticules d'argent agissant comme agents antibactériens (Cerutti, 2006). Il existe également des pare-brises recouverts d'une couche de nanoparticules de dioxyde de titane, rendant leur surface extrêmement lisse et supprimant ainsi tout point d'accrochage pour la poussière (Commission Européenne, 2004). Les nanoparticules se trouvent ainsi littéralement partout de nos jours.

Dans le domaine médical, de nombreuses applications sont actuellement en cours d'investigation. Les nanoparticules sont par exemple envisagées comme une solution d'avenir pour des traitements thérapeutiques, pour lesquels des structures à base

d'oxyde de gadolinium pourraient être combinées à la radiothérapie (Bridot *et al.*, 2009). Elles possèdent un effet radio-sensibilisant, permettant d'amplifier l'efficacité du rayonnement, et ainsi de diminuer la dose de rayons nécessaire à la destruction des cellules malignes. La surface des nanoparticules peut également être adaptée de façon à ce qu'elles aient une affinité spécifique pour une cellule ou une protéine particulière. D'autres voies de recherches, telles que le traitement localisé par libération de médicaments directement dans la zone malade (Caruthers *et al.*, 2007) ou l'hyperthermie (Baker *et al.*, 2006), sont autant de projets prometteurs. Jusqu'ici, un nombre restreint de techniques est effectivement quotidiennement appliqué. Cela s'explique aisément par l'obligation de valider par de nombreux tests toute commercialisation. En tant que méthode de diagnostic, des nanoparticules magnétiques d'oxyde de fer (Fe_2O_3) sont à l'heure actuelle utilisées comme produit de contraste dans l'imagerie par résonance magnétique (IRM) (Liu, W. *et al.*, 2008).

Les applications dans les domaines techniques sont très nombreuses. Pour n'en mentionner qu'une, les nanomatériaux offrent de grandes perspectives pour la fabrication de panneaux photovoltaïques très performants. La nanotechnologie permet de réduire les coûts tout en augmentant le rendement et permet également la production de panneaux solaires flexibles et transparents (Guo, 2012).

C.1.4 Considérations sur la toxicité des nanoparticules

Ces dernières années, la communauté scientifique a commencé à prendre conscience du risque potentiel de l'utilisation de nanoparticules à large échelle. En effet, bien que l'homme ait toujours été en contact avec ce type de composés, la production humaine a entraîné une forte augmentation de la fréquence de cette exposition. Colvin (2003) met en avant les problématiques engendrées par cette évolution récente et souligne le manque d'études des effets sur la santé et l'environnement. Oberdörster et son équipe (2005) présentent un état de l'art très complet des différentes voies d'exposition, telles que l'inhalation, l'ingestion, l'absorption par la peau ou encore l'injection. Du fait de sa complexité, l'évaluation du risque ne peut être réalisée que par une approche interdisciplinaire (toxicologie, science des matériaux, médecine, biologie moléculaire, entre autres). En effet, selon Maynard (2006), un grand nombre de paramètres influencent la toxicité. La taille, la surface, la chimie de surface, la solubilité et la morphologie des matériaux doivent être pris en considération. Il présente également plusieurs directives pour développer et évaluer la toxicité des nanomatériaux.

D'autres études montrent que des nanoparticules inhalées se déposent dans toutes les zones du système respiratoire par des mécanismes de diffusion. Leur petite taille facilite la pénétration dans les cellules du corps et, selon leurs affinités, elles peuvent être stockées dans la moelle osseuse, la rate, le cœur, entre autres. Le danger réside dans le fait que ces nanoparticules sont beaucoup plus réactives que leurs homologues de taille micrométrique. Une synthèse réalisée sur des composés courants comme les nanoparticules de carbone (nanotube, fullerène C_{60}), métalliques (or, oxyde de fer) et à base de semi-conducteurs (CdSe, CdTe) est disponible (Lewinski *et al.*, 2008). Il apparaît que les cellules survivent généralement à une courte exposition à ces nanoparticules en faible concentration ($< 10 \mu\text{g/ml}$). Cependant, à haute dose, les cellules meurent. Un avis catégorique sur la question est toutefois difficile à établir, car,

selon ces différentes études, la comparaison des résultats est délicate, notamment par manque de standardisation des protocoles de test.

Malgré une prise de conscience du potentiel danger, la quantité d'études réalisées sur la toxicité des nanoparticules demeure restreinte. Il est donc nécessaire d'étudier les nombreuses nanoparticules produites de manière industrielle et de surveiller leurs applications, afin d'éviter des problèmes tels que ceux rencontrés avec l'amiante. Les effets potentiels des nanoparticules sur les organismes vivants et l'environnement en général ne sont pas encore clairs. Même si les communautés scientifiques et les grands groupes de fabrication montrent une prise de conscience de cette problématique, il ressort une grande incertitude et des avis divergents, découlant d'un manque d'études comparables. Il découle tout de même de ces études qu'une exposition limitée aux nanoparticules ne semble pas avoir une toxicité élevée. Il est donc raisonnable d'admettre qu'une utilisation à petite échelle, en suivant des mesures de sécurité adaptées, ne comporte pas de risques aigus pour la santé. Cependant, étant donné la jeunesse de cette science et le manque de recul, il semble logique de traiter les nanoparticules comme des composés toxiques. Le respect du principe de précaution est donc parfaitement justifiable et justifié dans ce domaine.

C.2 Une nanoparticule sous la loupe

C.2.1 Principes de production

Le but de cette partie n'est pas de dresser une liste explicative de toutes les techniques de production de nanoparticules existantes (expérimentales ou industrielles), mais uniquement de présenter les deux grandes approches fondamentales : les techniques dites du « top-down » et du « bottom-up ». Les limites de ces deux approches en termes de qualité de nanoparticules et de gammes de tailles pouvant être obtenues tendent à converger, comme illustré à la Figure C-3 (The Royal Society, 2004).

Top-down

Le principe du « top-down » consiste à débiter le processus par un bloc de matière massive, puis par une succession contrôlée d'abrasion, de gravure ou de fraisage, à enlever ou diviser progressivement la matière jusqu'à former les nanostructures désirées. Ce procédé est principalement utilisé pour la fabrication de circuits de micro-puces électroniques, avec pour défi principal la création de structures toujours plus petites et précises. Cette technique ne pourra pas être appliquée dans ce travail étant donné qu'elle mène à la formation de structures nanoscopiques (découpe de forme, polissage...) plutôt qu'à des nanoparticules libres en solution. De plus, il n'est pas possible de contrôler les propriétés de la surface des structures formées, contrairement à la technique suivante.

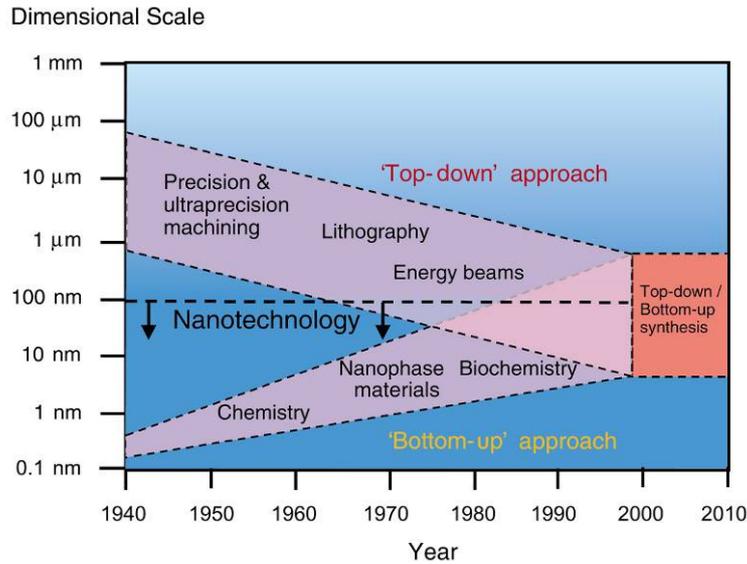


Figure C-3 : Illustration de la convergence des deux modes de production de nanoparticules (Whatmore, 2001).

Bottom-up

La méthode du « bottom-up » consiste en l’agglomération d’atomes (ou de molécules) de manière contrôlée, menant à la formation de nanoparticules. La difficulté majeure est de pouvoir créer des structures suffisamment grandes et de qualité, pour être utilisées comme matériaux. Contrairement au « top-down », cette méthode nécessite moins d’énergie et possède un meilleur rendement. Sans entrer dans ces détails – d’un intérêt pratique limité pour ce travail – cette approche se divise en trois techniques distinctes : la synthèse chimique, l’auto-assemblage et l’assemblage positionnel.

La synthèse chimique, dont les principales étapes sont décrites à la Figure C-4, sera exploitée tout au long de ce travail. Ce mode de fabrication nécessite généralement de modifier des précurseurs par des réactions chimiques, afin de former des nanoparticules.

L’auto-assemblage peut être illustré par la formation spontanée des flocons de neige. Un tel assemblage spontané peut être mis à profit pour la formation de structures simples en maîtrisant les processus thermodynamiques et cinétiques menant à cette formation. L’utilisation de champs magnétiques, par exemple, peut aider à accélérer, ralentir ou orienter le processus.

La dernière technique est l’assemblage positionnel, qui, contrairement aux deux précédentes permet de positionner précisément chaque atome d’une structure. Bien entendu, un tel niveau de précision engendre de nombreux défauts, dont celui d’être extrêmement laborieux et de nécessiter une infrastructure importante et coûteuse.

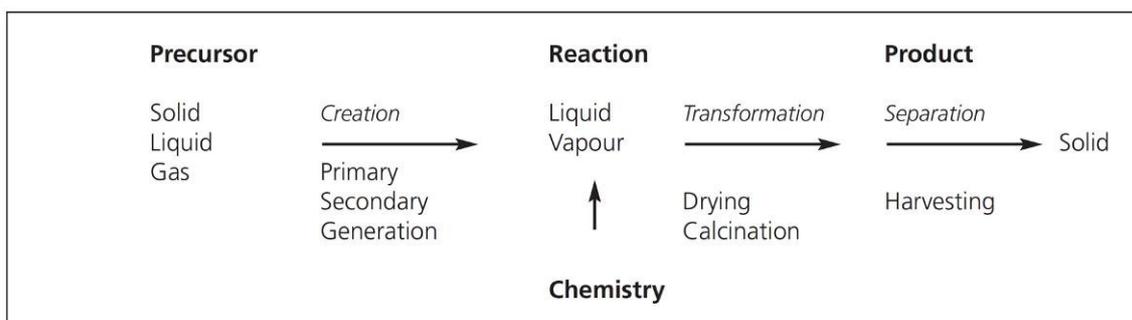


Figure C-4 : Illustration générique du procédé de production des nanoparticules par synthèse chimique, (The Royal Society, 2004).

C.2.2 Anatomie d'une nanoparticule

Pour entreprendre une étude détaillée, il est important de s'attarder sur les morphologies et les compositions possibles. Une description générique d'une nanoparticule est donc effectuée ici, du centre de la structure vers l'extérieur.

Morphologie

La technique de synthèse utilisée et les paramètres fixés peuvent influencer non seulement la taille, mais également la morphologie des particules produites. En effet, mises à part les particules sphériques, des formes telles que des bâtonnets, des fils ou des tétrapodes peuvent être obtenues (Figure C-5). L'inventaire établi par Kumar et Nann (2006) sur le contrôle de la morphologie des nanomatériaux semi-conducteurs de type II-VI rend compte de la diversité de formes possibles pour cette catégorie de nanoparticules. Des paramètres tels que le mode de synthèse, le type de solvant, la température ou la source de précurseurs utilisée permettent de contrôler précisément la morphologie des particules produites.

Indépendamment de leur morphologie, les nanoparticules obtenues par synthèse chimique sont généralement composées de trois parties, à savoir un cœur, une coquille et une couche de ligands, illustrées schématiquement par la Figure C-6.

Cœur

La plus grande partie de la masse d'une nanoparticule est constituée par le cœur. Il est en général responsable des propriétés optiques, et peut également permettre aux nanoparticules d'acquérir des propriétés physiques telles que le magnétisme. Le cœur est également responsable de la morphologie générale des nanoparticules. Il est de ce fait la première partie à être synthétisée.

Revêtement

Le cœur peut, dans certains cas, être recouvert d'une couche d'un autre matériau, parfois appelé coquille ou revêtement. Le but de cette couche est de protéger le cœur contre d'éventuelles dégradations provenant du milieu extérieur, mais également de rendre les nanoparticules inertes. Dans certains cas, une telle couche permet d'améliorer les propriétés des nanoparticules en diminuant les défauts de surface, provoquant une augmentation du rendement quantique. Cette passivation n'est toutefois pas toujours simple à réaliser ; la déposition contrôlée de matière sur des nanoparticules déjà formées

est un sujet d'étude à part entière. En effet, la couche doit recouvrir l'entièreté de la surface et posséder une épaisseur homogène et contrôlable avec précision. Les matières et les techniques utilisées pour sa formation doivent être compatibles avec les cœurs de nanoparticules déjà formés.

Le revêtement joue également le rôle de liaison entre le cœur et la couche externe. Si cette dernière ne peut pas être greffée directement sur le cœur, pour des raisons techniques ou d'incompatibilité, la coquille peut jouer le rôle d'interface. Elle permet donc d'étendre la gamme des possibilités et combinaisons possibles.

Couche de ligands

La couche externe est responsable d'un grand nombre de propriétés, comme la solubilité ou la stabilité en solution. Elle peut également avoir, dans certains cas, une influence directe sur les propriétés optiques. Cependant, le rôle le plus important de la surface est celui des interactions avec les autres nanoparticules et avec l'environnement. La déposition contrôlée sur un support, la formation de réseaux, la pénétration dans des tissus vivants, la libération d'un médicament à un instant et un endroit précis du corps humain, la mise en évidence de polluants, la détection de traces papillaires passent par un contrôle précis des propriétés de surface. Ce contrôle est réalisé par la greffe de molécules, appelées ligands. La gamme de molécules pouvant possiblement être attachées à la surface est vaste. Divers modes de liaison peuvent être mis en œuvre. Les molécules peuvent être liées de manière covalente à la surface, ou y être simplement adsorbées. La greffe peut avoir lieu durant la synthèse ou être effectuée ultérieurement par un échange de ligand ou en liant de nouvelles molécules sur les fonctions déjà présentes.

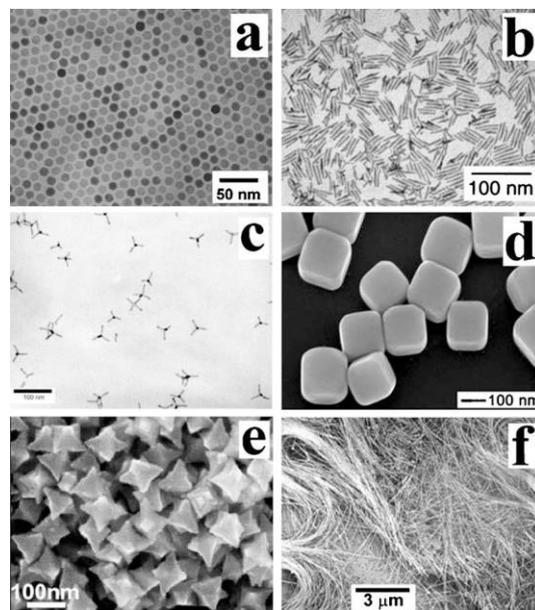


Figure C-5 : Illustration des morphologies de nanoparticules pouvant être obtenues, a) des sphères, b) des bâtonnets, c) des tétrapodes, d) des nanocubes, e) des étoiles et f) des fils, (Cozzoli *et al.*, 2006).

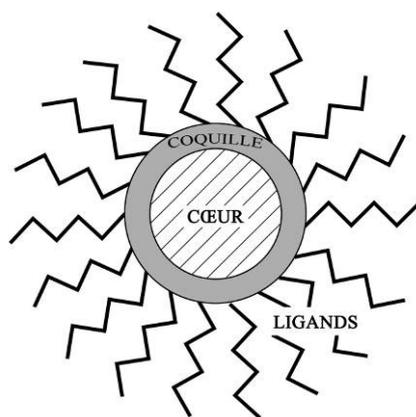


Figure C-6 : Illustration schématique des trois parties principales d'une nanoparticule : le cœur, la coquille et les ligands recouvrant la surface.

L'ensemble de ces éléments permet aux nanoparticules d'être des structures de choix pour la détection des traces papillaires, pour les raisons détaillées au point suivant. Il est toutefois possible de rencontrer des particules ne comportant pas tous ces éléments, comme des particules nues, sans revêtement, ni fonctions externes. Ces structures ne présentent dès lors qu'un intérêt limité par rapport à des poudres traditionnelles.

C.3 Les *quantum dots*

C.3.1 Généralités

Cette classe particulière de nanoparticules, nommées « boîtes quantiques » en français⁶², a attiré un intérêt croissant au cours de ces 20 dernières années⁶³. Ces *quantum dots* sont des nanocristaux semi-conducteurs d'une taille comprise entre 1 et 20 nm environ. Leurs propriétés optiques particulières ont mené à la production d'un grand nombre d'études concernant la compréhension fondamentale, la synthèse de ces particules et leurs possibilités d'application (Rogach, 2008). Ce sont d'excellents fluorophores, avec une longueur d'onde d'émission ajustable, un rendement quantique élevé et une bonne stabilité de luminescence (Gérard et Gilet, 2005 ; Chandezon et Reynaud, 2005). La taille nanométrique est à l'origine des propriétés particulières de ces structures. En effet, elle provoque un confinement quantique induisant une modification des états électroniques de la matière⁶⁴. À une échelle macroscopique, cela se traduit par une modification du comportement optique, menant à l'apparition d'un large spectre d'absorption dans l'UV, ainsi que d'un pic d'émission très étroit. La position de ce pic

⁶² Le terme anglophone *quantum dots* étant fréquemment rencontré dans les textes francophones, il sera utilisé préférentiellement dans ce manuscrit. L'abréviation QDs est également utilisée.

⁶³ La première publication contenant le terme « quantum dot » dans le titre date de 1986. Le nombre de publications en 1990 était de 44. Il passe à plus de mille (1171) en 2000, pour atteindre plus de 3000 (3147) en 2010 (valeurs tirées de Scopus).

⁶⁴ Pour plus de détails sur le confinement quantique et la structure électronique des semi-conducteurs, il est possible de se référer à (Alivisatos, 1996a ; b ; Bukowski et Simmons, 2002).

d'émission est influencée par la taille des particules. En effet, plus leur diamètre augmente, plus le pic d'émission se déplace vers le rouge. En faisant varier la taille des particules, il devient alors possible de couvrir tout le spectre visible⁶⁵ (Figure C-7).

Les *quantum dots* les plus courants sont le sulfure, le séléniure et le tellure de cadmium (respectivement, CdS, CdSe et CdTe). Le séléniure de zinc (ZnSe), le tellure de mercure (HgTe) ou le phosphore d'indium (InP) sont moins fréquemment rencontrés, la synthèse de ces composés posant plus de difficultés (Brokmann *et al.*, 2005 ; Chandezon et Reynaud, 2005). Une couche de passivation peut être déposée à la surface du cœur pour préserver, voire même améliorer les propriétés optiques décrites ci-dessus (Peng *et al.*, 2007 ; Reiss, 2008). Cette couche est composée d'un autre matériau semi-conducteur, comme le sulfure de zinc (ZnS) ou de cadmium (CdS). Ce type de structure est couramment nommé cœur/coquille⁶⁶. À l'instar des particules types présentées au point C.2.2, les *quantum dots* sont fonctionnalisables, ce qui leur permet d'être stables en solution dans divers solvants. Des interactions variées avec des cellules vivantes ou des surfaces particulières peuvent ainsi être mises en œuvre.

