



Nano-objets polymères et hybrides sous irradiation

Aurélié Paquirissamy : tél : 01.69.08/1552, aurelie.paquirissamy@cea.fr
 Geraldine Carrot : tél : 01.69.08/42.51, geraldine.carrot@cea.fr
 Jean-Philippe Renault : tél : 01.69.08/15.50, jean-philippe.renault@cea.fr

Les nano-objets polymères ou hybrides sont utilisés sous irradiation dans de nombreux domaines : lithographie, radio-stérilisation, radiosensibilisation. Cependant, il existe peu d'études sur l'interaction de ces objets nanométriques avec les rayonnements. Des chercheurs du NIMBE ont développé deux familles de ces nano-objets afin d'étudier leur comportement sous irradiation. La première famille est à base de copolymères à blocs à la fois hydrophiles et hydrophobes, pouvant s'auto-organiser dans l'eau (micelles, vésicules). Ainsi, les objets à base de polyéthylène glycol (PEG) varient de par la nature de leur polymère hydrophobe (polyméthacrylate, polysulfone) et leur sensibilité aux rayonnements ionisants. Les nanoparticules métalliques étant connues pour augmenter l'effet de l'irradiation, nous avons également synthétisé une deuxième famille de nano-objets, constituée de nanoparticules d'or greffées de chaînes polymères. Après irradiation dans l'eau, on observe une diminution de la taille de ces objets qui s'explique à la fois par des coupures en bout de chaînes

(analyses par Chromatographie d'Exclusion Stérique - CES) et par du dégreffage de chaînes polymères sur la nanoparticule (mesures par Diffusion de Neutrons aux Petits Angles - DNPA). En présence de cellules cancéreuses, ces nanoparticules d'or greffées ont montré leur efficacité en termes de radiosensibilisation. Lorsqu'un médicament anticancéreux comme la doxorubicine est greffé sur les chaînes polymères, l'activité biologique est conservée après couplage et irradiation. A long terme, on peut donc envisager de combiner activité radiosensibilisante et transport de molécules chimiothérapeutiques dans le même nano-objet.

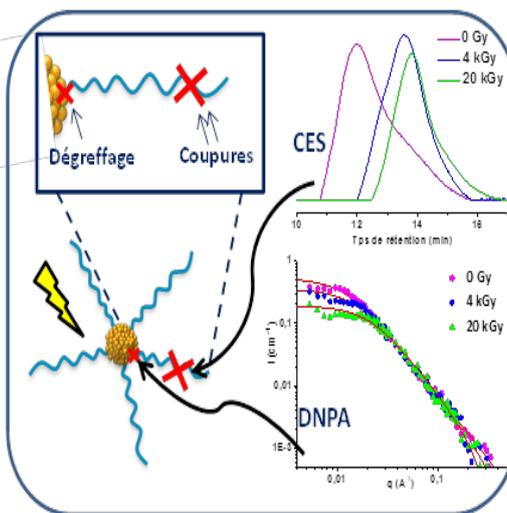


Schéma des sites d'irradiation des nanoparticules d'or selon les données CES et DNPA. Les analyses par chromatographie d'exclusion stérique (en haut à droite) montrent, en fonction de la dose d'irradiation, un déplacement du signal vers les temps de rétention plus longs, correspondant aux masses molaires plus faibles des chaînes dégreffées. En DNPA, la diminution de l'intensité du signal à $q=0$ (en bas à droite) montre une baisse de la masse totale des objets.

