



HAL
open science

Comportement sous rayonnements ionisants du collagène de type II: Etude de polypeptides modèles comme substituts du collagène en phase condensée

Hoda Al Assaad

► To cite this version:

Hoda Al Assaad. Comportement sous rayonnements ionisants du collagène de type II: Etude de polypeptides modèles comme substituts du collagène en phase condensée. Physique [physics]. Normandie Université, 2024. Français. NNT : 2024NORMC206 . tel-04836954

HAL Id: tel-04836954

<https://theses.hal.science/tel-04836954v1>

Submitted on 13 Dec 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité **PHYSIQUE**

Préparée au sein de l'**Université de Caen Normandie**

Comportement sous rayonnements ionisants du collagène de type II : Etude de polypeptides modèles comme substituts du collagène en phase condensée

Présentée et soutenue par
HODA AL ASSAAD

Thèse soutenue le 22/04/2024
devant le jury composé de :

MME YVETTE NGONO RAVACHE	Directeur de recherche au CEA - ENSICAEN	Directeur de thèse
M. LOIC LE PLUART	Professeur des universités - Université de Caen Normandie (UCN)	Président du jury
MME ADELINE DANNOUX-PAPIN	Ingénieur de recherche - CEA Marcoule	Membre du jury
M. QUENTIN RAFFY	Maître de conférences - Université de Strasbourg	Membre du jury
MME MURIEL FERRY	Directeur de recherche - CEA Paris-Saclay	Rapporteur du jury
M. JEAN-PHILIPPE RENAULT	Directeur de recherche - CEA Paris-Saclay	Rapporteur du jury

Thèse dirigée par **YVETTE NGONO RAVACHE** (Centre de recherche sur les ions, les matériaux et la photonique (Caen))

Remerciements

Je souhaite exprimer ma gratitude envers le Centre de Recherche sur les Ions, les Matériaux et la Photonique (CIMAP) pour avoir permis la réalisation de ce travail. Je tiens à remercier chaleureusement M. Amine CASSIMI, ancien directeur du CIMAP (à mon arrivée), ainsi que Mme Isabelle MONNET, actuelle directrice, pour m'avoir accueillie au sein du laboratoire et pour leur soutien tout au long de ce projet financé par la Région Basse-Normandie. Leur création d'un environnement de travail agréable et propice a grandement contribué à la réussite de cette thèse.

Je suis profondément reconnaissante à Mme Yvette NGONO de m'avoir proposé ce sujet de thèse, qui a suscité mon intérêt tout au long de ces trois années. Je la remercie pour sa disponibilité, sa pédagogie, sa confiance et l'autonomie qu'elle m'a accordées. Ses conseils éclairés et nos échanges constructifs ont été précieux pour mon apprentissage et ma progression. Je suis très reconnaissante pour sa participation active à toutes les expériences et pour m'avoir donné l'opportunité d'assister à des conférences. Je tiens également à louer ses qualités professionnelles et personnelles, son humanité, sa positivité et sa bonne humeur. Je considère avoir été extrêmement chanceuse de bénéficier de sa direction de thèse. Je m'excuse sincèrement pour les frais que j'ai pu occasionner (enfin, mes commandes), mais comme on le sait, les polypeptides ne sont pas donnés.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers Mme Muriel FERRY et M. Jean-Philippe RENAULT pour avoir accepté d'être rapporteurs de mon manuscrit, ainsi qu'à Mme Adeline DANNOUX-PAPIN, M. Loïc LE PLUART et M. Quentin RAFFY d'avoir accepté de faire partie de mon jury de thèse. Je les remercie infiniment d'avoir consacré de leur temps à la lecture, à l'évaluation et à l'analyse de ce travail qui découle de trois années (un peu plus) de recherches passionnantes. C'est un plaisir de vous avoir dans mon jury.

Je souhaite exprimer ma sincère gratitude envers les membres de mon comité de suivi de thèse, M. François CHEVALIER et Mme Caroline AYMES-CHODUR, pour le temps précieux qu'ils ont consacré à évaluer l'avancement de mes travaux de thèse et surtout pour leurs conseils précieux et instructifs.

Je remercie M. Olivier CAVANI et M. Antonino ALESSI pour leur chaleureux accueil au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI). Je les remercie d'avoir été si efficaces pendant les semaines consacrées à nos expériences d'irradiations sous faisceaux d'électrons. Je suis reconnaissante envers M. Romuald HERBINET pour m'avoir accueillie au Laboratoire de Chimie Moléculaire et Thio-organique (LCMT) et pour m'avoir formée à réaliser des analyses thermogravimétriques (ATG) et des analyses par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Je suis également reconnaissante envers Mme Laurence MECHIN pour m'avoir accueillie au Laboratoire de recherche en sciences du numérique (GREYG) et pour m'avoir formée à réaliser des analyses de profilométrie.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers M. Vincent PACARY, qui a récemment rejoint le CIMAP, pour son assistance précieuse tout au long de mes expériences depuis son arrivée. Je le remercie d'avoir été présent lors des expériences nocturnes pour mes dernières irradiations de thèse, ainsi que pour nos échanges fructueux lors des pannes et sur les résultats obtenus avec le dispositif CIGALE. Je suis également reconnaissante pour le logiciel qu'il a développé, qui m'a permis de gagner un temps précieux dans l'exploitation des données de CIGALE. Je te remercie pour les corrections et remarques lors de la relecture du premier chapitre de ce manuscrit de thèse. Mes remerciements s'étendent également à tous les autres chercheurs du laboratoire avec lesquels j'ai eu des discussions enrichissantes pendant les journées des doctorants ou aussi pendant les déjeuners.

Je souhaite également adresser mes remerciements à toute l'équipe technique, notamment à M. Toiammou MADI, M. Franck DARDY et M. Anthony SINEAU, sans laquelle ce projet n'aurait pu être mené à bien. Un merci tout particulier à Franck pour sa disponibilité lors des pannes survenues pendant les expériences sur faisceaux, ainsi que pour son aide précieuse au début de la maintenance du dispositif CIGALE. Je tiens également à remercier toutes les secrétaires, Mmes Sarah COLINEAUX et Lucie BERCKER, pour leur assistance administrative, ainsi que M. Nicolas LEBOULANGER et M. Cédric GENDREAU pour leur soutien informatique.

Je te remercie infiniment Radia pour ta présence constante et ton soutien tout au long de ces années de thèse, en particulier pendant la période de rédaction. Je te remercie pour la motivation et toutes tes qualités humaines. Mes remerciements vont également à Ons YAHYAOUÏ pour ton soutien lors de toutes les expériences, ainsi que pour tes encouragements. Je suis reconnaissante envers vous deux, mes collègues de bureau, pour votre bonne humeur, nos pauses communes et les moments inoubliables que nous avons partagés. Je tiens à exprimer ma gratitude particulière à la communauté libanaise de Caen pour tous les moments de convivialité que nous avons partagés, surtout les soirées de jeux de société, et particulièrement à Carine² et Rima, pour les sessions de rédaction partagées et les sorties à l'improviste et à Viviane pour son encouragement à pratiquer du sport en soirée - nous reprendrons dès que j'aurai soutenu. Je tiens également à remercier tous les autres doctorants et post-doctorants du laboratoire, Florian, Prudence, Anna, Cintia, Min, et Alexis pour nos échanges que ce soit lors de nos déjeuners et soirées. Merci Massimo pour ta bonne humeur, j'espère te recroiser, mais pas dans les locaux d'Amazon.

Enfin, un remerciement tout particulier à ma famille, et en particulier mon père et ma mère, pour son soutien indéfectible tout au long de ma vie, ainsi qu'à mes frères et sœurs, Farida, Hani, Ziad et Mohamad, pour leur encouragement et leur présence quotidienne à mes côtés. Il est ardu de trouver les mots qui puissent véritablement exprimer toute ma gratitude envers vous. J'espère pouvoir vous rendre fiers autant que possible.

Table de matière

Remerciements	1
Table de matière	3
Liste des figures	9
Liste des tableaux	23
Introduction générale	26
Chapitre I : Synthèse bibliographique	32
1. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux	33
1.1. Terminologie de l'irradiation	33
1.1.1. Le pouvoir d'arrêt (S)	33
1.1.2. Transfert d'énergie linéique (TEL)	33
1.1.3. Parcours projeté de la particule dans la cible	35
1.1.4. Fluence et flux	36
1.1.5. Dose et débit de dose	36
1.1.6. Rendement radiochimique	36
1.2. Interactions rayons γ - matière	36
1.2.1. L'effet photoélectrique	37
1.2.2. L'effet Compton	37
1.2.3. Création de paires électron-positron	38
1.2.4. Importance relative des différents processus	38
1.3. Interactions électrons-matière	39
1.3.1. Collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible	39
1.3.2. Collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la cible	41
1.3.3. Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)	41
1.3.4. Rayonnement Cerenkov	41
1.4. Interactions ions lourds-matière	42
1.4.1. Pouvoir d'arrêt et vitesse de l'ion incident	42
1.4.1.1. Domaine des hautes vitesses : $v_1 \gg Z_{12}/3v_0$	43
1.4.1.2. Domaine des vitesses intermédiaires $v_1 \approx Z_{12}/3v_0$	43
1.4.1.3. Domaine des basses vitesses $v_1 \ll Z_{12}/3v_0$	43
1.4.2. Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie	44
1.4.2.1. Structure spatiale du dépôt d'énergie	44
1.4.2.2. Structure temporelle du dépôt d'énergie	45
2. Des homopolypeptides au collagène	46
2.1. Généralités sur les acides aminés, peptides et protéines	46
2.1.1. Acide aminé	46
2.1.2. Liaison peptidique	47
2.1.3. Polypeptides et Protéines	48
2.1.4. Structure primaire	49

2.1.5.	Structure secondaire-----	49
2.1.6.	Structure tertiaire et quaternaire -----	50
2.2.	Homopolypeptides d'intérêt -----	51
2.2.1.	Polyglycine-----	51
2.2.2.	Polyalanine -----	52
2.2.3.	Polyproline-----	53
2.3.	Peptides modèles de collagène -----	55
2.4.	Collagène -----	57
2.4.1.	Collagène : une superfamille -----	57
2.4.2.	Collagène : fibrilles de collagène -----	57
2.4.3.	Collagène : motif structural commun – la triple hélice -----	58
2.4.4.	Collagène : composition en acides aminés-----	60
3.	Comportement des polymères d'intérêt biologiques sous rayonnements -----	60
3.1.	Spécificités des biopolymères sous rayonnements -----	60
3.2.	Homopolypeptides sous rayonnements -----	62
3.2.1.	Cas des rayonnements ionisants (rayons gamma) -----	62
3.2.1.1.	Les espèces primaires-----	62
3.2.1.2.	Les produits volatils -----	64
3.2.2.	Cas des rayonnements non ionisants (rayonnement UV)-----	67
3.3.	Peptides modèles de collagène sous rayonnements ionisants -----	68
3.4.	Collagène sous rayonnements ionisants -----	69
3.4.1.	Les espèces primaires -----	69
3.4.2.	Les défauts macromoléculaires -----	69
4.	Conclusion et orientation de l'étude-----	70
 Chapitre II : Dispositifs expérimentaux d'analyse et d'irradiation -----		72
1.	Techniques et dispositifs expérimentaux-----	73
1.1.	Techniques expérimentales -----	73
1.1.1.	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) -----	73
1.1.1.1.	Principe -----	73
1.1.1.2.	Analyse quantitative -----	77
1.1.1.3.	Instrumentation -----	77
1.1.1.4.	Conditions d'acquisition des spectres -----	80
1.1.2.	La spectrométrie de masse gaz -----	81
1.1.2.1.	Principe et instrumentation -----	81
1.1.2.2.	Analyse <i>in-situ</i> : Analyseurs de gaz résiduels -----	84
1.1.2.3.	Analyse <i>ex-situ</i> : MAT 271 -----	85
1.1.3.	L'analyse thermogravimétrie (ATG)-----	85
1.1.4.	La profilométrie -----	86
1.2.	Dispositifs expérimentaux d'analyse en ligne -----	87
1.2.1.	CESIR -----	87
1.2.1.1.	Dispositif expérimental -----	87
1.2.2.	CIGALE -----	88
1.2.2.1.	Dispositif expérimental -----	88
1.2.2.2.	Procédure de calibration et d'étalonnage du spectromètre de masse -----	92
2.	Mise en forme et caractérisation des échantillons -----	94
2.1.	Mise en forme des échantillons -----	95
2.1.1.	Préparation des substrats -----	95
2.1.2.	Cas des analyses en ligne : Dépôt par spin coating -----	96

2.1.2.1.	Polyglycine	97
2.1.2.2.	Poly-DL-alanine	98
2.1.2.3.	Poly-L-proline	98
2.1.2.4.	Peptides modèles de collagène : (PPG) ₁₀ & (POG) ₁₀	98
2.1.2.5.	Collagène de type II	99
2.1.2.6.	Conditions de dépôt par spin coating	99
2.2.	Détermination de l'épaisseur des films de polymères	100
3.	Irradiation : caractéristiques des faisceaux et conditions d'irradiation	102
3.1.	Irradiation sous faisceaux d'électrons	102
3.1.1.	Dosimétrie CESIR	102
3.1.1.	Dosimétrie CIGALE	104
3.2.	Irradiation sous faisceaux d'ions	105
3.3.	Conditions d'irradiation	107
3.4.	Calcul des rendements radiochimiques	108
3.4.1.	Rendement de création	108
3.4.2.	Rendement de destruction	109
4.	Conclusion	110
Chapitre III : Caractérisation des polymères d'intérêt		111
1.	Caractérisation structurale	112
1.1.	Polyglycine	113
1.1.1.	Influence du solvant (TFA vs acide formique) sur le ratio feuillets β /autres conformations (hélices 3_{10} +random coils)	117
1.1.1.1.	Amide I	117
1.1.1.2.	Amide II et Amide B	120
1.1.1.3.	Amide III	124
1.1.1.4.	Amide V	125
1.1.1.5.	Vibration du squelette peptidique	125
1.1.1.6.	Quantification des taux des différentes conformations	127
1.1.1.7.	Conclusion partielle	128
1.2.	Poly-DL-alanine	129
1.3.	Poly-L-proline	134
1.4.	(Pro-Pro-Gly) ₁₀	139
1.5.	(Pro-Hyp-Gly) ₁₀	145
2.	Analyse thermique	150
2.1.	Polyglycine	151
2.2.	Poly-L-proline	154
3.	Conclusion	156
Chapitre IV : Polyglycine sous rayonnements ionisants		158
1.	Irradiation des films de PG-TFA (R = 0,75) avec des rayonnements ionisants de faibles TEL	159
1.1.	Défauts macromoléculaires	159
1.1.1.	Évolution des bandes consommées	163
1.1.2.	Radiosensibilité des différentes conformations	165
1.1.3.	Création de CO ₂ piégé dans les films de PG-TFA	166
1.1.4.	Caractérisation des nouveaux groupements créés	168
1.1.4.1.	Région spectrale 3500-2800 cm ⁻¹	168

1.1.4.2.	Région spectrale 1800-1350 cm ⁻¹ -----	168
1.1.4.3.	Région spectrale 1300-630 cm ⁻¹ -----	169
1.2.	Émission gazeuse-----	170
1.3.	Analyse thermique-----	171
1.4.	Conclusion partielle -----	175
2.	Irradiation des films de PG-TFA (R = 0,75) avec des rayonnements ionisants de forts TEL -----	176
2.1.	Défauts macromoléculaires -----	176
2.1.1.	Évolution des bandes consommées -----	179
2.1.2.	Radiosensibilité des différentes conformations -----	180
2.1.3.	Création de CO ₂ piégé dans le film de PG-TFA -----	180
2.1.4.	Caractérisation des nouveaux groupements créés -----	182
2.1.4.1.	Région spectrale 3550-2800 cm ⁻¹ -----	182
2.1.4.2.	Région spectrale 1760-1360 cm ⁻¹ -----	182
2.1.4.3.	Région spectrale 1295-980 cm ⁻¹ -----	183
2.1.	Émission gazeuse-----	185
2.1.1.	Faisceaux ¹² C ⁵⁺ « hachés »-----	185
2.1.2.	Faisceaux ²⁰ Ne ⁹⁺ -----	186
2.1.3.	Faisceaux ⁴⁰ Ar ¹⁸⁺ -----	187
3.	Effet du TEL -----	187
3.1.	Effet du TEL sur les défauts macromoléculaires -----	187
3.1.1.	Effet du TEL sur l'évolution des bandes consommées -----	187
3.1.2.	Effet du TEL sur la création du CO ₂ piégé dans les films de PG-TFA irradiés -----	189
3.2.	Effet du TEL sur l'émission gazeuse -----	190
3.3.	Conclusion partielle -----	191
4.	Irradiation des films de PG-AF (R = 1,23) avec des rayonnements ionisants de forts TEL -----	192
4.1.	Défauts macromoléculaires -----	192
4.1.1.	Évolution des bandes consommées -----	195
4.1.2.	Radiosensibilité des différentes conformations -----	196
4.1.3.	Caractérisation des nouveaux groupements créés -----	197
4.1.3.1.	Région spectrale 3800-2800 cm ⁻¹ -----	198
4.1.3.2.	Région spectrale 1860-1160 cm ⁻¹ -----	201
4.1.3.3.	Conclusion partielle -----	206
4.2.	Émission gazeuse-----	207
5.	Effet du ratio des conformations : comparaison PG-TFA / PG-AF -----	207
5.1.	Sur les défauts macromoléculaires-----	207
5.1.1.	Évolution des bandes initiales-----	207
5.2.	Sur l'émission gazeuse-----	209
5.1.	Conclusion partielle -----	209
Chapitre V	: Poly-DL-alanine et poly-L-proline sous rayonnements ionisants -----	211
1.	Poly-DL-alanine sous rayonnements ionisants-----	212
1.1.	Irradiation avec des rayonnements ionisants de faibles TEL -----	212
1.1.1.	Les défauts macromoléculaires -----	212
1.1.1.1.	Évolution des bandes consommées-----	216
1.1.1.2.	Caractérisation des nouveaux groupements créés -----	217
1.1.2.	Émission gazeuse -----	222
1.2.	Irradiation avec des rayonnements ionisants de forts TEL-----	223
1.2.1.	Les défauts macromoléculaires -----	223

1.2.1.1.	Évolution des bandes consommées	226
1.2.1.2.	Caractérisation des nouveaux groupements créés	227
1.2.2.	Émission gazeuse	230
1.2.2.1.	Faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$	231
1.2.2.2.	Faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$	231
1.2.2.3.	Faisceaux $^{36}\text{Ar}^{18+}$	232
1.3.	Effet du TEL	233
1.3.1.	Effet du TEL sur l'évolution des bandes consommées	233
1.3.1.	Effet du TEL sur l'émission gazeuse	234
1.4.	Conclusion partielle	235
2.	Poly-L-proline sous rayonnements ionisants	236
2.1.	Irradiation avec des rayonnements ionisants de faibles TEL	236
2.1.1.	Défauts macromoléculaires	236
2.1.1.1.	Évolution des bandes consommées	240
2.1.1.2.	Caractérisation des nouveaux groupements créés	241
2.1.1.3.	Région spectrale 4000-2600 cm^{-1}	242
2.1.1.4.	Région spectrale 2400 -2100 cm^{-1}	242
2.1.1.5.	Région spectrale 1900 -1000 cm^{-1}	243
2.1.1.6.	Conclusion partielle	244
2.1.2.	Émission gazeuse	245
2.1.3.	Stabilité thermique	246
2.2.	Irradiation avec des rayonnements ionisants de forts TEL	249
2.2.1.	Défauts macromoléculaires	249
2.2.1.1.	Évolution des bandes consommées	253
2.2.1.2.	Caractérisation des nouveaux groupements créés	255
2.2.1.	Émission gazeuse	257
2.2.1.1.	Faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$ « hachés »	257
2.2.1.2.	Faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$	258
2.2.1.3.	Faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$	259
2.1.	Effet du TEL	259
2.1.1.	Effet du TEL sur l'évolution des bandes consommées	259
2.1.1.	Effet du TEL sur l'émission gazeuse	261
2.1.	Conclusion partielle	262
Chapitre VI : Discussion		264
1.	Polyglycine sous rayonnements ionisants	265
1.1.	Irradiation avec des rayonnements ionisants de faible TEL	265
1.1.1.	Consommation des groupements initiaux	265
1.1.2.	Formation de nouveaux groupements	266
1.1.3.	Emission gazeuse	268
1.2.	Effet du TEL : irradiations ioniques	271
1.3.	Effet du ratio des conformations sur le comportement de PG sous faisceaux ioniques	272
2.	Poly-DL-alanine et poly-L-proline sous rayonnements ionisants	272
2.1.	Irradiation avec des rayonnements ionisants de faible TEL	272
2.1.1.	Consommation des groupements initiaux	272
2.1.2.	Formation de nouveaux groupements	273
2.1.3.	Emission gazeuse	276
2.2.	Effet du TEL : irradiations ioniques	277

Chapitre VII	: Peptides modèles de collagène sous rayonnements ionisants	----- 279
1.	(PPG)₁₀	----- 280
1.1.	Défauts macromoléculaires	----- 280
1.1.1.	Région spectrale 3500-2800 cm ⁻¹	----- 280
1.1.2.	Région spectrale 2800-2100 cm ⁻¹	----- 282
1.1.3.	Région spectrale 2000-700 cm ⁻¹	----- 283
1.2.	Émission gazeuse	----- 287
1.1.	Discussion et conclusion partielle	----- 288
2.	(POG)₁₀	----- 289
2.1.	Défauts macromoléculaires	----- 289
2.1.1.	Région spectrale 3500-2800 cm ⁻¹	----- 289
2.1.2.	Région spectrale 2800-2000 cm ⁻¹	----- 290
2.1.3.	Région spectrale 2000-700 cm ⁻¹	----- 291
2.1.	Conclusion partielle	----- 295
Conclusion et perspectives		----- 296
Bibliographie		----- 302
Annexe		----- 314

Liste des figures

Figure I-1 : À gauche, graphique (Grant & Chang, 2014) de la dose relative déposée en fonction de la profondeur dans les tissus par des rayons X (en vert) et de faisceaux de carbones de différentes énergies (en rouge). La somme de toutes les contributions des ions carbones est présentée en bleu. Les zones d_1 et d_2 font référence aux différentes régions exposées sur la figure de droite, respectivement la zone tumorale et la zone saine, traversées par le faisceau incident. À droite : schéma de l'irradiation d'un chondrosarcome par de rayonnements ionisants. -----	27
Figure I-1 : Effet photoélectrique : absorption d'un photon par un atome et éjection d'un électron	37
Figure I-2 : L'effet Compton : formation d'une paire d'ions et un photon diffusé (modifié à partir de (Farhataziz, 1987)). -----	37
Figure I-3 : Création de paires électron –positron -----	38
Figure I-4 : Processus impliqués dans l'interaction des photons avec la matière en fonction de l'énergie incidente et du numéro atomique de la cible (modifié à partir de Salado, 2016). -----	39
Figure I-5 : Distribution des sites d'ionisations dans la trace d'un électron selon la classification de Mozumder et Magee (Mozumder & Magee, 1966). E représente l'énergie déposée par l'électron secondaire. Reprise de (Ventura, 2013a) -----	40
Figure I-6 : Production du rayonnement de Bremsstrahlung -----	41
Figure I-7 :Schématisation de la trace d'un ion incident dans le matériau cible. Le cœur de trace correspond au passage de l'ion incident et aux trajectoires des électrons de faibles énergies. La pénombre correspond aux trajectoires des électrons secondaires de fortes énergies.-----	44
Figure I-8 : Évolution de la dose et de la fraction de dose déposée dans l'eau liquide en fonction du rayon autour du passage de l'ion pour des ions oxygène d'énergie 13,6 MeV/A (modifié à partir de M. P. R. Waligórski et al., 1986).-----	45
Figure I-9 : Liste des 20 acides aminés protéinogènes. Les sections colorées soulignent les chaînes latérales des acides aminés (Lalande, 2018a).-----	47
Figure I-10 : Processus de formation d'une liaison peptidique entre deux acides aminés dont les chaînes latérales sont respectivement notées R_1 et R_2 (Lalande, 2018a). -----	47
Figure I-11: Les différents niveaux d'organisations structurales des protéines (modifié à partir de Kumar, 2021).-----	48
Figure I-12 : A) Description schématique des angles dièdres entre les résidus $i-1$, i et $i+1$ dans une chaîne protéique. Il existe deux degrés de liberté de rotation, repérés par deux angles ϕ et ψ (Shinada, 2019). B) Distribution bidimensionnelle, ou diagramme de Ramachandran, de l'ensemble des angles ϕ et ψ observées dans les structures protéiques avec les régions les plus favorisées (vert foncé) et les régions supplémentaires autorisées (vert clair). -----	50
Figure I-13 : A) structure chimique du polyglycine (structure primaire) B) Structure de polyglycine I (feuillet beta antiparallèle) C) Structure de Polyglycine II montrant le parallélisme des chaînes et l'emballage dans un réseau hexagonal : hélice 3_{10} (Crick & Rich, 1955). -----	52
Figure I-14 : A) Structure chimique de polyalanine B) Structure de polyalanine I (feuille beta antiparallèle) C) Structure du polyalanine II (hélice α) (Adzhubei et al., 2013).-----	53
Figure I-15 : A) Structure chimique du poly-L-proline B) Vue axiale d'une hélice PPI de 20 résidus de proline illustrant le nombre non entier de résidus par tour d'hélices C) Vue latérale d'une hélice PPI illustrant sa compacité D) Vue axiale d'une hélice PPII de 20 résidus de proline illustrant sa symétrie d'ordre 3 E) Vue latérale d'une hélice PPII illustrant sa compacité. -----	55
Figure I-16 : Structure chimique de l'unité répétitive des deux pepetides modèles de collagène (PPG) ₁₀ et (POG) ₁₀ . -----	55

Figure I-17 : Types de ponts d'eau (Kawahara et al., 2005). (A) Pont interchaîne $\kappa 2$ entre le groupe OH de Hyp(X) et le groupe C=O de Gly ; (B) Pont intrachaîne $\lambda 1$ entre le groupe OH de Hyp(X) et le groupe C=O de Hyp(Y). Les lignes pointillées (jaunes) désignent les liaisons hydrogène. -----	57
Figure I-18 : Fibre de collagène (Lalande, 2018a). -----	58
Figure I-19 : Le collagène est formé de trois hélices gauches de type polyproline-II qui s'enroulent en triple hélice (Jennifer & Chêne, 2022). -----	59
Figure I-20 : Structure chimique de l'unité répétitive du collagène la plus répandue (Glycine-Proline-Hydroxyproline) -----	59
Figure I-21 : Composition en acides aminés de trois échantillons de collagène ((FSC : Fish Skin Collagen, BAT : Bovine Achilles Tendon, Bone : Bone Collagen) -----	60
Figure I-22 : Irradiation des homopolypeptides (polyglycine, polyalanine) en phase condensée avec des rayons gamma (source ^{60}Co) à 77K (Morishima & Hatano, 1975). Après irradiation, les homopolypeptides ont été réchauffés jusqu'à la température ambiante. -----	63
Figure I-23 : Les radicaux PolyGly-II et PolyAla-II sont formés par abstraction d'hydrogène du carbone en α de la chaîne peptidique du polyglycine et du polyalanine respectivement (Hill et al., 1981). . --	63
Figure I-24 : Mécanisme de dégradation des homopolypeptides irradiés avec des rayons gamma (source ^{60}Co) à température ambiante (25°C) (Hill et al., 1981). -----	64
Figure I-25 : Schéma montrant les principaux effets de l'irradiation de la polyglycine et la poly-L-alanine en phase condensée avec des rayons γ . (En rouge : l'élimination d'un segment de la chaîne principale (l'acétamide) et en bleu : clivage de la chaîne latérale) -----	66
Figure I-26 : Figure montrant la structure du composé conjugué stable proposé par (Hill et al., 1981) comme produit de radiolyse qui permet d'expliquer le jaunissement des homopolymères à fortes doses. -----	66
Figure I-27 : Figure montrant l'évolution du rendement des produits volatils formés suite à l'irradiation de poly-L-alanine avec des rayons gamma à 25°C (Hill et al., 1981). -----	67
Figure I-28 : Les radicaux formés avec leur pourcentage lors de l'irradiation de polyglycine et poly-L-alanine sous rayonnement UV à 77K (Hill et al., 1985). -----	68
Figure I-29 : Radicaux de collagène initiées par des radiations ionisantes. -----	69
Figure II-1 : Différents modes de vibrations, illustrées sur un groupe méthylène. La sphère orange représente l'atome de carbone, les sphères bleues représentent les atomes d'hydrogène et les lignes bleu représentant les liaisons chimiques. -----	75
Figure II-2 : Modèle de l'oscillateur harmonique idéal reliant deux masses m_1 et m_2 par un ressort.-	75
Figure II-3 : Schéma de principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Sheikh, 2015) -----	78
Figure II-4 : Interféromètre de Michelson (Marques, 2018) -----	79
Figure II-5 : Spectre du compartiment échantillon sans échantillon, affiché en transmittance. Attribution des raies : 2360, 2035 cm^{-1} (CO_2) ; 3740 cm^{-1} : Vibration d'élongation antisymétrique de H_2O et 1650 cm^{-1} : Vibration de déformation symétrique dans le plan de H_2O . -----	80
Figure II-6 : Schéma de principe du spectromètre de masse -----	81
Figure II-7 : Schéma de principe d'une source d'ions par impact électronique (Hiden Analytical : « Quadrupole mass spectrometry concepts », notice technique - Google Search, s. d.) -----	82
Figure II-8 : Graphique des variations des sections efficaces d'ionisation de quelques gaz en fonction de l'énergie cinétique des électrons (Vinci, 2013) -----	82
Figure II-9 : Représentation schématique de l'action du filtre quadripolaire des ions (« Spectrométrie de masse », 2023) -----	83
Figure II-10 : Schéma de la configuration d'un collecteur de Faraday (Hiden Analytical : « Quadrupole mass spectrometry concepts », notice technique - Google Search, s. d.) -----	84
Figure II-11 : Schéma de fonctionnement d'un multiplicateur d'électrons mono – canal -----	84