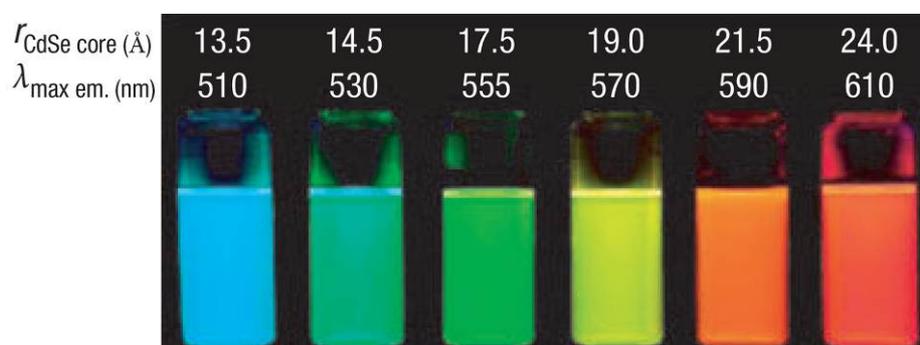


Figure C-7 : Évolution de la position du pic d'émission pour six solutions de *quantum dots* de séléniure de cadmium (CdSe), sous une excitation avec une source UV à 365 nm, (Medintz *et al.*, 2005).

C.3.2 Utilisations diverses

Avant de traiter de l'utilisation des *quantum dots* pour la détection des traces papillaires, il est intéressant de parcourir leurs possibilités d'application dans d'autres domaines, dans le but de pouvoir potentiellement adapter certaines procédures déjà établies. Les propriétés optiques et les possibilités de fonctionnalisation accrues sont au centre de la plupart de ces applications pratiques.

Dans le domaine de l'électronique, ces structures peuvent entrer dans la composition d'écrans et de capteurs (Coe-Sullivan, 2009). Leur large bande d'absorption est en effet intéressante pour la fabrication de détecteurs de photons ou pour des applications photovoltaïques. Leur spectre d'émission très étroit est, quant à lui, utile pour la

⁶⁵ Il est également possible de déborder sur l'UV proche et même d'émettre dans l'IR (Sargent, 2005).

⁶⁶ Par exemple, pour un *quantum dot* de séléniure de cadmium recouvert de sulfure de zinc, la notation CdSe/ZnS est fréquemment utilisée.

fabrication de divers types d'éclairages ou d'écrans, dont les performances ne cessent de s'améliorer, rattrapant ainsi les OLEDs et les LCDs, utilisés actuellement. Quant aux LEDs contenant des nanocristaux, les premières études ont démontré la possibilité de les utiliser conjointement avec des polymères semi-conducteurs (Colvin *et al.*, 1994). Après de nombreuses recherches sur le type de *quantum dots* et de polymères utilisables, ainsi que sur la façon de les incorporer entre les électrodes, il est désormais possible d'obtenir des dispositifs avec un très bon rendement quantique de l'ordre de 30 à 40 % (Schlamp *et al.*, 1997 ; Lee *et al.*, 2000 ; Bertoni *et al.*, 2007). Hormis ces applications, les *quantum dots* pourraient également entrer dans la composition de lasers très performants (Klimov *et al.*, 2000).

Dans les domaines de la biologie, les propriétés de luminescence des *quantum dots*, leurs possibilités de fonctionnalisation et leur taille comparable à celle des acides nucléiques ou des petites protéines, en font d'excellents marqueurs cellulaires. Ils présentent en effet de nombreux avantages comparés aux colorants organiques : un pic d'émission ajustable de 350 à 2000 nm, une bande passante très étroite et un large spectre d'absorption. De ces caractéristiques découlent la possibilité d'observer simultanément plusieurs couleurs de luminescence, à l'aide d'une unique source d'excitation (Bruchez *et al.*, 1998 ; Chan et Nie, 1998). Par extension, et grâce aux multiples possibilités de fonctionnalisation, plusieurs parties d'une cellule peuvent être ciblées spécifiquement (Figure C-8). Les problèmes de photoblanchiment⁶⁷ sont également minimisés, les *quantum dots* étant environ 100 fois plus stables que la Rhodamine 6G⁶⁸. Les premiers résultats obtenus sont donc convaincants et une évaluation des avantages et des limitations des colorants organiques et des *quantum dots* a confirmé la supériorité des nanocristaux (Resch-Genger *et al.*, 2008). Néanmoins, ces structures ne se comportent pas tout à fait comme des molécules, compliquant de ce fait leur utilisation, et impliquant systématiquement une étape d'optimisation pour chaque application particulière. Les *quantum dots* ne constituent dès lors pas une solution de remplacement des colorants luminescents classiques, mais un outil complémentaire, lorsqu'une stabilité de luminescence et une détection multicolore sont nécessaires.

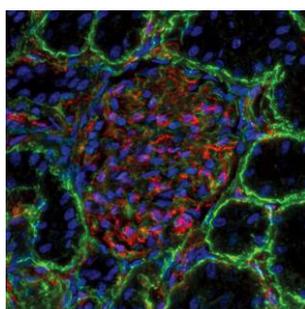


Figure C-8 : Section de rein de souris, marquée avec des *quantum dots* de tailles différentes, (image tirée de : <http://www.invitrogen.com>).

⁶⁷ Le photoblanchiment est un phénomène de dégradation du fluorophore par la lumière d'excitation, menant à une perte progressive de la luminescence lors de l'observation.

⁶⁸ Le temps de demi-vie (diminution de moitié de l'intensité de la luminescence) d'un *quantum dot* est de 920 secondes, alors que celui de la Rhodamine 6G n'est que de 10 secondes (Chan et Nie, 1998).

Outre l'imagerie cellulaire, d'autres possibilités d'utilisation existent, comme l'injection de cellules marquées pour observer leur progression *in vivo* durant plusieurs semaines, ou la détection d'agents pathogènes ou de toxines (Jamieson *et al.*, 2007). À ce sujet, des bactéries comme *Escherichia coli* ont pu être marquées et détectées. Grâce à l'excellente résistance des *quantum dots* au photoblanchiment, il est également possible de les utiliser en imagerie d'animaux vivants ou pour le marquage de cellules cancéreuses.

Au vu des propriétés des *quantum dots* et de leurs multiples applications comme marqueurs luminescents, il semble possible d'en tirer profit pour la détection des traces papillaires. Les différentes approches développées à ce sujet conviennent d'être étudiées avec attention.

C.3.3 Synthèse des *quantum dots*

Principe général

Bien que n'étant pas conscient des principes physico-chimiques impliqués, les verriers du 4^{ème} siècle ap. J.-C. figurent parmi les premiers à avoir effectué des synthèses de nanoparticules. La coupe Lycurgus en est un excellent exemple (Freestone *et al.*, 2007). Le verre qui la compose est dichroïque ; en lumière directe, il ressemble à du jade avec des tons vert-jaune opaque, mais quand la lumière passe au travers (lumière transmise), la coupe devient translucide et prend une couleur rouge rubis (Figure C-9). Les différentes études menées depuis 1959 n'ont pas encore permis de percer tous les secrets de cet objet. Il apparaît toutefois que ces propriétés résultent de l'addition de quantité très précise de métaux au verre fondu et d'un procédé de fabrication particulier, menant à la formation de nanoparticules de 50 à 100 nm contenant de l'or, de l'argent et du cuivre (alliage), ainsi que de particules de NaCl de 15 à 100 nm. Des traces de manganèse et d'antimoine (agissant comme oxydant et opacifiant) ont également été détectées.



Figure C-9 : Illustration de la Coupe Lycurgus. Le passage du vert en lumière réfléchie (a) au rouge en lumière transmise (b) est dû à la présence de nanoparticules dans la masse du verre, © Trustees of the British Museum.

Les premiers *quantum dots* ont été synthétisés dans une matrice vitreuse (Ekimov *et al.*, 1985). Les précurseurs des cristaux sont introduits dans une masse de silice en fusion, à une température située entre 550 à 770 °C⁶⁹. Parallèlement, d'autres synthèses en milieu aqueux et organiques ont été mises au point⁷⁰.

Bien qu'il existe de nombreuses voies de synthèse, elles sont toutes fondées sur le même principe général de formation, à savoir la cristallisation. La formation contrôlée de *quantum dots* passe par la maîtrise de deux étapes importantes : la nucléation et la croissance des cristaux (Murray et Kagan, 2000).

La nucléation est la première étape dans la formation de tout cristal. Elle représente un point crucial, car elle influence directement la distribution de taille finale. Grâce à une fluctuation de densité du milieu, plusieurs atomes s'assemblent pour former un petit cristal, thermodynamiquement stable, qui ne se décompose pas en ions ou en atomes libres. La croissance peut ensuite prendre place. Toutefois, pour permettre un bon contrôle de la distribution de taille, ces deux étapes doivent avoir lieu de façon distincte. Expérimentalement, la séparation de la nucléation et de la croissance est effectuée par une injection rapide de réactifs dans un solvant chaud. Cette injection augmente la concentration en précurseurs au-dessus d'un seuil donné et mène à une brusque nucléation, immédiatement inhibée par le manque de réactifs et par un refroidissement rapide du mélange réactionnel (Figure C-10). En général, ces étapes ont lieu sous atmosphère inerte : l'oxygène de l'air risquant de créer des réactions et des composés parasites, inhibant la formation des nanoparticules.

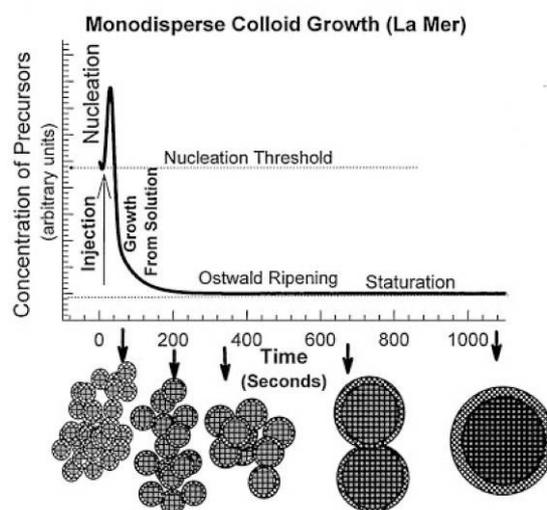


Figure C-10 : Illustration des étapes de nucléation et de croissance durant la synthèse de nanocristaux, (Murray et Kagan, 2000).

⁶⁹ Ekimov (1996) établit l'état de l'art de ces techniques, avec des explications détaillées des processus en jeu.

⁷⁰ Les synthèses de *quantum dots* dans des micelles par microémulsion inverse (Lianos et Thomas, 1986) ou dans des cavités comme des dendrimères (Lemon et Crooks, 2000) ne seront pas évoquées dans ce travail.

Lors de la seconde étape, la croissance, le ligand revêt une grande importance, car il permet de maîtriser précisément les caractéristiques des *quantum dots*, telles que leur cristallinité, leur distribution de taille et même leur morphologie. Il s'attache et se détache dynamiquement de la surface du cristal, ce qui permet l'ajout de nouveaux atomes⁷¹. Le ligand est généralement ajouté au solvant avant l'injection des précurseurs, mais dans certains cas, le solvant lui-même peut jouer le rôle de stabilisant. La croissance est en général favorisée par le chauffage du mélange réactionnel et se poursuit jusqu'à ce que tous les réactifs soient consommés. L'interruption du chauffage permet de sélectionner la taille des cristaux désirée. Dans la plupart des cas, la croissance est suivie par un second processus nommé maturation d'Ostwald qui entraîne la croissance des particules les plus grandes au détriment des plus petites, du fait des différences des énergies de surface (Voorhees, 1985).

Synthèse en solvant organique

Partant du principe général décrit ci-dessus, de nombreuses voies de synthèse ont été mises au point. Après l'utilisation de verre en fusion, les recherches ont mené à l'élaboration de synthèses plus commodes. Par exemple, la synthèse peut être effectuée dans un solvant de coordination, l'oxyde de trioctylphosphine (TOPO), servant en même temps de ligand. Cette méthode, nommée synthèse par décomposition à chaud de précurseurs organométalliques, représente l'une des étapes les plus importantes dans l'étude des nanocristaux semi-conducteur. Depuis sa découverte, des recherches approfondies sur le comportement optique des *quantum dots* de diverses tailles et leurs propriétés de surface ont pu être menées.

En pratique, une synthèse de *quantum dots* de CdSe en solvant organique se déroule de la manière suivante. Un précurseur de cadmium, le diméthylcadmium (CdMe_2), et un précurseur de sélénium, le séléniure de trioctylphosphine (SeTOP), sont injectés dans le solvant de coordination chauffé à 300 °C (Murray *et al.*, 1993)⁷². Lors de l'injection des réactifs, des noyaux de séléniure de cadmium (CdSe) se forment instantanément, puis croissent progressivement au sein du mélange réactionnel. Cette méthode a par la suite été simplifiée et rendue plus sûre, notamment en substituant le CdMe_2 , explosif, par l'oxyde de cadmium (CdO), stable à l'air libre et permettant de réaliser une synthèse de qualité équivalente, à une température plus basse, avec un meilleur rendement. Le TOPO peut également être remplacé par l'1-octadécène, moins toxique et plus économique (Peng et Peng, 2001). Ce nouveau solvant ne permettant pas de créer des liaisons de coordination avec les cristaux en formation, l'ajout d'un ligand est nécessaire pour contrôler la croissance ; l'acide oléique remplit souvent ce rôle (Yu et Peng, 2002). En outre, et afin de contrôler la qualité des nanocristaux, les paramètres de synthèse sont depuis lors ajustés très précisément (type de précurseurs, concentration, température d'injection, ...). De nombreux autres solvants et précurseurs ont été étudiés dans le but de produire des *quantum dots* de qualité supérieure. La synthèse par

⁷¹ Pour une étude poussée des phénomènes impliqués lors de la croissance, voir Talapin *et al.* (2002).

⁷² Cette méthode est communément appelée « décomposition à chaud de précurseurs organométalliques », pour une revue détaillée de cette technique (de Mello Donega *et al.*, 2005).

décomposition à chaud de précurseurs organométalliques est actuellement la méthode permettant de produire les *quantum dots* de la meilleure qualité.

Synthèse en phase aqueuse

Des synthèses dans l'eau, développées parallèlement, fournissent des alternatives à la pyrolyse de précurseurs organométalliques. Elles permettent d'obtenir des *quantum dots* directement solubles dans l'eau (Gaponik *et al.*, 2002b ; Rogach *et al.*, 2007b). Le principe général demeure comparable à celui présenté plus haut, mais comme l'eau joue uniquement le rôle de solvant, un stabilisant doit être introduit dans le mélange. Les stabilisants contenant un groupement thiol (-SH) sont les plus utilisés actuellement. La fonction -SH se lie de manière covalente à la surface des cristaux (Rogach *et al.*, 1996 ; Rogach *et al.*, 1997). Et l'autre extrémité du ligand fournit la solubilité et la stabilité aux particules synthétisées (Aldana *et al.*, 2005). Pratiquement, un sel métallique (cadmium, zinc, mercure, ...) est dissous dans l'eau, puis un stabilisant thiolé est ajouté sous agitation. Le pH du mélange est ensuite ajusté précisément en fonction du stabilisant utilisé. Pour éviter une oxydation indésirable lors de l'injection du second précurseur, la solution est ensuite désaérée à l'aide d'un gaz inerte, l'azote en général. Lors de l'injection du second précurseur (tellure, soufre, sélénium, ...) les noyaux des nanocristaux sont formés. La dernière étape consiste à favoriser la croissance par chauffage de la solution à reflux (100 °C) durant un temps variable de quelques minutes à plusieurs jours. Lors de cette étape, l'utilisation d'une atmosphère inerte n'est plus nécessaire (Liu *et al.*, 2006). Le refroidissement du mélange permet de stopper la croissance. Des nanocristaux difficilement synthétisables en solvant organique, comme le CdTe ou le HgTe peuvent être obtenus par cette approche (Rogach *et al.*, 1999a). Les paramètres de synthèse tels que le pH, la composition ou la concentration des réactifs déterminent la qualité des nanocristaux produits. À l'heure actuelle, un grand nombre de synthèses de nanocristaux semiconducteurs de type II-VI en milieu aqueux ont été mises au point (CdSe (Deng *et al.*, 2006b), CdTe (Gaponik *et al.*, 2002b), Cd_xHg_{1-x}Te (Qian *et al.*, 2007), HgTe (Rogach *et al.*, 2001), ZnSe (Pradhan *et al.*, 2007 ; Li *et al.*, 2010) et ZnS (Li *et al.*, 2010)).

Choix du type de synthèse appropriée au travail

Les nanocristaux issus de synthèses en milieu aqueux semblent avoir des propriétés comparables aux nanocristaux obtenus via la voie organique. Toutefois, la séparation des étapes de nucléation et de croissance, permise par les synthèses par décomposition à chaud de précurseurs organométalliques, permet d'atteindre des distributions de taille très étroite, difficilement obtenue en phase aqueuse. De plus, l'injection des précurseurs dans un solvant organique chauffé à des températures de 200 à 300 °C mène à la production de *quantum dots* possédants une meilleure cristallinité. Cependant, les synthèses dans l'eau se démarquent par leur simplicité, leur grande reproductibilité et la possibilité de produire des quantités plus importantes de nanoparticules. Des synthèses jusqu'à 10 grammes de nanoparticules ont été reportées (Gaponik *et al.*, 2002b). Une telle augmentation de rendement n'est pas possible avec des synthèses en solvant organique, car l'injection des précurseurs, qui doit être très rapide, restreint la production à de faibles quantités. Les coûts de production sont également plus faibles pour les

synthèses dans l'eau⁷³. Des procédures de purification permettent de diminuer la distribution de taille des particules obtenues en phase aqueuse. De plus, le contrôle des propriétés de surface est simplifié par le choix des différents thiols à disposition. Concernant les propriétés optiques des *quantum dots* obtenus dans l'eau, bien qu'inférieures, elles demeurent acceptables. Les *quantum dots* de CdTe synthétisés dans l'eau représentent par exemple une espèce réputée fortement luminescente (Gaponik *et al.*, 2002b).

Les synthèses dans l'eau semblent dès lors les plus appropriées pour ce travail. Elles permettent d'obtenir directement des nanocristaux solubles, évitant les étapes laborieuses de solubilisation. Elles ne comportent pas de danger tel que l'utilisation de haute température nécessaire aux synthèses en solvant organique. Le rendement important et le faible coût de production sont également des arguments en faveur de ce type de synthèses. Dès lors, les synthèses en phase aqueuse sont privilégiées dans ce travail.

C.3.4 Possibilités de fonctionnalisation

Les divers modes de fonctionnalisation présentés au point 4.1.3 sont applicables aux *quantum dots*. Pour des particules issues d'une synthèse dans l'eau, la fonctionnalisation *in situ* est le mode le plus courant. Le ligand thiolé ajouté lors de la synthèse est généralement directement utilisable, sans autres modifications ultérieure. Les propriétés de surface sont donc déterminées lors de la synthèse des particules. Le ligand conditionne également dans une certaine mesure les propriétés optiques. Gaponik *et al.* (2002b) présentent certains ligands exploitables conférant des charges positives ou négatives à la surface.

La modification du ligand déjà présent permet d'une part d'adapter les propriétés de surfaces sans provoquer de dégradation des propriétés optiques, et d'autre part permet d'éviter de recommencer une nouvelle synthèse. Cette technique, consistant donc à greffer d'autres molécules à l'extrémité libre du ligand présent, peut être mise en œuvre pour les *quantum dots*.

L'échange de ligand est surtout appliqué pour solubiliser des *quantum dots* hydrophobes issus d'une synthèse en solvant organique. Cette modification de surface présente le désavantage d'introduire des défauts de surface, provoquant une diminution du rendement quantique des particules. Les synthèses étant effectuées dans l'eau, de telles procédures de solubilisation ne seront pas utilisées dans ce travail.

L'ajout de polymères ou la croissance d'une couche d'oxyde de silicium autour des *quantum dots* sont souvent utilisés pour rendre les particules solubles dans l'eau, mais permettent également de préserver la luminescence en protégeant le cœur contre la dégradation. Ils induisent également une stabilisation des particules en solution par une augmentation de l'encombrement stérique (Gerion *et al.*, 2001 ; Wolcott *et al.*, 2006).