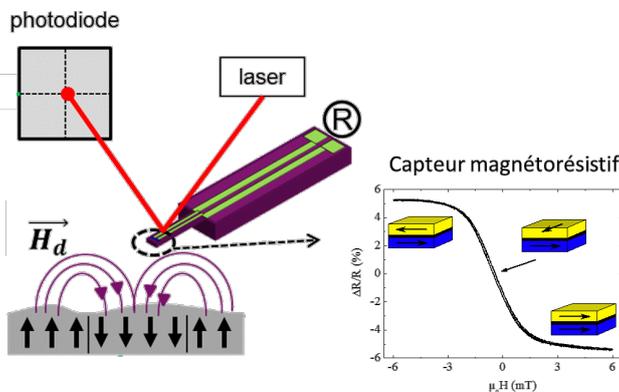


Un nouveau microscope pour la nanométrie magnétique

Aurélié Solignac : tél : 01.69.08/95.40, aurelie.solignac@cea.fr

L'utilisation croissante des capteurs magnétiques dans les applications grand public (voiture, téléphone portable...), des mémoires magnétiques, des nanoparticules en biologie par exemple, et la réduction des tailles de tous ces systèmes, rend nécessaire le développement d'outils de mesure quantitative et fiable des champs magnétiques à l'échelle du nanomètre. Dans cette optique, le Laboratoire de Nanomagnétisme et Oxydes développe un outil unique de microscopie magnétique ultrasensible et quantitative, combinant un capteur magnétique nanométrique de type magnétorésistif (à base d'électronique de spin) et un microscope à force atomique. Ainsi, une structure flexible contenant un capteur magnétorésistif intégré (figure) balaye la surface d'un échantillon magnétique et permet de réaliser simultanément des images de topographie de la surface, et des images bidimensionnelles des champs magnétiques de fuite émis par cette surface, de façon quantitative. Ces images de champs magnétiques sont réalisées à température ambiante, avec une résolution de l'ordre de la centaine de nm, et une détectivité entre le nT/VHz (nanoTesla) et le pT/VHz (picoTesla) (de 10^{-9} à 10^{-12} T/VHz). Grâce à la très large dynamique fré-

quente des capteurs magnétorésistifs (jusqu'au GHz) et à la possibilité d'appliquer des champs allant jusqu'à quelques mT dans le plan, et jusqu'au Tesla hors du plan, il sera possible d'imager la susceptibilité magnétique d'une surface magnétique, mais aussi de réaliser de la spectroscopie RMN locale. Ce dispositif unique devrait ainsi ouvrir la voie à de nombreuses applications, notamment pour la caractérisation non destructive de matériaux et l'étude de structures magnétiques nanométriques



Le principe du microscope (figure de gauche) consiste à utiliser la détection optique de la déflexion d'un bras de levier flexible, comme en microscopie à force atomique, pour permettre le contrôle de la hauteur du levier et son déplacement. Le capteur magnétorésistif intégré au bout de la structure flexible mesure le champ magnétique de fuite à chaque position sur l'échantillon. Ce capteur magnétorésistif est composé d'un empilement de films minces magnétiques dont la résistance varie en fonction du champ magnétique appliqué (figure de droite).





CiMap

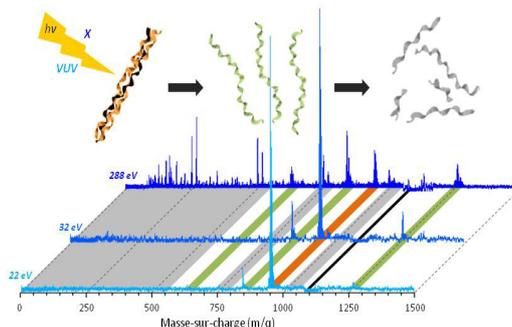
Après l'obtention du master « Rayonnements Ionisants et Applications » de l'université de Nantes, Lucas Schwob a rejoint l'équipe Atomes, Molécules et Agrégats du laboratoire CIMAP en novembre 2013 pour y préparer une thèse sous la direction de Lamri Adoui. Celle-ci porte sur l'étude des processus de fragmentation de molécules d'intérêt biologique en phase gazeuse par impacts d'ions et par photo-absorption.

Lucas Schwob : tél : 02.31.45.47.15, lucas.schwob@ganil.fr

Les rayonnements ionisants : une sonde pour étudier le comportement de peptides modèles du collagène en phase gazeuse.