Figure II-12 : a) schéma de principe l'analyse thermogravimétrie (ATG) Wikipédia© b) L'ATG utilisée au CNRT Matériaux à Caen -----	86
Figure II-13 : a) Schéma de principe de la profilométrie b) Le profilomètre de type surfaceur Dektak 150 de Veeco utilisé au laboratoire GREYC (ENSICAEN, Caen, France).-----	87
Figure II-14 : Vue d'ensemble du dispositif CESIR-----	88
Figure II-15 : Schéma du dispositif CIGALE dans la configuration d'irradiation, c'est-à-dire < cellule isolée >. -----	89
Figure II-16 : Configuration de la cellule après un déplacement du piston (7) sur une distance x.-----	90
Figure II-17 : Configuration du dispositif lors de la vidange de la cellule. Le piston (7) est sorti de la chemise ($x > x_{max}$) -----	90
Figure II-18 : Rampe de mélange. La vanne A permet d'isoler la rampe de mélange de la cellule d'irradiation. La vanne tiroir B permet d'isoler les deux compartiments de la rampe de mélange. La vanne C permet d'isoler la rampe de mélange de la pompe turbo moléculaire. -----	91
Figure II-19 : Droites d'étalonnages obtenues pour les trois gaz (H_2 , CO et CO_2) en utilisant l'hélium comme gaz étalon (méthode 1). Les valeurs de δ sont données par les pente des droites. -----	93
Figure II-20 : Droites d'étalonnages obtenues pour les trois gaz (H_2 , CO et CO_2) en utilisant l'argon comme gaz étalon (méthode 1). Les valeurs de δ sont données par les pente des droites. -----	93
Figure II-21 : Droite d'étalonnage obtenue avec l'hélium comme gaz étalon (méthode 2). Les valeurs de δ sont données par les pente des droites.-----	94
Figure II-22 : schéma des différentes étapes de la formation d'un film par spin-coating : (a) dépôt la goutte de solution, (b) début de la formation du film, (c) homogénéisation en épaisseur du film et (d) évaporation du solvant. -----	96
Figure II-23 : Photo du spin coater du CIMAP-----	96
Figure II-24 : Photo d'un film de poly-L-proline préparé par Spin coating sur un substrat de silicium poli simple face installé sur le porte échantillon du dispositif CIGALE -----	97
Figure II-25 : Évolution de l'absorbance de la raie vers 3300 cm^{-1} dans les spectres FTIR d'une série des films de PG en fonction de l'épaisseur des films déterminé par profilométrie. -----	101
Figure II-26 : Évolution de l'absorbance de la raie vers 3304 cm^{-1} dans les spectres FTIR d'une série des films de P-DL-A en fonction de l'épaisseur des films déterminée par profilométrie. -----	101
Figure II-27 : Évolution de l'absorbance de la raie vers 1640 cm^{-1} dans les spectres FTIR d'une série des films de PP en fonction de l'épaisseur des films déterminée par profilométrie.-----	102
Figure II-28 : Étalonnage du courant mesuré sur la cage de Faraday en fonction du courant mesuré sur le diaphragme. Le courant de fuite est l'ordonnée à l'origine et vaut $5,024\text{ nA}$. -----	103
Figure II-29 : Étalonnage du courant mesuré sur la cage de Faraday en fonction du courant mesuré sur le diaphragme. Le courant de fuite est l'ordonnée à l'origine et vaut $5,9931\text{ nA}$.-----	105
Figure II-30 : Schéma de la salle D1 du GANIL -----	106
Figure III-1 : Structure chimique du polyglycine-----	113
Figure III-2 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA dans la région $3540\text{-}2640\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium -----	113
Figure III-3 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA dans la région $1780\text{-}1320\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium -----	113
Figure III-4 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA dans la région $1320\text{-}660\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	114
Figure III-5 : Spectre IRFT d'un film d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans l'acide formique dans la région $3625\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	116
Figure III-6 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans l'acide formique dans la région $1740\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	116

Figure III-7 : Spectre IRFT d'un film film déposé à partir d'une solution de PG dans l'acide formique dans la région 1280-680 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium -----	117
Figure III-8 : Vibrations relatives à la bande d'amide I de la polyglycine en forme I. Les flèches représentent les composantes des moments de transition des groupements peptidiques dans le plan du papier. Les signes + ou - représentent les composantes des moments de transition perpendiculaires au plan du papier, les premiers pointant vers le haut et les seconds vers le bas. Les symboles entre parenthèses indiquent l'angle de phase (en radians) des mouvements, 0 étant en phase et π hors phase. Le premier symbole représente l'angle de phase du groupe peptidique intrachaîne adjacent et le second celui de l'angle de phase du groupe peptidique interchaîne. -----	118
Figure III-9 : Spectres IRFT du polyglycine déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1780-1580 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.-----	119
Figure III-10 : Spectre de déconvolution dans la région 1800-1600 cm^{-1} pour des films de PG. À gauche : PG-TFA et à droite : PG : AF -----	119
Figure III-11 : Spectre IRFT du PG en feuillet β (forme I) (gauche) et en hélice 3_{10} (forme II) (droite) majoritaire (Taga et al., 1997) -----	120
Figure III-12 : Spectre IRFT du PG déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1590-1470 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium. -----	121
Figure III-13 : Spectre de déconvolution dans la région 1600-1460 cm^{-1} pour des films de PG. À gauche : PG-TFA et à droite : PG : AF -----	121
Figure III-14 : Spectre IRFT du PG déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 3140-3000 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium. -----	123
Figure III-15 : Spectres IRFT du polyglycine déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1320-1190 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.-----	125
Figure III-16 : Spectres IRFT du polyglycine déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1060-990 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.-----	126
Figure III-17 : Spectre de déconvolution dans la région 1050-1000 cm^{-1} pour des films de PG. À gauche : PG-TFA et à droite : PG : AF -----	126
Figure III-18 : Structure chimique du polyalanine -----	129
Figure III-19 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA dans la région 3580-2550 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium. -----	130
Figure III-20 : Spectre IRFT d'un film de déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA dans la région 1825-1275 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.-----	130
Figure III-21 : Spectre IRFT d'un film de déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA dans la région 1275-700 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.-----	131
Figure III-22 : Structure chimique du polyproline. -----	134
Figure III-23 : Spectre IRTF d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA dans la région 3060-2760 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium. -----	134
Figure III-24 : Spectre IRTF d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA dans la région 1725-1300 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium. -----	135
Figure III-25 : Spectre IRTF d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA dans la région 1280-800 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.-----	135
De Lozé et Josien (De Lozé & Josien, 1969) ont étudié les spectres infrarouge de films de P-L-P I et P-L-P II et ont relevé les différences suivantes (Figure III-26) : -----	136

Figure III-27 : Les spectres en tiret continu (a) de chaque figure représentent les spectres IRTF des films secs de P-L-P I (gauche) et P-L-P II (droite) respectivement (De Lozé & Josien, 1969). Dans la figure à gauche, les spectres (b), (c) et (d) correspondent à un film exposé à des humidités relatives de 33 %, 65 % et de 100 % respectivement. Dans la figure à droite, les spectres (b) et (c) correspondent à un film exposé à des humidités relatives de 65 % et de 100 % respectivement. -----	137
Figure III-28 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly) ₁₀ dans le TFA dans la région 3500-2800 cm ⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	139
Figure III-29 : Spectres IRFT d'un film de polyglycine, de poly-L-proline et de (PPG) ₁₀ respectivement dans la région spectrale 3440 - 2840 cm ⁻¹ ramenés à une absorbance identique des vCH ₂ autour de 2900 cm ⁻¹ .-----	140
Figure III-30 : Spectres IRFT d'un film de polyglycine, de poly-L-proline et de (PPG) ₁₀ respectivement dans la région spectrale 1600-1200 cm ⁻¹ -----	141
Figure III-31 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly) ₁₀ dans le TFA dans la région 1800-1250 cm ⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	141
Figure III-32 : Schéma de l'unité répétitive du polytripeptide (Gly-Pro-Pro) _n montrant la nomenclature des groupements carbonyles (Lazarev et al., 1985b). -----	142
Figure III-33 : La bande amide I de Z-(Gly-Pro-Pro) ₈ -OMe a) sous forme de film en présence de vapeurs de D ₂ O (hydraté) b) sous forme de film en absence de vapeur de D ₂ O (déshydraté) c) en solution à 80°C (état dénaturé) (Lazarev et al., 1985b).-----	142
Figure III-34 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly) ₁₀ dans le TFA dans la région 1250-700 cm ⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium -----	143
Figure III-35 : Structure chimique de la proline (A) et de l'hydroxyproline (B) -----	145
Figure III-36 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly) ₁₀ dans le TFA dans la région 3800-2500 cm ⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	145
Figure III-37 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly) ₁₀ dans le TFA dans la région 1800-1200 cm ⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium-----	146
Figure III-38 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly) ₁₀ dans le TFA dans la région 1250-700 cm ⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium -----	146
Figure III-39 : Spectres IRFT d'un film de (PPG) ₁₀ et de (POG) ₁₀ respectivement dans la région spectrale 3600 - 2800 cm ⁻¹ -----	147
Figure III-40 : Spectres IRFT d'un film de (PPG) ₁₀ et de (POG) ₁₀ . À gauche : région 1750-1400 cm ⁻¹ et à droite : région 1350-700 cm ⁻¹ -----	147
Figure III-41 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). La vitesse de chauffe est de 20 °C.min ⁻¹ . En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG-TFA non irradiée. -----	151
Figure III-42 : Produits de pyrolyse de la polyglycine à 500°C.-----	153
Figure III-43 : Mécanisme de formation de la pipérazine-2,5-diones (PD) -----	154
Figure III-44 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets repèrent les maximums de la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P non irradié.-----	155
Figure IV-1 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 109 kGy (faible dose) → 975 kGy (moyenne dose) → 3120 kGy (forte dose). A) Région 3450-2750 cm ⁻¹ B) Région 2400-2280 cm ⁻¹ C) Région 1760-1320 cm ⁻¹ D) Région 1320-800 cm ⁻¹ E) Région 950-650 cm ⁻¹ . -----	162
Figure IV-2 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3500-680 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 70 kGy → 250 kGy → 625 kGy → 1250 kGy → 2000 kGy. -----	163

Figure IV-3 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 109 kGy → 390 kGy → 975 kGy → 1950 kGy → 3120 kGy. À gauche : région 3500-2800 cm ⁻¹ et à droite : région 1800-680 cm ⁻¹	163
Figure IV-4 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (vibration d'élongation de CO), squelette peptidique (vibration d'élongation de C-C et C-N) et vibration de déformation de CH ₂ (Cas des irradiations avec des électrons de 1 MeV).-----	164
Figure IV-5 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande du squelette peptidique, celle à 1014 cm ⁻¹ qui correspond à des feuilletts beta et à 1028 cm ⁻¹ aux autres conformations (Cas des irradiations avec des électrons de 1 MeV).-----	165
Figure IV-6 : Spectres IRFT du PG irradié avec des électrons de 1 MeV dans la région 2400-2300 cm ⁻¹ après soustraction de l'environnement de l'irradiation propre à chaque pas d'irradiation.-----	166
Figure IV-7 : Évolution de la concentration de CO ₂ piégé dans deux films de PG d'épaisseur 0,9 et 1,27 μm respectivement sous irradiation avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV en fonction de la dose (kGy). -----	167
Figure IV-8 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 75 kGy → 125 kGy → 250 kGy → 500 kGy → 750 kGy → 1000 kGy. Région : 3500-2800 cm ⁻¹	168
Figure IV-9 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 75 kGy → 125 kGy → 250 kGy → 500 kGy → 750 kGy → 1000 kGy. (Région : 1800-1350 cm ⁻¹)	169
Figure IV-10 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 75 kGy → 125 kGy → 250 kGy → 500 kGy → 750 kGy → 1000 kGy. (Région : 1300-630 cm ⁻¹)-----	170
Figure IV-11 : Évolution du nombre de mol de H ₂ et CO crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à faible TEL	171
Figure IV-12 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). La vitesse de chauffe est de 20 °C.min ⁻¹ . En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG-TFA non irradiée. -----	172
Figure IV-13 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG irradié avec des rayons γ (dose = 25 kGy).-----	173
Figure IV-14 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG irradié avec des rayons γ (dose = 50 kGy).-----	174
Figure IV-15 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 100 kGy (faible dose) → 625 kGy (moyenne dose) → 2500 kGy (forte dose). Région 3700-3000 cm ⁻¹	176
Figure IV-16 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 100 kGy (faible dose) → 625 kGy (moyenne dose) → 2500 kGy (forte dose). Région 2350-2310 cm ⁻¹	176
Figure IV-17 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 100 kGy (faible dose) → 625 kGy (moyenne dose) → 2500 kGy (forte dose). Région 1800-1450 cm ⁻¹	177

Figure IV-18 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 625 kGy (moyenne dose) \rightarrow 2500 kGy (forte dose). Région 1300-700 cm^{-1} -----	177
Figure IV-19 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3500-600 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 100 kGy \rightarrow 500 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 2500 kGy. -----	178
Figure IV-20 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 100 kGy \rightarrow 500 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 2500 kGy. A) 3550-2800 cm^{-1} B) 1750-1200 cm^{-1} C) 1055-980 cm^{-1} -----	178
Figure IV-21 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), squelette peptidique (vibration d'élongation de $\text{C}\alpha\text{-C}$ et $\text{C}\alpha\text{-N}$) et vibration de déformation de CH_2 . (Cas des irradiations avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$)-----	179
Figure IV-22: Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande du squelette peptidique, celle à 1014 cm^{-1} qui correspond à des feuilletts beta et à 1028 cm^{-1} à des hélices 3_{10} . (Cas des irradiations avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$). -----	180
Figure IV-23 : Spectres IRFT du PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ dans la région 2400-2300 cm^{-1} .-----	181
Figure IV-24 : Évolution de la concentration de CO_2 piégé dans un film de PG d'épaisseur 1,07 μm sous irradiation avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ en fonction de la dose (kGy). La valeur du coefficient d'extinction molaire utilisée est $1,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ tirée d'une étude faite sur des films de PADC (poly (allyl diglycol carbonate)) (Hassan et al., 2013). -----	182
Figure IV-25 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 100 kGy \rightarrow 500 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 1500 kGy \rightarrow 2500 kGy \rightarrow 3000 kGy. Région : 3500-2800 cm^{-1} -----	182
Figure IV-26 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 100 kGy \rightarrow 500 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 1500 kGy \rightarrow 2500 kGy \rightarrow 3000 kGy. Région : 1760-1360 cm^{-1} -----	183
Figure IV-27 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 100 kGy \rightarrow 500 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 1500 kGy \rightarrow 2500 kGy \rightarrow 3000 kGy. À gauche : région 1295-1258 cm^{-1} , à droite : région 1050-980 cm^{-1} .-----	184
Figure IV-28 : Évolution du nombre de mol de H_2 , CO et CO_2 crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à fort TEL (ions $^{12}\text{C}^{5+}$ « hachés») sous atmosphère d'argon. -----	186
Figure IV-29 : Évolution du nombre de mol de H_2 et CO crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à fort TEL (ions $^{20}\text{Ne}^{9+}$)-----	186
Figure IV-30 : Évolution de l'absorbance normalisée des diverses bandes présentes dans les spectres IRFT des films de PG-TFA irradié avec des faisceaux d'électrons (faible TEL) et de Néon (fort TEL) respectivement. 1) amide A (vibration d'élongation de NH), 2) amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), 3) et vibration de déformation de CH_2 et 4) squelette peptidique dans des feuilletts β (vibration d'élongation de $\text{C}\alpha\text{-C}$ et C-N) 5) squelette peptidique dans des hélices 3_{10} (vibration d'élongation de $\text{C}\alpha\text{-C}$ et C-N). -----	188
Figure IV-31 : Évolution de la concentration en fonction de la dose du CO_2 piégé dans les films de PG-TFA irradiés avec de faisceaux d'électrons et de néon respectivement.-----	190
Figure IV-32 : Histogramme montrant l'effet de TEL sur les rendements radiochimiques de H_2 , CO et CO_2 .-----	191

Figure IV-33 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 1000 kGy (moyenne dose) \rightarrow 3000 kGy (forte dose) \rightarrow 7000 kGy (très forte dose). A) Région 3600-2800 cm^{-1} B) Région 2380-2300 cm^{-1} C) Région 1750-650 cm^{-1} .-----	193
Figure IV-34 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3600-680 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy.-----	194
Figure IV-35 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy. A) 3500-2800 cm^{-1} B) 1750-700 cm^{-1} -----	195
Figure IV-36 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), squelette peptidique (vibration d'élongation de $\text{C}_\alpha\text{-C}$ et $\text{C}_\alpha\text{-N}$) et vibration de déformation de CH_2 .-----	196
Figure IV-37 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande du squelette peptidique, celle à 1014 cm^{-1} qui correspond à des feuilletts beta et celle à 1028 cm^{-1} à des hélices 3_{10} pour deux films de PG-AF d'épaisseur 0,38 et 1,32 μm . -----	197
Figure IV-38 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy dans la région 3500 – 3000 cm^{-1} . -----	198
Figure IV-39 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy dans la région 1800 – 1320 cm^{-1} . -----	198
Figure IV-40 : Spectres de déconvolution de la zone 3550 - 3100 cm^{-1} pour des films de PG-AF non irradié. -----	199
Figure IV-41 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande d'amide A en fonction de la dose (kGy).-----	200
Figure IV-42 : Évolution de l'absorbance normalisée de deux composantes de la bande d'amide A en fonction de la dose (kGy). -----	201
Figure IV-43 : Spectre de déconvolution dans la région 1740 - 1580 cm^{-1} pour des films de PG-AF non irradié-----	202
Figure IV-44 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande d'amide I en fonction de la dose (kGy).-----	203
Figure IV-45 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande d'amide I en fonction de la dose (kGy). -----	204
Figure IV-46 : Spectre de déconvolution dans la région 1580 - 1480 cm^{-1} dans les spectres de films de PG-AF non irradiés-----	205
Figure IV-47 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande d'amide II en fonction de la dose (kGy). -----	205
Figure IV-48 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande d'amide II en fonction de la dose (kGy). -----	206
Figure IV-49 : Évolution de l'absorbance normalisée des diverses bandes présentes dans les spectres IRFT des films de PG déposé avec des ratio 0,75 et 1,23 respectivement pour la bande d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), 3) vibration de déformation de CH_2 , squelette peptidique dans des feuilletts β (vibration d'élongation de $\text{C}_\alpha\text{-C}$ et C-N) et dans les hélice 3_{10} .-----	208
Figure V-1 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 3500-2600 cm^{-1} .-----	212

Figure V-2 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 2380-2200 cm^{-1} .-----	213
Figure V-3 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 1800-1300 cm^{-1} .-----	213
Figure V-4 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 1350-710 cm^{-1} .-----	214
Figure V-5 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'electrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 104 kGy → 372 kGy → 929 kGy → 1858 kGy → 2972 kGy. Région 3600-2825 cm^{-1} .-----	215
Figure V-6 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 104 kGy → 372 kGy → 929 kGy → 1858 kGy → 2972 kGy. Région 1800-700 cm^{-1} .-----	215
Figure V-7 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (vibration d'élongation de CO), vibration de déformation de CH_3 et de CH respectivement (Cas des irradiations avec des électrons de 1 MeV).-----	216
Figure V-8 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 3550 – 2600 cm^{-1} .-----	217
Figure V-9 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes Amide I et II en fonction de la dose	218
Figure V-10 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 3000 – 2190 cm^{-1} .-----	219
Figure V-11 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 1880 – 1500 cm^{-1} .-----	220
Figure V-12 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 1500 – 900 cm^{-1} .-----	221
Figure V-13 : Évolution, en fonction de la dose (kGy), de l'absorbance normalisée à l'épaisseur des trois nouvelles bandes d'absorption positionnées à 2263, 2234 et 1422 cm^{-1} dans les spectres IRFT des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux des électrons.-----	222
Figure V-14 : Évolution du nombre de mol de H_2 et CO crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à faible TEL-----	223
Figure V-15 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 3500-2600 cm^{-1} .-----	223
Figure V-16 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 2390-2110 cm^{-1} .-----	224
Figure V-17 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 1780-1350 cm^{-1} .-----	224
Figure V-18 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 1350-700 cm^{-1} .-----	225

Figure V-19 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy → 500 kGy → 1000 kGy → 2500 kGy. Région : 3600-2800 cm^{-1}	226
Figure V-20 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy → 500 kGy → 1000 kGy → 2500 kGy. Région : 1800-700 cm^{-1}	226
Figure V-21 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), vibration de déformation de CH_3 et de CH respectivement (Cas des irradiations avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$)	227
Figure V-22 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 3520 – 2800 cm^{-1}	228
Figure V-23 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 2350 – 2100 cm^{-1}	229
Figure V-24 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 1830 – 1500 cm^{-1}	229
Figure V-25 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 1500 – 1000 cm^{-1}	230
Figure V-26 : Évolution de la concentration massique de H_2 , CO et CO_2 en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations avec du faisceau de carbone continu (A) et « haché » (B)	231
Figure V-27 : Évolution du nombre de moles de H_2 , CO et CO_2 créés divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations avec des faisceaux de $^{20}\text{Ne}^{9+}$	232
Figure V-28 : Évolution de l'absorbance normalisé des différentes bandes de vibration présentes dans les spectres IRFT de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons (faible TEL) et de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ (fort TEL) respectivement	233
Figure V-29 : Histogramme montrant l'effet de TEL sur les rendements radiochimiques de H_2 , CO et CO_2	235
Figure V-30 : Spectre IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (141 kGy), dose moyenne (1261 kGy) et forte dose (4036 kGy) dans la région 3090-2750 cm^{-1}	237
Figure V-31 : Spectres IRTF de films de P-L-P non irradié et irradiés avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV à faible dose (141 kGy), dose moyenne (1261 kGy) et forte dose (4036 kGy) dans la région 1760-1150 cm^{-1}	237
Figure V-32 : Spectres IRTF de films de P-L-P non irradié et irradiés avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV faible dose (141 kGy), dose moyenne (1261 kGy) et forte dose (4036 kGy) dans la région 1220-650 cm^{-1}	238
Figure V-33 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation.	238
Figure V-34 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 3500-2600 cm^{-1}	239
Figure V-35 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 2500-2100 cm^{-1}	239
Figure V-36 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 1800-700 cm^{-1}	240
Figure V-37 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes amide I (1645 cm^{-1} : vibration d'élongation de CO), de vibration d'élongation de C_αC et C_αN (1447 cm^{-1}), de vibration de déformation	

de CH (1334 cm^{-1}) et de CH₂ (1431 cm^{-1}) et la vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (918 cm^{-1}) présentes dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV.

-----	241
Figure V-38 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : $3460 - 2775\text{ cm}^{-1}$ -----	242
Figure V-39 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : $2310 - 2160\text{ cm}^{-1}$ -----	243
Figure V-40 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : $1800 - 1020\text{ cm}^{-1}$.-----	244
Figure V-41 : Évolution de la concentration massique du H ₂ , CO et CO ₂ créé (mol/kg). Cas de l'irradiation de P-L-P sous faisceau d'électrons (faible TEL) sous hélium. -----	246
Figure V-42 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets repèrent les maximums de la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P non irradié.-----	247
Figure V-43 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P irradié avec des rayons gamma avec une dose de 25 KGy.-----	248
Figure V-44 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P irradié avec des rayons gamma avec une dose de 50 kGy. -----	248
Figure V-45 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région $3100-2750\text{ cm}^{-1}$.-----	250
Figure V-46 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région $1775-1225\text{ cm}^{-1}$.-----	250
Figure V-47 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région $1225-650\text{ cm}^{-1}$.-----	251
Figure V-48 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 150 kGy → 250 kGy → 750 KGy → 1500 KGy → 3000 kGy.-----	251
Figure V-49 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région $3525-2725\text{ cm}^{-1}$. -----	252
Figure V-50 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région $2500-2100\text{ cm}^{-1}$. -----	253
Figure V-51 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région $1750-725\text{ cm}^{-1}$. -----	253
Figure V-52 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes amide I (vibration d'élongation de CO), de vibration d'élongation de CC et CN, de déformation de CH et de CH ₂ et dans le plan du cycle pyrrolidine présentes dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradiés avec des faisceaux de néon 7,2 MeV/A). -----	254
Figure V-53 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : $3400 - 2825\text{ cm}^{-1}$ -----	255
Figure V-54 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : $2340 - 2170\text{ cm}^{-1}$ -----	256

Figure V-55 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 1800 – 1100 cm^{-1} -----	256
Figure V-56 : Évolution de la concentration massique du H_2 , CO et CO_2 créé (mol/kg). Cas d'une irradiation avec un faisceau de carbone 8,628 MeV/A, TEL = 1,85 MeV/mg/cm ² « haché » sous argon. -----	258
Figure V-57 : Évolution du nombre de mol de H_2 , CO et CO_2 créée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas d'une irradiation sous faisceaux de néon 10,39 MeV/A et de TEL = 4,28 MeV/mg/cm ² sous hélium.-----	259
Figure V-58 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes bandes présentes dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradiés avec des faisceaux d'électrons (faible TEL) et de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ (fort TEL) respectivement. A) Bandes Amide I, B) Bande de vibration d'élongation de CC+CN, C) Bande de vibration de déformation de C_αH , D) Vibration de déformation de CH_2 et E) Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine.-----	260
Figure V-59 : Histogramme montrant l'effet du TEL sur les rendements radiochimiques initiaux en H_2 , CO et CO_2 pour des films de P-L-P. -----	262
Figure VI-1 : schéma proposant les mécanismes de formations des produits issus de la réorganisation suite à la scission de la liaison CO-NH dans la PG. -----	266
Figure VI-2 : Modèle de décomposition de la liaison amide par des rayonnements ionisants (Johnson et al., 2011).-----	267
Figure VI-3 : schéma de la scission de la liaison CO- CH_2 dans la PG et les potentielles produits formés -----	269
Figure VI-4 : Structure du N-acétylglycine -----	270
Figure VI-5 : Réaction de formation de CO_2 proposé par (Chang & LaVerne, 2002) lors de leur étude sur les nylons sous rayons γ -----	270
Figure VI-6 : schéma de la scission de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-N}$ dans la PG et les potentielles produits formés	271
Figure VI-7 : schéma de la scission de la liaison CO-NH dans la P-DL-A et les potentiels produits formés -----	273
Figure VI-8 : schéma de la scission de la liaison CO-CH dans la P-DL-A et les potentiels produits formés -----	274
Figure VI-9 : schéma de la scission de la liaison N- C_αH dans la P-L-P et les potentiels produits formés -----	275
Figure VI-10 : schéma de la scission de la liaison N- CH_2 dans la P-L-P et les potentiels produits formés -----	275
La formation de cétones et d'amines secondaires indique une scission au niveau de la liaison CO-NH (Figure VI-11).-----	276
Figure VI-12 : schéma de la scission de la liaison CO-N dans la P-L-P et les potentielles produits formés -----	276
Figure VI-13 : $G_0(\text{H}_2)$ en fonction du nombre relatif d'hydrogène (cas des irradiations à faible TEL) 277	
Figure VI-14 : $G_0(\text{H}_2)$ en fonction du nombre relatif d'hydrogène dans le cas des irradiations à faible et fort TEL. -----	278
Figure VII-1 : Spectres IRFT d'un film de $(\text{PPG})_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A dans la région 3480-3200 cm^{-1} . De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy → 146 kGy → 243 kGy → 487 kGy → 973 kGy → 1460 kGy → 2433 kGy. -----	280
Figure VII-2 : Spectres IRFT d'un film de $(\text{PPG})_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A dans la région 3140-2800 cm^{-1} . De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy → 146 kGy → 243 kGy → 487 kGy → 973 kGy → 1460 kGy → 2433 kGy. -----	281
Figure VII-3 : Spectres IRFT d'un film de polyglycine, de poly-L-proline et de $(\text{PPG})_{10}$ respectivement dans la région spectrale 3440 - 2840 cm^{-1} . -----	281