De toutes ces procédures, la fonctionnalisation *in situ* sera privilégiée pour sa simplicité. Toutefois, si certaines propriétés particulières ne peuvent pas être obtenues *in situ* (pour

⁷³ Toutefois, grâce aux optimisations apportées aux synthèses organiques (CdO, mélange d'acides gras), cette différence s'est amoindrie.

Annexe C : Nanotechnologies et nanoparticules

des raisons inhérentes au mode de synthèse ou au type de particules, par exemple), d'autres procédures de modification de la surface seront mises en œuvre dans le but d'obtenir les propriétés désirées.

D. Annexe : Récapitulatif des publications sur l'utilisation de quantum dots pour la détection de traces papillaires

| Références | Forme et solvant | Type de <i>quantum dots</i> | Fonction terminale | Mode d'application | Surface traitée | Mécanisme de détection | Remarque |
|--------------------------------|------------------|---|------------------------------|--------------------|---|------------------------|--|
| (Dilag <i>et al.</i> , 2009) | Poudre | CdS / chitosan (polysaccharide dérivé de la chitine) | Aucune fonction particulière | Saupoudrage | Alu | Présumé hydrophobe | Du CdS de taille nanométrique se forme (7 nm), mais un grain de poudre est plutôt d'une taille de 250 microns. |
| (Gao <i>et al.</i> , 2011b) | Poudre | CdTe / Montmorillonite | Aucune fonction particulière | Saupoudrage | Polymère, bois peint, verre, cuir | Présumé hydrophobe | Formation des particules au sein de la structure. |
| (Gao <i>et al.</i> , 2012) | Poudre | CdTe entouré d'une couche d'oxyde de silicium | Aucune fonction particulière | Saupoudrage | Surfaces lisses, Papier | Présumé hydrophobe | QDs englobé dans de la silice, de taille allant de 100 à 500nm, utilisation des propriétés optiques uniquement. |
| (Algarra <i>et al.</i> , 2011) | Poudre | CdS intégré dans une structure poreuse de phosphate de zirconium | Aucune fonction particulière | Saupoudrage | Plastique, verre, acier, céramique, bois | Présumé hydrophobe | Synthèse intéressante, mais pas de mesure de la taille des grains de poudre, la taille nanométrique n'est pas mise à profit. |
| (Algarra <i>et al.</i> , 2013) | Poudre | CdSse intégré dans une structure poreuse de phosphate de zirconium | Aucune fonction particulière | Saupoudrage | Écran LCD, polymère, alu, acier, bois, silice | Présumé hydrophobe | Résultats très similaires à Algarra <i>et al.</i> 2011 et images peu convaincantes. |

Annexe D : Récapitulatif des publications sur l'utilisation de quantum dots

| Références | Forme et solvant | Type de quantum dots | Fonction terminale | Mode d'application | Surface traitée | Mécanisme de détection | Remarque |
|--------------------------------|---|----------------------|---|--|------------------------------|---|--|
| (Menzel <i>et al.</i> , 2000b) | Au sein d'une structure solution MeOH:eau 1:9 | CdS / PAMAM | PAMAM fonction amine (NH ₂) | Traces prétraitées au cyanoacrylate immersion qlq heures | Alu, PE | Non déterminé, physique ou chimique | Utilisation du groupement NH ₂ du PAMAM et mise à profit de la luminescence du CdS. |
| (Wang <i>et al.</i> , 2008) | Au sein d'une structure solution aqueuse ? | CdS / PAMAM | PAMAM fonction amine (NH ₂) | Immersion 30 min - 3h solution à 90° C | Indéterminé | Réaction d'amidation amine-carboxyle | Cet article étant en chinois, il est difficile de trouver des informations, essentiellement basé sur le résumé et les images et leur légende. |
| (Jin <i>et al.</i> , 2008) | Au sein d'une structure solution MeOH:eau 1:9 | CdS / PAMAM | PAMAM fonction amine (NH ₂) | Traces prétraitées au cyanoacrylate immersion 12 heures | Étain, alu, verre, plastique | Utilisé comme colorant à cyanoacrylate | Reprend les travaux de Menzel, utilisation comme colorant à cyano, les traces non pré-traitées ne peuvent pas être détectées. |
| (Jin <i>et al.</i> , 2011a) | Au sein d'une structure solution aqueuse | CdS / PAMAM | PAMAM fonction amine (NH ₂) | Immersion de 2 à 4 h à 45 °C | Adhésif | Réaction chimique des amines avec les esters des traces | Très peu d'informations, pas d'analyse des structure de PAMAM et aucune investigation sur le mode de liaison, pas de mention du pH de détection. |
| (Bouldin <i>et al.</i> , 2000) | Au sein d'une structure solution MeOH:eau 1:9 | CdS / PAMAM | PAMAM amine (NH ₂) carboxyle (COOH) | Traces prétraitées au cyanoacrylate immersion qlq heures + diimide | Alu | Réaction d'amidation amine-carboxyle | Peu d'images des résultats et réaction trop lente pour pouvoir être applicable en pratique. |
| (Jin <i>et al.</i> , 2011b) | Au sein d'une structure solution aqueuse | CdSe / PAMAM | PAMAM fonction amine (NH ₂) | Non mentionné | Étain | Non mentionné | Très peu d'information sur la détection elle-même. Il s'agit plutôt d'un article sur l'étude de l'influence des ions sur la luminescence. Taille des QDs d'environ 2 nm, mais la taille du PAMAM n'est pas mentionnée. |
| (Jin <i>et al.</i> , 2012) | Au sein d'une structure solution aqueuse ? | ZnS / PAMAM | PAMAM fonction amine (NH ₂) | Indéterminé | Étain | Indéterminé | Cet article étant en chinois, il est difficile de trouver des informations, essentiellement basé sur le résumé et les images et leur légende. |

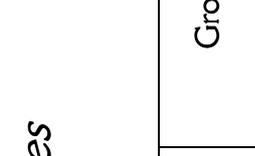
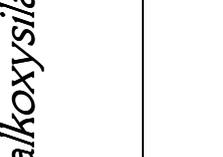
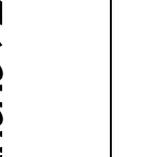
Annexe D : Récapitulatif des publications sur l'utilisation des quantum dots

| Références | Forme et solvant | Type de <i>quantum dots</i> | Fonction terminale | Mode d'application | Surface traitée | Mécanisme de détection | Remarque |
|----------------------------------|--------------------------------------|---|------------------------------------|---|---|--|---|
| (Menzel <i>et al.</i> , 2000a) | Libre en solution (heptane/hexane) | CdS / dioctyle sulfosuccinate aussi nommé aérosol OT | Surfactant anionique | Traces prétraitées au cyanoacrylate immersion qlq sec à qlq min | Alu | Utilisé comme colorant à cyanoacrylate | <i>Quantum dots</i> utilisés principalement comme colorant à cyanoacrylate; les résultats sont étroitement liés au solvant; et les traces non traitées ne permettent pas d'obtenir un résultat. |
| (Sametband <i>et al.</i> , 2007) | Libre en solution (éther de pétrole) | CdSe / ZnS / octadécaneamine | Octadécaneamine (NH ₂) | Immersion de durée non mentionnée | Silice, papier | Non mentionné | Résultats sur surface non poreuse uniquement. |
| (Menzel, 2000) | Libre en solution aqueuse | CdSe / ZnS / carboxylate | Fonction carboxylique (-COOH) | Immersion 24 h en présence de diimide | Alu | Réaction d'amidation amine-carboxyle | Un des premiers articles sur la liaison chimique, favorisée par un diimide. |
| (Wang <i>et al.</i> , 2009) | Libre en solution aqueuse | CdSe -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion 15 min à pH 8 | Adhésif | Non mentionné | Ne parle pas des résultats obtenus en milieu acide et n'émet aucune hypothèse de fonctionnement de la méthode. |
| (Wang <i>et al.</i> , in press) | Libre en solution aqueuse | CdSe -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion de 5 min à 12 h à pH 8 | Adhésif, papier, CD, bois peint, tuile, polymère, verre | Non mentionné | Aucune information sur les mécanismes impliqués. |
| (Cheng <i>et al.</i> , 2008b) | Libre en solution aqueuse | CdTe -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion de 30 min à 24 h | Verre, alu | Pas détaillé, mais réaction d'amidation supposée | L'hypothèse du mécanisme n'est pas démontrée. |
| (Bécue <i>et al.</i> , 2009) | Libre en solution aqueuse | CdTe -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion de 20 min pH 3.5 | Alu, verre, PE noir, PP transp | Non mentionné | --- |

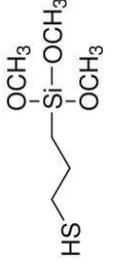
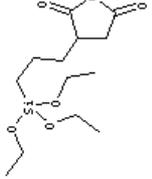
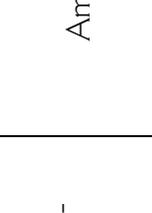
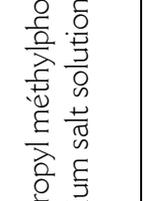
Annexe D : Récapitulatif des publications sur l'utilisation de quantum dots

| Références | Forme et solvant | Type de quantum dots | Fonction terminale | Mode d'application | Surface traitée | Mécanisme de détection | Remarque |
|-------------------------------|---------------------------|--|--|--|---|--|---|
| (Liu <i>et al.</i> , 2010) | Libre en solution aqueuse | CdTe -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion ? aucune autre info | Adhésif | Réaction chimique adsorption électrostatique sans aucun détail | Trop peu d'information sur le mode d'application, les conditions de détection et les mécanismes impliqués. |
| (Yang <i>et al.</i> , 2011) | Libre en solution aqueuse | CdTe -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion de 4 à 7 h à pH 7 | Adhésif | Non mentionné | Aucune information sur les mécanismes impliqués. |
| (Gao <i>et al.</i> , 2011a) | Libre en solution aqueuse | CdTe -COONH ₃ NH ₃ ⁺ | Fonction amine (NH ₃) | Déposition d'une goutte sur la surface de 30min à 1h | Verre, polymère, caoutchouc, PP transp, marbre, alu | Interaction électrostatique | Le mode d'application est discutable et selon les images, il semble que les intercrêtes soient détectées et non les crêtes. |
| (Cai <i>et al.</i> , 2013) | Libre en solution aqueuse | CdTe -MSA | MSA double fonction carboxylique (-COOH) | Immersion 1 à 3 sec pH 10 | Adhésif, alu, acier | Non mentionné | Aucune information sur les mécanismes impliqués et une détection obtenue après 1 à 3 seconde ne semble pas cohérente. |
| (Cheng <i>et al.</i> , 2008a) | Libre en solution aqueuse | ZnS:Mn -TGA | TGA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion de 20 min à 2 heures | Alu, verre, polyméthylepentène | Pas détaillé, mais réaction d'amidation supposée | L'hypothèse du mécanisme n'est pas démontrée. |
| (Moret <i>et al.</i> , 2013) | Libre en solution aqueuse | ZnS:Cu -MPA | MPA fonction carboxylique (-COOH) | Immersion 20 min pH 3.5 | Alu, verre, PE noir, PP transp | Non mentionné | --- |

E. Annexe : Les alkoxysilanes

| Nom | Groupement chimique d'intérêt | Molécule | Masse molaire | Densité |
|---|------------------------------------|---|---------------|--------------------|
| (3-aminopropyl)triéthoxysilane | Amine primaire (-NH ₂) |  | 221.37 g/mol | 0.946 g/mL – 25° C |
| N-(3-triméthoxysilylpropyl)diéthylènetriamine | Amine primaire (-NH ₂) |  | 265.43 g/mol | 1.03 g/mL – 25° C |
| N-[3-(triméthoxysilyl)propyl]éthylènediamine | Amine primaire (-NH ₂) |  | 222.36 g/mol | 1.028 g/mL – 25° C |
| Triméthoxy(octadécyl)silane | Chaîne aliphatique |  | 374.67 g/mol | 0.883 g/mL – 25° C |
| Carboxyéthylsilanetriol, sel de sodium | Carboxyle (-COOH) |  | 174.16 g/mol | 1.17 g/mL – 20° C |

Annexe E : Les alkoxyxilanes

| Nom | Groupement chimique d'intérêt | Molécule | Masse molaire | Densité |
|---|--|---|---------------|--------------------|
| (3-mercaptopropyl)triméthoxysilane | Thiol (-SH) |  | 196.34 g/mol | 1.057 g/mL – 25° C |
| Anhydride 3-(triéthoxysilyl)propylsuccinique | Carboxyle (-COOH) |  | 304.40 g/mol | 1.080 g/mL – 20° C |
| Acide 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulphonique | Sulfonate (-SO ₃ H) |  | 202.26 g/mol | 1.260 g/mL – 20° C |
| Chlorure de N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium | Amine quaternaire (-N ⁺ (CH ₃) ₃) |  | 257.83 g/mol | 0.960 g/mL – 20° C |
| 3-(trihydroxysilyl)propyl méthylphosphonate, monosodium salt solution | Méthylphosphonate |  | 238.18 g/mol | 1.252 g/mL – 25° C |

F. Annexe : Synthèse de CdTe

F.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du CdTe

Tous les réactifs proviennent de Sigma-Aldrich (Switzerland) et sont utilisés sans purification préalable. De l'eau Milli-Q (18.2 M Ω /cm) est utilisée pour toutes les étapes de la synthèse.

| Réactif | Référence | Masse molaire | Densité |
|--|-----------|---------------|------------|
| Tellure en poudre, Te, -200 mesh, 99.8 % | 266418 | 127.60 g/mol | - |
| Chlorure de cadmium, CdCl ₂ ·2.5 H ₂ O, ≥ 98 % | C3141 | 228.36 g/mol | - |
| Tétrahydroborate de sodium, NaBH ₄ , ≥ 98 % | 452882 | 37.83 g/mol | - |
| Acide thioglycolique, TGA, ≥ 98 % | T3758 | 92.12 g/mol | 1.326 g/ml |
| Hydroxyde de sodium, NaOH, ≥ 97 % | 71692 | 40.00 g/mol | - |

F.2 Protocole de synthèse de CdTe

31.9 mg (0.25 mmol) de poudre de tellure et **30 mg** NaBH₄ sont introduits dans un ballon tricol de 25 ml équipé d'un barreau magnétique et d'un septum.

2 ml d'eau RO/DI sont ajoutés, puis la solution est brassée sous atmosphère inerte jusqu'à ce que tout le tellure soit dissout (~2 heures).

Dans un bécher de 150 ml, **114.18 mg** (0.5 mmol) de CdCl₂ · 2.5 H₂O sont dissous dans 100 ml d'eau bi distillée et 45 μ l (0.65 mmol) de TGA sont ajoutés à la solution. Le pH en ensuite ajusté à 11.6 en ajoutant goutte à goutte une solution de NaOH 1 M. La solution est ensuite placée dans un ballon tricol de 250 ml équipé d'un barreau magnétique. La solution est ensuite dégazée en faisant buller de l'azote durant 30 minutes.

Les 2 ml de la solution de NaHTE sont injectés rapidement avec une seringue dans le ballon contenant la solution de tellure sous agitation vigoureuse, puis le mélange est chauffé à reflux de 10 minutes à plusieurs jours selon la taille des nanoparticules désirée.

G. Annexe : Synthèse de ZnS

G.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du ZnS

Tous les réactifs proviennent de Sigma-Aldrich (Switzerland) et sont utilisés sans purification préalable. De l'eau Milli-Q (18.2 M Ω /cm) est utilisée pour toutes les étapes de la synthèse.

| Réactif | Référence | Masse molaire | Densité |
|---|-----------|---------------|------------|
| Chlorure de zinc, ZnCl ₂ , 98 % | 31650 | 136.30 g/mol | - |
| Chlorure de cuivre, CuCl ₂ ·6 H ₂ O, ≥ 99 % | 307483 | 170.48 g/mol | - |
| Sulfure de sodium, Na ₂ S·6 H ₂ O, ≥ 98 % | 208043 | 240.18 g/mol | - |
| Acide 3-mercapto-propionique, MPA, ≥ 99 % | M5801 | 106.14 g/mol | 1.218 g/ml |
| Hydroxyde de sodium, NaOH, ≥ 97 % | 71692 | 40.00 g/mol | - |

G.2 Protocole de synthèse de ZnS:Cu-MPA, dopé à 1 %

Les solutions de sels de zinc et de cuivre peuvent être préparées à l'avance.

Soit :

ZnCl₂ à 0.1 M : 1363.0 mg dans 100 ml d'eau RO/DI.

CuCl₂ · 2 H₂O à 0.1 M : 1704.8 mg dans 100ml d'eau RO/DI.

La synthèse a lieu dans un tricol de 50 ml. Les solutions sont déaérées sous azote et le chauffage à reflux est effectué sous atmosphère ouverte.

Une solution de Na₂S à 0.1 M est préparée sous atmosphère inerte.

5 ml de ZnCl₂ sont introduits dans le tricol, puis 50 μ l de CuCl₂ et 174.280 μ l de MPA sont ajoutés. La solution est ensuite diluée à 45.5 ml en ajoutant 40.5 ml d'eau RO/DI. Le pH est ensuite ajusté à ~11 avec du NaOH 1 M, puis la solution est désaérée en faisant buller de l'azote durant 30 minutes sous brassage.

4.5 ml de Na₂S désaérés sont ensuite injectés dans le mélange de zinc, puis brassés durant 15 minutes. La solution est ensuite chauffée à reflux, après 1h, 3.8 ml de ZnCl₂ sont ajoutés, puis le reflux est prolongé encore 1 h.

G. Annexe : Synthèse de ZnS

G.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du ZnS

Tous les réactifs proviennent de Sigma-Aldrich (Switzerland) et sont utilisés sans purification préalable. De l'eau Milli-Q (18.2 M Ω /cm) est utilisée pour toutes les étapes de la synthèse.

| Réactif | Référence | Masse molaire | Densité |
|---|-----------|---------------|------------|
| Chlorure de zinc, ZnCl ₂ , 98 % | 31650 | 136.30 g/mol | - |
| Chlorure de cuivre, CuCl ₂ ·6 H ₂ O, ≥ 99 % | 307483 | 170.48 g/mol | - |
| Sulfure de sodium, Na ₂ S·6 H ₂ O, ≥ 98 % | 208043 | 240.18 g/mol | - |
| Acide 3-mercapto-propionique, MPA, ≥ 99 % | M5801 | 106.14 g/mol | 1.218 g/ml |
| Hydroxyde de sodium, NaOH, ≥ 97 % | 71692 | 40.00 g/mol | - |

G.2 Protocole de synthèse de ZnS:Cu-MPA, dopé à 1 %

Les solutions de sels de zinc et de cuivre peuvent être préparées à l'avance.

Soit :

ZnCl₂ à 0.1 M : 1363.0 mg dans 100 ml d'eau RO/DI.

CuCl₂ · 2 H₂O à 0.1 M : 1704.8 mg dans 100ml d'eau RO/DI.

La synthèse a lieu dans un tricol de 50 ml. Les solutions sont déaérées sous azote et le chauffage à reflux est effectué sous atmosphère ouverte.

Une solution de Na₂S à 0.1 M est préparée sous atmosphère inerte.

5 ml de ZnCl₂ sont introduits dans le tricol, puis 50 μ l de CuCl₂ et 174.280 μ l de MPA sont ajoutés. La solution est ensuite diluée à 45.5 ml en ajoutant 40.5 ml d'eau RO/DI. Le pH est ensuite ajusté à ~11 avec du NaOH 1 M, puis la solution est désaérée en faisant buller de l'azote durant 30 minutes sous brassage.