Le collagène est la protéine structurale la plus abondante du corps humain et le constituant majeur de la matrice extracellulaire du cartilage, dont les propriétés mécaniques proviennent de sa structure particulière. En effet, cette protéine, composée de trois monomères, possède une structure tridimensionnelle en forme de triple hélice dont la stabilité est assurée par des liaisons Hydrogène inter-moléculaires, et renforcée par la présence d'hydroxyproline. Pour étudier la réponse intrinsèque de cette protéine sous rayonnements ionisants, des expériences de photo-absorption, du VUV aux rayons X, ont été menées au synchrotron BESSY II (Berlin, Allemagne). Des peptides et un trimère de peptides, modèle du collagène, ont ainsi été étudiés par spectrométrie de masse en phase gazeuse. Nos résultats montrent que plusieurs orbitales moléculaires de valence peuvent être sondées par un seul photon, et qu'une transition progressive de l'excitation électronique vers l'ionisation se produit autour du seuil

d'ionisation des peptides. Au-delà, lorsque l'ionisation simple ou multiple se produit, l'excédent d'énergie est redistribué dans les degrés de liberté internes ro-vibrationnels et, s'il est suffisant, induit une fragmentation moléculaire. Cette fragmentation est particulièrement intense entre les acides aminés glycine et proline de la séquence du collagène. Dans le cas du trimère, la photo-absorption peut entraîner la séparation du trimère en monomères intacts et donc la perte de la structure initiale de l'hélice (figure). Nous avons aussi mis en évidence la perte, après photo-ionisation et par un processus radicalaire, du groupement hydroxyle OH d'une hydroxyproline. Ce phénomène peut être vu comme une suppression de la modification post-traductionnelle du collagène et pourrait être à l'origine d'une déstabilisation de sa structure en triple hélice. Des expériences supplémentaires sont programmées pour tester cette hypothèse.



Spectres de masse d'un trimère modèle de la triple hélice du collagène $[(PPG)_3]_{10}^{7+}$ (P=proline, G=glycine) après absorption d'un photon de 22, 32 et 288 eV. La ligne noire indique l'emplacement du pic parent. Les zones orange, vertes et grises correspondent, respectivement, au trimère photo-ionisé intact, aux monomères intacts de différents états de charges et aux fragments intramoléculeaires d'un monomère.

La vie des labos

Art et Sciences : exposition « Pleureuses » à la Crypte d'Orsay

Du 18 novembre au 11 décembre, à la Crypte d'Orsay, espace d'exposition dédié à la création contemporaine, vous pouvez aller découvrir « Pleureuses », création de Samuel Bianchini, artiste plasticien et enseignant-chercheur à l'École nationale supérieure des arts décoratifs. Le projet « Pleureuses » est issu d'une collaboration de longue date entre Samuel Bianchini et le NIMBE-LICSEN (Pascal Viel). Des plaques de verre laissent s'écouler des gouttes d'eau qui suivent différents trajets. Ces plaques de verre reposent sur des miroirs et suivant les éclairages, différentes figures apparaissent, suggérant des visages de femmes en pleurs. Pour pouvoir réaliser ces effets, il a fallu mettre au point un procédé de traitement chimique des surfaces de verre, de façon à définir précisément des zones hydrophiles et hydrophobes, d'où la contribution



Samuel Bianchini, David Ross (maire d'Orsay) et Pascal Viel, à l'inauguration de l'exposition, le 17 novembre



Silhouette formée par l'écoulement des gouttes d'eau sur la plaque de verre traitée, éclairée par un jeu de miroirs

essentielle des savoir-faire du LICSEN. L'équipe du LICSEN a également apporté son concours pour la mise en place effective de l'exposition : merci à Maud Gallois et Nassim Hanifi pour la fabrication des motifs sur les plaques de verre, et à Geoffrey Barral et Arnaud Poirer pour l'assistance à la chimie de surface. Les talents de Bruno Coltrinari, verrier du CEA Saclay, au NIMBE, ont également été mis à contribution, pour réaliser sur mesure les amenées d'eau. Gilles le Chevalier et Marc Billon, du LIDYL, ainsi que Patrick Champion (IRFU), ont apporté leur soutien pour les aspects mécaniques. Daniel Desforge (IRFU), a quant à lui, réalisé la découpe des vinyles de masquage. Un véritable travail d'équipe, pour un magnifique résultat !

<http://www.mairie-orsay.fr/les-expositions-de-la-crypte.html>

Ce projet est mené avec les soutiens du CEA, de la Diagonale Paris-Saclay, et du département de l'Essonne.