Figure VII-4 : Spectres IRTF d'un film de (PPG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3600-2800 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy → 97 kGy → 146 kGy → 194 kGy → 243 kGy → 365 kGy → 487 kGy → 730 kGy → 973 kGy → 1216 kGy → 1460 kGy → 1946 kGy.-----	282
Figure VII-5 : Spectres IRTF d'un film de (PPG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 2340-2170 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy → 97 kGy → 146 kGy → 194 kGy → 243 kGy → 365 kGy → 487 kGy → 730 kGy → 973 kGy → 1216 kGy → 1460 kGy → 1946 kGy.-----	283
Figure VII-6 : Spectres IRFT d'un film de (PPG) ₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A dans la région 1750-1600 cm ⁻¹ (à gauche) et dans la région 1580-1500 cm ⁻¹ (à droite). De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy → 146 kGy → 243 kGy → 487 kGy → 973 kGy → 1460 kGy → 2433 kGy.-----	284
Figure VII-7 : Spectres IRFT d'un film de (PPG) ₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A dans la région 1480-1140 cm ⁻¹ . De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy → 146 kGy → 243 kGy → 487 kGy → 973 kGy → 1460 kGy → 2433 kGy.-----	284
Figure VII-8 : Spectres IRTF d'un film de (PPG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1800- 1225 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy → 97 kGy → 146 kGy → 194 kGy → 243 kGy → 365 kGy → 487 kGy → 730 kGy → 973 kGy → 1216 kGy → 1460 kGy → 1946 kGy.-----	285
Figure VII-9 : Spectres IRTF d'un film de (PPG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1220- 700 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy → 97 kGy → 146 kGy → 194 kGy → 243 kGy → 365 kGy → 487 kGy → 730 kGy → 973 kGy → 1216 kGy → 1460 kGy → 1946 kGy.-----	285
Figure VII-10 : La bande amide I de Z-(Gly-Pro-Pro) ₈ -OMe a) sous forme de film en présence de vapeurs de D ₂ O (hydraté) b) sous forme de film en absence de vapeur de D ₂ O (déshydraté) c) en solution à 80°C (état dénaturé) (Lazarev et al., 1985b).-----	286
Figure VII-11 : évolution du nombre de mol de H ₂ , CO et CO ₂ crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à faible TEL -----	287
Figure VII-12 : Spectres IRFT d'un film de (POG) ₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A. À gauche : région 3600-3200 cm ⁻¹ et à droite : région 3125-2800 cm ⁻¹ . De haut en bas, la dose augmente.-----	289
Figure VII-13 : Spectres IRFT d'un film de (POG) ₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A dans la région 3625-2800 cm ⁻¹ . De haut en bas, la dose augmente.-----	290
Figure VII-14 : Spectres IRTF d'un film de (POG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 2340-2170 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente.-----	291
Figure VII-15 : Spectres IRFT d'un film de (POG) ₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A : région 1750-1580 cm ⁻¹ , B : région 1590-1500 cm ⁻¹ et C : région 1500-700 cm ⁻¹ . De haut en bas, la dose augmente.-----	292
Figure VII-16 : Spectres IRTF d'un film de (POG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1800-1310 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente-----	293
Figure VII-17 : Spectres IRTF d'un film de (POG) ₁₀ irradié avec des faisceaux de ²² Ne ⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1300-650 cm ⁻¹ . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente-----	293
Figure VII-18 : Structure chimique de la phénylalanine, la tryptophane et la tyrosine, l'acide aspartique, l'acide glutamique et la lysine.-----	315

Figure VII-19 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de collagène de type II dans l'acide acétique 0,1 M dans la région 3600-2400 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.
----- 316

Figure VII-20: Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de collagène de type II dans l'acide acétique 0,1 M dans la région 1750-1000 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium
----- 316

Liste des tableaux

Tableau I-1 : Ordre de grandeur des temps caractéristiques des évènements produits lors d'une irradiation dans le domaine d'énergie où les collisions inélastiques sont prépondérantes. Les chiffres sont ceux couramment utilisés par la communauté de la radiolyse de l'eau. -----	46
Tableau I-2 : Tableau montrant les différences majeurs entre les deux conformations de polyglycine. -----	51
Tableau I-3 : Tableau regroupant les différences majeures entre les deux conformations de polyalanine -----	53
Tableau I-4 : Tableau regroupant les différences majeures entre les deux types de polyproline. ----	54
Tableau I-5 : Les caractéristiques thermodynamiques de la transition de la triple hélice en bobine aléatoire-----	56
Tableau I-6 : Tableau montrant les différences entre les collagènes de type I et II. Les chaînes α individuelles sont identifiées par la nomenclature suivante : α_n (N), où N est le chiffre romain indiquant le type de collagène et n est le numéro de la chaîne α .-----	57
Tableau I-7 : Les rendements des produits volatils formés par la radiolyse des homopolypeptides en phase condensée avec des rayons gamma. Les deux premières colonnes concernent une étude d'irradiation à 25°C puis les échantillons ont été chauffés jusqu'à 100°C pour extraire les produits de radiolyse alors que celle dans la troisième colonne concerne une irradiation à 0°C et les échantillons ont été soumis à une dissolution après irradiation dans divers solvants [1] Hill et al. 1981 ; [2] Garisson et al. 1967.-----	65
Tableau II-1 : Effet du type de liaison chimique sur la fréquence d'élongation de vibration d'un groupe carbonyle et d'un groupe éther -----	76
Tableau II-2 : Effet de la liaison d'hydrogène sur la fréquence d'élongation de vibration d'un groupe carbonyle et d'un groupement NH -----	76
Tableau II-3 : Effet de la masse sur la fréquence d'élongation de vibration d'un groupe carbonyle---	76
Tableau II-4 : Tableau représentant la composition de la bouteille de mélange de gaz utilisé 1 dans le cas où hélium était un gaz étalon-----	93
Tableau II-5 : Composition de la bouteille de mélange de gaz utilisé 2 en présence d'argon servant de gaz étalon-----	94
Tableau II-6 : Caractéristiques du collagène et des polypeptides relatives utilisés dans cette thèse -	95
Tableau II-7 : Récapitulatif des conditions de préparation des films des polymères d'intérêt par spin coating-----	100
Tableau II-8 : Conditions d'irradiation des polymères d'intérêt en fonction du type de rayonnements et du montage expérimental.-----	107
Tableau II-9 : Projectiles traversés par les faisceaux d'ions avant l'arrivée à l'échantillon -----	108
Tableau II-10 : Masse volumique des polymères d'intérêt -----	108
Tableau III-1 : Bandes IR caractéristiques de la liaison peptidique -----	112
Tableau III-2 : Attributions des raies d'absorption du d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA. ν : vibration d'élongation (stretching) ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending) ; ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) ; τ : vibration de déformation asymétrique hors du plan (twisting). as : antisymétrique, s : symétrique-----	115
Tableau III-3 : position des bandes d'absorption des vibrations Amide I dans différentes conformations de la PG-----	118
Tableau III-4 : Résultats numériques de la déconvolution pour le PG-TFA et le PG-AF.-----	120
Tableau III-5 : Résultats numériques de la déconvolution pour le PG-TFA et le PG-AF.-----	122
Tableau III-6 : Effet de la méthode de préparation sur la position de la bande d'amide II. -----	122

Tableau III-7 : Effet de la méthode de préparation des échantillons de PG sur la position de la bande d'amide B. -----	124
Tableau III-8 : Résultats numériques de la déconvolution pour le PG-TFA et le PG-AF.-----	127
Tableau III-9 : Calcul du ratio PGI/PGII dans le cas de PG-TFA et PG-AF respectivement à partir des bandes des composantes des bandes (en %)-----	128
Tableau III-10 : Calcul du ratio PGI/(PGII + PG (random coil)) dans le cas de PG-TFA et PG-AF respectivement-----	128
Tableau III-11 : Tableau montrant l'influence du solvant utilisé pour la préparation de la solution qui sera déposé sur un substrat de silicium par spin coating sur le ratio feuillet β / autres conformations (hélice 3_{10} + random coils).-----	129
Tableau III-12 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge IRFT d'un film de déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting). Ces attributions sont tirées des références suivantes (Krimm & Bandekar, 1986b) (Leclerc et al., 1994) (Lee & Krimm, 1998). -----	133
Tableau III-13 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA. ν : vibration d'élongation (stretching) ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending) ; ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) ; r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation asymétrique hors du plan (twisting). -----	138
Tableau III-14 : Attributions des raies d'absorption d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly) $_{10}$ dans le TFA. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting). -----	144
Tableau III-15 : Attributions des raies d'absorption du spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly) $_{10}$ dans le TFA. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting).-----	149
Tableau III-16 : Tableau montrant la température des différents pics qui apparaissent sur la courbe de la valeur absolue du dérivé du thermogramme et leur attribution la plus probable. -----	152
Tableau III-17 : Tableau montrant les températures caractéristiques qui apparaissent sur la courbe de la valeur absolue du dérivée du thermogramme et leur attribution la plus probable.-----	155
Tableau IV-1 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux apparents de consommation des bandes d'intérêt. -----	164
Tableau IV-2 : Tableau montrant la température des différents pics qui apparaissent sur la courbe de la valeur absolue du dérivé du thermogramme et leur attribution la plus probable. -----	172
Tableau IV-3 : Tableau montrant les valeurs de température et de perte de masse (%) relié à chaque transformation pour chacun des films non irradié, irradié avec 25 kGy et avec 50 kGy. -----	174
Tableau IV-4 : Position et attribution la plus probable des nouvelles bandes formées dans le cas de PG-TFA -----	175
Tableau IV-5 : Tableau montrant leurs rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.-----	180
Tableau IV-6 : Rendement radiochimique initial en H $_2$, CO, CO $_2$ et CH $_4$. Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$. -----	187

Tableau IV-7 : Tableau montrant l'effet de TEL sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.-----	189
Tableau IV-8 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.-----	196
Tableau IV-9 : Tableau résumant les résultats de la déconvolution des zones d'intérêt des spectres IRFT pour les films de PG-AF irradiés avec des ions $^{22}\text{Ne}^{9+}$.-----	207
Tableau IV-10 : Rendement radiochimie initial en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$.-----	207
Tableau IV-11 : Tableau montrant l'influence du ratio (0,75 vs 1,23) sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.-----	209
Tableau IV-12 : Rendement radiochimie initial en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$.-----	209
Tableau V-1 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts.-----	217
Tableau V-2 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts-----	227
Tableau V-3 : Rendement radiochimie initial en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$.-----	232
Tableau V-4 : Tableau montrant l'influence de TEL sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.-----	233
Tableau V-5 : Position et attribution la plus probable des nouvelles bandes formées dans le cas de P-DL-A -----	236
Tableau V-6 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts.-----	241
Tableau V-7 : Températures caractéristiques de l'évolution thermique du P-L-P vierge et leurs attributions les plus probables.-----	247
Tableau V-8 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts.-----	254
Tableau V-9 : Rendements radiochimiques en H_2 , CO et CO_2 . Cas des irradiations avec des faisceaux d'argon 87 MeV/A de TEL= 2,27 MeV/mg/cm ² -----	259
Tableau V-10 : Tableau montrant l'influence de TEL sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.-----	261
Tableau V-11 : Position et attribution la plus probable des nouvelles bandes formées dans le cas de P-L-P -----	263
Tableau VI-1 : Effet de la chaîne latérale sur les G_0 de H_2 , CO et CO_2 à faible TEL (comparaison avec (Hill et al., 1981)).-----	276
Tableau VI-2 : Effet de la chaîne latérale sur les G_0 de H_2 , CO et CO_2 à faible TEL.-----	278
Tableau VI-3 : Effet de la chaîne latérale sur les G_{250} de CH_4 -----	278
Tableau VII-1 : Rendement radiochimie initial en H_2 , CO , CO_2 et CH_4 . Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$.-----	288
Tableau VII-2 : Régions spectrales des monomères et des dimères d'acides carboxyliques ((Lin-Vien et al., 1991), P315-P316) -----	294
Tableau VII-3 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge du collagène de type II préparée à partir d'une solution d'acide acétique 0,1 M. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting).-----	317

Introduction générale

Dans les domaines de la physique et de la chimie, l'étude de l'interaction entre les rayonnements et la matière demeure un domaine fascinant et essentiel. Même si cette discipline remonte au vingtième siècle, elle continue de susciter un grand intérêt, à la fois dans le domaine de la recherche fondamentale et dans des applications pratiques. Les divers aspects de ce domaine de recherche dépassent largement la physique et la chimie conventionnelle. Par exemple, dans le domaine de l'astrophysique, des irradiations simulant les rayons cosmiques sont appliquées à des molécules allant de l'eau aux acides aminés en passant par les composés organiques cycliques permettant de comprendre la formation et la stabilité des molécules complexes en environnements astrophysiques (Vignoli Muniz et al., 2022). Dans le domaine de la physique des matériaux, des équipes de recherche innovent en observant directement les effets provoqués par l'interaction entre des ions et des surfaces à des échelles nanométriques. Des réalisations allant de l'implantation atomique à la nano-structuration démontrent la pertinence et l'impact de cette recherche (Rahali et al., 2023).

Il est également crucial de reconnaître l'importance de ces progrès dans le domaine de la santé. Ils nous donnent un aperçu fondamental des mécanismes sous-jacents aux effets secondaires des rayonnements ionisants sur la matière biologique et contribuent à la mise en place des traitements efficaces et les moins invasifs possibles. Selon l'institut national du cancer (INCa), en 2023, 433 136 nouveaux cas de cancer ont été signalés en France; dont plus de 50 % sont traités par la radiothérapie conventionnelle. Ce type de traitement implique le dépôt de la dose dans la zone tumorale à l'aide de faisceaux de rayons-X à 25 MeV maximum (Figure I-1). Les faisceaux interagissent principalement par effet Compton et par création de paires. En comparaison, les rayons-X utilisés pour la radiographie ont une énergie maximale de 140 keV et les processus majoritaires sont alors les effets photo-électriques et Compton. Les photons X, d'une énergie de 25 MeV, endommageront les acides nucléiques (ADN et ARN), empêchant la réparation des cellules tumorales. La chirurgie et la chimiothérapie peuvent remplacer ou accompagner la radiothérapie. La radiothérapie permet de cibler efficacement la tumeur dans les cas où la chirurgie est difficile à réaliser ou que la chimiothérapie est inefficace. Cependant, le faisceau de photons va interagir avec la matière biologique tout au long de son trajet et y déposer de l'énergie ; ce qui inclue les tissus sains situés proches du point d'entrée du faisceau. Même si le fractionnement de la dose peut permettre aux tissus sains de se réparer des effets causés par l'irradiation avant la nouvelle dose d'irradiation, cet aspect peut s'avérer contraignant pour des tumeurs situées près des organes critiques ou vitaux. Par conséquent, un nouveau type de traitement destiné aux tumeurs radio- et chimio-résistantes, ainsi qu'à celles situées près d'organes vitaux est à l'étude. L'hadronthérapie a une efficacité balistique supérieure à celle des techniques d'irradiation conventionnelles. Cette thérapie utilise des faisceaux d'ions d'énergie cinétique d'environ 100 MeV, principalement des protons mais également des ions carbone qui ont une efficacité biologique plus élevée. Les traitements par irradiation avec ces projectiles sont intéressants car le dépôt de dose est maximal au pic de Bragg, situé à la fin de leur parcours (Figure I-1).

Les structures des dépôts d'énergie en thérapie conventionnelle et en hadronthérapie carbone sont représentées dans la Figure I-1. La figure de gauche représente l'évolution de la dose déposée par des rayons-X (courbe verte) et par des ions C^{6+} à différentes énergies (courbes rouges) en fonction de la profondeur de pénétration dans les tissus, dans le cas du traitement d'une tumeur du cartilage. En hadronthérapie carbone, la variation de l'énergie des faisceaux ioniques (courbes rouges) permet de moduler la position du pic de Bragg et ainsi déposer une dose constante dans tout le volume tumoral (d_1) tout en réduisant la dose déposée dans les tissus sains (d_2).

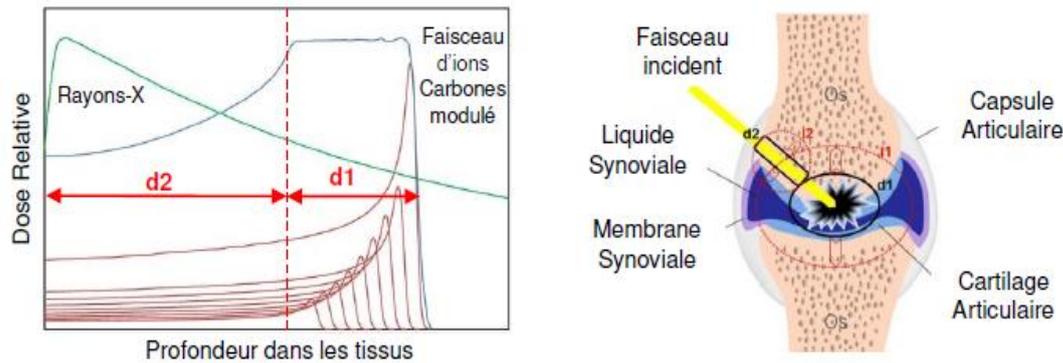


Figure I-1 : À gauche, graphique (Grant & Chang, 2014) de la dose relative déposée en fonction de la profondeur dans les tissus par des rayons X (en vert) et de faisceaux de carbones de différentes énergies (en rouge). La somme de toutes les contributions des ions carbones est présentée en bleu. Les zones d_1 et d_2 font référence aux différentes régions exposées sur la figure de droite, respectivement la zone tumorale et la zone saine, traversées par le faisceau incident. À droite : schéma de l'irradiation d'un chondrosarcome par de rayonnements ionisants.

Bien que l'énergie déposée sur le trajet par les faisceaux d'ions soient réduite, il est nécessaire de s'interroger sur l'impact des traitements sur les tissus sains. En effet, l'irradiation peut avoir des effets directs sur la trajectoire du faisceau (d_2), mais elle peut également avoir des effets indirects sur plusieurs millimètres autour de la zone recevant la dose maximale (d_1) à travers l'émission de petites molécules qui peuvent interagir avec d'autres cellules. Nous pouvons par exemple mentionner l'effet Bystander (Lara et al., 2015) (Georgakilas, 2015), où ces molécules peuvent agir comme des messagers de stress pour les cellules saines voisines.

Le chondrosarcome, une tumeur propre au cartilage, représente 20 % des tumeurs primaires des os chez les adultes de plus de 40 ans. Elle est particulièrement résistante à la radiothérapie et à la chimiothérapie en raison de sa faible concentration en oxygène (hypoxie). L'utilisation de nouvelles méthodes comme l'hadronthérapie s'avère alors intéressante dans le traitement de ce type de tumeurs. Cependant, le stress cellulaire et d'autres effets secondaires peuvent survenir à plusieurs millimètres autour de la zone irradiée (Prise & O'sullivan, 2009) (Georgakilas, 2015) (Lara et al., 2015). Ce stress cellulaire peut provoquer de nouvelles dégradations radio-induites du cartilage en modifiant le métabolisme cellulaire (Vynios, 2014). C'est le cas de l'arthrose articulaire, une répercussion connue de la radiothérapie conventionnelle qui découle des limites d'auto guérison du cartilage, en raison de son caractère avasculaire.

Parce qu'il est situé à l'extrémité des os, le cartilage permet des mouvements sans frottements et agit comme un absorber de chocs. Sa capacité à absorber ces chocs est due à ses propriétés biomécaniques associées à sa structure particulière. Le cartilage est composé à 98 % de matrice extracellulaire, MEC, très dense et à 2 % de chondrocytes. La MEC est principalement constituée de fibres de collagène, la protéine la plus répandue dans le corps humain et qui représente environ 95 % en masse du cartilage. L'élasticité et la robustesse du cartilage découlent de ces fibres de collagène.

Le proton est l'ion le plus utilisé jusqu'à présent pour l'hadronthérapie, dans des centres médicaux tels que CYCLHAD qui vient d'être construit à Caen, juste à côté du GANIL. À terme, ce centre inclura également un cyclotron pouvant accélérer des ions autres que le proton, pour réaliser des programmes de recherche en physique, chimie, biologie et médecine dirigés vers l'hadronthérapie. En effet, un meilleur contrôle du traitement nécessite un effort pluridisciplinaire, et en particulier une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires sous-jacents.

Une collaboration interne entre trois équipes du laboratoire s'est développée dans cette thématique. Depuis plusieurs années, les radiobiologistes de l'équipe ARIA se sont spécialisés dans l'étude de la radiobiologie du cartilage. Afin de caractériser la survie et la mort cellulaire, les séquelles et les effets secondaires de ces irradiations, ils s'intéressent principalement aux effets Bystander induits en radiothérapie et en hadronthérapie. Les chercheurs de l'équipe AMA et de l'équipe MADIR, quant à eux, ont fait une rupture conceptuelle en radiobiologie en ne se concentrant non pas sur les effets directs des rayonnements sur les cellules, mais plutôt sur les effets de ces radiations sur la modification structurelle de la MEC. Les modifications de la MEC sous rayonnements ionisants sont peu documentées. À notre connaissance, il n'existe pas d'étude portant sur l'évolution du composant majeur de la MEC, le collagène de type II, sous hadronthérapie. Les chercheurs de l'équipe AMA se sont concentrés sur l'ionisation et la fragmentation du collagène de type II et sur des peptides modèles du collagène en phase gazeuse sous irradiations ioniques, électroniques et photoniques (VUV). Quant à nous, nous nous sommes intéressés à l'étude du comportement du collagène de type II et des peptides modèles de collagène exposés aux rayonnements ionisants en phase condensée. Pour pouvoir étudier un polymère qui fait partie de la matière vivante, comme les protéines, il est essentiel de comprendre son comportement sous rayonnements avant de s'intéresser à son évolution en présence d'un environnement telle qu'une atmosphère d'eau, de O₂, de l'eau liquide ou une combinaison de ces constituants. Étudier un polymère sous forme gazeuse ou condensée dans une atmosphère inerte permet d'atteindre ces propriétés intrinsèques concernant sa réaction sous rayonnements ionisants, en s'affranchissant des effets liés au solvant et à l'oxygène.

Les collagènes constituent la famille de protéines la plus abondante chez les mammifères. Celui qui nous intéresse ici est le collagène de type II (Coll II). Il est constitué, comme tous les collagènes par une structure en triple hélice formée à partir de trois chaînes polymériques identiques.

L'étude structurelle du Coll II dans l'équipe MADIR a débuté avec le contrat post-doctoral de Mme Tagni Gomez-Leduc en 2018, dont l'objectif était d'étudier les modifications structurelles du collagène de type II, sous rayonnements ionisants. Les premières expériences ont soulevé diverses difficultés liées à la complexité apportée par la variété en acides aminés du coll II et la présence de molécules H₂O structurales qui ont rendu impossible l'analyse des résultats.

À la lumière des résultats de Mme Gomez-Leduc, ma thèse a débuté avec une nouvelle approche visant à simplifier l'étude et s'affranchir de la complexité inhérente à la structure en triple hélice et à la variété des acides aminés rentrant dans la composition du collagène II en faisant une étude fondamentale systématique sur des polymères de substitution, le choix s'est porté sur deux types de polymères :

- Trois homopolypeptides sélectionnées selon l'abondance des acides aminés dans la composition en acides aminés du collagène (Gauza-Włodarczyk et al., 2017) soit la polyglycine, la poly-DL-alanine et la poly-L-proline. Les homopolymères d'acides aminés sont des modèles utiles pour l'étude des dommages causés par les rayonnements ionisants sur les protéines puisqu'ils ont la même structure polypeptidique de base, mais pas la variété de résidus d'acides aminés et donc de chaînes latérales.

L'objectif était d'étudier l'évolution de la chaîne peptidique sous rayonnements ionisants et l'influence de la structure des chaînes latérales sur le comportement du squelette peptidique sous rayonnements ionisants. Ces polypeptides peuvent se replier en différentes structures secondaires (hélice α , feuillet β , ...) et posséder diverses hydrophobicités.

- Deux peptides modèles du collagène (Proline-Proline-Glycine)₁₀ désignée par (PPG)₁₀ et la (Proline-Hydroxyproline-Glycine)₁₀ désignée par (POG)₁₀ ; les plus utilisés pour mimer la

structure de collagène (Bryan et al., 2007a) (Jariashvili et al., 2012a). Leurs avantages par rapport au collagène sont d'abord un nombre réduit des types d'acides aminés constituant l'unité répétitive et une masse réduite permettant une solubilité plus facile.

L'objectif était d'une part de mieux définir l'effet de la structure en triple hélice sur les évolutions des chaînes peptidiques et d'autre part l'influence de la présence des molécules de H₂O structurales sur l'évolution structurale de la triple hélice sous rayonnements ionisants.

L'évolution de deux observables d'intérêt ; les défauts macromoléculaires (défauts créés dans la chaîne) et l'émission gazeuse (gaz émis sous forme de gaz) a été étudiée en fonction de la dose d'irradiation.

L'irradiation en phase condensée sous atmosphère inerte s'imposait pour comprendre comment ces systèmes réagissent avec les rayonnements ionisants en écartant toute apport du solvant (irradiation indirecte, hydrolyse...).

L'évolution des observables d'intérêt a été suivie via des dispositifs d'analyse en ligne, dont l'intérêt est de pouvoir caractériser les matériaux dans leur environnement d'irradiation en sondant toujours le même point de l'échantillon. Lorsque les analyses *in-situ* étaient impossibles (cas des ions de haute énergie), les polymères ont été irradiés dans des ampoules scellées en verre puis analysés hors ligne. Les méthodes spectroscopiques les mieux adaptées pour ce type d'étude avec analyse en ligne sont la spectroscopie infrarouge et la spectrométrie de masse. À des doses très faibles, 25 et 50 kGy, où les modifications sont trop tenues pour être analysées en IRTF, certains films irradiés ont été analysés hors ligne par analyse thermogravimétrique (ATG).

Enfin, le choix des conditions d'irradiation mérite discussion. Bien que l'étude de l'effet du TEL ne soit pas l'objectif prioritaire de ce travail, deux types de rayonnements ionisants ont été utilisés : des rayonnements ionisants de faible TEL (rayons γ et électrons 1 MeV) et des rayonnements de fort TEL (compris entre 1 et 6 MeV/cm²/mg). L'irradiation aux faibles TEL permet l'étude des effets des rayonnements ionisants dans des conditions de dépôt d'énergie plus ou moins homogènes à l'échelle nanométrique et s'affranchir des potentiels effets concertés apportés par les forts TEL.

Les doses utilisées en hadronthérapie sont trop faibles pour produire assez de défauts pour qu'ils soient visibles par IRFT, les doses utilisées étaient donc largement supérieures et comprises dans l'intervalle 25 kGy - 2 MGy. Une telle gamme de doses vise plutôt une étude fondamentale. Cependant, cela n'est pas préjudiciable car, aux doses choisies, il a été démontré durant les précédentes thèses effectuées dans l'équipe MADIR que l'évolution de la concentration des défauts radioinduits dans les polymères est linéaire aux faibles et très faibles doses (Ventura et al., 2016).

Ce mémoire s'articule autour de sept chapitres.

Le premier chapitre se divise en trois parties. La première partie est un rappel sur l'interaction rayonnement-matière. La deuxième partie présente les polymères étudiés pendant cette thèse, allant des homopolypeptides au collagène, et la troisième partie constitue une synthèse bibliographique brève sur le comportement de ces polymères sous rayonnements ionisants. Dans certains cas, un appel à des études faites sous rayonnements non-ionisants (UV) a été fait.

Le deuxième chapitre est dédié à la présentation 1) des dispositifs expérimentaux et des techniques mises en œuvre, tant pour la mise en forme des polymères que pour leur caractérisation, 2) des conditions d'irradiation. Il est également divisé en trois parties. Les techniques de caractérisation des matériaux, irradiés ou non, sont regroupées dans la première partie. Les principales techniques d'analyse utilisées sont la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la spectrométrie

de masse. Les techniques de mise en forme des échantillons dédiés aux expériences d'irradiations sont détaillées dans la deuxième partie. Enfin, dans la troisième partie sont décrites les caractéristiques des faisceaux, les conditions d'irradiation, ainsi que les dispositifs expérimentaux d'analyse en ligne (*in-situ*). Deux dispositifs d'analyse en ligne, CESIR et CIGALE, ont été utilisés dans le suivi de l'évolution des défauts créés dans les chaînes de polymères en fonction de la dose déposée. Le dispositif CESIR permet la caractérisation par spectroscopie infrarouge des défauts macromoléculaires et de certains gaz, tandis que CIGALE permet l'analyse des gaz émis.

Le troisième chapitre dans lequel sont présentés les échantillons étudiés est divisé en deux parties. La première partie regroupe la caractérisation structurale par spectroscopie infrarouge des matériaux non irradiés. Il est également divisé en trois parties. La première partie concerne les trois homopolypeptides (Polyglycine, poly-DL-alanine et poly-L-proline), la deuxième concerne les deux peptides modèles de collagène (PPG)₁₀ et (POG)₁₀ et la troisième concerne le collagène de type II. Dans le cas de la polyglycine, l'influence du choix du solvant sur la structure secondaire est étudiée à travers l'exploitation des formes, des positions et des absorbances des bandes amides. La deuxième partie présente les profils de décomposition thermiques des échantillons non irradiés.

Dans les quatrième et cinquième chapitres sont présentés les résultats sur le comportement sous rayonnements des trois homopolypeptides (polyglycine, poly-DL-alanine et poly-L-proline).

Les homopolypeptides ont été irradiés en atmosphère inerte et à température ambiante, soit avec des rayons γ soit avec des faisceaux d'électrons, ou encore avec des ions lourds rapides. Les deux premiers types de faisceaux conduisent à des TEL faibles, tandis que les ions induisent des TEL plus élevés de trois ordres de grandeur. L'utilisation de ces derniers permet d'étudier l'effet de l'hétérogénéité du dépôt d'énergie sur les phénomènes de transfert d'énergie et sur les mécanismes de formation de défauts de manière plus générale.

Le quatrième chapitre se concentre sur l'homopolypeptide dépourvu de chaînes latérales, la polyglycine. Il est divisé en trois parties. La première partie présente les résultats issus des irradiations des films de PG élaborés à partir d'une solution dans l'acide trifluoroacétique (PG-TFA) avec des faisceaux induisant de faibles TEL dans deux parties respectives suivies de l'effet des ions lourds dans une troisième partie. Dans chacune de ces parties, les défauts macromoléculaires ainsi que l'émission gazeuse seront présentés dans deux sections successives. Dans le cas des irradiations avec des rayonnements ionisants de faible TEL, une analyse thermique de la polyglycine sera présentée dans une troisième section. La quatrième partie traitera l'irradiation des films de PG élaborés à partir d'une solution dans l'acide formique (PG-AF), qui possèdent une forte prédominance en feuillet β par rapport aux autres conformations différents de celui de PG-TFA. Cette partie sera suivie par l'analyse de l'effet de ce ratio sur les défauts macromoléculaires radio-induits et l'émission gazeuse présentée dans une cinquième partie.