4.5 ml de Na₂S désaérés sont ensuite injectés dans le mélange de zinc, puis brassés durant 15 minutes. La solution est ensuite chauffée à reflux, après 1h, 3.8 ml de ZnCl₂ sont ajoutés, puis le reflux est prolongé encore 1 h.

| Réactif | Référence | Masse molaire | Densité |
|--|-----------|---------------|--------------------|
| Carboxyéthylsilanetriol, sodium salt, 25 % in water | AB110934 | 174.16 g/mol | 1.170 g/ml (20 °C) |
| (3-aminopropyl)triéthoxysilane), APTS, 99 % | 440140 | 221.37 g/mol | 0.946 g/ml (25 °C) |
| anhydride 3-(triéthoxysilyl)propylsuccinique, 94 % | AB128800 | 304.40 g/mol | 1.080 g/ml |
| Acid 3-(trihydroxysilyl)-1-propanesulphonique, 30-35 % in water | AB130830 | 202.26 g/mol | 1.260 g/ml (20 °C) |
| N-triméthoxysilylpropyl-N,N,N-triméthylammonium chloride, 50 % in methanol | AB111943 | 257.83 g/mol | 0.960 g/ml (20 °C) |
| 3-(trihydroxysilyl)propyl méthylphosphonate, monosodium salt solution, 42 % in water | 435716 | 238.18 g/mol | 1.252 g/ml (25 °C) |

H.2 Protocole de synthèse de SiO₂

Le protocole décrit ici mène à la formation de nanoparticules d'oxyde de silicium d'environ 70 nm, contenant de la Rhodamine 6G. Les autres conditions de synthèse sont récapitulées dans les tableaux ci-après.

La microémulsion est tout d'abord obtenues en mélangeant 3.54 ml de TX-100, 15 ml de cyclohexane, 3.6 ml de n-hexanol et 960 µl d'une solution aqueuse de Rhodamine 6G à 0.1 M. Après stabilisation de la microémulsion, la formation des nanoparticules est initiée en ajoutant 200 µl de TEOS, suivit de 120 µl d'hydroxyde d'ammonium. Le mélange est ensuite agité durant 24 heures.

Les nanoparticules formées peuvent être fonctionnalisées directement au sein de la microémulsion. 100 µl de TEOS sont ajoutés, puis après 20 minutes, 170 µmol de l'alkoxysilane désiré sont ajoutées. Le mélange est à nouveau brassé durant 24 heures.

Après la fonctionnalisation, la microémulsion est déstabilisée en y ajoutant un large excès d'éthanol, puis les nanoparticules sont récupérées par centrifugation et lavées deux fois à l'éthanol avant d'être dispersées dans un volume de 20 ml d'eau RO/DI.

| Réactifs | Protocole standard | Volume 10x | Taille 30 nm | Taille 90 nm | Taille 200 nm |
|----------------------|--------------------|------------|--------------|--------------|---------------|
| TX-100 | 3.54 ml | 35.4 ml | 3.54 ml | 3.54 ml | 3.54 ml |
| Cyclohexane | 15 ml | 150 ml | 15 ml | 15 ml | 15 ml |
| n-hexanol | 3.6 ml | 36 ml | 3.6 ml | 3.6 ml | 3.6 ml |
| H ₂ O R6G | 960 µl | 9.6 ml | 1965 µl | 581 µl | 388 µl |
| TEOS | 200 µl | 2 ml | 410 µl | 121 µl | 81 µl |
| NH ₄ OH | 120 µl | 1.2 ml | 246 µl | 73 µl | 49 µl |
| Après 24h | | | | | |
| TEOS | 100 µl | 1 ml | 102 µl | 30 µl | 20 µl |
| silane | 170 µmol | 1.7 mmol | 173 µmol | 51 µmol | 34 µmol |

I. *Annexe : Publications*

I.1 Use of *quantum dots* in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces

Bécue A., Moret S., Champod C., Margot P. (2009), Use of *quantum dots* in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, 191, 36-41.

I.2 Détection de traces papillaires sanglantes avec des *quantum dots* de ZnS

Moret S., Bécue A., Champod C. (2013), Cadmium-free *quantum dots* in aqueous solution: Potential for fingerprint detection, synthesis and an application to the detection of fingerprints in blood on non-porous surfaces, *Forensic Science International*, 224, 101-110.



Use of quantum dots in aqueous solution to detect blood fingermarks on non-porous surfaces

Andy Becue^{*}, Sébastien Moret, Christophe Champod, Pierre Margot

Institut de Police Scientifique, School of Criminal Sciences, Batochime, University of Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 30 March 2009

Received in revised form 29 May 2009

Accepted 5 June 2009

Available online 2 July 2009

Keywords:

Detection

Latent fingermarks

Blood

Nanoparticles

Quantum dots

Luminescence

Acid Yellow 7

ABSTRACT

A new and original reagent based on the use of highly fluorescent cadmium telluride (CdTe) quantum dots (QDs) in aqueous solution is proposed to detect weak fingermarks in blood on non-porous surfaces. To assess the efficiency of this approach, comparisons were performed with one of the most efficient blood reagents on non-porous surfaces, Acid Yellow 7 (AY7). To this end, four non-porous surfaces were studied, i.e. glass, transparent polypropylene, black polyethylene, and aluminium foil. To evaluate the sensitivity of both reagents, sets of depleted fingermarks were prepared, using the same finger, initially soaked with blood, which was then successively applied on the same surface without recharging it with blood or latent secretions. The successive marks were then cut in halves and the halves treated separately with each reagent. The results showed that QDs were equally efficient to AY7 on glass, polyethylene and polypropylene surfaces, and were superior to AY7 on aluminium. The use of QDs in new, sensitive and highly efficient latent and blood mark detection techniques appears highly promising. Health and safety issues related to the use of cadmium are also discussed. It is suggested that applying QDs in aqueous solution (and not as a dry dusting powder) considerably lowers the toxicity risks.

© 2009 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

In the frame of an investigation on crime scene or related evidence, one of the major goals for investigators is the detection of fingermarks that were left on objects or surfaces by individuals. Most of the time, these marks are not visible since they are composed of a small amount of sweat or other secretions, invisible to the naked eye. They are said to be “latent” and require the application of physical, chemical or physico-chemical processes to permit their visualization. Numerous techniques are currently dedicated to this purpose [1] among which it is possible to distinguish those based on chemical detection (e.g. ninhydrin) because they imply the reaction between a reagent and secretion components (e.g. proteins, amino acids), those based on physico-chemical processes (physical developer, multi- or single-metal deposition, ...) whose efficiency will be influenced by chemical parameters (pH, surfactant, ...), and finally, the techniques based on physical processes (e.g. powdering) which are characterised by a low sensitivity since they only adhere to secretions through physical interactions, without a specific affinity for them. All the existing techniques are, however, more or less limited in their application or efficiency. For example, the nature of the surface

(porous, non-porous), whether the surface has been wet or not, the composition of the secretions (sebaceous, eccrine, blood-contaminated), or the age of the fingermarks are such parameters that cannot be controlled by investigators but will play a major role in the capability of a technique to be able to highlight the existing latent fingermarks. There is a continuing quest for developing new efficient techniques (or improving existing ones) with an enhanced sensitivity towards secretions, a range of compatibility as wide as possible with various surfaces, and a detection mode allowing the observation of marks on dark or patterned surfaces. This last point is one of the reasons why the use of luminescence to detect fingermarks is preferred compared to the colorimetric techniques that only stain the marks. Additionally, aqueous formulations are generally preferred for their lower toxicity and ease of application (on crime scene surfaces, for example) compared to toxic or highly flammable organic solvents that require work to be conducted under safe laboratory conditions.

During the last decade, several studies have focused on the development of new detection methods based on the use of nanoparticles (NPs) to detect fingermarks, and more particularly functionalized NPs [2]. One possibility consists of designing new powders, to be used as dusting agents, with enhanced capabilities compared to classical ones: Choi et al. [3] proposed gold NPs on which aliphatic chains were grafted to increase the powder affinity for sebaceous secretions. The same strategy has been applied with functionalized titanium dioxide NPs, on which a fluorescent dye

^{*} Corresponding author. Tel.: +41 021 692 46 30; fax: +41 021 692 46 05.
E-mail address: andy.becue@unil.ch (A. Becue).

and aliphatic chains were grafted. They were used as a powder on fingerprints through application with a brush [4]. In the same context, aluminium oxide NPs have been coated with two types of molecules, i.e. Eosin Y (a fluorescent dye) and a hydrophobic chain [5], and, finally, silica NPs were combined with fluorescent dyes to permit the detection of latent fingerprints on various surfaces [6]. Another research strategy consists of trying to enhance existing physico-chemical techniques based on NPs: some authors have demonstrated that it is possible to use functionalized gold NPs to enhance the deposition of silver in the physical developer process [7]; others have modified the classical multimetal deposition technique by depositing zinc oxide on gold, instead of silver, to obtain luminescent fingerprints [8]. Introducing luminescence in an existing technique that is otherwise limited to light coloured or transparent surfaces increases its application field to black or patterned surfaces, which constitutes an important improvement. Finally, new original techniques taking advantage of the properties of NPs were proposed: Leggett et al. [9] showed that binding an antibody to gold NPs allows the detection of specific drug metabolites in a fingerprint. Other works focused on the use of quantum dots (QDs) to detect fingerprints: in 2000, researchers tried to use cadmium sulphide nanocrystals to stain cyanoacrylate by combining them with dendrimers [10]. However, the immersion times were too long (24 h), the working solution was unstable, and it did not constitute an alternative to existing cyanoacrylate stains. More recently, researchers stabilized QDs in petroleum ether by grafting aliphatic chains on their surface and tried to detect sebaceous fingerprints on silicon wafers and paper substrates [7]. The results were encouraging for the silicon substrate, but not for paper due to high background luminescence.

We propose in this paper a method based on the use of highly luminescent QDs in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces. Contrary to previous forensic research involving QDs, a water-based formulation is proposed here. In this approach, we take advantage of the strong affinity of QDs for haemoglobin [11] to apply them as blood fingerprint sensors, without the need for a surfactant or any organic solvent.

The choice of QDs arose from the fact that this class of nanoparticles has very promising attributes for forensic applications: they are spherical semiconductor nanocrystals with a diameter of a few nanometers (1–10 nm). They can be soluble in water or in organic solvents, depending on their external surface coating. Moreover, their outer surface can easily be functionalized with chemical groups to offer new functionalities, such as molecular targeting. For all these reasons, they are widely used in cellular biology to dye different components of the cells or tissues [12], which can be observed simultaneously under a single excitation source, or used in the conception of electronic components such as lasers and diodes [13]. For this study, QDs were synthesized in water for the following reasons: first, water is a user-friendly solvent compared to most organic solvents; second, synthesizing QDs in organic solvents requires using organometallic species at high temperature ($\sim 300^\circ\text{C}$), contrary to the synthesis in water, performed at 100°C (boiling point of water). One of the most interesting properties of QDs is that they are highly luminescent in solution due to their nano-structure and composition. Moreover, their emission spectrum is quite narrow, with an emission wavelength directly proportional to their size (Fig. 1).

2. Material and methods

All chemicals were purchased from Sigma–Aldrich and were of high purity grade. No further purification was required before use.

2.1. Synthesis of the quantum dots

Cadmium telluride (CdTe) quantum dots (QDs) were synthesized in water by combining two protocols found in the literature [14,15]. First, tellurium powder

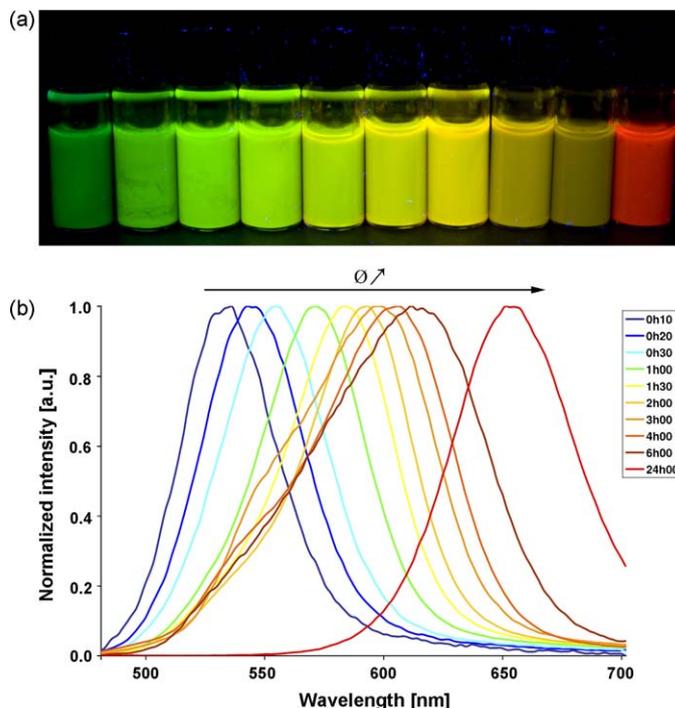


Fig. 1. (a) Evolution of the luminescence emission for cadmium telluride quantum dots of increasing size (from left to right), illuminated under UV light (300–400 nm) using a Mini-Crimescope[®] 400. (b) Emission spectra obtained for the illustrated samples using a Perkin Elmer LS-50B luminescence spectrophotometer. The spectra were normalized to 1.0 to illustrate the progression of the maxima of intensity to higher wavelengths as the quantum dots are growing in size. The samples were obtained by removing a small amount (2.5 mL) of concentrated quantum dots from the reaction mixture at different reaction time.

(31.9 mg; 0.25 mmol) was mixed with sodium borohydride (30 mg; 0.793 mmol) in an appropriate flask filled with an inert atmosphere (nitrogen). Two millilitres of bidistilled water were then injected using a syringe and the reaction was performed until all the tellurium powder was dissolved (~ 2 h). Second, in another flask, cadmium chloride (92 mg; 0.502 mmol) was dissolved in 100 mL bidistilled water. Thioglycolic acid (TGA; 45 μL ; 0.651 mmol) was then added to the mixture and the pH of the solution was adjusted to a value of 11.6 by adding sodium hydroxide (1 M). Nitrogen was allowed to bubble through the solution for 30 min. Finally, 2 mL of the sodium hydrogen telluride (NaHTe) solution, prepared in the first step, were quickly injected to the flask using a syringe, under strong stirring. The solution was then left under reflux at 100°C . One of the great advantages of this synthesis is the ability to choose the diameter of the QDs of interest by stopping the reaction when the desired size is obtained. This can easily be done by observing the colour of the solution in the flask and removing the heat source at the appropriate time, since the colour of the QDs is directly linked to their size. The reaction time varies from 10 min (small particles, light orange solution, green luminescence) to several hours (large particles, dark red solution, red luminescence).

2.2. QDs staining solution

The QDs staining solution has to be prepared just before use. The working solution was prepared by diluting the concentrated QDs solution 10 times (1 volume of QDs in 9 volumes of deionized water) and by lowering the pH to a value of 3.5, using concentrated TGA (liquid).

2.3. Fingerprint deposition

In this study, blood fingerprints were deposited on four different substrates: glass, transparent polypropylene, black polyethylene bags and aluminium foil. To be able to assess the sensitivity of the QDs to detect faint blood marks, the donor finger was first pricked using a blood lancet to allow the covering of the fingertip with blood. The first apposition was done on a sheet of paper to decrease the quantity of blood on the skin. After that, 12 successive appositions of the same finger were made on one of the substrates, without pricking again, to obtain a depletive series of fingerprints presenting less and less blood. The same procedure was followed for each substrate to be tested. After only a few successive depositions, the blood fingerprints were no longer visible to the naked eye. The fingerprints were stored in the dark for 3 weeks before being immersed in staining solutions. It should be noted that only one donor was used in this study. Indeed,

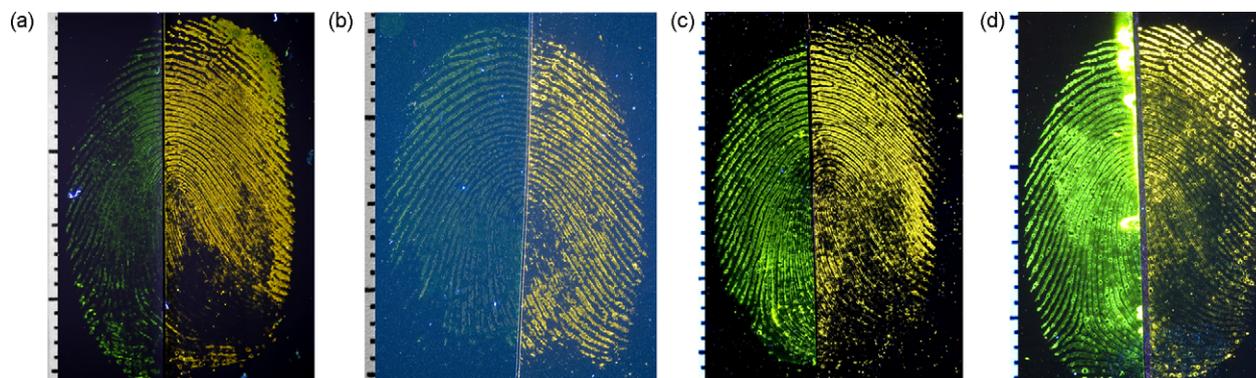


Fig. 4. Examples of results that were obtained for the first depletions of traces using cadmium telluride quantum dots (left halves) and Acid Yellow 7 (right halves). Supports and illustrated depletion #: (A) glass - #4, (B) transparent polypropylene - #4, (C) black polyethylene - #3, (D) aluminium - #5. The samples were excited in the UV range (300–400 nm) using a Mini-Crimescope 400.

Both methods detected fingermarks on the four substrates that were tested. The ridges were clearly defined in terms of detail, with observable 3rd level characteristics (pores and ridge contours). Both methods showed very good affinity and selectivity for the blood contaminated ridges, since the substrate backgrounds remained unstained. When comparing both halves of the fingermarks for the first five depletions, the quality of development was almost equal between the two methods, with performance unable to be differentiated in term of quality (Fig. 4).

While techniques behaved equally well for the first depletions, differences in terms of sensitivity began after the sixth deposition and was closely related to the nature of the surface. No major difference appears between QD and AY7 for glass, transparent polypropylene and black polyethylene surfaces. As can be seen in Table 1, both techniques permitted detection of fingermarks up to the depletions #10, 7, and 8, respectively, with a difference of one depletion in favour of one or the other. This difference is not significant. However, for aluminium, AY7 stopped detecting the latent blood fingermarks after depletion #9, whereas QDs continued to give good results in terms of ridge pattern and minutiae detail (Fig. 5A) even up to the last depletion (#12). A second depletion series made on aluminium foil, and composed of 17 successive fingermarks, showed positive results for QDs up to the 17th fingermarks (Fig. 5B). The results were faint but, after image enhancement, ridges could be clearly seen and minutiae identified. This point will be discussed hereafter.

4. Discussion

4.1. Synthesis of quantum dots (QDs)

The synthesis of the QDs as described in this paper was relatively easy to perform and did not require high temperatures, such as may be the case with syntheses in organic solvents. The production of green luminescent particles required a reflux time (at 100 °C) of 1 h. The solutions were stable over time and were strongly luminescent. Moreover, 100 mL of concentrated QD solutions were obtained and were used to prepare 1 L of working solution after dilution by a factor 10. For all these reasons, we propose that such a protocol is further investigated for applications in this field.