Le cinquième chapitre sera divisé en deux grandes parties, la première concerne la poly-DL-alanine et la deuxième concerne la poly-L-proline. La première partie sera divisée en trois sous-parties, la première présente les résultats issus des irradiations avec des faisceaux induisant de faibles TEL, la deuxième présente l'effet des ions lourds. Dans chacune des sous-parties, les défauts macromoléculaires ainsi que l'émission gazeuse seront présentés. L'analyse de l'effet du TEL constitue la troisième sous-partie. La deuxième partie traitera de l'évolution thermique de la poly-L-proline.

Le sixième chapitre constitue une discussion de tous les résultats obtenus avec les homopolypeptides. Il est divisé en deux parties, la première concerne la polyglycine et la deuxième la poly-DL-alanine et la poly-L-proline.

Le septième chapitre est le dernier chapitre regroupe les résultats obtenus sur les deux peptides modèles de collagène irradiés sous faisceaux d'ions rapides.

Le document sera clos par la présentation des conclusions générales de ce travail ouvrant sur les évolutions futures du sujet.

Chapitre I : Synthèse bibliographique

La manière dont les rayonnements interagissent avec la matière varie en fonction de divers facteurs tels que la nature du rayonnement, son énergie, et la composante de la cible (noyaux, électrons) impliquée dans cette interaction. Ce chapitre s'articule en trois parties distinctes. La première partie présente des généralités sur l'interaction entre les rayonnements ionisants et la matière. Elle débute par la définition des grandeurs caractéristiques de cette interaction dans une première sous-partie, les mécanismes impliqués lors des interactions des photons, des électrons et des ions avec la matière seront détaillés dans les trois sous-parties suivantes.

La deuxième partie se concentre sur la description des polymères d'intérêt biologique, au cœur de cette thèse. Une introduction générale sur les acides aminés, les peptides et les protéines sera présentée dans une première sous-partie. Elle sera suivie par la présentation plus spécifique des homopolypeptides sélectionnés, les deux peptides modèles de collagène, et enfin le collagène, dans trois sous-parties successives.

La troisième partie examine le comportement de ces polymères sous l'effet des rayonnements ionisants. Dans certains cas, des résultats obtenus sous photolyse, bien que les rayonnements UV concernés ne soient pas ionisants, seront également inclus. Les études se limitent à la phase condensée.

Le chapitre sera clos par une conclusion générale et l'orientation de l'étude.

1. Interaction rayonnement-matière : aspects généraux

1.1. Terminologie de l'irradiation

1.1.1. Le pouvoir d'arrêt (S)

Le pouvoir d'arrêt est défini par la Commission internationale des unités et mesures de rayonnement (ICRU) comme l'énergie moyenne dissipée par le rayonnement ionisant dans un milieu par unité de longueur de trajet du rayonnement dans ce milieu.

Il est bien sûr impossible de prédire comment une particule chargée donnée interagira avec un atome donné du milieu absorbant. De plus, en considérant le fait que des particules chargées interagissent avec de nombreux atomes lorsqu'elles au cours de leur parcours dans le milieu, à travers des interactions coulombiennes, il n'est possible de prédire qu'une perte d'énergie moyenne par distance parcourue. Ces calculs tiennent compte de la charge, de la masse et de la vitesse (énergie cinétique) de la particule ; ainsi que de la densité et du numéro atomique du milieu absorbant (Nicholas Tsoulfanidis, Sheldon Landsberger, 2021).

1.1.2. Transfert d'énergie linéique (TEL)

Le transfert d'énergie linéique (TEL) est le paramètre le plus largement et conventionnellement utilisé pour quantifier le dépôt d'énergie dans un matériau. La Commission internationale des unités et mesures de rayonnement définit le transfert d'énergie linéaire (TEL) des particules chargées dans un milieu comme suit (I-1):

$$TEL = - \frac{dE_x}{dx} \tag{I-1}$$

Dans cette équation, dE_x est l'énergie moyenne transmise localement au milieu par une particule chargée d'énergie spécifiée parcourant une distance dx . Le terme « transmis localement » fait référence soit à une distance maximale de la trajectoire de la particule, soit à une valeur maximale de

perte d'énergie discrète par la particule au-delà de laquelle les pertes ne sont plus considérées comme locales. Dans l'unité du système international le TEL s'exprime en J.m⁻¹.

L'énergie moyenne perdue par le projectile, $\overline{\Delta E}$, sur une distance Δx est définie par la relation (I-2).

$$\overline{\Delta E} = \bar{n} * \bar{T} \quad (I-2)$$

Dans cette relation, \bar{n} représente le nombre moyen de collisions sur la distance Δx et \bar{T} correspond à l'énergie moyenne transférée à la cible lors d'une collision.

L'énergie moyenne transférée à la cible lors d'une collision, \bar{T} , est définie par la relation (I-3):

$$\bar{T} = \frac{1}{\sigma_{tot}} * \int_0^{T_{max}} T * d\sigma_T \quad (I-3)$$

σ_{tot} est la section efficace totale de la particule incidente ; soit la probabilité de réaliser une collision avec la cible, $d\sigma_T$ correspond à la section efficace différentielle en énergie. Cette dernière représente la probabilité qu'à la particule de transférer à un atome de la cible une énergie comprise entre T et $T + dT$.

Le nombre moyen de collisions sur la distance Δx , \bar{n} est définie par la relation (I-4), dans laquelle N est la densité atomique (en cm⁻³) de la cible.

$$\bar{n} = N * \sigma_{tot} * \Delta x \quad (I-4)$$

Le pouvoir d'arrêt peut être déduit des relations précédentes (I-5) :

$$TEL = - \left(\frac{dE}{dx} \right) = \frac{\Delta E}{\Delta x} = N * \int_0^{T_{max}} T * d\sigma_T \quad (I-5)$$

Dans le cas général, le projectile peut céder son énergie aux atomes de la cible par le biais de deux processus d'interactions : soit à travers des collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la cible, soit à travers des collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible. Le pouvoir d'arrêt total (I-6) est donc la somme des deux pouvoirs d'arrêt nucléaire (_n) et électronique (_e) (Joffre & Pages, 1968) (Jevremovic, 2009).

$$TEL = - \left(\frac{dE}{dx} \right)_{total} = - \left(\left(\frac{dE}{dx} \right)_n + \left(\frac{dE}{dx} \right)_e \right) \quad (I-6)$$

La nature du projectile, son énergie et sa vitesse conditionnent la prédominance de l'un ou l'autre des deux processus d'interaction (électronique ou nucléaire). Les photons d'énergie inférieure ou égale à 1,022 MeV et les électrons d'énergie de l'ordre du MeV, utilisés dans le cadre de la présente thèse, interagissent majoritairement avec les électrons des atomes de la cible.

Les ions peuvent interagir avec la cible à travers des collisions nucléaires et/ou électroniques. Le processus majoritaire est fonction de l'énergie et de la vitesse de l'ion incident. Le dépôt d'énergie par collisions nucléaires est prédominant pour les ions de basse énergie (10⁻⁵ -10⁻² MeV), tandis que le dépôt d'énergie par collisions électroniques devient majoritaire pour des ions d'énergie plus élevée.

Dans le but de s'affranchir de la masse volumique du matériau, et ainsi pouvoir comparer aisément les effets des rayonnements ionisants sur des matériaux de densités différentes, il est d'usage d'utiliser le pouvoir d'arrêt massique, exprimé en $\text{MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1}$ donné par la relation (I-7) dans laquelle ρ est la masse volumique de la cible exprimée en mg.cm^{-3} .

$$TEL_{\text{massique}} = -\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{massique}} = \frac{1}{\rho} * \left(-\frac{\Delta E}{\Delta x}\right) \quad (I-7)$$

En première approximation, le pouvoir d'arrêt massique de l'ion incident dans un matériau polyatomique peut être écrit comme la somme, pondérée par la fraction massique, des pouvoirs d'arrêt massiques de chaque constituant monoatomique (I-8).

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right)_{\text{composé}} = \frac{1}{M} * \sum_{i=1}^n N_i * A_i * \left(-\frac{dE}{dx}\right)_i \quad (I-8)$$

Dans cette équation, i correspond à l'indice relatif à chaque constituant de la cible polyatomique. N_i et A_i représentent respectivement la concentration et la masse molaire de chaque constituant atomique. M est la masse molaire moyenne de la cible.

Les pouvoirs d'arrêt des ions utilisés au cours de cette thèse ont été déterminés grâce au logiciel PIM (Parcours des Ions dans la Matière), développé au CIMAP par S. Bouffard, basé sur les travaux de Ziegler et Biersack (Ziegler & Biersack, 1985). Les valeurs des pouvoirs d'arrêt retenues pour la thèse et données dans ce document sont les valeurs moyennes sur l'épaisseur de l'échantillon traversée par l'ion. L'épaisseur des échantillons a été choisie de manière à ce que la différence de TEL entre la sortie et l'entrée de l'échantillon soit inférieure à 25 %, afin de garantir une irradiation homogène en volume des échantillons.

1.1.3. Parcours projeté de la particule dans la cible

Lorsqu'une particule accélérée traverse un matériau, sa trajectoire n'est pas obligatoirement rectiligne. En effet, la particule peut être déviée au cours d'une succession de chocs avec les atomes de la cible. La distance réelle, R_r , parcourue par une particule, d'énergie E , dans un matériau dépend du numéro atomique et de l'énergie du projectile d'une part, de la composition atomique et de la densité de la cible d'autre part. Elle peut être évaluée par la relation (I-9) :

$$R_r = \int_0^E \left(\frac{dE}{dx}\right)^{-1} dE = \int_0^E (-TEL)^{-1} dE \quad (I-9)$$

Au cours de leurs interactions avec les électrons de la cible, les électrons projectiles sont constamment déviés, leur trajectoire est de ce fait très loin d'être rectiligne. Il est donc plus courant d'utiliser le parcours projeté suivant la direction du faisceau incident, R_p .

Dans le régime des collisions électroniques inélastiques, la trajectoire des ions peut être considérée rectiligne. Les parcours projeté et réel sont alors confondus ($R_p = R_r$). Les valeurs de R_p ont été tabulées par J. F. Ziegler (Ziegler & Biersack, 1985) pour une large gamme d'énergies pour les ions. Elles permettent de calculer la profondeur de pénétration d'un ion d'énergie donnée dans une cible. Ces valeurs de R_p sont utilisées par le logiciel PIM pour obtenir la perte d'énergie de l'ion incident en fonction de la distance parcourue dans la cible.

1.1.4. Fluence et flux

La fluence, φ , représente le nombre de particules pénétrant dans la cible par unité de surface. Elle s'exprime en particules.cm⁻². Le flux Φ représente le nombre de particules incidentes par unité de surface et par unité de temps (I-10). Il s'exprime en particules.cm⁻².s⁻¹.

$$\Phi = \frac{d\varphi}{dt} \quad (I-10)$$

1.1.5. Dose et débit de dose

La dose déposée, D, est l'énergie déposée par unité de masse de la cible. Elle s'exprime en Gray (Gy). Elle est directement reliée à la fluence (en cm⁻²) par le pouvoir d'arrêt massique de l'ion (en MeV.cm².mg⁻¹) selon la relation (I-11) :

$$D = 1,602. 10^{-7} * TEL * \varphi \quad (I-11)$$

Le débit de dose correspond à la dose déposée par unité de temps. Il s'exprime en Gy.s⁻¹ et est relié au flux (en cm⁻¹.s⁻¹) par le pouvoir d'arrêt massique selon (I-12):

$$DD = \frac{dD}{dt} = 1,602. 10^{-7} * TEL * \Phi \quad (I-12)$$

1.1.6. Rendement radiochimique

Lorsque l'irradiation conduit à la création d'une espèce chimique A ou la consommation d'une autre espèce chimique B, l'efficacité de formation de A ou de consommation de B est quantifiée par le rendement radiochimique, G_A et G_{-B} , respectivement.

Le rendement radiochimique représente le nombre de moles d'espèces créées ou consommées par unité d'énergie déposée dans la cible. Dans les équations suivantes, n_A et n_B correspondent aux nombres de moles de A ou B créés ou consommés respectivement, et E est l'énergie déposée dans le matériau.

$$G_A = \frac{dn_A}{dE} \quad G_{-B} = -\frac{dn_B}{dE} \quad (I-13)$$

Dans ce travail, le rendement radiochimique est exprimé en mol. J⁻¹. Cependant, il est courant de rencontrer l'ancienne unité, (100 eV)⁻¹, dans la littérature. Elle correspond au nombre d'espèces créées ou consommées pour 100 électronvolts (eV) déposés dans la cible. Il est possible de passer d'une unité à l'autre par le biais de l'équation (I-14) :

$$G (\text{mol} \cdot \text{J}^{-1}) = G ((100 \text{ eV})^{-1}) * 9,65 * 10^6 \quad (I-14)$$

1.2. Interactions rayons γ - matière

Depuis les découvertes d'Einstein en 1905, les rayonnements électromagnétiques sont décrits par leur dualité onde-corpuscule et peuvent être modélisées de deux manières complémentaires :

- onde électromagnétique : le rayonnement est considéré comme la propagation d'une variation des champs électriques et magnétiques. Elle est caractérisée par une longueur d'onde (λ) et une fréquence (ν).
- photon : la mécanique quantique associe aux modes normaux de la radiation électromagnétique monochromatique un corpuscule de masse nulle et de spin 1 nommé photon dont l'énergie est $E = h\nu$, où h est la constante de Planck ($6,626 \times 10^{-34}$ J s) et ν est la fréquence du rayonnement électromagnétique exprimé en Hertz. Cette relation est connue sous le nom de relation de Planck-Einstein.

L'absorption du rayonnement gamma par la matière implique principalement trois processus d'atténuation (Farhataziz, 1987) (Clegg, 1991; Jevremovic, 2009) (L'Annunziata, 2003): l'effet photoélectrique, l'effet Compton et la production de paires électron-positron.

1.2.1. L'effet photoélectrique

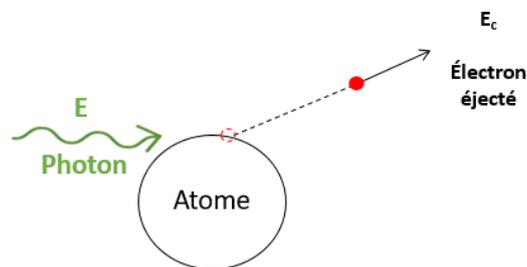


Figure I-1 : Effet photoélectrique : absorption d'un photon par un atome et éjection d'un électron

Lorsqu'un photon de faible énergie pénètre dans le matériau, toute son énergie est absorbée au cours d'une unique interaction avec un électron situé sur une couche profonde. L'électron est alors éjecté (Figure I-1) avec une énergie, E_e , égale à la différence entre l'énergie du photon incident ($h\nu$) et l'énergie de liaison de l'électron ($E_{liaison}$) ; suivant l'équation (I-15),

$$E_e = h\nu - E_{liaison} \quad (I-15)$$

L'électron éjecté peut, à son tour, induire des ionisations et excitations secondaires le long de son parcours dans le matériau jusqu'à sa thermalisation.

1.2.2. L'effet Compton

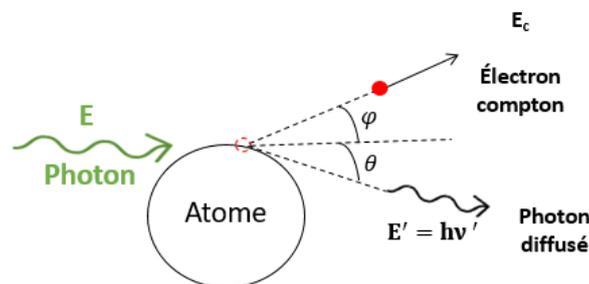


Figure I-2 : L'effet Compton : formation d'une paire d'ions et un photon diffusé (modifié à partir de (Farhataziz, 1987)).

L'effet Compton est rencontré dans le cas où des photons incidents, possédant suffisamment d'énergie, interagissent avec une cible. Au cours de ce processus, le photon incident ne communique qu'une fraction de son énergie à chaque interaction avec un électron peu lié. À la suite de l'interaction, le photon est diffusé avec une énergie E' , inférieure à l'énergie initiale, selon un angle θ par rapport à

sa trajectoire initiale. L'électron est quant à lui éjecté avec une énergie E_c selon un angle φ par rapport à la trajectoire du photon primaire. L'énergie E_c de l'électron éjecté correspond à l'énergie transférée par le photon (Figure I-2). Le photon dévié continue son parcours à travers la matière et peut interagir avec les électrons de la cible.

1.2.3. Création de paires électron-positron

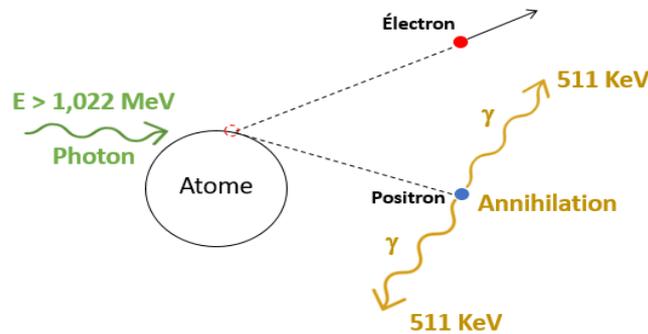


Figure I-3 : Création de paires électron –positron

La production de paires électron-positron est le principal processus de dissipation de l'énergie par des photons gamma d'énergie très élevée (supérieure au double de l'énergie de l'électron au repos proche d'un noyau). Elle aboutit à la création d'un électron et d'un positron (Figure I-3). L'annihilation du positron avec un électron environnant est très rapide et conduit à l'émission de deux photons γ , d'une énergie de 511 KeV, qui se propagent dans la même direction mais en sens opposé (L'Annunziata, 2003).

1.2.4. Importance relative des différents processus

La quantification des processus décrits ci-dessus se fait par le biais du coefficient d'atténuation, μ , qui permet de caractériser la probabilité d'interaction d'un photon par unité de longueur dans un milieu homogène (Joffre & Pages, 1968). Ce coefficient est fonction de l'énergie des photons incidents et du numéro atomique de l'élément constitutif du milieu traversé.

Pour un faisceau parallèle et monoénergétique, la fraction $\frac{dI}{I}$ des photons absorbés dans une épaisseur dx du milieu considéré, est proportionnelle au coefficient d'atténuation μ et à l'épaisseur de matière considérée (I-16).

$$\frac{dI}{I} = -\mu * dx \quad (I-16)$$

Dans cette relation, I représente le flux des photons. Elle est définie comme le nombre de photons traversant une section donnée par unité de temps. Elle s'exprime en photons.cm⁻².s⁻¹.

Le flux des photons à une profondeur x est alors donnée par la relation (I-17),

$$I = I_0 * e^{-\mu x} \quad (I-17)$$

I_0 est le flux des photons incidents.

La Figure I-4 montre l'importance relative des trois principaux modes d'interaction photon-matière en fonction de l'énergie des photons incidents et du numéro atomique de la cible.

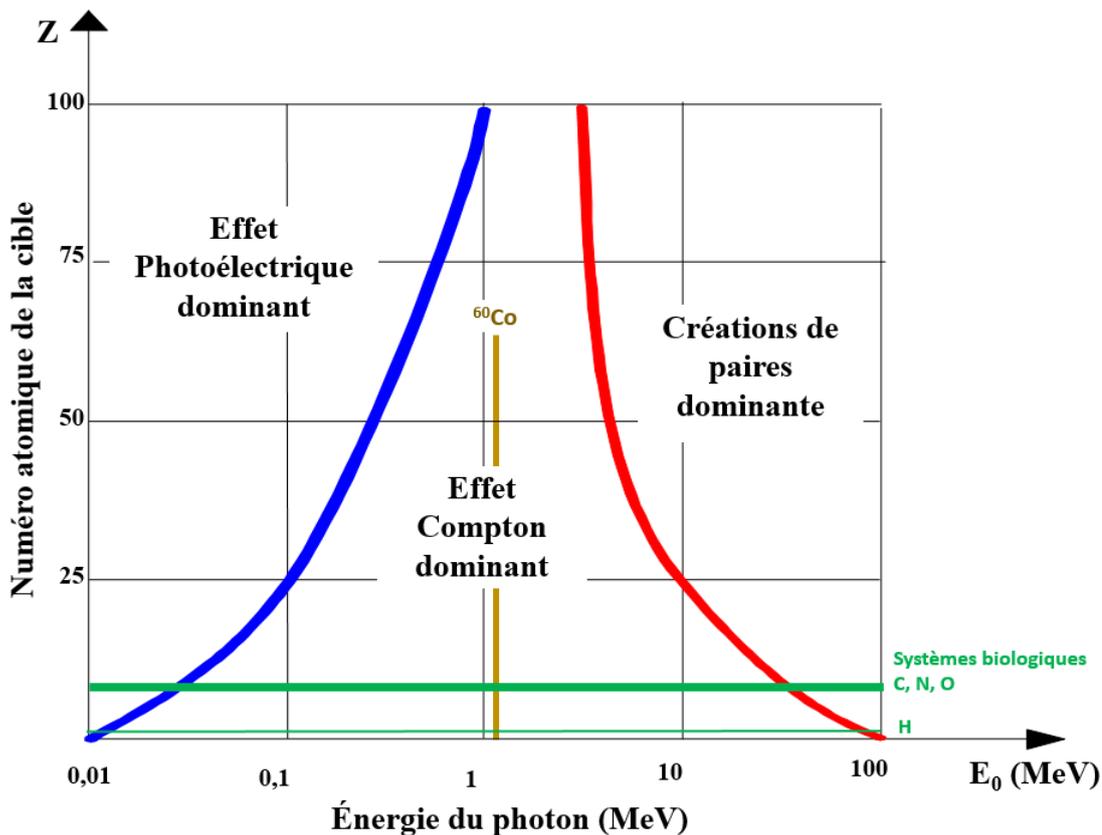


Figure I-4 : Processus impliqués dans l'interaction des photons avec la matière en fonction de l'énergie incidente et du numéro atomique de la cible (modifié à partir de Salado, 2016).

Les photons γ utilisés dans cette thèse sont issus de la désintégration radioactive de noyaux ^{60}Co . Leur énergie étant de 1,25 MeV, c'est l'effet Compton qui prédomine. L'irradiation des polymères concernés par cette thèse avec des rayonnements γ peut donc être considérée comme une irradiation isotrope avec des électrons de la cible. De ce fait, nous considérons les irradiations avec des électrons de 1 MeV et les irradiations avec les rayons gamma comme équivalentes.

1.3. Interactions électrons-matière

Une particule chargée incidente peut interagir soit avec le nuage d'électrons, soit avec le noyau. Au cours de chaque collision, de l'énergie est échangée entre la cible et la particule incidente. Il existe deux types de collisions : les diffusions élastiques et les diffusions inélastiques qui diffèrent dans la distribution de l'énergie après la collision.

1.3.1. Collisions inélastiques avec les électrons des atomes de la cible

La collision est dite inélastique si une partie de l'énergie cinétique de l'électron incident est transmise à la cible et transformée sous une forme autre que cinétique. L'électron incident (ou primaire) est ralenti et dévié de sa trajectoire. Le devenir de l'électron de la cible est fonction de l'énergie déposée lors de l'interaction.

Si la quantité d'énergie transférée (E) est supérieure ou égale à l'énergie d'ionisation d'un électron de la cible (E_i), celui-ci est éjecté de son orbite : c'est l'ionisation. L'électron, éjecté avec une énergie cinétique ($E - E_i$), est alors appelé électron secondaire et peut à son tour conduire à des ionisations si son énergie est suffisante.

Dans le cas où l'énergie transférée est insuffisante pour expulser l'électron de l'atome d'origine, mais suffisante pour le porter à un niveau énergétique plus élevée, l'atome sera excité.

La Figure I-5 illustre la distribution des sites d'ionisation le long du parcours d'un électron primaire et des électrons secondaires selon la classification de Mozumder et Magee (Mozumder & Magee, 1966). Ces sites s'apparentent à des grappes d'ionisations dont la forme et les dimensions géométriques dépendent de l'énergie des électrons secondaires.

Si l'énergie déposée est inférieure à 100 eV, l'électron secondaire formé sera caractérisé par un TEL élevé, c'est-à-dire qu'il transférera son énergie très rapidement dans un domaine spatial restreint qui est appelé lobe (ou « spur » en anglais). Le lobe ne contient que quelques sites d'ionisations. Sa forme reste approximativement sphérique, son rayon ne dépasse pas 2 nm et contient typiquement 3 à 5 molécules ionisées, et autant de molécules excitées.

Si l'énergie déposée est comprise entre 100 et 500 eV, les lobes prennent la forme de gouttes ou d'essaims (« blob » en anglais) dont la longueur est de l'ordre de 10 nm. Ils conduisent à une certaine hétérogénéité spatiale du dépôt d'énergie puisque la densité d'ionisations est alors significative.

Si l'énergie déposée est comprise entre 500 et 5000 eV, des traces courtes (« short tracks » en anglais), dans lesquelles les densités d'ionisations et d'excitations sont plus élevées que dans les « gouttes », sont formées.

Les trajectoires des électrons secondaires sont étendues à partir de la trace primaire (Figure I-5).

Pour des électrons incidents dont l'énergie est comprise entre 0,5 et 2 MeV (ce qui est représentatif de la gamme d'énergie des électrons délivrés par les accélérateurs), la proportion des lobes contenant quelques sites d'ionisations avoisine 65% alors que les traces courtes représentent 25% de l'ensemble des sites d'ionisations créés. Les 10% restant correspondent aux « gouttes ».

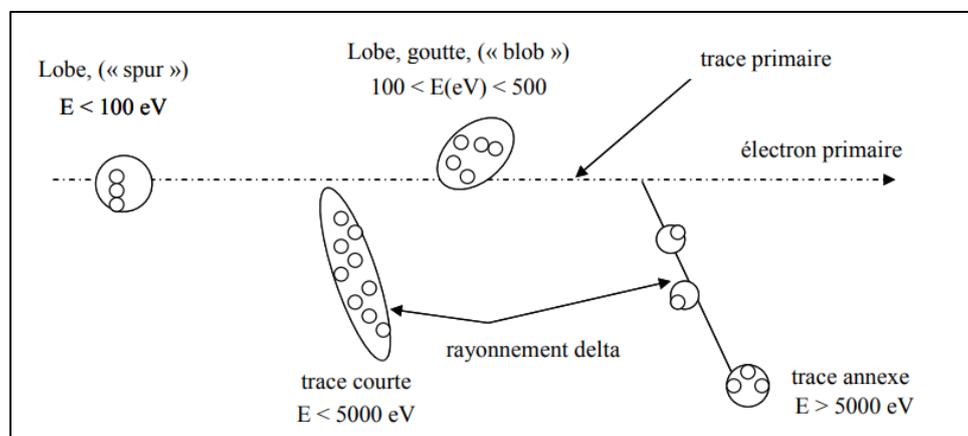


Figure I-5: Distribution des sites d'ionisations dans la trace d'un électron selon la classification de Mozumder et Magee (Mozumder & Magee, 1966). E représente l'énergie déposée par l'électron secondaire. Reprise de (Ventura, 2013a)

Au fil de leur parcours dans la matière, les électrons primaires et secondaires vont être ralentis au cours de chocs successifs jusqu'à leur thermalisation. L'énergie des électrons utilisés pour les irradiations de cette thèse est de 1 MeV ; ces particules sont donc relativistes. L'expression du pouvoir d'arrêt est très complexe si les effets relativistes doivent être pris en compte. Cependant, l'expression (I-18) simplifiée de Bethe-Bloch (Clegg, 1991), valable dans le cas non relativiste, fournit des valeurs de pouvoir d'arrêt qui demeurent de bonnes approximations.

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{K\rho Z_2}{A v_1^2} \ln \left[\frac{2m_0 v_1^2}{E_1} \right] \quad (I-18)$$

Dans cette équation, K est une constante, ρ est la masse volumique du matériau, Z_2 est le numéro atomique de l'atome cible, A est le nombre de masse des atomes cibles, v_1 est la vitesse de l'électron incident, m_0 est la masse au repos de l'électron et E_1 représente l'énergie d'ionisation des atomes cibles. Pour des électrons d'énergie E_1 inférieure à 400 keV, le pouvoir d'arrêt varie approximativement en $1/E_1$. Le pouvoir d'arrêt est minimal pour des électrons ayant des énergies de l'ordre du MeV puis augmente lentement avec E pour des énergies supérieures.

1.3.2. Collisions élastiques avec les noyaux des atomes de la cible

La collision est dite élastique si la particule incidente (électron) apporte de l'énergie cinétique dans le système. Ces collisions sont conceptuellement similaires aux collisions entre les boules de billard.

L'importante différence de masse entre l'électron incident et le noyau de l'atome cible a deux conséquences. La première est que l'électron ne transfère que très peu d'énergie à l'atome cible au cours de cette interaction. La seconde est liée au champ électrostatique autour du noyau. Les interactions coulombiennes résultantes conduisent à une déviation importante de la trajectoire de l'électron.

Afin de tenir compte du parcours très sinueux des électrons dans la matière, il est plus adéquat de considérer le parcours projeté R_p , distance entre le point d'entrée dans le matériau et le point d'arrêt au lieu du parcours réel R_r . Tant que l'énergie des électrons reste supérieure à 10 keV, le parcours projeté est approximativement égal à $0,7 * R_r$ (Rullier-Albenque, 1993).

1.3.3. Rayonnement de freinage (Bremsstrahlung)

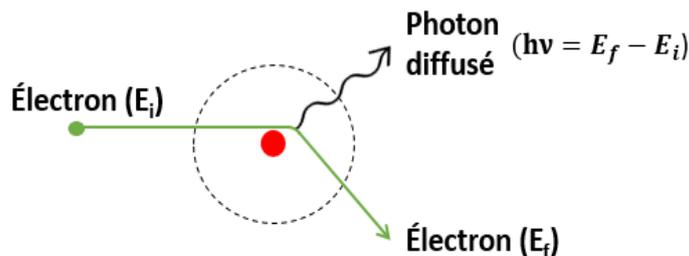


Figure I-6 : Production du rayonnement de Bremsstrahlung

Lorsqu'une particule chargée passe à proximité d'un noyau, elle interagit avec son champ coulombien. La particule est alors soumise à une accélération et est soit attirée soit repoussée par le noyau. Sa trajectoire est déviée et elle est ralentie. Il résulte de cette interaction un transfert d'énergie sous la forme d'un photon appelé rayonnement de freinage ou rayonnement de Bremsstrahlung. Ce rayonnement contribue de façon négligeable à la perte d'énergie des électrons accélérés dont l'énergie est de l'ordre du MeV.

1.3.4. Rayonnement Cerenkov

Lorsqu'une particule chargée pénètre dans un matériau à une vitesse supérieure à celle de la lumière dans ce matériau v ($v = c/n$), il en résulte une « onde de choc » électromagnétique appelée rayonnement de Cerenkov.

Au cours de l'irradiation des polymères, le dépôt d'énergie selon ce processus est négligeable devant tous les autres processus d'interaction des électrons primaires avec les atomes cibles. Le TEL résultant est donné par l'équation (I-19).

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_{Cerenkov} = 10^{-6} \text{ MeV.cm}^2.\text{mg}^{-1} \quad (I-19)$$

1.4. Interactions ions lourds-matière

Les ions lourds rapides sont des particules chargées électriquement qui possèdent une énergie supérieure à 1 MeV/A (MeV par nucléon ou par unité de masse atomique).

Quand un ion lourd accéléré pénètre dans un matériau, il cède progressivement son énergie au matériau cible traversé, soit :

- Par interaction avec les électrons de la cible (collisions inélastiques), l'énergie cinétique totale n'est plus conservée et la trajectoire est peu modifiée après chaque collision de l'ion;
- Par interaction avec les noyaux (collisions élastiques). Dans ce cas, l'énergie cinétique totale est conservée et la trajectoire de l'ion est modifiée à chaque collision. Le mécanisme prépondérant est fonction de la vitesse, de la masse et de la charge de l'ion incident.

Pour les irradiations des polymères d'intérêt biologique de cette thèse, nous avons utilisé des ions $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7,2 MeV/A, des ions $^{20}\text{Ne}^{9+}$ de 10,39 MeV/A, des ions $^{13}\text{C}^{5+}$ de 9,6 MeV/A et des ions $^{36}\text{Ar}^{18+}$ de 87,5 MeV/A, à l'entrée de l'échantillon. Dans ce domaine d'énergies, les collisions inélastiques sont largement prédominantes devant les collisions élastiques. Par conséquent, seules les interactions inélastiques ions lourds-électrons seront discutées dans cette partie.

1.4.1. Pouvoir d'arrêt et vitesse de l'ion incident

Le dépôt d'énergie par collisions inélastiques dépend de nombreux paramètres qui rendent quasiment impossible de définir de manière exhaustive les processus en jeu au cours des interactions inélastiques. Toutefois, des approximations basées sur la vitesse du projectile permettent de définir de manière un peu plus détaillée les processus actifs au cours des interactions par collisions inélastiques. Trois domaines d'interactions peuvent être décrits en comparant la vitesse de l'ion incident, v_1 , au produit $Z_1^{2/3}v_0$. Dans cette expression, v_0 , est la vitesse orbitale de l'électron 1s de l'atome d'hydrogène, c'est-à-dire la vitesse de Bohr :

$$v_0 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{e^2}{\hbar} = \frac{c}{137} \quad (I-20)$$

Le paramètre c est la vitesse de la lumière dans le vide.

Chacun de ces trois domaines correspond à un processus prépondérant :

- Domaine des hautes vitesses : l'interaction peut être traitée comme une perturbation. Les vitesses des ions utilisés dans ce travail se situent dans le domaine des hautes vitesses.
- Domaine des vitesses intermédiaires : compétition entre capture électronique et l'ionisation.
- Domaine des basses vitesses : l'ion incident et l'atome cible forment une quasi molécule.

1.4.1.1. Domaine des hautes vitesses : $v_1 \gg Z_1^{2/3} v_0$

Lorsque l'ion pénètre dans la cible, il perd rapidement tous ses électrons. Sa charge est alors égale à $Z * e$. L'approximation la plus simple consiste alors à considérer que l'ion incident, privé de ses électrons, interagit avec les électrons de la cible dans un potentiel Coulombien pur (Rutherford). L'énergie transférée, T , par l'ion s'exprime alors selon l'équation (I-21) (Balanzat & Bouffard, 1992) :

$$T = \frac{2 Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} \cdot \frac{1}{b^2 + \left(\frac{r_m^0}{2}\right)^2} \quad (I-21)$$

Où Z_1 est le numéro atomique de l'ion incident, M_e est la masse de l'électron au repos, v_1 est la vitesse de l'ion incident, b est le facteur d'impact et r_m^0 est la distance d'interaction.

Afin de prendre en compte les phénomènes d'excitations électroniques, H. Bethe (H. Bethe, 1930) (H. A. Bethe, 1953) a développé des calculs de mécanique quantique permettant de calculer la perte d'énergie par interactions électroniques d'un ion de vitesse v_1 avec une cible de numéro atomique Z_2 et de densité atomique N_2 selon (I-22) :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4 Z_1^2 e^4}{M_e v_1^2} \cdot N_2 Z_2 \ln\left(\frac{2 M_e v_1^2}{I}\right) \quad (I-22)$$

Le paramètre I , en eV, est le potentiel moyen d'ionisation, relatif à la cible. Si la valeur de I est inconnue, il est possible d'utiliser l'approximation suivante (I-23),

$$I(\text{eV}) = 10 * Z_2 \quad (I-23)$$

1.4.1.2. Domaine des vitesses intermédiaires $v_1 \approx Z_1^{2/3} v_0$

Lors de son parcours dans la cible, l'ion capture des électrons appartenant aux atomes de la cible et sa charge diminue. Dans ce domaine de vitesses, il s'établit une compétition entre la capture électronique et l'ionisation : la loi de Bethe n'est plus applicable de manière stricte (I-22). Il faut remplacer la charge initiale de l'ion incident par sa charge effective résultant de la compétition entre la capture électronique et l'ionisation. La courbe représentant l'évolution du pouvoir du TEL en fonction de la vitesse de l'ion incident s'éloigne de la loi en $1/v_1^2$. Le pouvoir d'arrêt électronique passe par un maximum, connu sous le nom de « Pic de Bragg », avant de décroître lorsque la vitesse de l'ion diminue. La densité d'ionisation décroît après le pic de Bragg.

1.4.1.3. Domaine des basses vitesses $v_1 \ll Z_1^{2/3} v_0$

Dans ce domaine de vitesse, l'ion possède la majorité de ses électrons. Quand l'ion et les atomes de la cible entrent en collision, les nuages électroniques des deux protagonistes se recouvrent pour former une quasimolécule possédant ses états propres. Le calcul du potentiel d'interaction devient alors très complexe.

Les expressions du pouvoir d'arrêt électronique dans ce domaine de vitesse, proposées par Lindhard (Lindhard et al., 1963) (I-25) et Firsov (Firsov, 1959) (I-24), sont les suivantes :

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A * 5.15 * (Z_1 + Z_2) * 10^{-15} * \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{Firsov}) \quad (I-24)$$

$$\left(-\frac{dE}{dx}\right)_e = N_A * Z_1^{\frac{1}{\sigma}} * 8 * \pi * e^2 * r_B * \frac{Z_1 * Z_2}{\left(Z_1^{\frac{2}{3}} + Z_2^{\frac{2}{3}}\right)^{\frac{3}{2}}} * \frac{v_1}{v_0} \quad (\text{Lindhard}) \quad (I-25)$$

Ces formules ne permettent cependant pas d'obtenir une estimation fiable du pouvoir d'arrêt électronique, les valeurs expérimentales et celles calculées par cette expression étant assez éloignées. Néanmoins, elles permettent de montrer que le pouvoir d'arrêt est proportionnel à la vitesse de l'ion dans le domaine des basses vitesses.

1.4.2. Structure spatiale et temporelle du dépôt d'énergie

Les vitesses des ions utilisés au cours de la thèse se situent dans le domaine des hautes vitesses. Le dépôt d'énergie se fait alors via des collisions inélastiques avec les électrons de la cible.

1.4.2.1. Structure spatiale du dépôt d'énergie

Dans le régime des collisions inélastiques, l'écart important entre les masses des ions lourds et celle des électrons avec lesquels ils interagissent induit d'une part, très peu de transfert de moment cinétique et donc les ions sont très peu déviés de leur trajectoire qui peut être considérée comme linéaire, et d'autre part, une perte faible d'énergie des ions par collisions. La conséquence de cette perte d'énergie très limitée au cours des collisions est la mise en place d'un freinage progressif et continu des ions au cours de leur parcours dans le matériau. Lors du passage de l'ion incident, les atomes cibles sont excités et ionisés. Les électrons éjectés pendant l'ionisation possèdent des énergies variées et leur distance de migration définit un cylindre d'ionisation autour du passage de l'ion, appelé la trace:

- Les électrons de faible énergie possèdent une distance de migration faible et forment le cœur de trace : ce sont les plus nombreux. De ce fait, la densité d'excitation et d'ionisation dans le cœur de trace est très importante. Le rayon du cœur de trace varie avec l'énergie de l'ion incident. Il est de l'ordre de quelques nanomètres.

- Les électrons d'énergie élevée possèdent une distance de migration plus importante et forment la pénombre. La densité d'ionisation dans cette région est moins importante que celle observée dans le cœur de trace car les électrons de fortes énergies sont moins nombreux. Le rayon du halo dépend de l'énergie de l'ion incident et de son numéro atomique. Il est de l'ordre de quelques micromètres. Comme le montre la Figure I-7, qui schématise la trace, le dépôt d'énergie est fortement hétérogène sous irradiations ioniques.

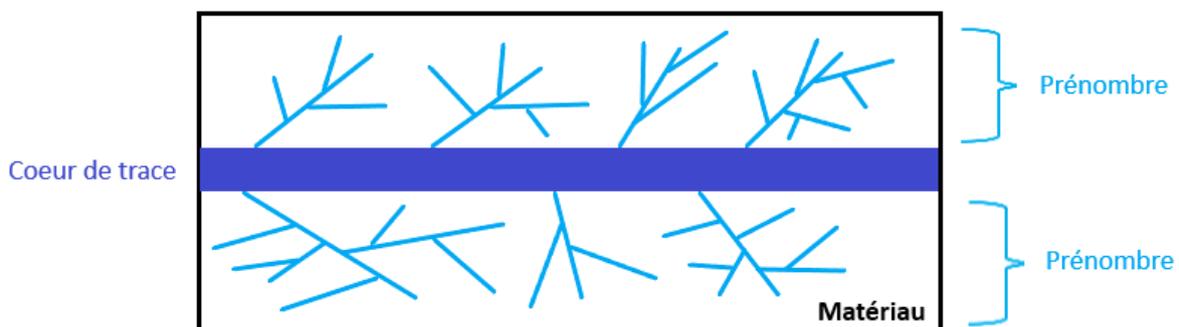


Figure I-7 : Schématisation de la trace d'un ion incident dans le matériau cible. Le cœur de trace correspond au passage de l'ion incident et aux trajectoires des électrons de faibles énergies. La pénombre correspond aux trajectoires des électrons secondaires de fortes énergies.

Pour un ion incident donné, le rayon de la trace augmente avec sa vitesse. Il est possible de calculer ce rayon grâce aux équations de Waligòrski (Waligòrski *et al.*, 1986). La Figure I-8 représente l'évolution de la dose et de la fraction de dose déposées dans l'eau liquide en fonction du rayon autour du passage de l'ion, pour des ions oxygène ayant une énergie initiale de 13,6 MeV/A. Cette figure montre que 50 % de la dose est déposée dans un rayon d'environ 11,4 nm : c'est le rayon du cœur de trace. La région située au-delà de ce rayon et allant jusqu'à 100% de dose déposée correspond à la pénombre.

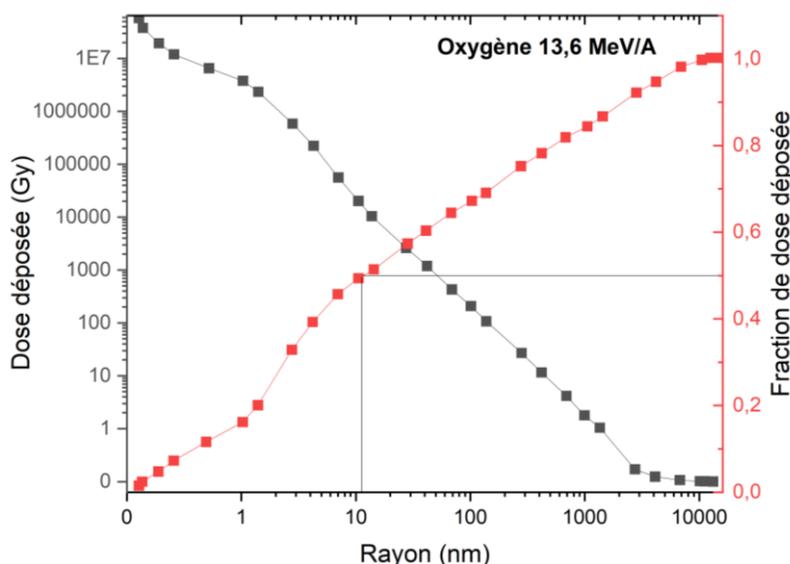


Figure I-8 : Évolution de la dose et de la fraction de dose déposée dans l'eau liquide en fonction du rayon autour du passage de l'ion pour des ions oxygène d'énergie 13,6 MeV/A (modifié à partir de M. P. R. Waligòrski *et al.*, 1986).

1.4.2.2. Structure temporelle du dépôt d'énergie

Au cours d'une irradiation où les collisions inélastiques sont prépondérantes, les premiers instants de post-irradiation se situent entre 10^{-17} et 10^{-15} s : c'est la durée de l'interaction entre l'ion incident et les électrons de la cible. C'est la phase dite de physique atomique de l'irradiation. Le Tableau 1 récapitule les différentes phases de l'irradiation, ainsi que les événements qui y sont associés.

Entre 10^{-15} et 10^{-12} s intervient le processus d'homogénéisation de la température de la cible : les produits de l'interaction atteignent la température du matériau. C'est la phase physico-chimique de l'irradiation. Notons que les radicaux sont formés au cours de cette étape.

Entre 10^{-12} et 10^{-6} s, les radicaux créés diffusent et réagissent avec la cible : c'est la période de chimie pure. Au-delà de 10^{-6} s, il est possible de considérer que l'état stationnaire est atteint.

Tableau I-1 : Ordre de grandeur des temps caractéristiques des événements produits lors d'une irradiation dans le domaine d'énergie où les collisions inélastiques sont prépondérantes. Les chiffres sont ceux couramment utilisés par la communauté de la radiolyse de l'eau.

Étape	Évènement	Temps (s)
Physique atomique	Interaction ion incident - électrons de la cible	$10^{-17} - 10^{-15}$
	Excitation et ionisation des molécules, transfert d'énergie aux électrons secondaires	10^{-16}
Physico-chimique de l'irradiation	Homogénéisation de la température de la cible : formation de radicaux	$10^{-15} - 10^{-12}$
Chimie pure	Diffusion et réaction des radicaux	$10^{-12} - 10^{-6}$
	Distribution quasi homogène des espèces réactives	10^{-6}

2. Des homopolypeptides au collagène

2.1. Généralités sur les acides aminés, peptides et protéines

2.1.1. Acide aminé

Les protéines sont des macromolécules constituées d'unités répétitives d'acides aminés. Les acides aminés sont organisés selon la structure chimique $H_2N-C_\alpha(R)-CO_2H$, où (R) représente la chaîne latérale spécifique à chaque acide aminé. Seule exception à cette règle, la glycine qui ne possède pas de chaîne latérale et pour laquelle le groupement R est un atome d'hydrogène. Grâce aux groupements amine et acide carboxylique terminaux, chaque acide aminé peut agir soit comme une base en acceptant un proton, soit comme un acide en donnant un proton.

La Figure I-9 présente les vingt acides aminés les plus fréquemment rencontrés dans les protéines. Les acides aminés sont classés selon que leur chaîne latérale est polaire, apolaire ou chargée. Plus un acide aminé contient de liaisons polarisées telles que CO, NH, OH, SH ou NH_2 , sur sa chaîne latérale, plus celle-ci sera polaire et plus l'acide aminé sera hydrophile et pourra établir des liaisons hydrogène (LH) avec les molécules H_2O . À l'inverse, un acide aminé sera hydrophobe si sa chaîne latérale ne contient que des atomes de carbone et d'hydrogène. La dernière catégorie est constituée par les acides aminés, basiques ou acides, qui possèdent une chaîne latérale chargée positivement ou négativement à pH neutre, ce qui les rend également hydrophiles.

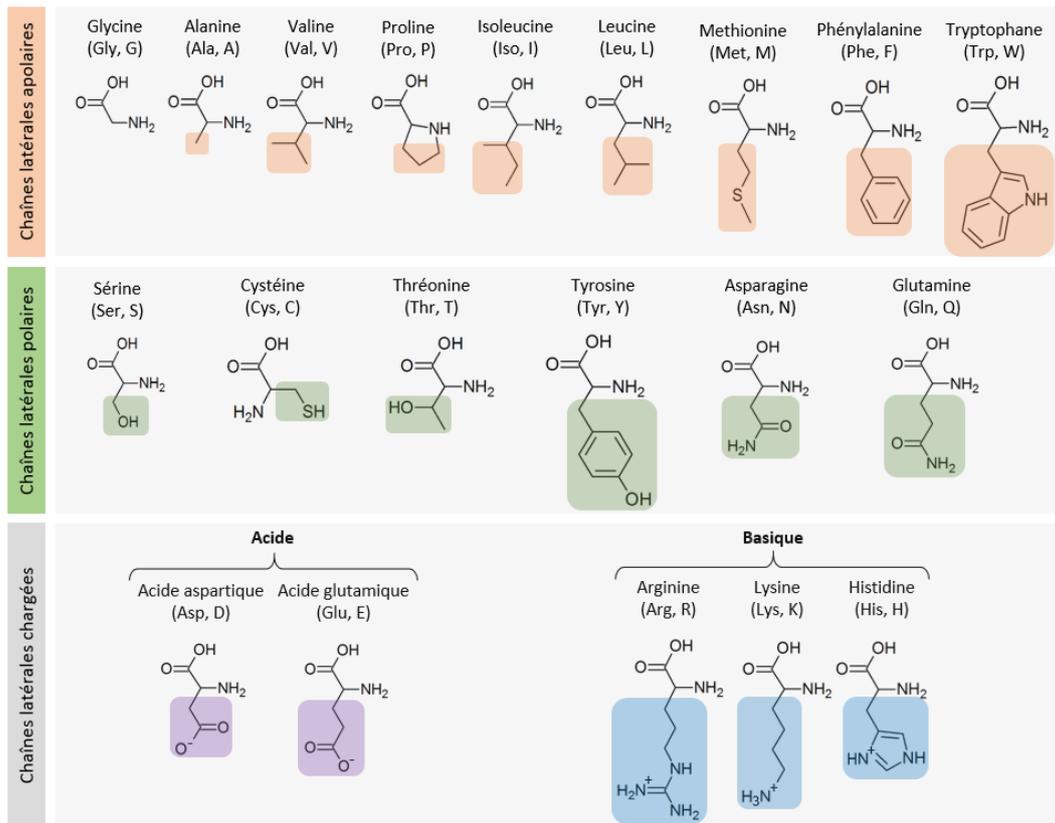


Figure I-9 : Liste des 20 acides aminés protéinogènes. Les sections colorées soulignent les chaînes latérales des acides aminés (Lalande, 2018a).

2.1.2. Liaison peptidique

Une liaison peptidique est une liaison covalente qui se forme lorsque l'acide carboxylique d'un acide aminé réagit avec l'amine d'un autre acide aminé. Il s'agit d'une fonction amide dont la formation s'accompagne de la libération d'une molécule d'eau. C'est grâce à ces liaisons peptidiques que les acides aminés se lient entre eux pour former les protéines.

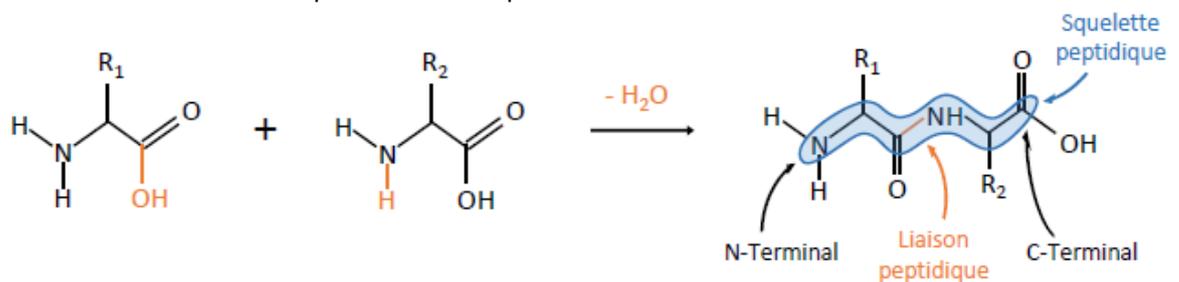


Figure I-10 : Processus de formation d'une liaison peptidique entre deux acides aminés dont les chaînes latérales sont respectivement notées R₁ et R₂ (Lalande, 2018a).

Le schéma de la Figure I-10 illustre la formation d'un dimère peptidique suite à la création d'une liaison peptidique entre deux acides aminés dont les chaînes latérales sont nommées respectivement R₁ et R₂. Les quatre atomes (C, N, O et H) sont dans le même plan, les liaisons sont donc coplanaires.

Le dimère peptidique, conservant une fonction amine primaire du côté du N-terminal et une fonction acide carboxylique du côté du C-terminal, possède les mêmes groupes fonctionnels que l'acide α-aminé. Il peut ainsi continuer à réagir pour conduire à un oligomère peptidique ou à une protéine; en fonction du nombre de résidus d'acides aminés constituant la macromolécule finale.

2.1.3. Polypeptides et Protéines

Par convention, une protéine est un système comportant au moins une cinquantaine d'acides aminés (Cornishbowden, 1984). Pour un nombre d'acides aminés plus petit, le terme utilisé est celui de polypeptide ou peptide.

Les protéines peuvent être décrites selon quatre niveaux d'organisation structurale. La séquence linéaire d'acides aminés formant une chaîne polypeptidique constitue la structure primaire de la protéine. Cette structure, qui ressemble à un chapelet de « perles » d'acides aminés, est le squelette de la protéine. Ce squelette peut se tordre et se replier sur lui-même pour donner des niveaux d'organisation moléculaires plus complexes (structures secondaire, tertiaire et quaternaire). La Figure I-11 montre les différents niveaux d'organisation structurale des protéines.

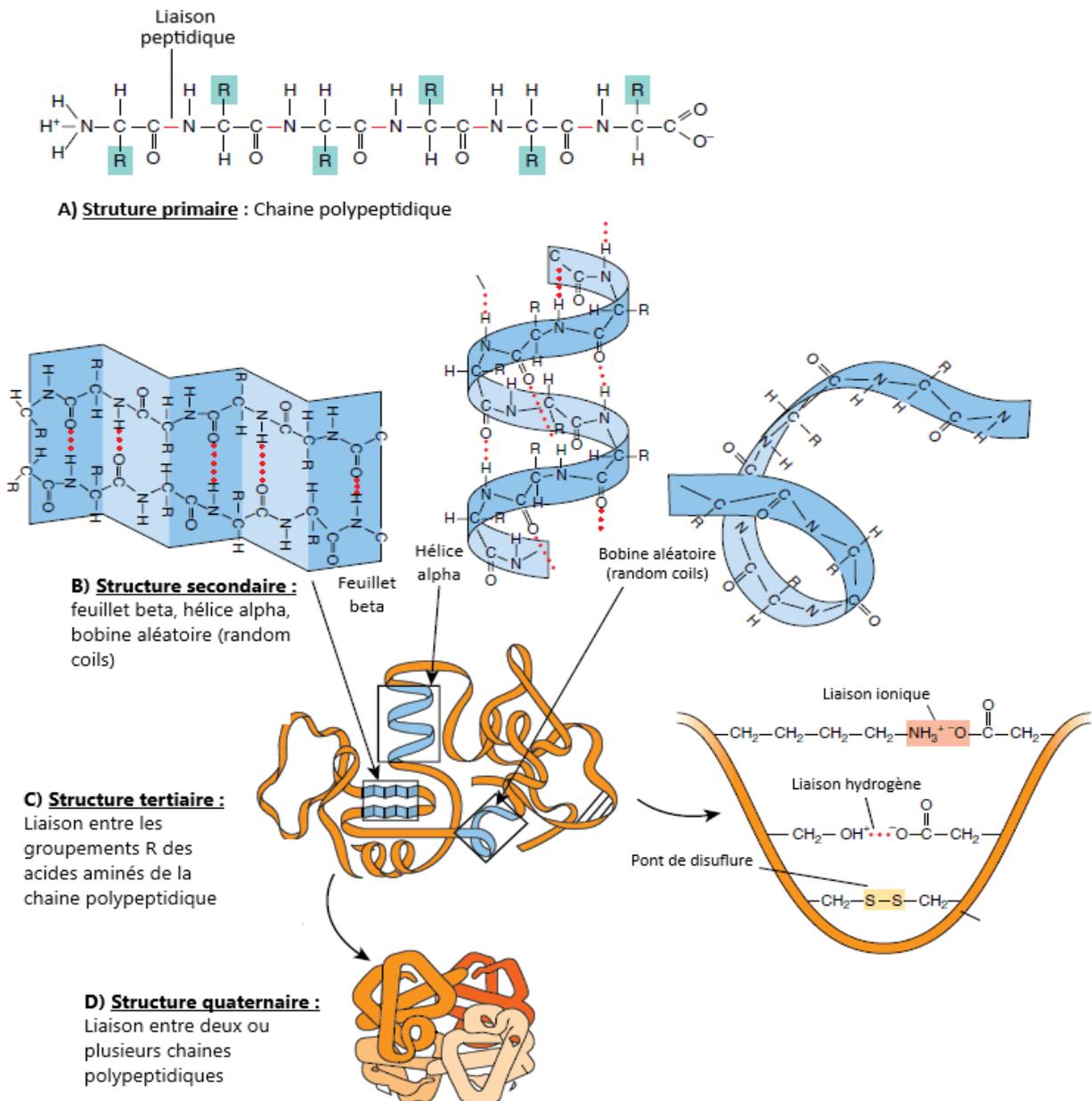


Figure I-11: Les différents niveaux d'organisations structurales des protéines (modifié à partir de Kumar, 2021).

2.1.4. Structure primaire

La structure primaire correspond à la séquence d'acides aminés formant la chaîne polypeptidique, sans aucune référence à une quelconque configuration spatiale. Elle constitue la carte d'identité de la protéine, l'empreinte digitale qui permet de l'associer à d'autres protéines de la même famille mais qui assure son unicité.

Toujours par convention (Branden & Tooze, 2012), pour un assemblage de plusieurs acides aminés, l'atome d'azote du groupement fonctionnel amine n'ayant pas réagi est représenté sur la gauche du système et est appelé N-terminal. De la même manière, le carbone de l'acide carboxylique situé à l'opposé est nommé C-terminal. La suite d'atomes d'azote et de carbone qui lie ainsi le N-terminal au C-terminal est appelé le squelette peptidique sur le même principe que la Figure I-10.

2.1.5. Structure secondaire

La structure secondaire des protéines fait référence à des motifs locaux réguliers dans leur squelette, stabilisés par des liaisons hydrogène (LH) entre les groupes amides des chaînes adjacentes ou des résidus d'acides aminés dans la même chaîne. Les deux structures secondaires les plus courantes sont les feuillets bêta (feuillets β) et les hélices alpha (hélices α).

Les feuillets β sont formés par des chaînes polypeptidiques presque entièrement étendues et alignées de manière à ce que les groupes C=O et N-H des chaînes adjacentes interagissent *via* des liaisons hydrogène. Si toutes les chaînes polypeptidiques s'étendent dans la même direction amine-carboxyle, la structure est dite en "feuillelet β parallèle". En revanche, si les chaînes polypeptidiques successives s'orientent dans des directions opposées, la structure est dite en "feuillelet β antiparallèle".

Les hélices α présentent une conformation hélicoïdale droite dans laquelle l'hydrogène d'un groupe NH donné du squelette établit une liaison hydrogène avec l'atome d'oxygène du groupe carboxyle de l'acide aminé situé quatre résidus¹ avant lui dans le même squelette. Différents motifs hélicoïdaux plus rares tels que les hélices 3_{10} et hélices π , présentant un réseau de liaisons hydrogènes respectivement tous les 3 et 5 résidus, ont été recensés.

D'autres structures secondaires, appelées coudes (*turns* en anglais) et boucles (*loops* en anglais), sont moins connues et leur rôle est de relier les segments α -hélicoïdaux et β -brin² au sein d'une protéine. La glycine et la proline (Figure I-9) sont fréquemment présentes dans ces structures à cause de leurs propriétés conformationnelles particulières qui permettent le repliement du squelette polypeptidique sur lui-même et le changement dans la direction d'enroulement. La flexibilité conformationnelle de la glycine lui permet de s'adapter aux virages serrés. La proline quant à elle assure la stabilité grâce aux contraintes stériques apportées par le cycle pyrrolidine.