4.2. Role played by the thioglycolic acid (TGA)

TGA plays several roles in the production of QDs in aqueous solution. First, it participates in the early stages of the synthesis, when the particles are forming [18]. Then, it is assumed that the particles in solution are covered by a TGA shell, preventing them from coalescing and facilitating their dissolution in water, similar to the role played by citrate ions towards silver and gold nanoparticles [19,20]. Finally, it seems to be also involved in the increase of luminescence of the solution when exposed to sunlight. Indeed, according to Bao et al. [21], the photodegradation of TGA

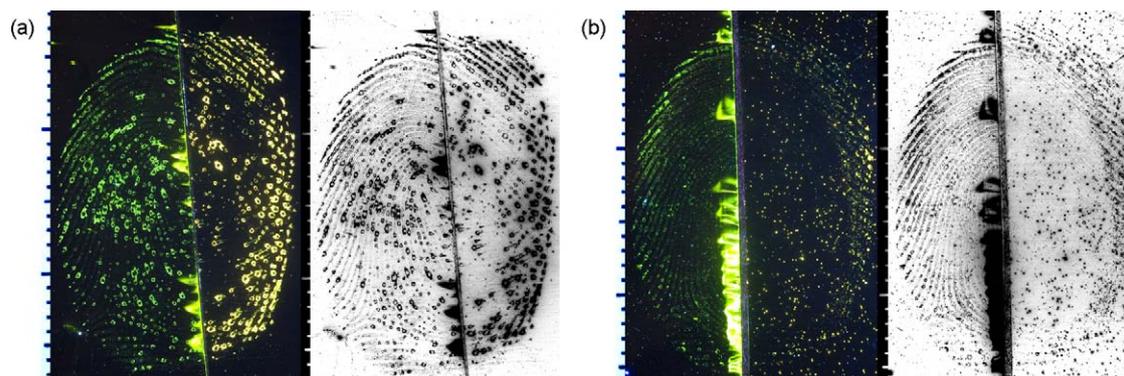


Fig. 5. (a) Illustration of the result obtained for the 10th depletion mark on aluminium foil, detected using quantum dots (left half) and Acid Yellow 7 (right half). This depletion illustrates the transition that has been observed in term of sensitivity between the two techniques. It can be seen that, at this point, Acid Yellow 7 no longer permitted the visualization of complete fingerprint ridges (only isolated dots can be seen along the ridges), whereas this was still the case with the quantum dots. (b) Illustration of the 17th successive fingerprint deposited on aluminium foil still showing ridges in green luminescence for quantum dots (left half), whereas Acid Yellow 7 (right half) did not give any result. The luminescent halo near the edge of the aluminium foil (for the quantum dots) was due to an inadequate rinsing time, leaving quantum dots in the extremity of the sample when drying it. Each mark is presented in colour and in greyscale after digital enhancement (contrast adjustment). (For interpretation of the references to colour in this figure legend, the reader is referred to the web version of the article.)

molecules, induced by sunlight, leads to the formation of a cadmium sulphide (CdS) shell around the cadmium telluride (CdTe) quantum dots. This is called a “core/shell” structure. The two main advantages of “core/shell” QDs are both increased stability and more intense luminescence, compared to the corresponding “core” QDs. It should be noted that their ability to develop fingermarks is not influenced by this phenomenon as we were able to obtain results using a working solution prepared by using a concentrated solution of CdTe exposed to sunlight for 30 days. Consequently, we recommend leaving the solution to “age” close to a window for several days prior to use.

4.3. Ability to detect blood fingermarks/comparison with Acid Yellow 7 (AY7)

In agreement with the literature [11], we observed that quantum dots possess an affinity for blood, because of the presence of haemoglobin. When immersing non-porous surfaces bearing weak fingermarks in blood in the QD solution, clear and well-defined ridges were observed without background staining. This resulted in very good contrast, particularly on the black polyethylene surface. When comparing the results with those achieved using AY7, QDs were equally efficient on three of the four substrates. Both techniques were able to detect depletive series of fingermarks up to the 7th to 10th deposition, depending on the surface. It has to be noted that, at this level, the bloody fingermarks were essentially “latent” since they were not visible to the naked eye before any chemical treatment. QDs showed excellent behaviour and outperformed AY7 on aluminium, since it was possible to detect fingermarks up to the 17th deposition whereas AY7 stopped detecting ridges after the 9th. At this stage of depletion, one could wonder if there was still blood present on the marks (since the 17 depositions were performed continuously without stopping or loading with blood). We were not able to clarify this point as it can be assumed that the very small amount of secretion that was left in the range of the 15th or 17th deposition may be composed of only sweat secreted by the fingertip pores, even during the deposition process. This would mean that no more blood was present and it would explain why AY7 was not capable of detecting such traces. It would also mean that QDs are able to detect classical latent fingermarks on non-porous surfaces. Preliminary tests performed on fresh sebaceous marks (which were loaded with secretions by rubbing the fingers on the forehead) deposited on aluminium showed a positive result (Fig. 6). However, the immersion time was longer, around 30 min. Contrary to AY7, the QD-based detection method presented here is thus not limited to blood fingermarks. After optimization, it may consequently constitute a new versatile technique allowing the detection of bloody or classical “latent” fingermarks on non-porous surfaces.

4.4. Application protocol

The times required to prepare and apply both solutions were mainly driven by the immersion times in the working solution, which amount to 20 min for QDs and 10 min for AY7. Such time values are similar to those required by other commonly used blood detection techniques (Acid Violet 17, Amido Black or 3,3'-Diaminobenzidine). At this point, we can say that processing times are similar, even if we are currently trying to lower the time required when using QDs.

4.5. Costs related to the use of nanoparticles instead of regular reagents

The QD formulation and application protocol presented in this article is a relatively inexpensive alternative compared to existing

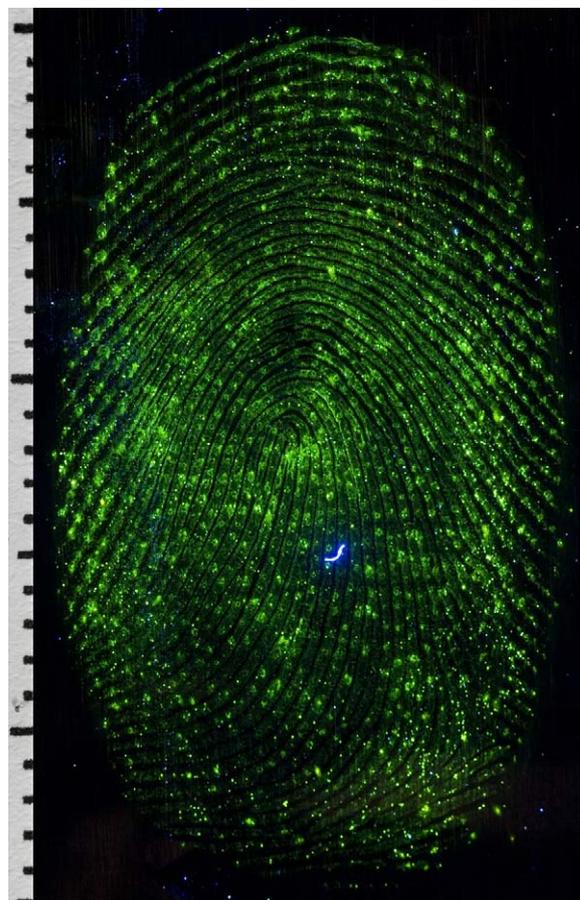


Fig. 6. Illustration of a non-bloody latent fingermark deposited on aluminium foil and immersed for 30 min in a working solution of quantum dots. It should be emphasized that the mark was very fresh (<1 day) and charged with natural secretions by rubbing the finger on the forehead before deposition.

techniques since 1 L of working solution (obtained by diluting 100 mL of the concentrated solution with water) costs less than US\$1 (US\$0.25 at 2009 prices). By comparison, 1 L of working solution for Acid Yellow 7 costs almost US\$5. The costs are largely due to the use of organic solvents in the Acid Yellow 7 formulation (ethanol, acetic acid), whereas the QD technique only uses water. It should also be noted that choosing to synthesize the QDs yourself considerably lowers the costs compared to the purchase of QDs through chemical resellers. For example, 50 mg of CdTe QDs (540 ± 5 nm emission maximum) that could be solubilized in water cost almost US\$400 at 2009 prices if purchased by PlasmaChem GmbH, Germany (<http://www.plasmachem.com>). This quantity permits the preparation of almost 1 L of working solution similar to the one used in this study. Such costs would certainly decrease if the use of nanoparticles for forensic applications became widespread.

4.6. Health and safety issues

One disadvantage of the method presented in this paper is the toxicity of cadmium. The risks related to the use of cadmium-based NPs were greatly lowered by the fact that they were synthesized and applied in aqueous solution (without drying them or using them as dusting powders). However, we strongly recommend use under safe laboratory conditions (e.g. fume cupboards). Moreover, we are planning to synthesize alternative QD species that do not contain cadmium. Another solution is to synthesize core/shell QDs, with a zinc sulphide or zinc telluride shell surrounding the CdTe core. The surrounding shell is highly

stable and greatly diminishes the toxicity of the resulting QD. This point will be of prime interest in the future use of QDs in the detection of fingerprints.

5. Conclusions

The results obtained for the detection of blood fingerprints on non-porous surfaces using highly luminescent quantum dots (QDs) in aqueous solution are promising. We have demonstrated that the detection was successful when immersing the samples in an acidic solution (pH 3.5) of CdTe (CdS) QDs in water, for 20 min. To be able to assess the actual efficiency of this new method, depletive series of blood fingerprints were prepared on the following four non-porous surfaces: glass, transparent polypropylene, black polyethylene, and aluminium. The results were comparable to those obtained with the classical and very efficient blood reagent Acid Yellow 7 (AY7) in most instances. On the other hand, AY7 was outclassed when detecting very weak bloodmarks on aluminium foil, both in terms of selectivity and sensitivity. However, this may have been due to the fact that the QD solution was detecting true "latent" impressions (i.e. total absence of blood).

In contrast to other scientific studies performed on the subject of functionalized nanoparticles, we chose to target the detection of fingerprints by nanoparticles in (aqueous) solution. This is a major aim of our research strategy, since immersion in a solution allows for greatly enhanced sensitivity of the method. Indeed, contrary to a physical interaction (such as when dusting with a powder), the use of immersion baths requires a chemical or physico-chemical affinity between the reagent in solution and some components of the secretions. We chose to promote the use of aqueous solutions in order to allow their application on crime scene surfaces, which would constitute an added advantage over other techniques and this goal is within reach. This approach avoids the use of toxic or highly flammable organic solvents.

Functionalized nanoparticles, and more particularly quantum dots, show great promise as new efficient, sensitive and selective fingerprint detection agents as demonstrated in this paper. We took advantage of the affinity of the QD for haemoglobin and are now concentrating our efforts at developing more efficient functionalized nanoparticles capable of specifically targeting latent fingerprints on various surfaces. Suitable molecular targets present among the various components of natural secretions are currently being studied. Such targets must be present in most latent fingerprints and in sufficient quantities to permit adequate development. Luminescent nanoparticles will have to be tuned, in terms of synthesis and functionalization, so that they develop luminescence at different wavelengths and specifically target those molecules. Finally, this research has focused on the detection of marks on non-porous surfaces, but we have indications that such approaches could be directed towards marks on porous supports. Finally, a great deal of attention is dedicated to finding reactants with the lowest documented toxicity so that the techniques may be transferred to non-laboratory environments such as at the crime scene itself.

Acknowledgements

The authors would like to thank the Swiss National Science Foundation (SNF) for the grant provided to support this research (Ambizione grant no. PZ00P2_121907/1).

References

- [1] C. Champod, C. Lennard, P. Margot, M. Stoilovic, *Fingerprints and Other Ridge Skin Impressions*, CRC Press LLC, Florida, 2004.
- [2] M.J. Choi, A.M. McDonagh, P. Maynard, C. Roux, Review—metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection, *Forensic Science International* 179 (2008) 87–97.
- [3] M.J. Choi, A.M. McDonagh, P. Maynard, R. Wuhrer, C. Lennard, C. Roux, Preparation and evaluation of metal nanopowders for the detection of fingerprints on non-porous surfaces, *Journal of Forensic Identification* 56 (2006) 756–768.
- [4] M.J. Choi, T. Smoother, A.A. Martin, A.M. McDonagh, P.J. Maynard, C. Lennard, C. Roux, Fluorescent TiO₂ powders prepared using a new perylene diimide dye: applications in latent fingerprint detection, *Forensic Science International* 173 (2007) 154–160.
- [5] G.S. Sodhi, J. Kaur, Nanoparticle size fingerprint dusting composition based on fluorescent eosin Y dye, *Fingerprint World* 32 (2006) 146–147.
- [6] B.J. Theaker, K.E. Hudson, F.J. Rowell, Doped hydrophobic silica nano- and micro-particles as novel agents for developing latent fingerprints, *Forensic Science International* 174 (2008) 26–34.
- [7] M. Sametband, I. Shweky, U. Banin, D. Mandler, J. Almog, Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints, *Chemical Communications* (2007) 1142–1144.
- [8] A. Becue, A. Scoundrianos, C. Champod, P. Margot, Fingerprint detection based on the in situ growth of luminescent nanoparticles—towards a new generation of multimetal deposition, *Forensic Science International* 179 (2008) 39–43.
- [9] R. Leggett, E.E. Lee-Smith, S.M. Jickells, D.A. Russel, "Intelligent" fingerprinting: simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using antibody-functionalized nanoparticles, *Angewandte Chemie International Edition* 46 (2007) 4100–4103.
- [10] E.R. Menzel, M. Takatsu, R.H. Murdock, K. Bouldin, K.H. Cheng, Photoluminescent CdS/dendrimer nanocomposites for fingerprint detection, *Journal of Forensic Sciences* 45 (2000) 770–773.
- [11] D.-H. Hu, H.-M. Wu, J.-G. Liang, H.-Y. Han, Study on the interaction between CdSe quantum dots and hemoglobin, *Spectrochimica Acta A* 69 (2008) 830–834.
- [12] M. Bruchez Jr., M. Moronne, P. Gin, S. Weiss, A.P. Alivisatos, Semiconductor nanocrystals as fluorescent biological labels, *Science* 281 (1998) 2013–2016.
- [13] T.J. Bukowski, J.H. Simmons, Quantum dot research: current state and future prospects, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 27 (2002) 119–142.
- [14] N. Gaponik, D.V. Talapin, A.L. Rogach, K. Hoppe, E.V. Shevchenko, A. Kornowski, A. Eychmüller, H. Weller, Thiol-capping of CdTe nanocrystals: an alternative to organometallic synthetic routes, *Journal of Physical Chemistry B* 106 (2002) 7177–7185.
- [15] H. Peng, L. Zhang, C. Soeller, J. Trivas-Sejdic, Preparation of water-soluble CdTe/CdS core/shell quantum dots with enhanced photostability, *Journal of Luminescence* 127 (2007) 721–726.
- [16] *Mosby's Medical Dictionary*, 8th edition, Elsevier Health Sciences, St Louis, USA, 2008.
- [17] V.G. Sears, C.P.G. Butcher, L.A. Fitzgerald, Enhancement of fingerprints in blood. Part 3. Reactive techniques, Acid Yellow 7, and process sequences, *Journal of Forensic Identification* 55 (2005) 741–763.
- [18] A. Shavel, N. Gaponik, A. Eychmüller, Factors governing the quality of aqueous CdTe nanocrystals: calculations and experiment, *Journal of Physical Chemistry B* 110 (2006) 19280–19284.
- [19] A.A. Cantu, Silver physical developers for the visualization of latent prints on paper, *Forensic Science Review* 13 (2001) 29–64.
- [20] B.-K. Pong, H.I. Elim, J.-X. Chong, W. Ji, B.L. Trout, J.-Y. Lee, New insights on the nanoparticle growth mechanism in the citrate reduction of gold(III) salt: formation of the Au nanowire intermediate and its nonlinear optical properties, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (2007) 6281–6287.
- [21] H. Bao, Y. Gong, Z. Li, M. Gao, Enhancement effect of illumination on the photoluminescence of water-soluble CdTe nanocrystal: toward highly fluorescent CdTe/CdS core-shell structure, *Chemistry of Material* 16 (2004) 3853–3859.



Cadmium-free quantum dots in aqueous solution: Potential for fingerprint detection, synthesis and an application to the detection of fingerprints in blood on non-porous surfaces

Sébastien Moret*, Andy Bécue, Christophe Champod

Institut de Police Scientifique, School of Criminal Sciences, Batochime, University of Lausanne, CH-1015 Lausanne, Switzerland

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 August 2012
Received in revised form 26 October 2012
Accepted 17 November 2012
Available online 12 December 2012

Keywords:

Fingerprint detection
Nanoparticles
Quantum dot
Zinc sulphide
Cadmium telluride
Toxicity

ABSTRACT

The use of quantum dots (QDs) in the area of fingerprint detection is currently receiving a lot of attention in the forensic literature. Most of the research efforts have been devoted to cadmium telluride (CdTe) quantum dots often applied as powders to the surfaces of interests.

Both the use of cadmium and the nano size of these particles raise important issues in terms of health and safety. This paper proposes to replace CdTe QDs by zinc sulphide QDs doped with copper (ZnS:Cu) to address these issues. Zinc sulphide-copper doped QDs were successfully synthesized, characterized in terms of size and optical properties and optimized to be applied for the detection of impressions left in blood, where CdTe QDs proved to be efficient. Effectiveness of detection was assessed in comparison with CdTe QDs and Acid Yellow 7 (AY7, an effective blood reagent), using two series of depletive blood fingerprints from four donors prepared on four non-porous substrates, i.e. glass, transparent polypropylene, black polyethylene and aluminium foil. The marks were cut in half and processed separately with both reagents, leading to two comparison series (ZnS:Cu vs. CdTe, and ZnS:Cu vs. AY7). ZnS:Cu proved to be better than AY7 and at least as efficient as CdTe on most substrates. Consequently, copper-doped ZnS QDs constitute a valid substitute for cadmium-based QDs to detect blood marks on non-porous substrates and offer a safer alternative for routine use.

© 2012 Elsevier Ireland Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Like many other scientific areas, forensic science is now beginning to embrace nanotechnology. This is particularly true for fingerprint detection for which nanoparticles have been a subject of intensive research efforts for more than a decade. Instances of this trend can be found in the evolution of fingerprint detection with gold nanoparticles, the first use of which being reported by Saunders in the late 1980s under the name of multimetal deposition (MMD) [1,2]. The exact mechanism leading to the detection of fingerprints remains not fully understood but it is commonly accepted that, at low pH range, the gold nanoparticles are negatively charged and are consequently attracted onto papillary secretions which are positively charged. Because treated marks are only faintly visible, a modified physical developer is then used to grow metallic silver on the deposited gold nanoparticles, leading to dark ridges on a light coloured background. The technique was optimized by Schnetz and Margot [3], and further modified by Stauffer et al. [4,5], and Bécue et al. [6,7].

In addition to the use of gold colloids, numerous different nanoparticle types are being studied for fingerprint detection and have already been the subject of different reviews [8–10]. Choi et al. used metal-containing nanoparticles, such as gold, silver and some metal oxides that can be powder dusted [11]. As reported by Sodhi and Kaur [12], fine particles adhere more easily to the fingerprint residue than larger ones; therefore, it is suggested that nanopowders may lead to improved results. However, nanopowders raise some serious health and safety issues, as we will discuss below.

The strong interest in nanoparticles stems from a simple fact: at a nanometric scale, stable and inert materials with well established properties as a bulk may acquire new ones, unsuspected until then. Even their physical and electronic behaviour may change when nanoparticle size is reduced, a good example being the ruby-red colour of a colloidal gold solution (compared to the golden colour of macroscopic gold). Another very attractive and promising property for fingerprint detection is the ability to customize the surface of nanoparticles by grafting various molecules or chemical functions onto it. This provides the ability to tune the solubility in different solvents, but also and especially to tailor the affinity with papillary secretion compounds. For example, the molecular grafting – also called functionalization – has already led to the

* Corresponding author. Tel.: +41 0 21 692 46 30; fax: +41 0 21 692 46 05.
E-mail address: sebastien.moret.3@unil.ch (S. Moret).

detection of metabolites in secretions [13–16]. In Leggett et al.'s work [13], gold nanoparticles were functionalized with antibodies targeting the cotinine (i.e. the metabolite of nicotine), which can be found in the sweat of smokers. By doing so, fingermarks from smokers can be specifically targeted. In another study, aliphatic chains (C_{18}) were grafted onto gold nanoparticles that were then used to detect fingermarks [10]. It has been shown that the length of the chain has an influence on the detection quality: the longer the grafted chain, the better the results. These functionalization capabilities, combined with tunable optical properties, offer nanoparticles great potential for fingermark detection [17].

Since 2000, a new kind of nanoparticles with increased possibilities of grafting and uncommon optical properties has been studied for fingermark detection: the quantum dots (QDs) [18–20]. QDs are nanocrystals of a size varying from 1 to 10 nm composed of semiconductor material [21]. Among the different existing types, cadmium sulphide (CdS), cadmium selenide (CdSe) and cadmium telluride (CdTe) are the most studied. These are strongly luminescent under UV radiation, with an emission wavelength varying according to the particle size. Indeed, small-sized particles emit in the blue part of the spectrum, whereas bigger ones emit in the red part [22]. This phenomenon can be explained through quantum theories (for a detailed explanation see [23–25]).