La conformation du squelette d'une macromolécule d'acides aminés peut être définie par deux angles dièdres, ϕ et ψ . L'angle dièdre ϕ est défini par les quatre atomes successifs du squelette : $\text{CO}_{(i-1)}-\text{NH}_{(i)}-\text{C}_{\alpha(i)}-\text{CO}_{(i)}$, le premier carbonyle étant celui du résidu précédent. L'angle dièdre ψ est défini par les quatre atomes successifs du squelette : $\text{NH}_{(i)}-\text{C}_{\alpha(i)}-\text{CO}_{(i)}-\text{NH}_{(i+1)}$, le second amide étant celui du résidu suivant.

¹ Quand les acides aminés sont incorporés dans une chaîne (qu'on appelle chaîne polypeptidique), ils sont nommés résidus.

² Un brin β est une partie de la chaîne polypeptidique formée en moyenne de trois à dix acides aminés dont la chaîne carbonée principale est étendue. Les feuillets β sont constitués de brins bêta (brins β) reliés latéralement par au moins deux ou trois liaisons hydrogène entre des atomes du squelette carboné de la chaîne polypeptidique pour former un plan plissé, généralement tordu.

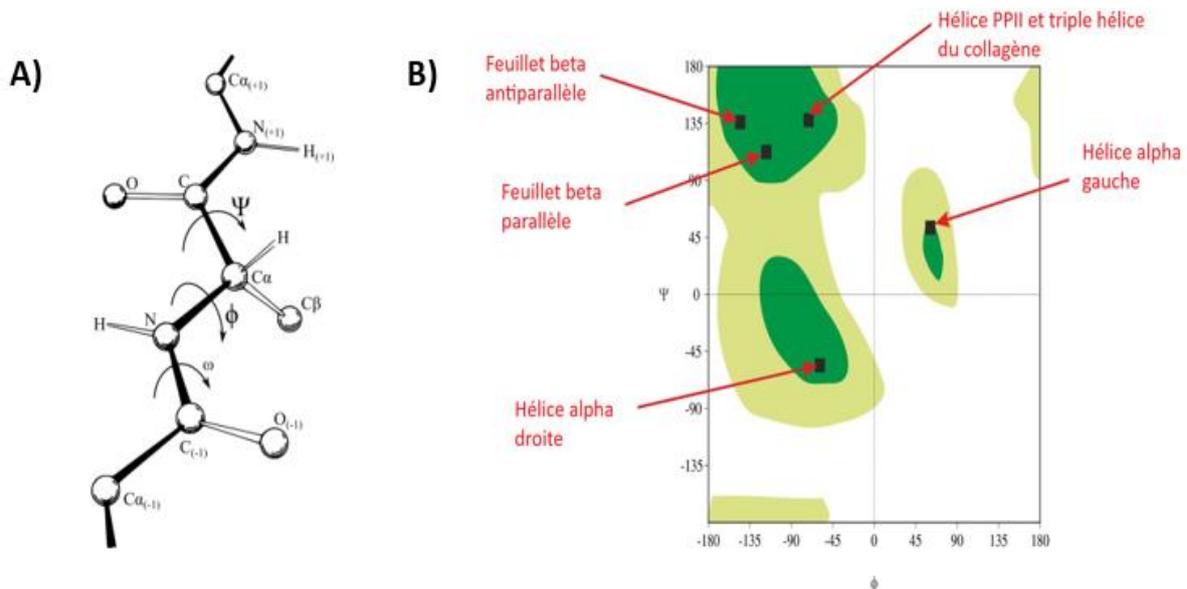


Figure I-12 : A) Description schématique des angles dièdres entre les résidus $i-1$, i et $i+1$ dans une chaîne protéique. Il existe deux degrés de liberté de rotation, repérés par deux angles ϕ et ψ (Shinada, 2019).

B) Distribution bidimensionnelle, ou diagramme de Ramachandran, de l'ensemble des angles ϕ et ψ observées dans les structures protéiques avec les régions les plus favorisées (vert foncé) et les régions supplémentaires autorisées (vert clair).

Les angles ϕ et ψ ne peuvent pas prendre n'importe quelles valeurs. En effet, certains couples de valeurs conduisent à des distances entre atomes trop courtes qui résultent en des conformations énergétiquement très défavorables. Une étude systématique des combinaisons admissibles des angles ϕ et ψ a été réalisée par le biologiste et physicien indien Gopalasamudram Narayana Ramachandran en 1965 (Ramakrishnan & Ramachandran, 1965). Il a imaginé une représentation sous forme graphique de l'espace (ϕ, ψ) qui porte aujourd'hui le nom de diagramme de Ramachandran (Figure I-12). Ce diagramme montre trois principaux domaines des couples (ϕ, ψ) conduisant à des conformations énergétiquement favorables. L'analyse des structures de nombreuses protéines, montre que la majeure partie des combinaisons des angles (ϕ, ψ) s'inscrivent à l'intérieur de ces domaines. Les deux principaux domaines correspondent aux structures secondaires les plus régulièrement observées dans les protéines : la région des hélices α et celle des feuillets β . Les valeurs moyennes d'angles ϕ et ψ adoptés par les hélices α se situent autour de -60° et autour de -45° et celles des angles adoptés par les feuillets β se situent autour de -120° et autour de $+130^\circ$. Le troisième domaine du diagramme de Ramachandran, plus réduit, correspond à une conformation en hélice α gauche centrée autour de valeurs de ϕ et ψ égales à -65° et $+145^\circ$ (Hollingsworth & Karplus, 2010).

Deux acides aminés particuliers font exception à cette règle du diagramme de Ramachandran : la glycine et la proline. La glycine ne possède pas de chaîne latérale ($R=H$) et, de ce fait, est beaucoup moins contrainte sur le plan de l'encombrement stérique. Elle peut donc adopter des valeurs (ϕ, ψ) beaucoup plus diversifiées, en dehors des domaines normalement privilégiés. À l'inverse, la proline est très contrainte par le cycle pyrrolidine qui empêche la rotation correspondant à l'angle ϕ .

2.1.6. Structure tertiaire et quaternaire

La structure tertiaire correspond à l'agencement des structures secondaires les unes par rapport aux autres. Les liaisons qui interviennent dans le maintien de cette structure permettent de rapprocher, d'un point de vue spatial, des acides aminés parfois éloignés les uns des autres dans les structures primaires.

Ces liaisons sont multiples et peuvent être soit des liaisons fortes (covalentes) comme les ponts disulfures S-S qui se forment entre deux cystéines, soit des liaisons non covalentes qui peuvent être des liaisons d'hydrogènes, ioniques (en présence des acides aminés dont les chaînes latérales sont chargées), ou hydrophobes (en présence d'acides aminés hydrophobes). La structure tertiaire est à l'origine de la forme globale de la protéine native. Elle va permettre à la protéine de former dans l'espace des « domaines » indispensables à sa fonction.

La structure quaternaire correspond à l'arrangement de plusieurs chaînes peptidiques, également appelées sous-unités ou protomères conduisant à la formation d'un complexe protéique. La fonction des protéines se manifeste souvent au niveau de la structure quaternaire, car elle détermine la fonction spécifique réalisée par le complexe protéique.

2.2. Homopolypeptides d'intérêt

2.2.1. Polyglycine

La polyglycine (PG) est le nom porté par l'homopolymère de la glycine (Figure I-13 (A)). La glycine est l'acide aminé le plus simple ; il est dénué de chaîne latérale. Par ailleurs, la glycine n'est pas chirale et n'a de ce fait qu'une forme énantiomérique. L'absence de groupement ou de chaîne latérale confère une plus grande flexibilité conformationnelle au squelette de la polyglycine par rapport aux squelettes des autres homopolymères d'acides aminés.

La polyglycine se présente sous deux formes cristallines principales à l'état solide : la polyglycine I (PGI) et la polyglycine II (PGII). Ces structures ont été identifiées par diffraction des rayons X. Elles se distinguent l'une de l'autre par la conformation de la chaîne, qui est stabilisée par des liaisons hydrogène entre les groupes fonctionnels amides. Le Tableau I-2 regroupe les différences majeures entre les deux conformations de la polyglycine.

Tableau I-2 : Tableau montrant les différences majeures entre les deux conformations de polyglycine.

Nom du polypeptide	Type de structure secondaire	Angles diédraux de Ramachandran	Stabilisation
<u>Polyglycine I</u>	Feuillet β antiparallèle	$\Phi(\text{C}\alpha\text{-N}) = -150^\circ$ $\Psi(\text{C}\alpha\text{-C}) = 147^\circ$	Stabilisation par liaisons hydrogène intermoléculaires.
<u>Polyglycine II</u>	Hélice droite (3_{10})	$\Phi(\text{C}\alpha\text{-N}) = -77^\circ$ $\Psi(\text{C}\alpha\text{-C}) = 145^\circ$	Stabilité par liaisons hydrogène intramoléculaires.

La structure de la Polyglycine I, représentée sur la Figure I-13 (B), est similaire à celle d'un feuillet β antiparallèle où le squelette d'une chaîne donnée est presque entièrement étendu et où des liaisons hydrogène intermoléculaires sont formées avec deux chaînes voisines antiparallèles et contenues approximativement dans le même plan.

La polyglycine II, en revanche, existe sous forme hélicoïdale (une hélice 3_{10} ³). Les chaînes sont pour la plupart parallèles et contenues dans un réseau hexagonal où chaque chaîne est liée par liaison

³ 3 : nombre d'acides aminés dans le pas de l'hélice ; 10 : nombre d'atomes dans le cycle fermé par la liaison hydrogène.

l'hydrogène à chacun de ses six voisins (Figure I-13 (C)). Ces liaisons hydrogène se situent à peu près perpendiculairement à l'axe de l'hélice et se déploient dans plusieurs directions et pas dans une unique direction comme dans les structures β . Les conformations en hélice 3_{10} droites sont souvent appelées conformations polyproline II (PPII) puisque cette structure a été découverte pour la première fois dans la polyproline. Les travaux effectués récemment font penser que l'hélice étendue PPII domine la conformation dénaturée en solution mal comprise des protéines.

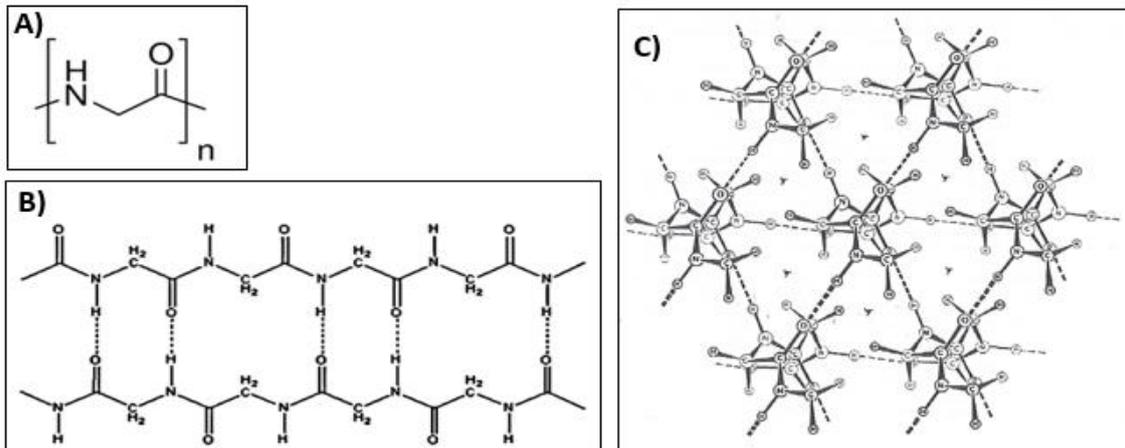


Figure I-13 : A) structure chimique du polyglycine (structure primaire) B) Structure de polyglycine I (feuillelet beta antiparallèle) C) Structure de Polyglycine II montrant le parallélisme des chaînes et l'emballage dans un réseau hexagonal : hélice 3_{10} (Crick & Rich, 1955).

2.2.2. Polyalanine

La polyalanine (PA) est le nom donné à l'homopolymère de l'alanine (Figure I-14 (A)). L'alanine, l'acide aminé ayant un groupe méthyle comme groupement latéral, est une molécule chirale⁴ qui existe sous deux formes énantiomères⁵ (D et L). À l'état pur et solide, la polyalanine adopte principalement deux formes cristallines différant par la conformation de la chaîne, comme le montre la diffraction des rayons X (Brown & Trotter, 1956). Le Tableau I-3 regroupe les grandes différences entre les deux conformations de polyalanine.

⁴ : Une molécule est chirale si elle ne présente aucun plan de symétrie (condition nécessaire et suffisante).

⁵ : L'énantiométrie est une propriété de certaines molécules stéréo-isomères, dont deux des isomères sont l'image l'une de l'autre dans un miroir plan, mais ne sont pas superposables.

Tableau I-3 :Tableau regroupant les différences majeures entre les deux conformations de polyalanine

Nom du polypeptide	Type de structure secondaire	Angles diédraux de Ramachandran	Stabilisation
Polyalanine I (PA I)	Feuillet beta antiparallèle	$\Phi(\text{C}\alpha\text{-N}) = -150^\circ$ $\Psi(\text{C}\alpha\text{-C}) = 147^\circ$	Liaisons hydrogène particulièrement fortes qui contribuent à la rigidité des films préparés à partir d'une solution de PA.
Polyalanine II (PA II)	Hélice alpha droite (3,6 ₁₃ ⁶)	$\Phi(\text{C}\alpha\text{-N}) = -60^\circ$ $\Psi(\text{C}\alpha\text{-C}) = -45^\circ$	Liaisons hydrogène plus faibles que celles de PA I. Le réseau de liaisons hydrogène, compact et bien défini, formé par les atomes de la chaîne principale contraste avec la projection des chaînes latérales qui pointent vers l'extérieur du cylindre de l'hélice.

Le PA I est constituée de chaînes presque entièrement étendues agencées dans une structure en feuillet β plissé antiparallèle (Figure I-14 (B)).

Le PA II, en revanche, est constituée de chaînes formant des hélices α droites agencées selon un assemblage hexagonal serré (Figure I-14 (C)). L'alanine est généralement considérée comme le résidu d'acide aminé le plus stabilisant de la conformation en hélice. En effet, la taille réduite du groupement latéral méthyle permet une flexibilité conformationnelle relative, tout en conservant suffisamment de volume pour stabiliser l'hélice α à travers les interactions chaîne latérale/chaîne latérale et les forces de Van Der Waals.

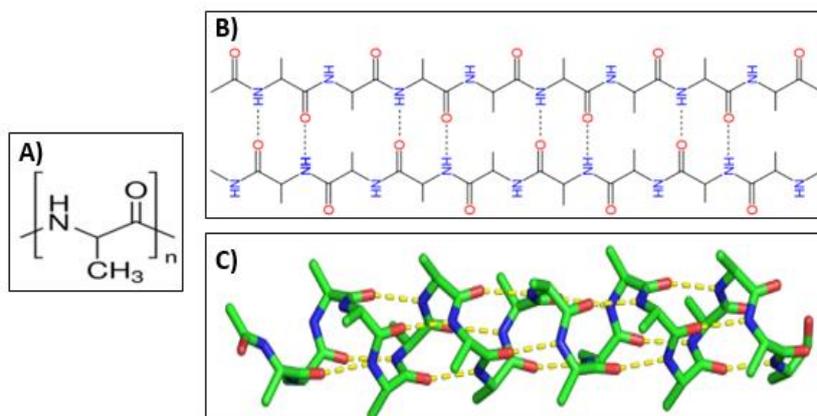


Figure I-14 : A) Structure chimique de polyalanine B) Structure de polyalanine I (feuille beta antiparallèle) C) Structure du polyalanine II (hélice α) (Adzhubei et al., 2013).

2.2.3. Polyproline

La polyproline (P-P ou polyPro) est le nom donné à l'homopolymère de la proline. La proline est un acide aminé qui cumule à elle seule un nombre conséquent de singularités. Elle est par exemple le

⁶ 3,6 : nombre de résidus acide aminé dans le pas de l'hélice ; 13 : nombre d'atomes dans le cycle fermé par la liaison hydrogène

seul acide aminé dont les chaînes latérale et principale se confondent (Figure I-15 (A)), à cause du cycle pyrrolidine qui compose la proline.

La première conséquence de cette structure cyclique est l'absence d'hydrogène sur l'atome d'azote formant l'amide. La proline, dans une protéine, ne peut donc pas jouer le rôle de donneur de proton dans le cadre de la mise en place de liaisons hydrogène. La deuxième conséquence est l'existence d'une forte contrainte stérique. En effet, contrairement aux acides aminés qui contiennent des cycles en chaîne latérale (l'histidine, la phénylalanine, la tyrosine et le tryptophane), le cycle de la proline fait partie intégrante de la chaîne principale dans les protéines. La troisième conséquence est sa capacité à adopter une conformation *cis*. En effet, l'angle ω (l'angle de torsion autour de la liaison C_{α} -N) ne peut prendre que deux valeurs : 0° (conformation *cis*) ou 180° (conformation *trans*). La grande majorité des acides aminés se présentent dans une configuration *trans*, seule la proline peut être trouvée à l'état naturel dans les deux conformations. Si une proline était présente au sein d'une hélice α , elle provoquerait l'arrêt de l'hélice ou une forte déformation d'environ 30° , par rapport à l'axe de l'hélice. Par conséquent, une répétition de résidus de proline adopte une structure secondaire appelée : hélice polyproline. Il existe deux formes d'hélices polyproline, représentées sur la Figure I-15. Le Tableau I-4 regroupe les grandes différences entre les deux conformations de polyproline.

Tableau I-4 : Tableau regroupant les différences majeures entre les deux types de polyproline.

Nom du polypeptide	Type du structure secondaire	Angles dièdrales de Ramachadran	Caractéristique structurale
<u>Polyproline I (P-P I)</u>	Hélice Droite • Liaisons peptidiques <i>Cis</i> • 3,3 résidus/tour	$\Phi(C_{\alpha}$ -N) = -75° $\Psi(C_{\alpha}$ -C) = 160°	Plus « torsadé », plus compacte, plus dense, plus rare
<u>Polyproline II (P-P II)</u>	Hélice Gauche • Liaisons peptidiques <i>trans</i> • 3,1 résidus/tour	$\Phi(C_{\alpha}$ -N) = -75° $\Psi(C_{\alpha}$ -C) = 145°	Peu compacte

L'hélice polyproline-I (P-PI) est composée exclusivement de résidus proline en conformation *cis*. Il s'agit d'une hélice de symétrie droite comptant 3,3 résidus par tour et la longueur d'hélice par résidu est de l'ordre de $1,9 \text{ \AA}$.

L'hélice polyproline-II (PP-II), quant à elle, est une hélice de symétrie gauche comptant 3,1 résidus par tour et la longueur d'hélice par résidu est de l'ordre de $3,2 \text{ \AA}$. La nature très peu dense de cette hélice est bien visible sur la Figure I-15.

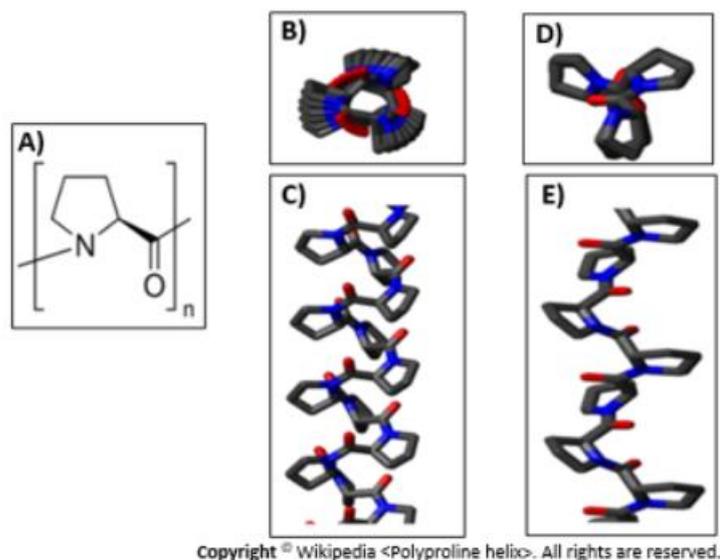


Figure I-15 : A) Structure chimique du poly-L-proline B) Vue axiale d'une hélice PPI de 20 résidus de proline illustrant le nombre non entier de résidus par tour d'hélices C) Vue latérale d'une hélice PPI illustrant sa compacité D) Vue axiale d'une hélice PPII de 20 résidus de proline illustrant sa symétrie d'ordre 3 E) Vue latérale d'une hélice PPII illustrant sa compacité.

2.3. Peptides modèles de collagène

L'étude directe du collagène natif est souvent problématique, d'une part en raison de sa solubilisation difficile et de ses propriétés gélifiantes et d'autre part, en raison de sa taille considérable et de sa complexité structurale.

C'est là que les peptides modèles de collagène jouent un rôle crucial. Ce sont des peptides ayant un Gly tous les trois résidus et une forte teneur en Pro et Hyp qui s'auto-associent pour former des triples hélices stables qui peuvent servir de modèles pour le collagène. Ces fragments plus petits et simplifiés de la protéine offrent une approche efficace pour étudier en détail la structure, la stabilité, l'organisation du collagène et ses fonctions biologiques (Koide, 2005). La taille et la solubilité des peptides sont avantageuses. Des peptides avec de nombreuses séquences différentes ont été étudiés, y compris des tripeptides répétitifs, par exemple le (Pro-Pro-Gly)₁₀ ou (PPG)₁₀ et le (Pro-Hyp-Gly)₁₀ ou (POG)₁₀. Il s'agit de 10 unités répétitives du motif Pro-Pro-Gly et Pro-Hyp-Gly respectivement (Figure I-16).

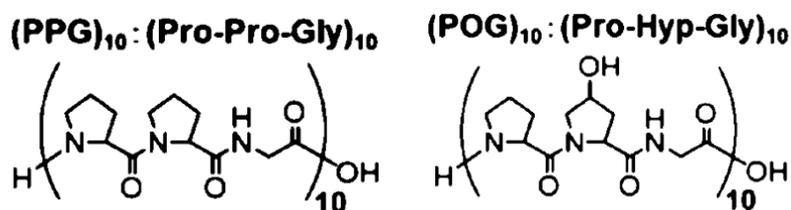


Figure I-16 : Structure chimique de l'unité répétitive des deux peptides modèles de collagène (PPG)₁₀ et (POG)₁₀.

Les études cristallographiques approfondies ont permis de confirmer la présence d'une conformation de base en triple hélice avec un niveau significatif d'interactions avec des molécules H₂O. Ces motifs caractéristiques de liaisons hydrogène du squelette confèrent à ces peptides, et au collagène, leur stabilité structurale exceptionnelle. Ces travaux ont fourni des informations détaillées sur l'hydratation, les interactions des chaînes latérales et la configuration spatiale de ces peptides, mettant ainsi en lumière la structure tridimensionnelle du collagène (Bella et al., 1995).

Tableau I-5 : Les caractéristiques thermodynamiques de la transition de la triple hélice en bobine aléatoire

Peptide	T _m (°C)	ΔH (kJ/mol)
(PPG) ₁₀	24,5	150 - 180
(POG) ₁₀	56,9	370 - 390

Comme nous pouvons le voir dans le Tableau I-5, l'hydroxylation de toutes les prolines en position Y ((POG)₁₀ vs (PPG)₁₀) conduit à la formation d'une triple hélice encore plus stable. Ceci est cohérent avec la stabilisation observée pour les domaines en triple hélice des protéines de collagène, bien que leur teneur en hydroxyproline soit inférieure à celle du (POG)₁₀.

Deux hypothèses ont été proposées pour expliquer la meilleure stabilisation de la triple hélice en présence d'hydroxyproline en position Yaa (Bella et al., 1995; Fields, 2010; Shoulders & Raines, 2009a) (Mizuno et al., 2004). La première attribue la stabilisation de la triple hélice par l'hydroxyproline à travers l'établissement d'un réseau de liaisons H intermédiées par des molécules H₂O; similaire aux réseaux internes d'hydratation présents dans les fibrilles de collagène. La seconde hypothèse, au contraire, suggère que la stabilisation est due à des effets stéréoélectroniques intrinsèques aux peptides apportées par la, préorganisation de la chaîne principale, par l'atome d'oxygène, dans la conformation appropriée pour la formation de la triple hélice (Kotch et al., 2008) (Bretscher et al., 2001). Ces effets auraient alors tendance à modifier la structure géométrique des peptides composant la triple hélice, diminuant ainsi le coût entropique nécessaire à la formation de l'hélice. En phase gazeuse, il a été démontré que l'hydroxylation des prolines augmente l'énergie nécessaire pour dissocier le peptide en monomères. Par conséquent, la stabilisation de la triple hélice par l'hydroxylation des prolines serait intrinsèque à sa structure et ne nécessite pas la présence de molécules H₂O intermédiatrices pour être observée. La stabilisation par l'hydroxyproline proviendrait donc surtout des effets stéréoélectroniques (Lalande, 2018b).

Quatre types de ponts H₂O ont été étudiés par Bella et ses collègues (Bella et al., 1995) dans les peptides modèles du collagène :

- α : pont intrachaîne entre le groupe C=O de Hyp (Y) et le groupe C=O de Gly
- β : pont interchaîne entre le groupe C=O de Hyp (Y) et le groupe C=O de Gly
- γ : pont intrachaîne entre le groupe OH de Hyp (Y) et le groupe C=O de Gly
- δ : pont interchaîne entre le groupe OH de Hyp (Y) et le groupe C=O de Hyp (Y)

Trois autres ponts H₂O ont été identifiés par Kawahara et ses collègues (Kawahara et al., 2005) d'eau à partir d'un peptide modèle (Hyp-Hyp-Gly)₁₀ :

- κ : pont interchaîne entre les groupes OH de Hyp(X) et les groupements C=O de Gly
- λ : pont intrachaîne entre les groupements OH de Hyp(X) et les groupements OH de Hyp(Y)
- μ : pont interchaîne entre les groupes OH de Hyp (X) et les groupes OH de Hyp (Y)

Différents nombres de molécules H₂O sont impliquées dans chaque type de liaison hydrogène intermédiée. Selon Kawahara et al. (Kawahara et al., 2005) une à trois molécules H₂O sont impliquées dans chaque pont intrachaîne et deux ou trois sont impliquées dans chaque pont interchaîne. À titre d'exemple, deux ou trois molécules H₂O forment les ponts interchaînes κ₂ et κ₃. Les ponts hydriques interchaînes et intrachaînes dans le collagène sont illustrés à la Figure I-17.

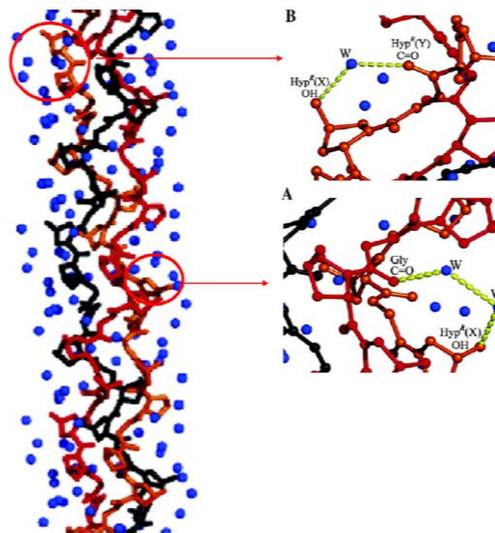


Figure I-17 : Types de ponts d'eau (Kawahara et al., 2005). (A) Pont interchaîne $\kappa 2$ entre le groupe OH de Hyp(X) et le groupe C=O de Gly ; (B) Pont intrachaîne $\lambda 1$ entre le groupe OH de Hyp(X) et le groupe C=O de Hyp(Y). Les lignes pointillées (jaunes) désignent les liaisons hydrogène.

2.4. Collagène

2.4.1. Collagène : une superfamille

Les collagènes sont les protéines les plus abondantes chez les mammifères où ils représentent 30% de la masse protéique totale. Depuis la découverte du collagène II par Miller et Matukas en 1969 (Miller & Matukas, 1969), 26 nouveaux types de collagène ont été découverts. Leur découverte a été accélérée par la biologie moléculaire et le clonage de gènes.

La caractéristique commune des collagènes est la présence d'une structure en triple hélice dont la proportion peut aller de 96 % dans le collagène I (Coll I) à moins de 10 % dans le collagène XII (Coll XII). La triple hélice du collagène est formée de trois chaînes polypeptidiques, appelées chaînes α . Les trois chaînes α peuvent être soit identiques, dans le cas des homotrimères (par exemple, le collagène II), soit différentes, dans le cas des hétérotrimères (par exemple, le collagène I).

Tableau I-6 :Tableau montrant les différences entre les collagènes de type I et II. Les chaînes α individuelles sont identifiées par la nomenclature suivante : $\alpha_n (N)$, où N est le chiffre romain indiquant le type de collagène et n est le numéro de la chaîne α .

Type du collagène	Chaînes α	Espèces moléculaires
Collagène de type I	$\alpha_1 (I), \alpha_2 (I)$	$[\alpha_1 (I)]_2, \alpha_2 (I)$ $[\alpha_1 (I)]_3$
Collagène de type II	$\alpha_1 (II)$	$[\alpha_1 (II)]_3$

2.4.2. Collagène : fibrilles de collagène

En fonction de leurs assemblages supramoléculaires (structure quaternaire), les collagènes peuvent être classés en plusieurs sous-familles. La sous-famille présente dans la matrice extracellulaire du cartilage, qui intéresse cette étude, est celle des fibrilles. La plupart des fibrilles de collagène sont composées de plusieurs types de collagènes et sont dites hétérotypiques. Les fibrilles de collagène sont constituées de collagènes II, XI et IX ou de collagènes II et III dans le cartilage, de collagènes I et III dans la peau et de collagènes I et V dans la cornée. D'un point de vue macromoléculaire, ces fibres sont de longs filaments de 300 nm de long, 1,5 nm de diamètre, et une masse d'environ 300 kDa. Le

réseau fibrillaire tridimensionnel formé par l'assemblage des molécules de collagène II confère au cartilage ses propriétés de résistance à la compression et est essentiel pour le maintien de la forme et du volume cartilagineux.