QDs have been studied with regards to fingermark detection mainly because of their optical properties and their extensive grafting potential (for a review, see [9]). They have not been used in casework yet, but numerous papers are showing promising results. Uses of different QD types, such as cadmium sulphide (CdS) built into nanocomposites [18,20,26–30], cadmium selenide (CdSe) with or without a protective shell [10,19,20,31,32] and cadmium telluride (CdTe) [33–36], have already been reported.

However, aside from the results obtained, health and safety issues in relation to these particles constitute a major drawback regarding their application in a casework environment. This is rarely mentioned in the forensic literature, but nanoparticle inhalation (while power dusting) represents a danger for lungs, and consequently for the practitioner's entire respiratory tract, especially when nanosize particles are concerned [37]. Despite the fact that nanoparticle powder dusting has shown superior capabilities compared to conventional powders, its use, in our opinion, should be avoided, as the long-term effects of prolonged exposition have yet to be determined. The suspected hazard is mainly due to the small particle size, which facilitates penetration into body cells, and to a stronger reactivity than their non-nanometric counterparts. In our view, research attention should rather be drawn onto quantum dots that are applied in solution (aqueous, in particular), so as to reduce inhalation risks. In addition, and more specifically for cadmium-based QDs, the main concern is the carcinogenicity of the heavy metal contained in the core. Aside from risks derived from cadmium precursor manipulation during synthesis, toxic cadmium ions might leak from the core if the particles are damaged [38,39]. As we have already stated in a previous paper about CdTe quantum dots applied to the detection of blood fingermarks [33], it is crucial to find alternative materials to properly address this particular health and safety issue. To reach this goal, the toxic core can be coated with a protective layer of zinc sulphide (ZnS). This approach prevents cadmium leakage and therefore decreases cytotoxicity [39,40]. Nevertheless, coating procedures are tedious and a good quality protective layer is not easily achieved, leaving the toxicity problems unsolved. Another approach consists in using non-heavy metals for the core: QDs made of indium phosphide (InP) are relatively new and promising [41]. Their synthesis is, however, laborious as it involves high temperatures and organic solvents. Moreover, production costs

are high, as indium is a rare metal. This makes their use difficult in a forensic context.

Another option lies in the use of zinc sulphide (ZnS), not as a protective layer but as the main component of the core itself [42]. These ZnS QDs can be obtained easily at a low cost and are proven to be non-toxic [43]. They can be functionalized in the same way as CdTe, but do not possess the same optical properties: ZnS QDs exhibit a blue luminescence under UV illumination, but their emission wavelength does not vary with the particle size, contrary to conventional cadmium-based QDs. It is, however, possible to change the optical behaviour by doping the crystal structure with metallic ions during synthesis [43]. When copper ions (Cu^{2+}) are added, the luminescence becomes green, while manganese ions (Mn^{2+}) shift the emission peak towards the red region of the spectrum (longer wavelengths). By varying the nature of the ions and their concentration, the entire visible spectrum can be covered. ZnS QDs are thus characterized by interesting properties (i.e. non-toxic components, easy synthesis and functionalization, optical behaviour) that may allow them to replace the toxic cadmium-based QDs. Such ZnS:Mn QDs (manganese-doped) have already been used to detect latent fingermarks on glass, aluminium foil and polymethylpentene plastic, with encouraging results for the two latter substrates [44].

As a follow-up to our previous publication describing the use of CdTe QDs on blood fingermarks, this paper offers to replace CdTe QDs by doped ZnS QDs, to address health and safety issues. This study aimed to assess if doped ZnS represents a suitable alternative to CdTe to detect blood fingermarks using QDs. It involved the synthesis and characterization of QDs and their subsequent application to fingermarks in blood. Its efficiency was tested against that of Acid Yellow 7 (AY7, an effective blood reagent) and CdTe QDs.

2. Materials and methods

2.1. Synthesis of quantum dots, optimization and characterization

All chemicals were reagent grade and were purchased from Sigma–Aldrich. No further purification was required before use.

The synthesis of copper-doped zinc sulphide quantum dots (ZnS:Cu) stabilized with 3-mercaptopropionic acid (MPA) was based on a published protocol [45]. This protocol was optimized by varying several parameters in order to get the best results in terms of luminescence intensity, solution stability and narrowness of the size distribution. In the original synthesis, zinc nitrate ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6 H_2O$) was used as the zinc source. According to various authors [46–48], other zinc precursors can be used. Therefore, zinc acetate ($Zn(CH_3CO_2)_2 \cdot 2 H_2O$), zinc chloride ($ZnCl_2$) and zinc sulphate ($ZnSO_4 \cdot 7 H_2O$) were tested and the obtained solutions were further characterized to determine the best zinc source. The amount of doping ions was also investigated for copper concentrations of 1 and 3%. To study the influence of copper as a doping agent, a synthesis without a doping ion was performed. The effect of the MPA was explored using three different molar ratios of Zn:MPA (1:4, 1:2, 1:1). The molar ratio of Zn:S was also varied (1:2, 1:0.9, 1:0.5).

In a typical synthesis of ZnS doped with 1% copper, 2 mL of 0.5 M zinc chloride ($ZnCl_2$), 100 μ L of 0.1 M copper chloride dihydrate ($CuCl_2 \cdot 2H_2O$) and 350 μ L of 3-mercaptopropionic acid (MPA) were mixed together in a three-neck round-bottom flask, leading to a 1:0.01:4 molar ratio of Zn:Cu:MPA. After diluting that volume to 45.5 mL with reverse osmosis deionised (RO/DI) water (18.2 Ω cm), the pH was adjusted to \sim 11 by the addition of 2 M sodium hydroxide (NaOH). The mixture was then degassed by bubbling nitrogen (N_2) through the solution for half an hour. In another flask, sodium sulphide nonahydrate ($Na_2S \cdot 9H_2O$) was dissolved in RO/DI water to obtain a concentration of 0.2 M. This solution was kept under an inert atmosphere (N_2) and stirred for 15 min. Afterwards, 4.5 mL of the sodium sulphide solution was quickly injected into the first mixture under strong stirring, which was maintained for 15 min (i.e. a molar ratio of 1:0.9 for Zn:S). No changes occurred in the solution. It was then refluxed under open-air conditions at 100 °C. After 1 h, 1520 μ L of 0.5 M $ZnCl_2$ was added to the solution and refluxing continued for an additional hour.

The CdTe quantum dots were synthesized according to a previous published protocol without any modifications [33].

The absorption spectra of both the ZnS:Cu and CdTe solutions were measured with a Biotek Epoch Micro-Volume spectrophotometer. These measurements were made directly on the obtained solution or on diluted aliquots, if required. For the ZnS:Cu QDs solutions, the measurements were made right after the Na_2S injection, and then after 2 h of refluxing.

The photoluminescence excitation and emission spectra were measured at room temperature on a Hitachi F-2500 fluorescence spectrophotometer, following the same procedure as described for the absorption spectra.

Particle size and zeta potential (ζ) were determined by dynamic light scattering (DLS), on a Zetasizer Nano ZS (Malvern Instrument Ltd.). For each sample, the hydrodynamic diameter was measured five times while the ζ potential was measured three times. In both cases, average data were used.

2.2. Blood fingerprint deposition

The fingerprint deposition procedure was similar to the one used previously [33]: blood fingerprints (i.e. marks left after the papillary surface was covered with the donor's fresh blood) of four donors (two females and two males) were deposited on four substrates (i.e. glass, transparent polypropylene sleeves, black polyethylene bags and aluminium foil). Each donor was asked to prick his/her left index with a blood lancet and to deposit and spread out a drop of blood on their right index. The volume of blood deposited on the finger was not measured, neither was the deposition pressure. Immediately afterwards, 20 successive applications of the blood-contaminated finger were made on the same surface, without adding more blood on the finger so as to obtain a series of marks presenting a decreasing quantity of blood. The same procedure was followed for each donor and surface. When the marks appeared to be dry (after approximately 1 h), the substrates were stored in the dark at room temperature for one month. Temperature and relative humidity were not controlled nor measured.

2.3. Staining solutions and detection protocol

In order to optimize the detection process, several parameters of the ZnS:Cu staining solution were studied. The concentration was varied from the initial concentration obtained after the synthesis to a 40-times dilution. Five different pH values were tested (3, 3.5, 4, 7 and 11), using MPA to adjust the pH when necessary. To reach pH 11, NaOH was used. Finally, immersion times ranging from 5 to 60 min were tested.

In order to compare and evaluate the efficiency of the ZnS:Cu QDs, the series of marks were cut in half before treatment. For practical reasons, the glass substrates were cut in half and rejoined before blood fingerprint deposition. That way, one half could be processed with the technique to be tested and the other with a reference technique. This procedure was done twice: "ZnS:Cu vs. Acid Yellow 7" and "ZnS:Cu vs. CdTe". Acid Yellow 7 was chosen for reasons already detailed elsewhere [33]. For the first set of comparison, the ZnS:Cu QD solution was applied on the left half, whilst, for the second, it was applied on the right half.

Similarly to CdTe, the ZnS:Cu QD working solution must be prepared just before use. It is done by diluting the solution with RO/DI water and by adjusting its pH using MPA (undiluted), according to the values determined during optimization.

The CdTe working solution was prepared following the protocol described by Bécue et al. [33].

The Acid Yellow 7 staining solution was prepared by following the procedure recommended by the product supplier BVDA (http://www.bvda.com/EN/prdctinf/en_acid_yellow_7.html). One gram of Acid Yellow 7 was dissolved in 50 mL of acetic acid, 250 mL of ethanol and 700 mL of demineralised water.

The detection procedure is illustrated in Fig. 1. Firstly, both sides of the samples were immersed together in a fixing bath consisting of 5-sulfosalicylic acid solution (2.3% w/v) for 10 min [49]. Following that step, each side underwent its own detection procedure. For both QD solutions, the samples were briefly rinsed in water to remove excess 5-sulfosalicylic acid and then immersed in the QD staining solution under gentle orbital shaking (i.e. 50 rpm). The samples were finally rinsed with water to remove excess unattached QDs. For Acid Yellow 7, the samples were immersed in the staining solution straight after the fixing bath, for 15 min, and were then rinsed in two subsequent baths. The first one consisted of the same solvent mixture used for the dye solution while the second was a simple water bath. This

procedure was also as recommended by BVDA. All treated samples were hung to dry for 1 h.

2.4. Method efficiency and quality evaluation

The efficiency and sensitivity of the methods were compared by rejoining the corresponding halves of the depletion series. Each fingerprint was then photographed under UV illumination using a Mini-Crimescope[®] 400. The excitation source was set to the UV position, corresponding to a large bandwidth from 300 to 400 nm. No observation filter was required. The quality of the detected marks was assessed on two sets of images: the as-obtained images without any digital enhancement and the images converted into greyscale and inverted to get dark ridges on a light background. No other specific digital enhancement was performed to avoid favouring one side of the samples compared to the other.

Following the guidelines offered by Kent [50], results were classified across four quality levels, ranging from zero (0) to three (3). Zero (0) meant that there was no sign of development or only faint dots without any possibility of stating if a fingerprint was present or not. One (1) was for marks with a low contrast and where some areas were not visible. Two (2) was used when the mark was visible and luminescent but with missing areas. Three (3) stood for strongly luminescent and clearly visible marks without any missing areas.

Both series (i.e. comparison of ZnS:Cu vs. AY7 and ZnS:Cu vs. CdTe) were assessed separately and each half mark was evaluated independently of its opposite half. The assessor was not aware of which reagent was under evaluation.

3. Results

3.1. Optimization of the ZnS:Cu quantum dot synthesis

Fig. 2 illustrates the emission spectra of the ZnS:Cu QD solutions made with the chosen zinc precursors. For the measurements, the excitation wavelength was set at 330 nm, corresponding to the absorption maximum common to the four solutions. All zinc salts lead to the formation of luminescent quantum dots. The emission spectra share the same characteristics, except for the luminescence intensity. Since zinc chloride (ZnCl₂) leads to the solution with the most intense luminescence, it was selected for the subsequent syntheses.

Fig. 3 illustrates the influence of the copper ion doping on the luminescence properties. As can be seen, the addition of 1% copper to the zinc solution during the synthesis leads to a shift of about 50 nm towards longer wavelengths. The position of the maximum emission intensity shifts from 423 to 470 nm, changing the colour of the luminescence from blue to green-blue. For a 3% doping, the shift is even more pronounced since the maximum intensity is then located around 489 nm. However, the doping causes a decrease in the intensity of the luminescence (−7 and −38% for doping of respectively 1 and 3%). A copper doping of 1% has been chosen for the following syntheses, since it led to a Stokes shift of 120 nm (calculated from the middle of the excitation window, i.e. 350 nm) sufficient to get rid of background interference, and its luminescence intensity remained high. Moreover, solutions doped

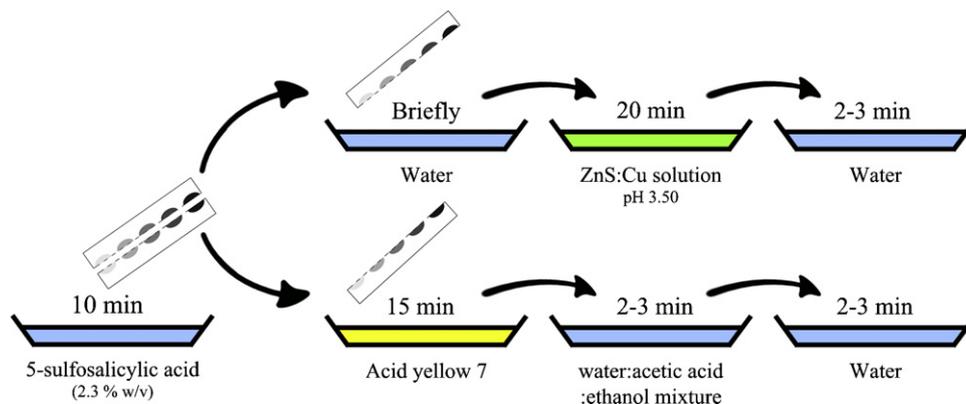


Fig. 1. Illustration of the staining protocol followed to compare ZnS quantum dots and Acid Yellow 7, by using depletive blood fingerprint series cut in half.

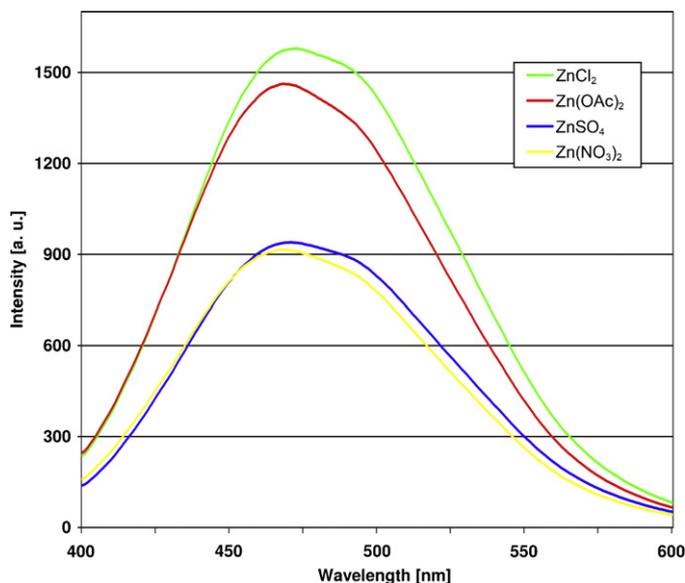


Fig. 2. Effect of the zinc precursor on the luminescence emission properties, with respectively zinc chloride (ZnCl_2), zinc acetate (Zn(OAc)_2), zinc sulphate (ZnSO_4) and zinc nitrate ($\text{Zn(NO}_3)_2$), measured at an excitation wavelength of 330 nm.

with 3% copper presented a loss of stability after a few days, which was not the case with the 1% doping.

The effect of MPA was also studied by varying the Zn:MPA molar ratio. An equimolar ratio (1:1) leads to a rapid flocculation of the solution. This indicates that the amount of MPA is not sufficient to stabilize the QDs. For the other ratios, both 1:2 and 1:4 lead to luminescent ZnS:Cu nanoparticles. However, although the ratio of 1:2 produces stronger luminescence, the solution precipitates more quickly and the size distribution of nanoparticles is wider. It therefore appears that the 1:4 ratio is a good compromise between luminescence intensity and solution stability.

The study of the Zn:S molar ratio shows that a 1:2 ratio leads to a turbid and non-luminescent solution, with a nanoparticle size much larger than those obtained with ratios of 1:0.9 or 1:0.5. Syntheses with 1:0.9 and 1:0.5 Zn:S ratios result in luminescent solutions of almost the same intensities and maxima positions, and

with a nanoparticles size of around 6 nm for both solutions. As confirmed by Suyver et al. [51], an excess of sulphide ions (beyond the stoichiometric ratio) results in a decrease in luminescence. The ideal ratio seems to be around 1:1. Since Corrado et al. [45] used a ratio of 1:0.9, this value was chosen for the following syntheses.

From the above results, we recommend the use of ZnCl_2 as a zinc precursor, a copper doping of 1% and a Zn:S:MPA molar ratio of 1:0.9:4. As already mentioned by Corrado et al. [45], zinc and copper solutions can be used for several syntheses as they are stable over time. It is not the case with $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, which must be freshly prepared for each synthesis. MPA was used concentrated to avoid preparing the 0.1 M solution. This did not affect subsequent results.

With the above-mentioned optimum parameters, the reactant solution remained clear throughout the entire process, except during pH adjustments with NaOH. Indeed, for a pH between 4 and 7, the solution becomes cloudy and turns clear again at alkaline pH. No changes were noticed during the $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ injection or during refluxing. After the second injection of ZnCl_2 , a white precipitate appears, but is readily dissolved a few seconds later.

The resulting solution is colourless and is characterized by a blue-green luminescence under UV illumination. As QDs are stabilized in solution by the MPA present on their surface, they remain stable for months when stored in the dark at 4 °C.

3.2. Characterization of the optimized ZnS:Cu and the CdTe quantum dot solutions

Fig. 4 illustrates the UV–vis absorption spectra obtained from the 1% copper-doped ZnS QDs solution right after $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ injection and after 2 h reflux. As Corrado et al. indicated [45], the solution before the reflux is characterized by an UV absorption excitonic peak around 290 nm. After the reflux, this peak is broadened and red-shifted to around 310 nm.

Photoluminescence measurements of both the ZnS:Cu and CdTe QDs solutions are shown in Fig. 5. Both samples are luminescent under UV, but their respective excitation and emission spectra differ. The ZnS:Cu excitation spectrum is narrow and located between 300 and 400 nm, while the CdTe excitation spectrum is wider, ranging from 350 to 470 nm. The emission spectrum of the CdTe QDs is narrow and centred at 550 nm, while ZnS:Cu is

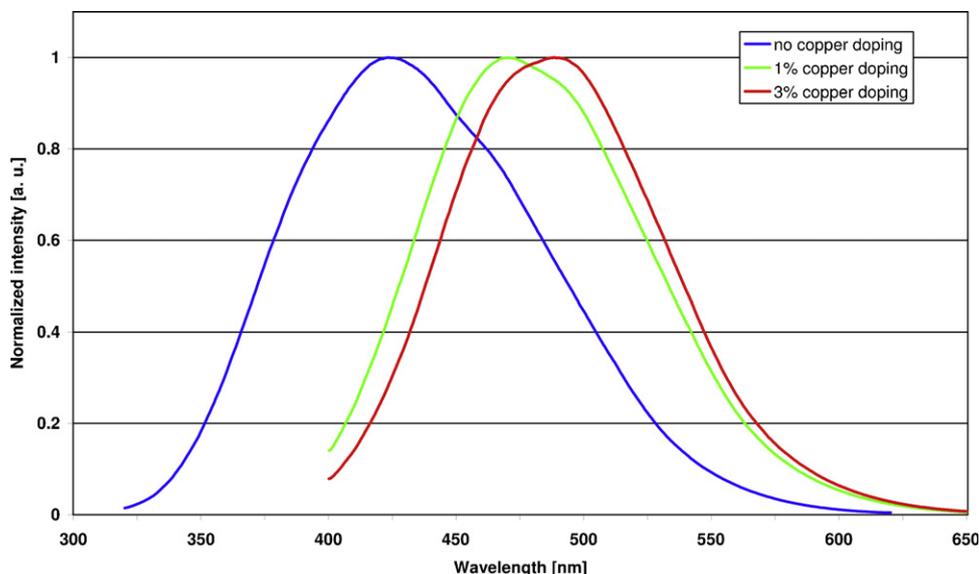


Fig. 3. Effect of the copper doping on the position of the maximum emission intensity, with respectively no copper, 1 and 3%, added during the synthesis of the ZnS quantum dots, measured at an excitation wavelength of 330 nm.

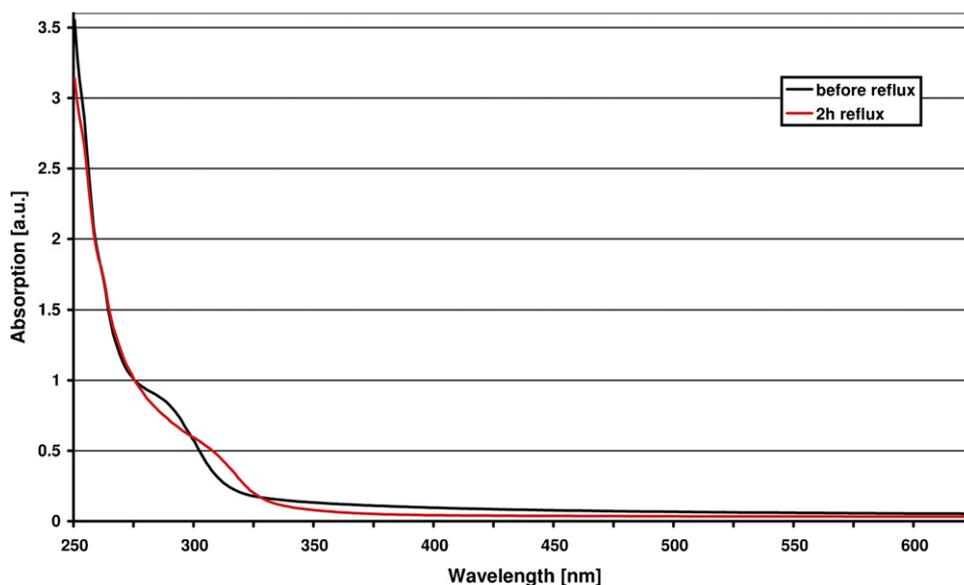


Fig. 4. UV-visible absorption spectra of the copper-doped ZnS quantum dot solution, before and after 2 h reflux.

characterized by a wider emission peak, ranging from 425 to 550 nm, centred at around 470 nm. The ZnS:Cu solution exhibits a strong blue-green luminescence, whereas the CdTe solution is green-yellow.

As the samples do not show to the naked eye any sedimenting particles, they are suitable for DLS measuring. The results show the presence of some aggregates in both solutions, respectively around

260 nm for ZnS:Cu and 200 nm for CdTe. The presence of 6.4 ± 1.0 nm ZnS:Cu nanoparticles and of 3.3 ± 0.8 nm CdTe particles was confirmed by the measurements, as depicted in Fig. 6. Size distribution was narrow, showing a low polydispersity. The zeta potential was measured on samples that were respectively diluted 20 times with water for the ZnS:Cu particles and 10 times for the CdTe ones – this dilution being necessary for the data to be accurate. The resulting ZnS:Cu and CdTe average zeta potentials were respectively of -45.5 ± 4.1 mV and -46.5 ± 3.7 mV (not illustrated) guaranteeing a high stability of both solutions. Indeed, according to DeLuca et al. [52], a solution is considered stable when the zeta potential value is greater than +30 mV or lower than -30 mV.

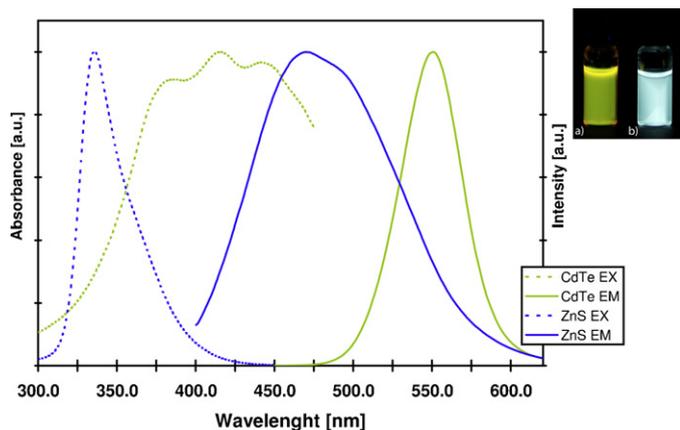


Fig. 5. Excitation and emission spectra of the copper-doped ZnS quantum dots (QDs) and the CdTe QD solutions. The CdTe solution was obtained by stopping the reflux after 90 min (synthetic protocol described in [33]). The ZnS solution was obtained after 2 h reflux. In the upper right box are CdTe (a) and ZnS (b) samples, photographed under UV illumination.

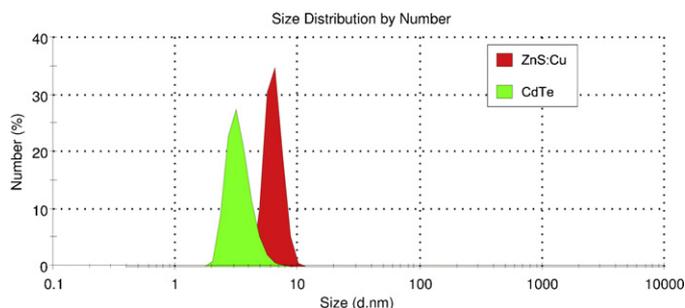


Fig. 6. Size distributions obtained by dynamic light scattering (DLS), for ZnS and CdTe quantum dot solutions.

3.3. Blood fingerprint deposition

An observation under ambient light of the deposited blood fingerprints showed some differences between donors, as well as between surface types. There was a clear variation in the blood amount within and between donors. For some of the fingerprint depletion sets, the first appositions (up to the second or even the third ones) showed no legible ridges, due to an excessive initial amount of blood, which obscured the ridge details. After successive appositions, ridges began to be distinguishable from the valleys, and finer detail became legible (i.e. sweat pores and ridge edges). This implies that more (or less) marks may be visible to the naked eye for a depletion series, according to the donor, the surface and the initial amount of blood. As an example, for donor #4 on aluminium foil, the 13th depletion was still visible to the naked eye, while for donor #2 on the same surface, the 7th depletion was no longer visible. Therefore, caution should be exerted when comparing the quality and sensitivity between donors after the application of the detection techniques. Another point is the aspect of the marks, which changes depending on the surface. As can be seen in Fig. 7, on some surfaces like glass or aluminium foil, blood tends to spread to such an extent that some fingerprint ridges merge, hindering the detail. On transparent polypropylene and black polyethylene, blood gathered in droplets. As a consequence, the general ridge patterns remained consistent, but no minutiae could be distinguished.

All of these qualitative differences can be explained by numerous factors as described by Langenburg [53]. The deposition pressure, the interval between blood deposition on the finger and the deposition of the mark itself, the amount of blood and the

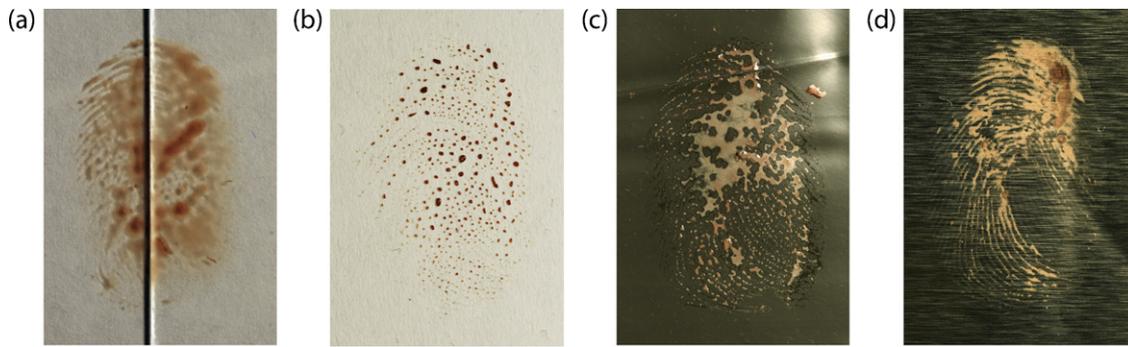


Fig. 7. Untreated blood fingermarks on different substrates: (a) glass, (b) transparent polypropylene, (c) black polyethylene, and (d) aluminium foil. Images taken under white light, before any enhancement treatment.

temperature (ambient air or skin) could influence the appearance of ridge detail. However, the final appearance of the blood mark was not of paramount importance in this study since we compared the sensitivity and selectivity of different enhancement methods on half fingermarks.

3.4. Optimization of the QDs staining solution

Different parameters were varied to optimize the detection of blood fingermarks using the ZnS:Cu QD solution. The reference conditions were the ones recommended for the use of CdTe QDs [33]: a dilution by 10 of the initial QDs solution, a pH set at 3.5 and an immersion of 20 min in the staining solution. A 5-times dilution was shown to give the best results. Similarly to the CdTe staining solution, the optimum pH was determined to be in the acidic range, around 3.5. Finally, regarding the immersion times, treatments of 60 min lead to the most intense luminescence of the detected mark, but there was small quality difference between marks immersed for 20, 30 and 60 min. Such a small gain in luminescence intensities did not justify such a long

immersion time. Since the biggest difference appears between 10 and 20 min, a 20-min immersion time was chosen. Finally, the optimum parameters for the ZnS:Cu staining solution were determined to be: a dilution by 5 of the as-synthesized solution, a pH value of 3.5 and an immersion time of 20 min in the staining solution.

3.5. Staining of blood fingermarks

Fingermarks processed with ZnS:Cu and CdTe QDs appear colourless in white light, while those treated with AY7 appear yellowish. Observation under UV radiation provided by a Mini-Crimescope[®] 400 (300–400 nm) showed a luminescence for all the samples (at least for the first marks of the depletion series). As expected, the marks immersed in the copper-doped ZnS QDs showed a blue-green luminescence, those immersed in the CdTe QDs presented a yellow-green luminescence, and finally the marks stained with AY7 exhibited a yellow luminescence, close to the one obtained with CdTe QDs. On all substrates and for all donors, good results were obtained with the three reagents, with clear ridge

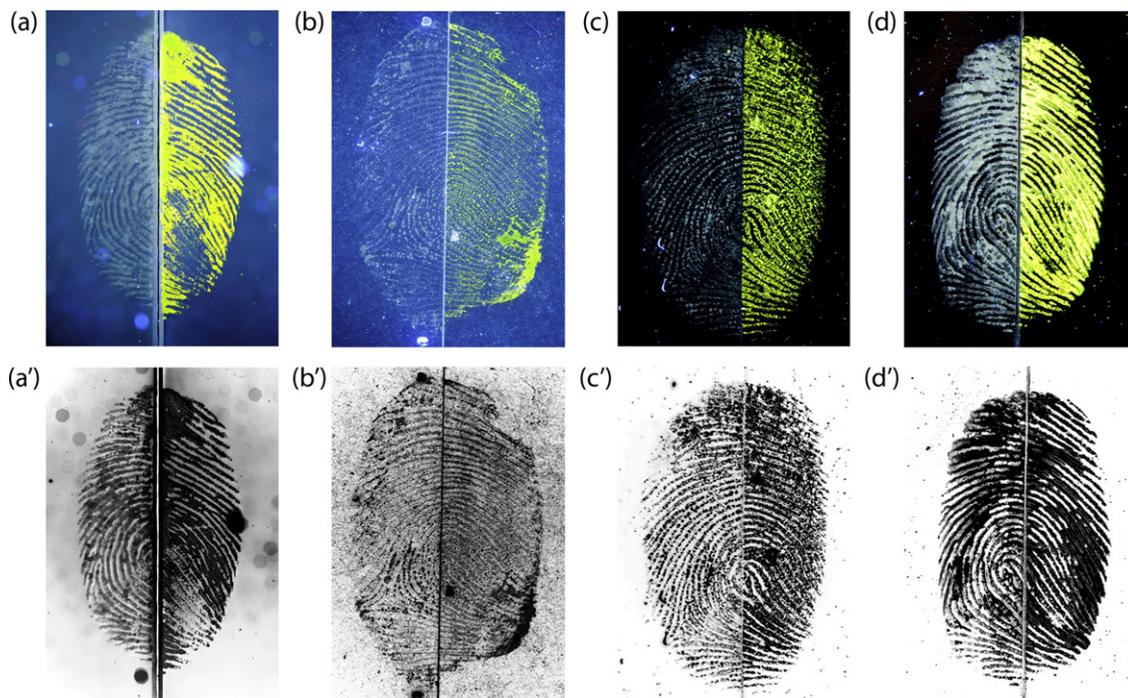


Fig. 8. Blood fingermarks processed with copper-doped ZnS quantum dots (left halves) and Acid Yellow 7 (right halves) on different substrates: (a) glass, (b) transparent polypropylene, (c) black polyethylene, and (d) aluminium foil. The samples were excited in the UV range (300–400 nm) using a Mini-Crimescope 400, and observed without an emission filter. Images (a'), (b'), (c') and (d') are the corresponding grey-scale images.

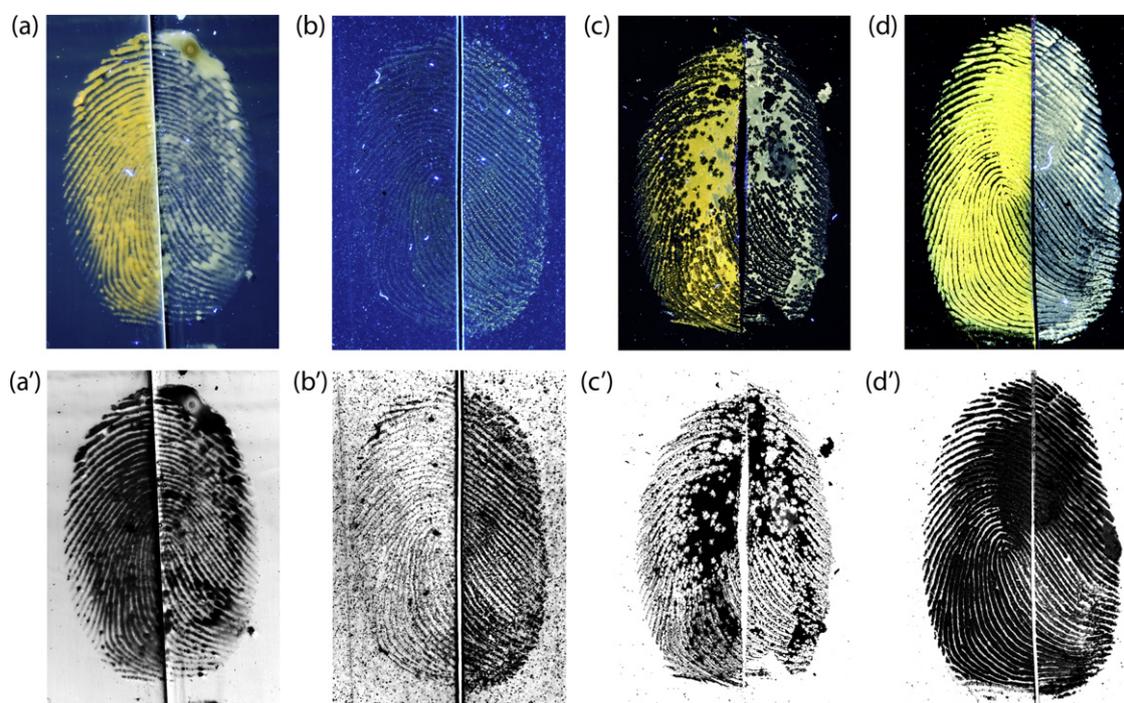


Fig. 9. Blood fingerprints processed with copper-doped ZnS quantum dots (right halves) and CdTe quantum dots (left halves) on different substrates: (a) glass, (b) transparent polypropylene, (c) black polyethylene, and (d) aluminium foil. The samples were excited in the UV range (300–400 nm) using a Mini-Crimescope 400, and observed without an emission filter. Images (a'), (b'), (c') and (d') are the corresponding grey-scale images.

detail and 3rd level characteristics (sweat pores and ridge shape). An absence of background staining was observed for all three reagents, which indicates good selectivity for blood (Figs. 8 and 9). In terms of luminescence intensity, ZnS:Cu QDs appeared less visible on surfaces like transparent polypropylene, due to background luminescence.

3.6. Evaluation of the results

As stated in Section 2, both depletion series (i.e. comparison of ZnS:Cu vs. AY7 and ZnS:Cu vs. CdTe) were assessed separately and each half mark was evaluated independently of its opposite half. Grey-scale images provided conjointly were also used to assess the quality of the detected marks.

Each half mark obtained a score ranging from 3 to 0. The first mark was generally of quality 3, while the last one, with no visible fingerprint, received a score of 0. A sum for each combination of substrate and detection technique was obtained by adding the score of each half mark of each depletion series for the same substrate. This was undertaken separately for each donor.

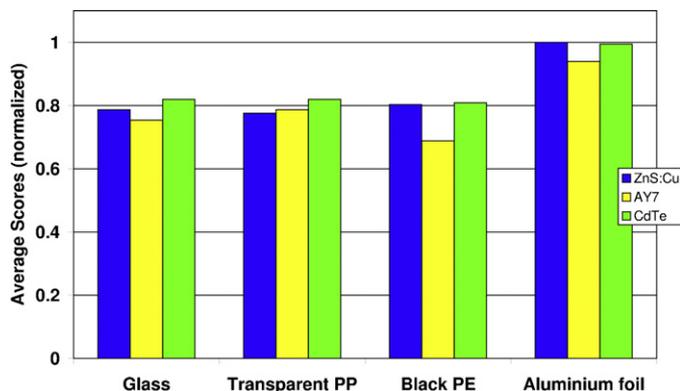


Fig. 10. Efficiency of the three techniques, in terms of average quality scores for each tested substrate.

However, for several series, the first marks presented an overload of blood. In order to minimize the differences between each donor, these overloaded marks were ignored during the evaluation.

The scores obtained for each donor were then added to compare the efficiency of the techniques for each substrate (Fig. 10). The comparative examination between ZnS:Cu and CdTe showed an almost equivalent efficiency on both aluminium foil and black polyethylene. For transparent polypropylene and glass, CdTe performed slightly better than ZnS:Cu.

AY7 was judged to give almost equivalent results to ZnS:Cu on transparent polypropylene, but it was always less effective on the other substrates.

Fig. 11 illustrates the sensitivity of the methods by plotting the average number of marks detected in a depletive series (regardless of their quality). It can be concluded from this graph that ZnS:Cu and CdTe were more sensitive than AY7 on all substrates. On average, the QD solutions can detect one more mark in the depletion series than AY7. When compared to CdTe, ZnS:Cu showed almost the same sensitivity for all the substrates.

4. Discussion

4.1. Synthetic protocols

The choice for a particular synthetic protocol was mostly driven by the possibility of implementation and by the intensity of luminescence obtained from the synthesized nanoparticles as measured with the spectrofluorometer. Various protocols were tested according to these two parameters. Eventually, the synthetic protocol of Corrado et al. [45] was found to give the best results in terms of luminescence intensity, solution stability and narrowness of the size distribution. This protocol was further optimized.