Les fibres sont formés par l'association de trois chaînes polypeptidiques (Figure I-18).

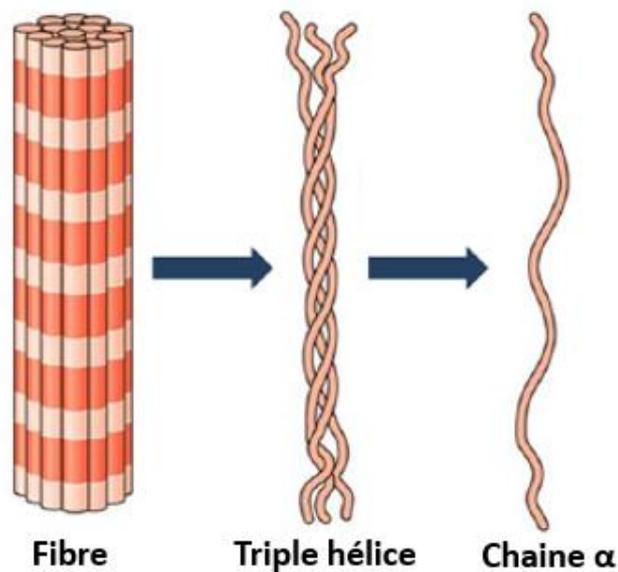


Figure I-18 : Fibre de collagène (Lalande, 2018a).

2.4.3. Collagène : motif structural commun – la triple hélice

La structure tridimensionnelle de base de la triple hélice de collagène a initialement été déterminée grâce à des études de diffraction des fibres effectuées sur le collagène du tendon (Ramachandran & Ramakrishnan, 1976) (Rich & Crick, 1961) (Fraser et al., 1983). Chacune des trois chaînes de la molécule forme une hélice gauche de type polyproline-II. Le nom de cette hélice dérive du poly-L-proline dans lequel toutes les liaisons peptidiques sont en conformation *trans*. Les trois hélices, décalées d'un résidu les unes par rapport aux autres, sont superenroulées le long d'un axe commun en une triple hélice droite avec tous les résidus de glycine enfouis dans le noyau de la protéine et les résidus X et Y exposés à la surface (voir Figure I-19).

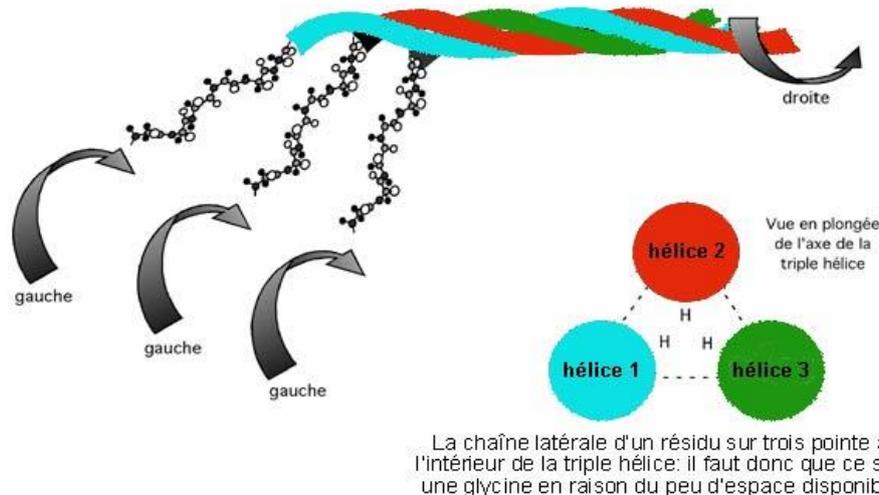


Figure I-19 : Le collagène est formé de trois hélices gauches de type polyproline-II qui s'enroulent en triple hélice (Jennifer & Chêne, 2022).

Une exigence absolue pour la formation de la triple hélice est la séquence répétitive -Gly-Xaa-Yaa où Xaa et Yaa peuvent être n'importe quel acide aminé mais sont souvent (2S) -proline (Pro, 28%) et (2S, 4R) -4-hydroxyproline (Hyp, 38%), respectivement. Les lettres S et R se réfèrent à la configuration du carbone à la position indiquée par le numéro du carbone dans l'acide aminé correspondant. Gly-Pro-Hyp est le triplet le plus courant (10,5%) du collagène.

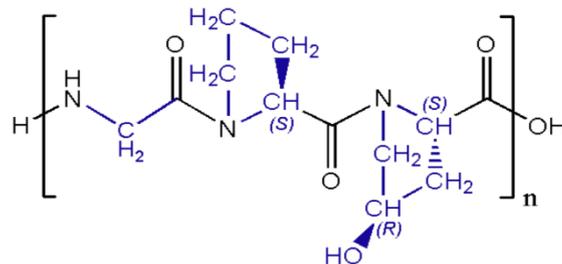


Figure I-20 : Structure chimique de l'unité répétitive du collagène la plus répandue (Glycine-Proline-Hydroxyproline)

La triple hélice est stabilisée par des liaisons d'hydrogène formées entre le groupement amine NH de la glycine et le groupement carbonyle d'un résidu X d'une chaîne adjacente. Ces liaisons d'hydrogène sont une composante majeure de la stabilité du collagène. Une deuxième composante majeure de stabilisation de la triple hélice est la teneur totale en proline et en hydroxyproline, qui représentent ensemble environ 20% des acides aminés totaux dans les collagènes fibrillaires humains. Ceci est le résultat de la position du cycle pyrrolidine, commune à la chaîne latérale et au squelette, qui restreint la flexibilité de la liaison peptidique. L'hydroxylation des prolines en position Yaa du triplet Gly-Xaa-Yaa fournit une stabilisation supplémentaire. En absence des molécules de H₂O structurales (état deshydraté), cette stabilisation provient surtout des effets stéréoelectroniques alors qu'en présence de molécules de H₂O structurales (état hydraté), en plus des effets stéréoelectroniques, un réseau de liaisons hydrogène intermédiés par des molécules de H₂O stabilise davantage la triple hélice (Shoulders & Raines, 2009b) (Hulmes, 2008).

En analysant des résultats de spectrométrie mécanique dynamique, (Nomura et al., 1977) ont permis de spécifier 4 domaines d'interactions H₂O-collagène, en relation avec la teneur en eau (g/g) dans le collagène :

- Pour des teneurs comprises entre 0 à 0,07, les molécules H₂O sont structurales et contribuent à la stabilisation de la triple hélice.
- Pour des teneurs en eau comprises entre 0,07 à 0,25, les molécules H₂O sont liées à des chaînes latérales situées dans les régions inter-hélicoïdales dans la fibre.
- Pour des teneurs en eau comprises entre 0,25 et 0,45 g/g, les molécules H₂O peuvent être indifféremment liées ou libres.
- A des teneurs supérieures à 0,45 g/g, il s'agit essentiellement des molécules H₂O libres.

2.4.4. Collagène : composition en acides aminés

La Figure I-21 montre la composition en acides aminés de trois types de collagène de type I (FSC : Peau de poisson de salmo salar, BAT : tendon d'Achille du bovin, Bone : collagène osseux du fémur de bovin) déterminée par (Gauza-Włodarczyk et al., 2017) à l'aide d'un analyseur automatique d'acides aminés basé sur l'analyse par chromatographie liquide à haute performance (HPLC) d'hydrolysats acides de ces collagènes. Quelle que soit l'origine du collagène, le plus petit acide aminé, la glycine, représente à elle seule 27 % de tous les acides aminés, contre 25 % pour l'hydroxyproline et la proline prises ensemble. Les résultats démontrent que le collagène FSC et le collagène BAT ne contiennent pas de cystéine et des quantités significativement différentes d'hydroxyproline (HydroPro). La présence d'hydroxyproline rend le collagène plus stable thermiquement, comme déjà abordé dans la section 2.3.

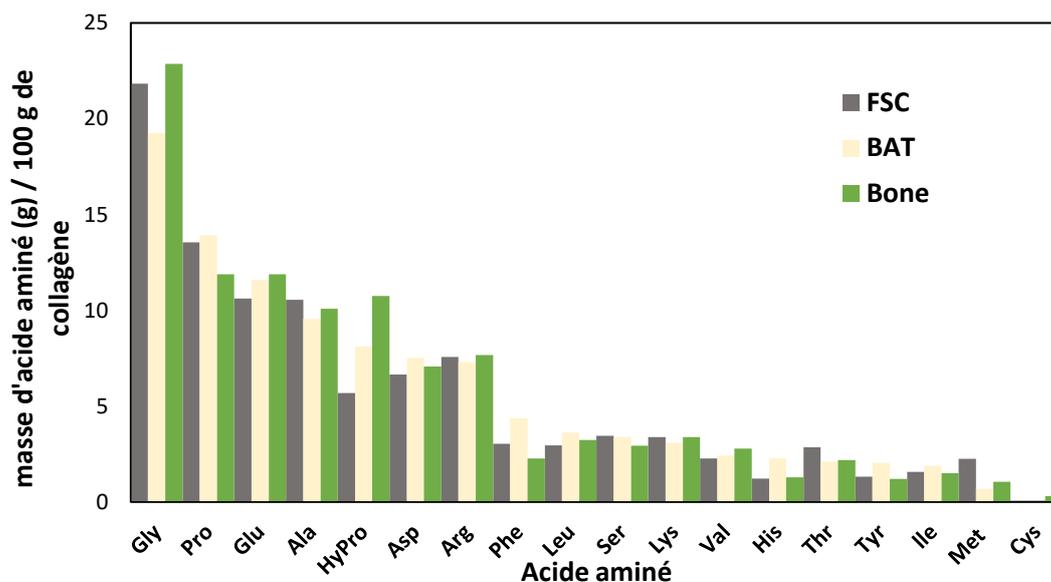


Figure I-21 : Composition en acides aminés de trois échantillons de collagène ((FSC : Fish Skin Collagen, BAT : Bovine Achilles Tendon, Bone : Bone Collagen)

3. Comportement des polymères d'intérêt biologiques sous rayonnements

3.1. Spécificités des biopolymères sous rayonnements

Lorsqu'une particule accélérée pénètre dans un matériau, elle cède progressivement son énergie au matériau cible, soit par interaction avec les noyaux de la cible, soit par interaction avec les électrons. Dans le cas des rayonnements ionisants hautement énergétiques, comme ceux concernés par le présent travail, le transfert d'énergie est très majoritairement électronique. Il en résulte des ionisations et excitations qui conduisent à la formation d'espèces réactives tels que des radicaux (libres ou macromoléculaires) ou des ions (en présence de groupements ayant une forte affinité avec des

électrons ou les trous). Les réactions ultérieures de ces espèces conduisent à la modification des matériaux à travers la formation de défauts.

En général, l'irradiation des polymères organiques conduit à :

- La formation de défauts au niveau moléculaire. Ces nouveaux groupements peuvent être localisés sur les chaînes, et seront alors appelés défauts macromoléculaires, ou quitter le matériau sous la forme de gaz.
- Des modifications de la structure macromoléculaire à travers la mise en place de liaisons covalentes entre des chaînes différentes ou intrachânes (les réticulations), ou la rupture des liaisons covalentes formant la squelette (scission des chaînes). Les réticulations interchaînes et les scissions conduisent respectivement à l'augmentation et à la diminution de la masse moléculaire moyenne des chaînes (Chapiro, 1962) (Spinks & Woods, 1990). Les réticulations intrachânes peuvent conduire à un réseau tridimensionnel suffisamment dense pour obtenir un matériau infusible et insoluble.

Pendant l'irradiation, tous ces processus coexistent et leur prévalence dépend de plusieurs facteurs tels que la structure moléculaire initiale et la morphologie du polymère, ainsi que l'atmosphère d'irradiation. Cette dernière définit également le type de défauts formés. Ainsi, sous atmosphère riche en oxygène, les défauts formés sont oxydés et le taux des scissions de chaînes augmente. En effet, les molécules d'oxygène présentes dans l'atmosphère sont solubilisées dans le polymère et réagissent instantanément avec les radicaux radio-induits au cours d'une réaction en chaîne.

Indépendamment du type de modifications radio-induites, il est possible de diviser les polymères en trois catégories, en fonction de leur résistance aux rayonnements ionisants :

- Les polymères hautement résistants se caractérisent par une structure moléculaire très peu modifiée jusqu'à des doses de l'ordre de 250 à 1000 kGy dans l'air. Ce sont par exemple des polymères qui contiennent des cycles aromatiques dans leur structure moléculaire. Il peut s'agir de polyimides, de polyphényléthers, de polyphénylcétones, de polyamides aromatiques, de polysulfones, de polyétherimides, de résines époxy, de sulfure de polyphénylène, polyéthylène téréphtalate, polyéthersulfones, oxydes de polyphénylène.
- Les polymères faiblement résistants se caractérisent par une modification substantielle de leurs structures moléculaires dès des doses de quelques dizaines de kGy dans l'air. Les polyéthers aliphatiques, les polysulfones aliphatiques et les polymères aliphatiques contenant des liaisons carbone-halogène font partie de ce groupe.
- Les polymères à sensibilité intermédiaire. Des polymères tels que les polyoléfines aliphatiques dépourvus d'hétéroatome, les polyamides et les polyesters aliphatiques font partie de cette catégorie.

Les homopolypeptides étudiés dans ce travail possèdent la fonction amide et sont dépourvus de groupements aromatiques. Ils font donc partie de la famille des polyamides. Les processus conduisant à la formation de défauts dans les polyamides et les protéines sous rayonnements ionisants sont à prédominance radicalaires. Ces derniers sont habituellement générés soit par clivage direct des liaisons, soit par abstraction ou transfert du radical proton.

Lorsque des radicaux interagissent avec une protéine, une large variété de radicaux secondaires peut être formée du fait de la variété des sites d'attaque découlant de la variété des acides aminés constitutifs et donc de la variété des chaînes latérales. Les sites de réaction dépendent de la nature électrophile ou nucléophile des radicaux. Ainsi, les radicaux électrophiles (la plupart des radicaux carbocentrés) oxydent préférentiellement les sites riches en électrons, alors que les radicaux nucléophiles (tels que le phényle, hydroxyles et alkyloxyde) attaquent les sites déficients en électrons.

La nature et la concentration des défauts d'irradiation macromoléculaires dépendent d'une part, de la structure du polymère et de l'environnement d'irradiation, et d'autre part, de la dose absorbée et, selon l'environnement, du débit de dose.

Cette section est divisée en trois sous-sections. La première sous-section traite du comportement des trois homopolypeptides (polyglycine, polyalanine et polyproline) sous rayonnements ionisants et présente les espèces primaires détectées et les produits volatils caractérisés. Les deuxième et troisième sous-sections présentent une brève bibliographie sur le comportement des peptides modèles de collagène et du collagène sous rayonnements ionisants ; respectivement. Nous ferons appel à des études sous rayonnement non-ionisant à des fins comparatives bien que ceux concernés par ce travail de thèse soient ionisants.

3.2. Homopolypeptides sous rayonnements

Relativement peu de travaux ont été réalisés sur le comportement des homopolypeptides en phase condensée sous rayonnements ionisants.

3.2.1. Cas des rayonnements ionisants (rayons gamma)

3.2.1.1. Les espèces primaires

L'étude par résonance paramagnétique électronique (RPE⁷) de plusieurs homopolypeptides dont la polyglycine et la polyalanine. Leur irradiation sous rayons γ (⁶⁰Co) à 77K a permis de détecter la formation des radicaux de type I produit par la scission des liaisons N-C α dans les chaînes polypeptidiques (Figure I-22) (Morishima & Hatano, 1975). Lorsque les échantillons ont été recuits jusqu'à la température ambiante (25°C), les radicaux (I) ont été convertis en radicaux plus stables (II) suite au transfert du proton porté par le carbone tertiaire (C α dans la chaîne complète) (Morishima & Hatano, 1975).

⁷ La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (spectroscopie RPE) est une méthode d'étude de matériaux contenant des électrons non appariés appelés espèces paramagnétiques. Elle consiste à placer un composé avec un spin électronique total non-nul c.à.d. des électrons non appariés, comme un radical, dans un champ magnétique externe et à mesurer les fréquences de transition entre les niveaux éclatés. On obtient ainsi des informations structurales importantes sur le composé. Les concepts de base de la technique sont analogues à ceux de la spectroscopie par résonance magnétique nucléaire, mais ce sont les spins électroniques qui sont excités au lieu des spins des noyaux atomiques.

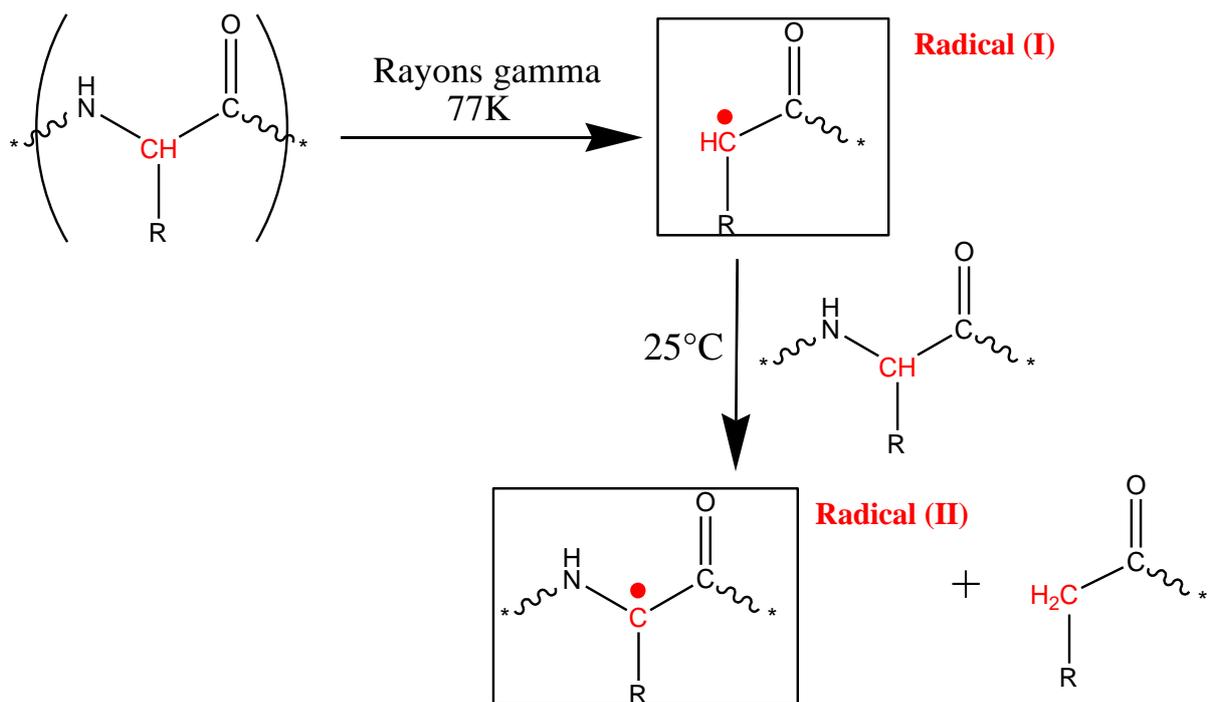


Figure I-22 : Irradiation des homopolypeptides (polyglycine, polyalanine) en phase condensée avec des rayons gamma (source ^{60}Co) à 77K (Morishima & Hatano, 1975). Après irradiation, les homopolypeptides ont été réchauffés jusqu'à la température ambiante.

Les radicaux de type II ont également été observés dans d'autres études portant sur l'irradiation de polyglycine et polyalanine sous rayons gamma (^{60}Co) à 25°C (Hill et al., 1981). La Figure I-23 montrent les radicaux α -carbonés formés dans le cas de la polyglycine (PG-II) et la poly-L-alanine (P-L-A-II), respectivement. D'après (Hill et al., 1981), les rendements radiochimiques de formation des radicaux (PG-II) et (P-L-A-II) exprimés en mol/J sont respectivement égaux à $2,28 \cdot 10^{-7}$ et $3,01 \cdot 10^{-7}$ mol/J.

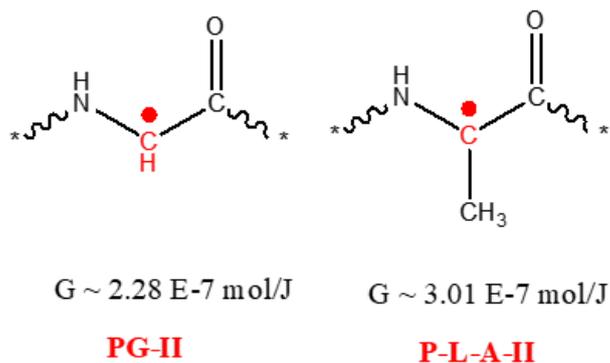


Figure I-23 : Les radicaux PolyGly-II et PolyAla-II sont formés par abstraction d'hydrogène du carbone en α de la chaîne peptidique du polyglycine et du polyalanine respectivement (Hill et al., 1981).

Hill *et al.* (Hill et al., 1981) ont proposé un mécanisme de dégradation des homopolypeptides soumis aux rayons γ à température ambiante (Figure I-24). La première étape est la formation d'un ion radicalaire dont la scission conduit à la formation d'un cation aminé et du radical alkyle (I). Les réactions de fragmentation ultérieures du cation aminé conduisent aux produits volatils et à la scission permanente du squelette du polymère tandis que le radical (I) évolue vers le radical (II). L'auteur ne donne toutefois aucune indication sur l'évolution ultérieure de ce dernier radical.

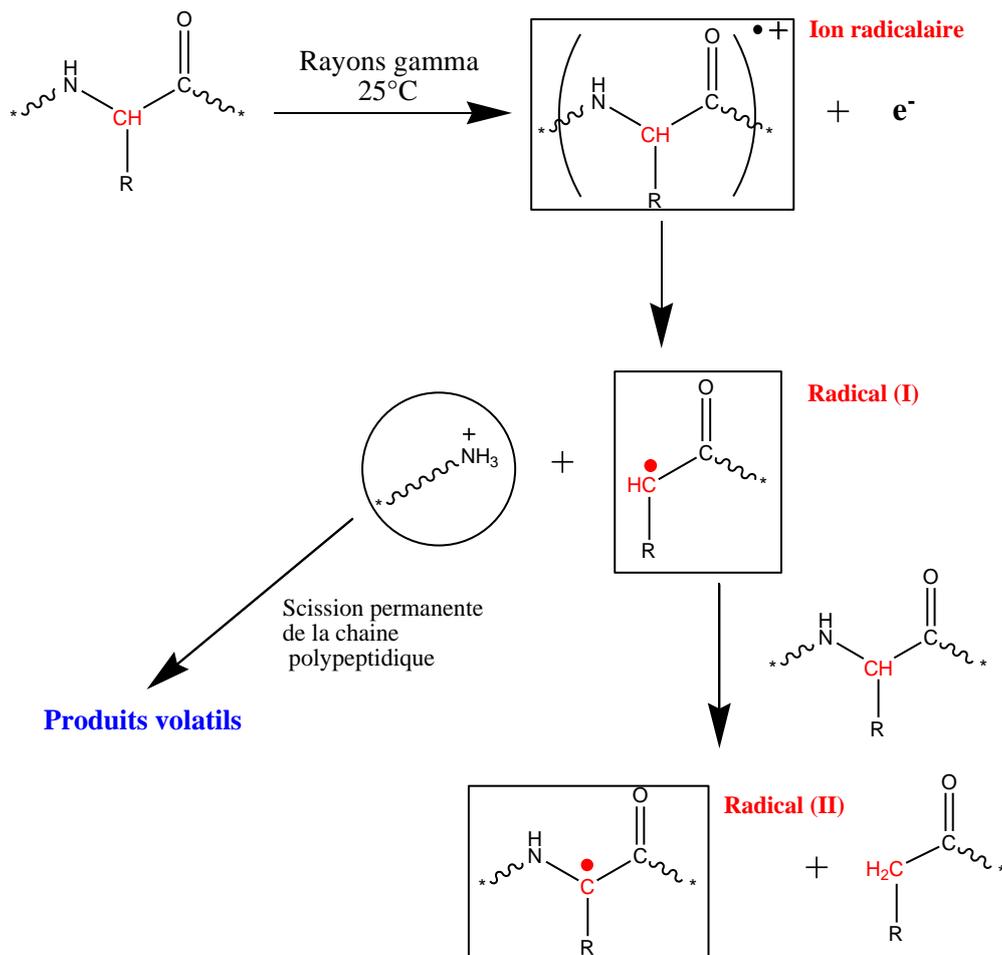


Figure I-24 : Mécanisme de dégradation des homopolypeptides irradiés avec des rayons gamma (source ^{60}Co) à température ambiante (25°C) (Hill et al., 1981).

L'auteur ne propose ici qu'une espèce primaire (le radical cation) et une unique voie d'évolution pour le radical cation ; à savoir sa dissociation. Il faut garder en tête que d'autres évolutions, conduisant à d'autres produits, sont possibles pour cette espèce. Il peut s'agir (Ferry et al., 2016) :

- D'une recombinaison avec l'électron pour donner l'espèce excitée ($\text{M}^{+\bullet} + e^- = \text{M}^*$)
- D'un transfert de charge
- D'une réaction ion-molécule

3.2.1.2. Les produits volatils

Quelques études, dont les résultats sont regroupés dans le Tableau I-7, ont été effectuées afin de caractériser et quantifier l'émission gazeuse dans les homopolypeptides, en phase condensée, sous rayonnement γ . Dans leur étude, Garrison et ses collègues (Garrison et al., 1967) ont irradié du poly-DL-alanine en poudre, de 1700 g/mol de masse moléculaire, à 0°C . Les produits de radiolyse ont par la suite été analysés après dissolution du matériau dans l'eau à $70\text{-}80^\circ\text{C}$. Hill et ses collègues (Hill et al., 1981) ont irradié de la polyglycine et de la poly-L-alanine en ampoules scellées sous atmosphère inerte à température ambiante et analysé les gaz après chauffage de l'échantillon pendant 48h à 100°C .

D'après ces études, les gaz attendus dans les homopolypeptides sont le dihydrogène, le monoxyde de carbone, le méthane, l'ammoniac, l'acétamide, l'acétaldéhyde et diverses amines. Ces études

divergent en ceci que les deux acides observés par Garrison (Garrison et al., 1967) sont absents des travaux de Hill (Hill et al., 1981). Ce dernier a expliqué la formation d'acides dans les études de Garrison (Garrison et al., 1967) par la présence de petites quantités d'eau lors de la dissolution des polymères irradiés. En tout état de cause, ces expériences ne représentent pas spécifiquement les effets des rayonnements. De fait, le réchauffement des échantillons post-irradiation peut d'une part permettre des réactions ultérieures de radicaux (inévitables pour des irradiations à 0°C), ou permettre l'extraction de produits de faibles masses dont les températures d'évaporation sont basses. La solubilisation peut par ailleurs permettre l'extraction de molécules issues des ruptures de liaisons.

Tableau I-7 : Les rendements des produits volatils formés par la radiolyse des homopolypeptides en phase condensée avec des rayons gamma. Les deux premières colonnes concernent une étude d'irradiation à 25°C puis les échantillons ont été chauffés jusqu'à 100°C pour extraire les produits de radiolyse alors que celle dans la troisième colonne concerne une irradiation à 0°C et les échantillons ont été soumis à une dissolution après irradiation dans divers solvants [1] Hill et al. 1981 ; [2] Garrison et al. 1967.

Produits volatils	G (1E-7 mol/J)		
	Polyglycine [1]	Poly-L-alanine [1]	Poly-DL-alanine [2]
Hydrogène (H ₂)	0,34	0,21	0,47
Monoxyde de carbone (CO)	0,33	0,31	---
Méthane (CH ₄)	0,86	2,80	---
Éthane (CH ₃ CH ₃)	---	0,01	---
Ammoniac (NH ₃)	0,28	0,61	0,52
Acétamide (CH ₃ CONH ₂)	3,12	3,32	3,22
Acétaldéhyde (CH ₃ CHO)	0,39	0,10	0,42
RNHx total	3,43	3,95	3,74
Acide propanoïque (CH ₃ CH ₂ COOH)	---	---	1,87
Acide pyruvique (CH ₃ COCOOH)	---	---	1,04

Le produit volatil majoritaire de la dégradation de la liaison peptidique est l'acétamide, avec un rendement radiochimique de l'ordre de 3 E-7 mol/J. L'acétamide peut être obtenu par élimination d'un segment de la chaîne principale. La présence de produits volatils contenant de l'azote indique la scission du squelette par l'élimination d'un segment -N- ou -C-C-N- de la chaîne principale. Les valeurs de G d'ammoniac total (acétamide+ammoniac) pour la polyglycine et la polyalanine cités dans le Tableau I-7 sont comparables à ceux des radicaux dans la Figure I-23.

Le rendement radiochimique de formation élevé du méthane pour la polyalanine (2,8 E-7 mol/J), comparé à celui de la polyglycine (0,9 E-7 mol/J) indique que le méthane provient principalement de la rupture de la chaîne latérale de la polyalanine. Le rendement en éthane (G = 0,008 E-7 mol/J) dans la polyalanine est très faible, ce qui confirme que la scission simultanée des deux liaisons du squelette établies autour du carbone tertiaire est très peu efficace.