Contrary to the original synthesis using zinc nitrate as the zinc source, zinc chloride was chosen since it gave the most intense luminescence. This effect was not further investigated, but according to Manzoor and co-workers [46], halide ions such as

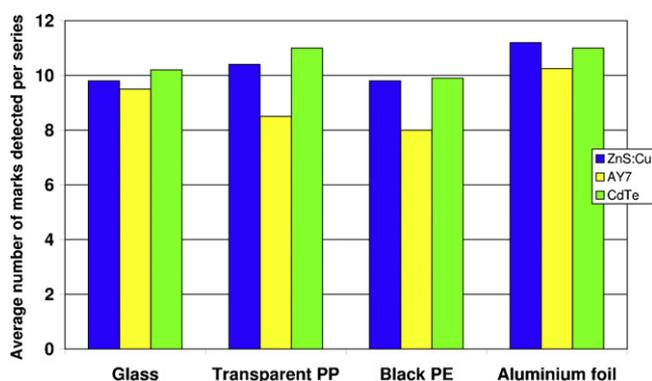


Fig. 11. Sensitivity of the three techniques, in terms of average numbers of detected marks in a depletive series for each tested substrate.

chloride (Cl^-) might have an influence on the luminescence properties.

Copper ions are known to modify the position of the maximum intensity. Without doping ions, the position is located around 420 nm, whereas with 1% copper, the maximum is shifted to 470 nm. Adding more copper is possible, but a decrease in the solution stability has been observed for the higher concentration. The 1% doping was thus chosen, following the recommendations of Corrado et al. [45].

The choice of a ligand molar ratio of 1:4 (Zn:MPA) is a compromise between luminescence intensity and solution stability. With a lower amount of MPA, the solution is unstable, due to an insufficient number of ligand molecules. For the molar ratio of zinc and sulphur, the value recommended by Corrado et al. [45] has been kept unchanged and this choice is further justified by the work of Suyver et al. [51].

4.2. Characterization of the obtained ZnS:Cu QDs

For the copper-doped ZnS solution, the results obtained by spectrophotometry were consistent with those obtained by Corrado et al. [45]. Prior to the reflux, the excitonic peak of the UV absorption was not as narrow, which can be seen as a consequence of a broader size distribution. After the reflux, the peak was broader, as a result of the particle growth. Consistency with the above publication was also observed for the excitation and emission spectra, with a shift of the maximum emission to longer wavelengths upon the addition of copper. Both CdTe and ZnS:Cu solutions show an excitation peak in the UV region. The emission peak of ZnS:Cu is more than twice as wide as that of CdTe.

No transmitted electron microscopy (TEM) observations were performed in this study, but the DLS measurements gave a diameter value of 6.4 nm for the ZnS:Cu QDs, which is consistent with the value reported by Corrado et al. [45] using TEM (i.e. 6 nm). The slight difference can be explained by the very nature of a DLS value, which does not report the particle diameter but its hydrodynamic diameter, known to be slightly larger. For CdTe, the smaller size is also consistent with the literature and does not seem to have a great influence on the resulting quality of the detected marks.

Overall, the characterization results were satisfactory and in line with the formation of both copper-doped ZnS and CdTe quantum dots. The solutions were stable for months when stored in the dark at 4 °C. The solutions remained clear without formation of cloudy precipitate, and DLS measurements performed on aged samples showed a constant nanoparticle size.

4.3. Outer functionalization of the quantum dots

3-Mercaptopropionic acid (MPA) is present at the surface of the quantum dots and plays a major role in the stabilization of the ZnS:Cu nanoparticles in solution. The absence of MPA during the synthesis still leads to the formation of ZnS:Cu nanoparticles, but the resulting solution is cloudy and unstable. From a molecular point of view, the thiol extremity of the MPA molecule is bound to the surface of the quantum dots while the other end (i.e. the carboxylic acid) ensures their solubility in water. Consequently, the molar ratio between zinc and MPA plays a major part in the stability of the QDs in solution, but also in their resulting luminescence. It has been shown that an equimolar ratio gave a poorly luminescent solution, which precipitated within a few hours. A ratio of 1:2 led to stronger luminescence intensity (i.e. 1.5 times more intense) than the recommended 1:4 ratio. However, the 1:2 ratio solution was characterized by a weaker stability and a wider size distribution. The ratio of 1:4 was thus a good compromise between luminescence intensity, size homogeneity and stability.

In order to compare the efficiency of ZnS:Cu and CdTe, it was first envisaged to coat the surface of both QDs with the same ligand, i.e. thioglycolic acid (TGA) as used for the CdTe synthesis. ZnS:Cu was thus synthesized with TGA and this led to a stable and luminescent solution. However, the luminescence intensity was weak, compared to the MPA-capped nanoparticles. TGA-capped ZnS:Cu can detect blood fingermarks but, as they were less luminescent, their sensitivity threshold diminished. Hence, it was decided to compare MPA-capped ZnS:Cu QDs with TGA-capped CdTe QDs. It is not expected, however, that the presence of either MPA or TGA has a great influence on the detection process, since MPA and TGA are quite similar. Indeed, they share the same terminal groups (i.e. a carboxylic acid and a thiol) and differ only by an additional $-\text{CH}_2-$ group in the inner aliphatic chain for MPA.

4.4. Blood fingerprint detection using ZnS:Cu, CdTe and Acid Yellow 7

The biggest difference between the ZnS:Cu QDs, the CdTe QDs and AY7 was the colour of the obtained luminescence. The human eye is well adapted to see the yellow emission of CdTe and AY7, but not the pale green-blue emission of copper-doped ZnS QDs. As a consequence and to avoid biasing the observer, the quality assessment was performed on grey-scales images with inverted contrast so as to get black ridges on light backgrounds. Under these conditions, ZnS:Cu showed a better efficiency compared to AY7 on most substrate and proved to be almost equivalent to CdTe QDs on both aluminium foil and black polyethylene.

4.5. Costs related to the use of nanoparticles

The cost analysis made by Bécue et al. [33] also applies to the ZnS:Cu QDs. Since the nanoparticles are directly synthesized in the lab, the costs are low. One litre of working solution obtained by diluting 200 mL of concentrated solution costs approximately US\$ 0.65. By comparison, the same volume of AY7 costs more than US\$ 5. Given the low prices of these two solutions, the cost parameter does not have a great influence on the choice of one technique or the other.

4.6. Health and safety issues

In this study, no toxicity assessment of the synthesized nanoparticles was performed. The presumed non-toxicity of ZnS was only based on studies found in the literature [39,43]. It is shown that ZnS exhibits no increased risk, unlike the cadmium-based QDs, which could release free toxic cadmium ions. Despite

these encouraging statements, large-scale studies are yet to be conducted and the actual risks inherent to the use of nanoparticles remain difficult to ascertain. Therefore, it is recommended to work under a fume hood, wearing adequate personal protective equipment.

5. Conclusions

Nanoparticles – and more specifically quantum dots (QDs) – are subject to intensive research for their application in the field of fingerprint detection. Promising results have been obtained so far with cadmium-based QDs used as dusting powder [26,28] or in solution [10,18–20,27,29–36]. Despite their unusual optical properties and their various functionalization possibilities – which allow specific targeting of latent fingerprint compounds – the issue of their toxicity is seldom mentioned in forensic publications. Indeed, the particles' degradation implies the release of free toxic cadmium ions. Coating the toxic CdSe or CdTe core with a passivating layer is feasible but this does not solve the problem entirely. Cadmium can still leak if the coating is not complete or if the layer deteriorates. An option would simply be to stop using cadmium. As an attempt to address this issue, this paper proposes the use of non-toxic QDs based on a zinc sulphide core (ZnS). ZnS QDs are luminescent under UV illumination as other QDs, but their emission spectra do not vary with particle size. The optical properties can be tuned by doping the structure with metallic ions, such as copper or manganese. In this study, copper has been chosen as the doping element. As such, ZnS:Cu QDs represent a valid candidate for fingerprint detection.

Cu-doped ZnS QDs with a blue-green luminescence emission were synthesized in water, using 3-mercaptopropionic acid as a ligand. The solution was stable for months when stored in the dark at a temperature of 4 °C.

After having checked that ZnS:Cu QDs were able to detect blood fingerprints, they were compared to CdTe QDs and Acid Yellow 7 on depletive series of blood fingerprints left by four donors on four non-porous substrates. As a result, ZnS:Cu was demonstrated to be better than AY7 and at least as efficient as CdTe on most substrates. Consequently, ZnS:Cu quantum dots constitute a valid substitute for cadmium-based QDs in the context of blood fingerprint detection. Given that ZnS:Cu QDs contain no heavy metal in their composition, they are less dangerous for routine use compared to cadmium-based QDs.

References

- [1] G. Saunders, Multimetal deposition technique for latent fingerprint development, in: Paper read at 74th IAI Educational Conference, 1989, Pensacola, FL, USA.
- [2] G. Saunders, A.A. Cantu, Universal Process for Fingerprint Detection, Los Alamos National Laboratory Publication, Los Alamos, NM, 1991, April.
- [3] B. Schnez, P. Margot, Technical note: latent fingerprints, colloidal gold and multimetal deposition (MMD) optimisation of the method, *Forensic Sci. Int.* 118 (2001) 21–28.
- [4] E. Stauffer, A. Bécue, K.V. Singh, K.R. Thampi, C. Champod, P. Margot, Single-metal deposition (SMD) as a latent fingerprint enhancement technique: an alternative to multimetal deposition (MMD), *Forensic Sci. Int.* 168 (2007) e5–e9.
- [5] P. Durussel, E. Stauffer, A. Bécue, C. Champod, P. Margot, Single-metal deposition: optimization of this fingerprint enhancement technique, *J. Forensic Ident.* 59 (2009) 80–96.
- [6] A. Bécue, A. Scoundrianos, C. Champod, P. Margot, Fingerprint detection based on the in situ growth of luminescent nanoparticles – towards a new generation of multimetal deposition, *Forensic Sci. Int.* 179 (2008) 39–43.
- [7] A. Bécue, A. Scoundrianos, S. Moret, Detection of fingerprints by colloidal gold (MMD/SMD) – beyond the pH 3 limit, *Forensic Sci. Int.* 219 (2012) 39–49.
- [8] M.J. Choi, A.M. McDonagh, P. Maynard, C. Roux, Metal-containing nanoparticles and nano-structured particles in fingerprint detection, *Forensic Sci. Int.* 179 (2008) 87–97.
- [9] J. Dilag, H.J. Kobus, A.V. Ellis, Nanotechnology as a new tool for fingerprint detection: a review, *Curr. Nanosci.* 7 (2011) 153–159.
- [10] M. Sametband, I. Shweky, U. Banin, D. Mandler, J. Almog, Application of nanoparticles for the enhancement of latent fingerprints, *Chem. Commun.* (11) (2007) 1142–1144.
- [11] M.J. Choi, A.M. McDonagh, P.J. Maynard, R. Wührer, C. Lennard, C. Roux, Preparation and evaluation of metal nanopowders for the detection of fingerprints on nonporous surfaces, *J. Forensic Ident.* 56 (2006) 756–768.
- [12] G.S. Sodhi, J. Kaur, Powder method for detecting latent fingerprints: a review, *Forensic Sci. Int.* 102 (2001) 172–176.
- [13] R. Leggett, E.E. Lee-Smith, S.M. Jickells, D.A. Russell, "Intelligent" fingerprinting: simultaneous identification of drug metabolites and individuals by using antibody-functionalized nanoparticles, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 4100–4103.
- [14] P. Hazarika, S.M. Jickells, D.A. Russell, Rapid detection of drug metabolites in latent fingerprints, *Analyst* 134 (2009) 93–96.
- [15] P. Hazarika, S.M. Jickells, K. Wolff, D.A. Russell, Multiplexed detection of metabolites of narcotic drugs from a single latent fingerprint, *Anal. Chem.* 82 (2010) 9150–9154.
- [16] A.M. Boddiss, D.A. Russell, Simultaneous development and detection of drug metabolites in latent fingerprints using antibody-magnetic particle conjugates, *Anal. Methods* 3 (2011) 519–523.
- [17] A. Bécue, A.A. Cantu, Fingerprint detection using nanoparticles, in: R.S. Ramotowski (Eds.), Lee and Gaensslen's Advances in Fingerprint Technology, 3rd ed. CRC Press LLC, 2012, ISBN 9781420088342.
- [18] E.R. Menzel, S.M. Savoy, S.J. Ulvick, K.H. Cheng, R.H. Murdock, M.R. Sudduth, Photoluminescent semiconductor nanocrystals for fingerprint detection, *J. Forensic Sci.* 45 (2000) 545–551.
- [19] E.R. Menzel, Photoluminescence detection of latent fingerprints with quantum dots for time-resolved imaging, *Fingerprint Whorld* 26 (2000) 119–123.
- [20] R.E. Menzel, Fingerprint detection with photoluminescent nanoparticles, in: H.C. Lee, R.E. Gaensslen (Eds.), Advances in Fingerprint Technology, 2nd ed., CRC Press, Boca Raton, FL, 2001, pp. 211–240.
- [21] C.B. Murray, D.J. Norris, M.G. Bawendi, Synthesis and characterization of nearly monodisperse CdE (E = S, Se, Te) semiconductor nanocrystallites, *J. Am. Chem. Soc.* 115 (1993) 8706–8715.
- [22] L.L. Medintz, H.T. Uyeda, E.R. Goldman, H. Mattoussi, Quantum dot bioconjugates for imaging, labelling and sensing, *Nat. Mater.* 4 (2005) 435–446.
- [23] A.P. Alivisatos, Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 13226–13239.
- [24] A.P. Alivisatos, Semiconductor clusters, nanocrystals and quantum dots, *Science* 271 (1996) 933–937.
- [25] T.J. Bukowski, J.H. Simmons, Quantum dot research: current state and future prospects, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 27 (2002) 119–142.
- [26] M. Algarra, J. Jiménez-Jiménez, R. Moreno-Tost, B.B. Campos, J.C.G. Esteves da Silva, CdS nanocomposites assembled in porous phosphate heterostructures for fingerprint detection, *Opt. Mater.* 33 (2011) 893–898.
- [27] K.K. Bouldin, R.E. Menzel, M. Takatsu, R.H. Murdock, Diimide-enhanced fingerprint detection with photoluminescent CdS/dendrimer nanocomposite, *J. Forensic Sci.* 45 (2000) 1239–1242.
- [28] J. Dilag, H. Kobus, A.V. Ellis, Cadmium sulfide quantum dot/chitosan nanocomposites for latent fingerprint detection, *Forensic Sci. Int.* 187 (2009) 97–102.
- [29] Y.-J. Jin, Y.-J. Luo, G.-P. Li, J. Li, Y.-F. Wang, R.-Q. Yang, W.-T. Lu, Application of photoluminescent CdS/PAMAM nanocomposites in fingerprint detection, *Forensic Sci. Int.* 179 (2008) 34–38.
- [30] R.E. Menzel, M. Takatsu, R.H. Murdock, K. Bouldin, K.H. Cheng, Photoluminescent CdS/dendrimer nanocomposites for fingerprint detection, *J. Forensic Sci.* 45 (2000) 770–773.
- [31] Y.F. Wang, R.Q. Yang, Z.X. Shi, J.J. Liu, K. Zhao, Y.J. Wang, The effectiveness of CdSe nanoparticle suspension for developing latent fingerprints, *J. Saudi Chem. Soc.* in press.
- [32] Y.F. Wang, R.Q. Yang, Y.J. Wang, Z.X. Shi, J.J. Liu, Application of CdSe nanoparticle suspension for developing latent fingerprints on the sticky side of adhesives, *Forensic Sci. Int.* 185 (2009) 96–99.
- [33] A. Bécue, S. Moret, C. Champod, P.A. Margot, Use of quantum dots in aqueous solution to detect blood fingerprints on non-porous surfaces, *Forensic Sci. Int.* 191 (2009) 36–41.
- [34] K.H. Cheng, J. Ajimo, W. Chen, Exploration of functionalized CdTe nanoparticles for latent fingerprint detection, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 8 (2008) 1170–1173.
- [35] F. Gao, J. Han, J. Zhang, Q. Li, X. Sun, J. Zheng, L. Bao, X. Li, Z. Liu, The synthesis of newly modified CdTe quantum dots and their application for improvement of latent fingerprint detection, *Nanotechnology* 22 (2011) 075705.
- [36] J. Liu, Z. Shi, Y. Yu, R. Yang, S. Zuo, Water-soluble multicolored fluorescent CdTe quantum dots: synthesis and application for fingerprint developing, *J. Colloid Interface Sci.* 342 (2010) 278–282.
- [37] G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster, Nanotoxicology: an emerging discipline evolving from studies of ultrafine particles, *Environ. Health Perspect.* 113 (2005) 823–839.
- [38] A.M. Derfus, W.C.W. Chan, S.N. Bhatia, Probing the cytotoxicity of semiconductor quantum dots, *Nano Lett.* 4 (2004) 11–18.
- [39] Y. Su, Y. He, H. Lu, L. Sai, Q. Li, W. Li, L. Wang, P. Shen, Q. Huang, C. Fan, The cytotoxicity of cadmium based, aqueous phase – synthesized, quantum dots and its modulation by surface coating, *Biomaterials* 30 (2009) 19–25.
- [40] C. Kirchner, T. Liedl, S. Kudera, T. Pellegrino, A.M. Javier, H.E. Gaub, S. Stölzle, N. Fertig, W.J. Parak, Cytotoxicity of colloidal CdSe and CdSe/ZnS nanoparticles, *Nano Lett.* 5 (2005) 331–338.
- [41] R. Xie, D. Battaglia, X. Peng, Colloidal InP nanocrystals as efficient emitters covering blue to near-infrared, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 15432–15433.
- [42] H. Li, W.Y. Shih, W.-H. Shih, Non-heavy-metal ZnS quantum dots with bright blue photoluminescence by a one-step aqueous synthesis, *Nanotechnology* 18 (2007), art. no. 205604 (6 pp.).

- [43] K. Manzoor, S. Johny, D. Thomas, S. Setua, D. Menon, S. Nair, Bio-conjugated luminescent quantum dots of doped ZnS: a cyto-friendly system for targeted cancer imaging, *Nanotechnology* 20 (2009), art. no. 065102 (13 pages).
- [44] K.H. Cheng, J. Aijmo, L. Ma, M. Yao, X. Zhang, J. Como, L.J. Hope-Weeks, J. Huang, W. Chen, Luminescence decay dynamics and trace biomaterials detection potential of surface-functionalized nanoparticles, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 17931–17939.
- [45] C. Corrado, Y. Jiang, F. Oba, M. Kozina, F. Bridges, J.Z. Zhang, Synthesis, structural, and optical properties of stable ZnS:Cu, Cl nanocrystals, *J. Phys. Chem. A* 113 (2009) 3830–3839.
- [46] K. Manzoor, S.R. Vadera, N. Kumara, T.R.N. Kutty, Synthesis and photoluminescent properties of ZnS nanocrystals doped with copper and halogen, *Mater. Chem. Phys.* 82 (2003) 718–725.
- [47] S.K. Kulkarni, U. Winkler, N. Deshmukh, P.H. Borse, R. Fink, E. Umbach, Investigations on chemically capped CdS, ZnS and ZnCdS nanoparticles, *Appl. Surf. Sci.* 169–170 (2001) 438–446.
- [48] Q. Xiao, C. Xiao, Synthesis and photoluminescence of water-soluble Mn:ZnS/ZnS core/shell quantum dots using nucleation-doping strategy, *Opt. Mater.* 31 (2008) 455–460.
- [49] J.I. Hussain, C.A. Pounds, The enhancement of marks in blood, part 1, 5-sulphosalicylic acid: a convenient and effective fixative for marks made in blood, Technical CRSE No. 649, Central Research and Support Establishment, Aldermaston, UK, 1988.
- [50] T. Kent, Standardizing protocols for fingerprint reagent testing, *J. Forensic Ident.* 60 (2010) 371–379.
- [51] J.F. Suyver, S.F. Wuister, J.J. Kelly, A. Meijerink, Synthesis and photoluminescence of nanocrystalline ZnS:Mn²⁺, *Nano Lett.* 1 (2001) 429–433.
- [52] T. DeLuca, M. Kaszuba, K. Mattison, Optimizing silicone emulsion stability using zeta potential, *American Laboratory News*, June/July 2006.
- [53] G. Langenburg, Deposition of bloody friction ridge impressions, *J. Forensic Ident.* 58 (2008) 355–389.