Par ailleurs, les rendements de formation des produits azotés (3,4- 3,9 E-7 mol/J) et du monoxyde de carbone (0,33-0,31 E-7 mol/J) se situent dans la même plage pour la polyglycine et la polyalanine. Cela suggère que la liaison entre l'azote et le carbone tertiaire est la plus fragile dans la chaîne principale des deux polypeptides.

Les principaux produits observés résultent (i) du clivage de la chaîne latérale et (ii) de l'élimination d'un segment de la chaîne principale (l'acétamide) (Figure I-25).

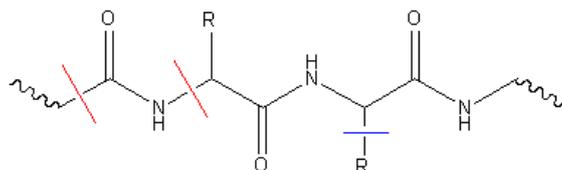


Figure I-25 : Schéma montrant les principaux effets de l'irradiation de la polyglycine et la poly-L-alanine en phase condensée avec des rayons γ . (En rouge : l'élimination d'un segment de la chaîne principale (l'acétamide) et en bleu : clivage de la chaîne latérale)

Le dihydrogène fait partie des produits mineurs de la radiolyse des homopolypeptides. Bien que la scission des liaisons C-H impliquerait des énergies plus élevées que celles requises pour dissocier d'autres liaisons dans un résidu, la facilité avec laquelle les atomes d'hydrogène peuvent échapper aux effets de cage, même en phase solide, favorisera le clivage de ces liaisons. L'élimination de deux atomes d'hydrogène d'un seul résidu pourrait produire une structure conjuguée stable (V). Cependant, il n'existe pas de preuve confirmée de la formation d'un tel produit. Seul le jaunissement radio-induit des échantillons a conduit les auteurs à proposer sa formation.

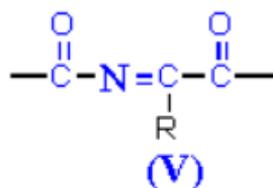


Figure I-26 : Figure montrant la structure du composé conjugué stable proposé par (Hill et al., 1981) comme produit de radiolyse qui permet d'expliquer le jaunissement des homopolymères à fortes doses.

Les évolutions des concentrations des produits de radiolyse de la polyalanine obtenus par (Hill et al., 1981) en fonction de la dose sont présentées sur la Figure I-27. La concentration des produits mineurs dont CO et H₂ évolue linéairement avec la dose (le rendement radiochimique est donc constant) alors que les produits majoritaires (acétamide et méthane) présentent une tendance à la saturation.

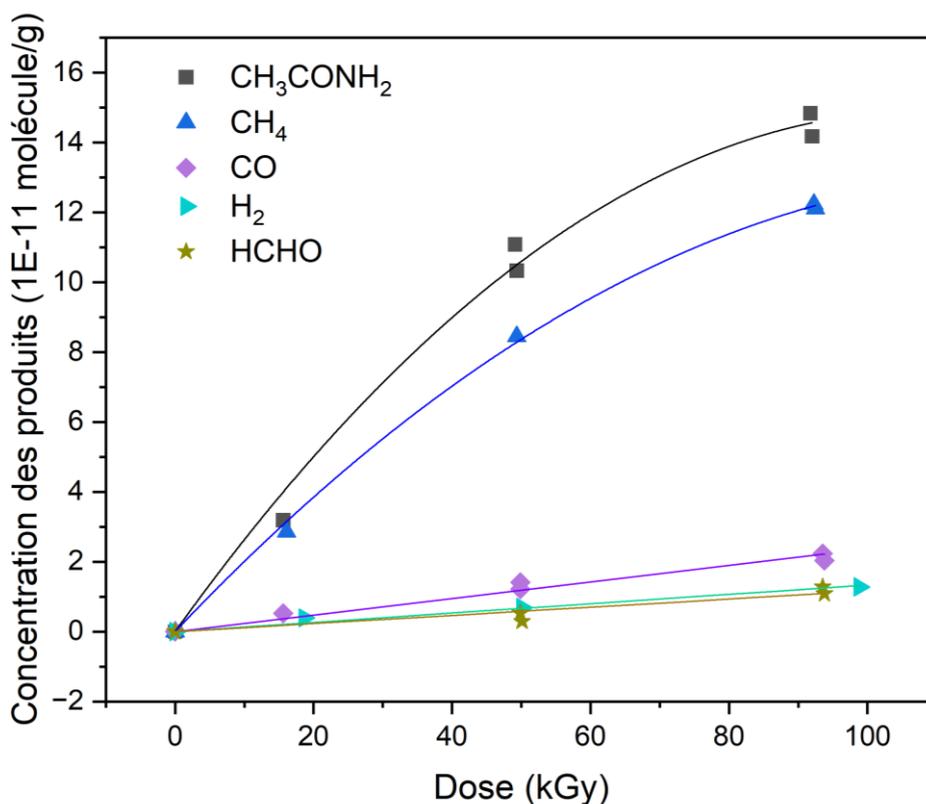


Figure I-27 : Figure montrant l'évolution du rendement des produits volatils formés suite à l'irradiation de poly-L-alanine avec des rayons gamma à 25°C (Hill *et al.*, 1981).

3.2.2. Cas des rayonnements non ionisants (rayonnement UV)

Les radicaux formés sous irradiation UV ($\lambda > 250$ nm) de divers homopolypeptides dont la polyglycine et la polyalanine à 77 K ont été identifiés en utilisant la RPE par Hill *et al.* (Hill *et al.*, 1985) et représentés dans la Figure I-28. Il est important de noter que les homopolypeptides ont été chauffés à 80°C avant irradiation pour désorber H₂O.

Dans la polyglycine, le radical (PG-II) α -carboné déjà observé sous rayons γ est majoritaire. Deux autres radicaux (PG-III et PG-VI) minoritaires ont également été identifiés. Ils sont issus de la scission de la liaison amide (CO-NH). PG-III est un radical imino et PG-VI un radical acyle.

Dans la polyalanine, le radical majoritaire est un radical alkyl secondaire (P-L-A-III) formé par élimination d'un groupement CO du radical acyl (P-L-A-VI) ou par l'intermédiaire d'un radical centré sur l'azote instable (non observé) qui extraierait l'hydrogène pour former un radical secondaire centré sur le carbone α . Deux autres radicaux minoritaires ont été identifiés, il s'agit des radicaux α -carbonés et acyles (P-L-A-I et P-L-A-VI).

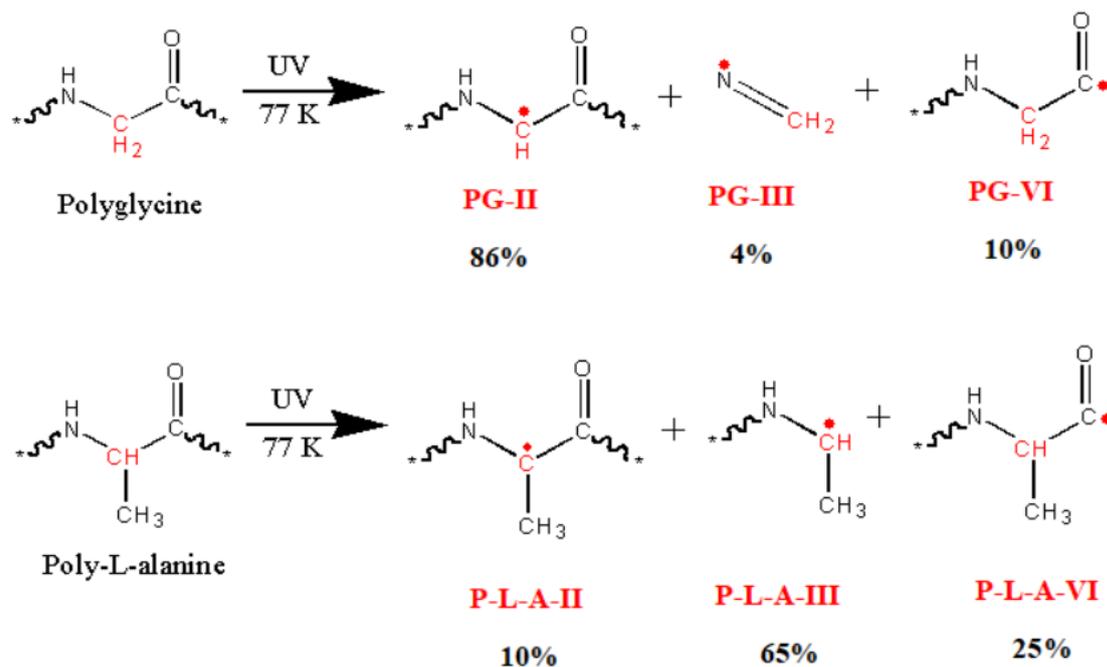


Figure I-28 : Les radicaux formés avec leur pourcentage lors de l'irradiation de polyglycine et poly-L-alanine sous rayonnement UV à 77K (Hill et al., 1985).

En dehors des homopolypeptides, la scission de la liaison CO-NH a également été rapportée comme la réaction de dégradation initiale dans la photolyse des filaments de polyamides synthétiques (nylon 6) à 77K (Heuvel & Lind, 1970).

3.3. Peptides modèles de collagène sous rayonnements ionisants

À notre connaissance, la dégradation sous rayonnements ionisants des deux peptides modèles de collagène (PPG)₁₀ et (POG)₁₀ en phase condensée n'est pas rapportée dans la littérature. Les études les plus proches concernent des irradiations en phase gazeuse sous photons VUV et ions carbone (Schwob et al., 2017) (Lalande et al., 2018)

Dans le cas des photons VUV dans la gamme 14-20 eV, les principaux processus impliqués sont les excitations électroniques, les ionisations et la conversion en énergie interne conduisant à une fragmentation intermoléculaire (dissociation du trimère en monomères) et intramoléculaire (clivage du squelette peptidique). A ces énergies, le clivage a principalement lieu sur la liaison peptidique Gly-Pro Au-dessus de 20 eV et jusqu'aux énergies des rayons X mous (100-600 eV), la photoionisation est dominante et la fragmentation est plus étendue (Schwob et al., 2017).

La photoabsorption par les modèles à triple hélice trimère (PPG)₁₀ provoque en premier lieu une fragmentation intermoléculaire, puis une fragmentation intramoléculaire. Les fragments peptidiques formés sous rayonnement VUV sont principalement issus du clivage de la liaison peptidique Gly-Pro, conformément aux études antérieures en solution et en phase gazeuse (Jariashvili et al., 2012b). La liaison Gly-Pro est donc attendue comme le point de rupture préférentiel dans le collagène soumis aux rayonnements ionisants.

L'absence de fragmentation intramoléculaire dans le trimère (POG)₁₀ montre également une stabilisation de la structure en triple hélice par les hydroxyprolines (Schwob et al., 2017).

Avec des faisceaux d'ions carbone similaires à ceux qui sont prévus en hadronthérapie, les processus impliqués sont l'ionisation et la fragmentation. Par ailleurs, comme sous photons VUV, l'hydroxylation de la proline améliore la stabilité de la triple hélice (Lalande et al., 2018b).

3.4. Collagène sous rayonnements ionisants

3.4.1. Les espèces primaires

À faible TEL, les principaux radicaux (Figure I-29) créés dans le collagène lyophilisé irradié avec des rayons γ à 77K, à une dose totale de 5 kGy sont du type Col1 lorsque l'échantillon est analysé à 100 K et du type col 2 lorsque l'analyse a lieu à 300 K (Kornacka et al., 2018).

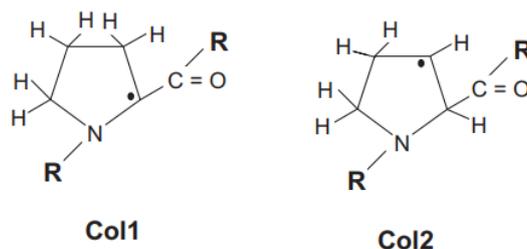


Figure I-29 : Radicaux de collagène initiés par des radiations ionisantes.

Le collagène a été irradié à 77 K dans des tubes EPR fermés. Trois types d'échantillons ont été testés : du collagène sec (contenant uniquement de l'eau structurale) à l'air, du collagène sec sous vide et du collagène humide saturé d'eau pendant 3 jours dans une atmosphère à 100 % d'humidité relative (Przybytniak et al., 2019a). Les radicaux identifiés dans cette étude sont :

- $\sim\text{CH}_2\text{-CH}_2^\circ$: Le signal est plus fort dans le cas de collagène humide et dans le collagène sec sous vide. Ce radical est probablement créé suite à la scission des groupes latéraux.
- $\sim\text{CH}^\circ$
- $\sim\text{CH}_2^\circ$ issu d'une scission de squelette au niveau des résidus glycine.
- $\sim\text{C(O)}^\circ$

Le collagène est riche en glycine et le radical prépondérant est le radical secondaire positionné sur le carbone α . Dans les autres acides aminés, le radical prépondérant est le radical tertiaire, également porté par le carbone α . La stabilité de ces radicaux dépend de l'encombrement de la chaîne latérale ; ils sont d'autant moins stables que la chaîne latérale est volumineuse (Hawkins & Davies, 2001). Certains de ces radicaux tertiaires sont donc moins stables que les radicaux secondaires produits dans la glycine mais cela n'implique pas qu'ils seront les plus réactifs. Il faut également tenir compte des structures secondaires et tertiaires dans lesquels les acides aminés sont contenus car la stabilité des radicaux dépend de ces structures. Ainsi, dans la structure en feuillets β , seule la glycine possède des liaisons $\text{C}_\alpha\text{-H}$ exposées à l'extérieur des feuillets et sera donc la plus exposée aux réactions d'abstraction du proton (par exemple), les autres étant difficilement accessibles (Rauk & Armstrong, 2000).

3.4.2. Les défauts macromoléculaires

Il existe peu d'études sur le comportement sous rayonnements ionisants (R.I.) du collagène avec pour objectif de caractériser les défauts macromoléculaires. La majorité des études disponibles ont été effectuées sous atmosphère oxydante ou en atmosphère humide et très peu sous atmosphère inerte ou sous vide.

Les études de Bowes et Moss (Bowes & Moss, 1962a) sur du collagène de peau de bœuf lyophilisé irradié sous vide avec des rayons γ , à une dose maximale de 500 kGy, ont établi une faible

augmentation des fonctions amines primaire, l'augmentation de l'azote amide et la présence de composés carbonylés et la diminution de la masse moléculaire attribuée à la rupture des liaisons $-C_{\alpha}-N$.

Sous irradiation particulière de couches minces de collagène dans la station spatiale internationale en orbite terrestre basse (fort TEL), l'épaisseur des films est diminuée de 20% et les chaînes de collagène sont réticulées (Hu et al., 2013).

4. Conclusion et orientation de l'étude

Comme le montre l'étude bibliographique présentée dans la partie précédente, il existe peu d'études sur le comportement sous R.I. en atmosphère inerte du collagène, de ses peptides modèles, en phase condensée. Quand elles existent, elles sont parcellaires à cause d'une part du nombre varié d'acides aminés constitutifs, de la présence de molécules H_2O internes et de la structure en triple hélice plutôt stable. Dans les peptides modèles, des premières études ont été menées en phase gaz, en conservant la triple hélice mais elles restent réduites. Si l'on considère les polymères formés à partir des acides aminés majoritaires constitutifs des brins de collagène ou de ses peptides modèles, les études sont un peu plus nombreuses mais elles ne sont pas assez systématiques.

Le sujet initial de la présente thèse était d'étudier le collagène mais devant le manque d'études préalables et la complexité et les questions soulevées par les premiers résultats sur Coll II et la difficulté de leur analyse, il a été décidé de simplifier le problème et d'implémenter une étude aussi systématique que possible. Pour ce faire, nous avons décidé d'étudier en premier lieu les blocs constitutifs du collagène, les acides aminés. Afin de tenir compte du fait qu'ils font partie d'une chaîne polymérique dans le collagène, nous avons choisi de travailler avec des homopolymères des acides aminés majoritaires dans les collagènes : Polyglycine, Poly-DL-alanine, et Poly-L-proline. La glycine n'est en réalité que le quatrième acide aminé dans la composition du collagène, le troisième étant l'acide glutamique. Ce dernier a été écarté dans cette première étude car sa chaîne comporte un groupement fonctionnel susceptible de compliquer la compréhension de l'influence du carbone tertiaire et de la longueur de la chaîne latérale sur le comportement des homopolypeptides. À notre connaissance, l'étude du comportement sous rayonnements ionisants de la polyproline devrait constituer une première car nous n'avons trouvé aucune étude sur ce polymère dans la littérature.

L'étude a été complexifiée de manière contrôlée en nous intéressant aux peptides modèles du collagène $(PPG)_{10}$ et $(POG)_{10}$. Ils permettent de prendre en compte la structure à triple hélice du collagène et la combinaison des résidus glycine et proline. Par ailleurs, toutes les irradiations ont été effectuées sous atmosphère inerte afin de s'affranchir des phénomènes d'oxydation.

La présente étude s'est surtout intéressée à l'évolution des matériaux au niveau moléculaire et tant les défauts macromoléculaires, autres que les réticulations et scissions du squelette, que les gaz ont été étudiés en fonction de la dose déposée. Dans la mesure du possible, les homopolypeptides ont été étudiés dans une structure secondaire très proche de celle qu'ils occupent dans la chaîne de collagène.

Par ailleurs, la justification initiale de cette étude concerne l'hadronthérapie. Les irradiations sont attendues sous fort TEL et très faibles doses. Or, la structure du dépôt d'énergie des ions peut dans certains cas conduire à la formation de défauts spécifiques à travers des des réactions concertées. Il nous a donc semblé utile de travailler également sous rayonnements γ ou faisceaux d'électrons pour comprendre les modifications de ces matériaux au niveau fondamental. Pour les mêmes raisons, les doses appliquées ont intentionnellement été choisies très élevées afin d'améliorer la caractérisation et le suivi des défauts par spectroscopie IRTF et spectrométrie de masse. Ces deux méthodes sont les plus adaptées dans l'étude des modifications moléculaires et permettent des analyses en ligne, synonymes

d'une protection des échantillons irradiés à l'oxydation. Les irradiations ont été effectuées par pas de dose et les échantillons ont été analysés après chaque pas de dose.

Des méthodes d'analyse *ex-situ* (spectrométrie de masse gaz de haute résolution, et ATG) ont également été appliquées lorsque c'était possible.

Chapitre II : Dispositifs expérimentaux d'analyse et d'irradiation

Le but de cette thèse est d'étudier le comportement sous R.I. d'une série réduite de polymères d'intérêt biologique avec le double objectif de mieux comprendre l'évolution de la liaison peptidique à l'état solide et l'influence d'une part de la présence d'une chaîne ou d'un groupement latéral et d'autre part des structures secondaires, tertiaires et quaternaires. Pour atteindre ces objectifs, trois homopolymères d'acides aminés majoritaires dans le collagène de type II, deux petites modèles du Col II, et du Coll II ont été irradiés sous rayons γ , sous faisceaux d'électrons et d'ions. L'utilisation de rayons γ et faisceaux d'électrons permet d'étudier les matériaux dans des conditions où le dépôt d'énergie peut être considéré homogène à l'échelle nanométrique pour une étude plutôt fondamentale. L'irradiation sous faisceaux d'ions permet quant à elle de s'approcher au mieux des conditions futures d'utilisation mais également, en exagérant l'hétérogénéité du dépôt d'énergie à l'échelle nanométrique de modifier certaines cinétiques de réaction.

Les matériaux étudiés sont capables de s'organiser sous plusieurs structures secondaires ; comme présentés dans la section 2 du chapitre I. Il est, par conséquent, impératif de maîtriser la structure secondaire des échantillons. Ainsi, tous les échantillons ont été préalablement caractérisés avant irradiation, grâce à différentes techniques d'analyse, parmi lesquelles la spectroscopie infrarouge s'est avérée particulièrement informative.

Les irradiations sous faisceaux d'électrons de 1 MeV ont été réalisées sur l'accélérateur SIRIUS installé au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), à l'école Polytechnique à Palaiseau. Les irradiations avec les faisceaux d'ions accélérés ont été effectuées au GANIL sur deux lignes : la ligne IRASME et la ligne IRRABAT, dépendant du dispositif d'irradiation utilisé. Les irradiations avec les rayons γ (1,25 MeV à l'aide de sources de ^{60}Co) sur l'installation Poséidon du LABRA sur le site du CEA Saclay, France.

Comme indiqué dans le chapitre I, les polymères soumis aux rayonnements ionisants évoluent à travers la formation de défauts macromoléculaires et leur contrepartie gazeuse. Le comportement des polymères d'intérêt sous rayonnements ionisants a été étudié à travers l'analyse des gaz émis d'une part et l'analyse des défauts créés dans les chaînes polymériques d'autre part. Au cours des irradiations avec les rayonnements γ ou sous faisceaux d'ions sur la ligne IRRABAT, les analyses ont été effectuées hors-ligne (*ex-situ*), tandis que sous faisceaux d'électrons ou d'ions lourds sur la ligne IRASME, elles ont été réalisées en ligne (*in-situ*) dans des dispositifs expérimentaux dédiés. Ces derniers permettent d'éviter l'exposition des échantillons à l'air et l'utilisation d'un unique échantillon sur une zone de doses étendue. Deux dispositifs expérimentaux préexistants au CIMAP ont été utilisés pour des irradiations en *in-situ* : le dispositif CESIR et le dispositif CIGALE.

Dans ce chapitre seront présentées les techniques et dispositifs expérimentaux d'analyse, les méthodes de mise en forme et de caractérisation des échantillons et enfin les caractéristiques des faisceaux, les conditions d'irradiation et la méthode de calcul des rendements radiochimiques de consommation et de création des défauts macromoléculaires et de l'émission gazeuse.

1. Techniques et dispositifs expérimentaux

1.1. Techniques expérimentales

La première partie de ce chapitre décrit les techniques d'analyse des polymères et des gaz émis sous irradiation, ainsi que les dispositifs d'analyse en ligne (*in-situ*).

1.1.1. La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

1.1.1.1. Principe

La spectroscopie infrarouge permet de suivre la réponse d'un matériau donné suite à son interaction avec le rayonnement infrarouge (IR). Le suivi du résultat de cette interaction peut se faire selon plusieurs modes. Au cours de ce travail de thèse, nous avons utilisé l'IR en mode transmission.

L'énergie apportée suite à l'absorption du rayonnement IR par la matière conduit soit à des vibrations soit à des rotations des molécules, suivant l'énergie absorbée. Toutefois, les niveaux d'énergie impliqués étant discrets, seules les longueurs d'onde apportant une énergie exactement égale la différence d'énergie entre deux niveaux vibrationnels (ou rotationnels) seront absorbées : c'est la condition de résonance. La différence d'énergie entre l'état vibrationnel fondamental et l'état vibrationnel impliqué, ΔE , est liée à la fréquence de la résonance, ν , par le biais de la relation (II-1), où h est la constante de Planck ($6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s), c est la vitesse de la lumière dans le vide ($3,0 \cdot 10^8$ m.s⁻¹), λ est la longueur d'onde et $\bar{\nu}$ est le nombre d'onde (cm⁻¹),

$$\Delta E = h \nu = \frac{hc}{\lambda} = h c \bar{\nu} \quad (II-1)$$

Le domaine infrarouge du rayonnement électromagnétique est divisé en trois segments : le proche infrarouge (le plus énergétique) qui s'étend de 14 000 à 4 000 cm⁻¹ (0,7-2,5 μ m en longueur d'onde) ; l'infrarouge moyen qui va de 4 000 à 400 cm⁻¹ (2,5-25 μ m) et enfin l'infrarouge lointain, qui couvre le domaine spectral de 400 à 10 cm⁻¹ (25-1000 μ m). Dans le domaine de l'infrarouge moyen, utilisé dans cette étude, seules les vibrations des liaisons covalentes, et les rotations des molécules de faibles masses à l'état gazeux, sont concernées.

Modes de vibrations : condition de sélection

Une molécule polyatomique non linéaire possédant N atomes, possède 3N - 6 modes⁸ de vibrations possibles. En effet, aux 3N degrés de liberté, il faut soustraire trois degrés de liberté pour la translation du centre de masse et trois degrés pour la rotation d'ensemble. Pour qu'une vibration soit active en infrarouge, elle doit conduire à la variation du moment dipolaire⁹ de la molécule. En effet, le changement dans le moment dipolaire permet une interaction entre la composante électrique de l'onde du rayonnement IR et le dipôle. Les molécules diatomiques symétriques (comme O₂, N₂, H₂, ...) ne présentent pas de signature en infrarouge moyen car leur moment dipolaire est nul et aucune des vibrations impliquées n'induit sa variation.

Modes de vibrations : élongation ou déformation

Les modes de vibrations peuvent être regroupés en deux catégories suivant leur action sur les liaisons concernées. Ils peuvent soit impliquer un changement de longueur de liaison (élongation ou *stretching* en anglais), soit conduire à la variation de l'angle de liaison (déformation). L'élongation peut être symétrique ou asymétrique. La déformation peut se faire dans le plan ou hors du plan. En outre, elle peut être symétrique ou antisymétrique. La Figure II-1 représente les six modes de vibrations d'un groupe -CH₂-.

⁸ Pour une molécule polyatomique linéaire à N atomes, le nombre de modes de vibration est de 3N-5.

⁹ Moment dipolaire : une charge positive +z et une charge négative -z séparées par une distance d forment un dipôle qui est caractérisé par le moment dipolaire, orienté vers la charge positive, dont l'amplitude, l, est égale à zd.

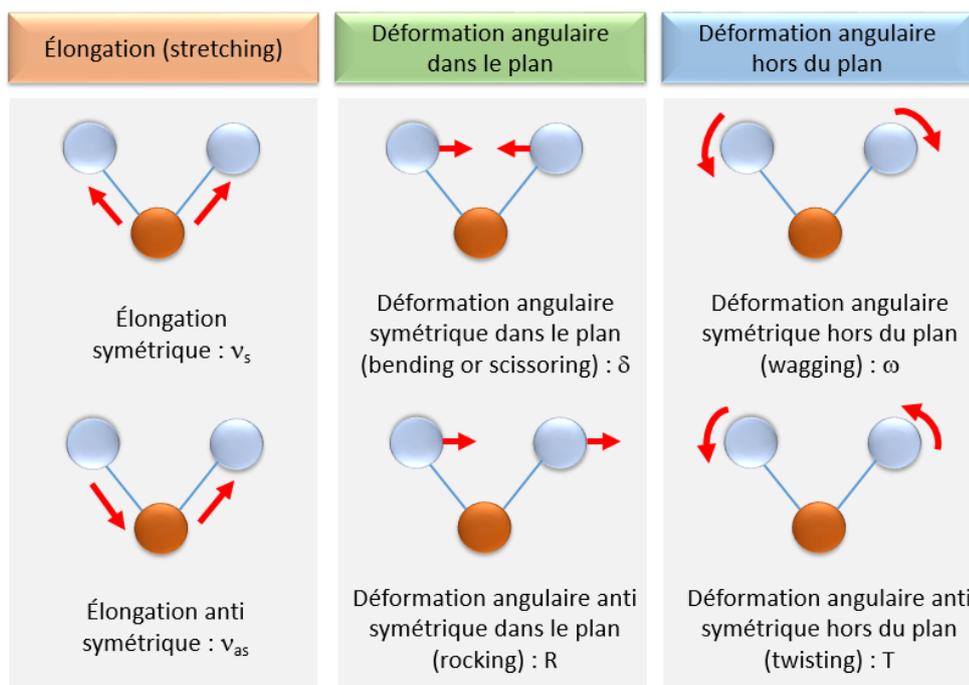


Figure II-1 : Différents modes de vibrations, illustrées sur un groupe méthylène. La sphère orange représente l'atome de carbone, les sphères bleues représentent les atomes d'hydrogène et les lignes bleues représentant les liaisons chimiques.

Les vibrations d'élongation : le modèle de l'oscillateur harmonique

Si l'on considère une molécule diatomique, les vibrations d'élongation peuvent être modélisées à l'aide du modèle de l'oscillateur harmonique (Figure II-2), dans lequel une liaison chimique est représentée par deux masses ponctuelles reliées par un ressort.

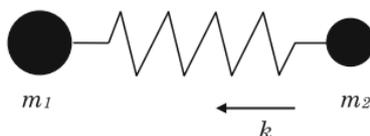


Figure II-2 : Modèle de l'oscillateur harmonique idéal reliant deux masses m_1 et m_2 par un ressort.

La force de liaison (ou champ de force moléculaire) est la tension du ressort k et les masses ponctuelles (m_1 et m_2) modélisent les masses des atomes formant la liaison. La fréquence d'oscillation ν est donnée par la loi de Hooke (équation (II-2)) :

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}} \quad \text{avec} \quad \mu = \frac{m_A m_B}{m_A + m_B} \quad (\text{II-2})$$

Où μ est la masse réduite de l'oscillateur et k est la constante de raideur du ressort, qui caractérise la force de la liaison chimique. Une telle relation est approximative car elle ne tient pas compte de la nature quantique de la liaison chimique, mais elle permet d'apprécier simplement certains effets comme l'influence de la force de liaison et celle de la masse des atomes formant la liaison sur la fréquence d'élongation.

Influence de la force de liaison

La fréquence ν d'une vibration dépend donc de la force de la liaison, avec des valeurs de fréquences plus élevées pour les liaisons doubles par rapport aux liaisons simples (Tableau II-1).

Tableau II-1 : Effet du type de liaison chimique sur la fréquence d'élongation de vibration d'un groupe carbonyle et d'un groupe éther

C=O ~ 1680 - 1630 cm ⁻¹	C-O ~ 1200 cm ⁻¹
---------------------------------------	--------------------------------

Une conséquence de la dépendance des fréquences des modes d'élongation à la force de la liaison est leur sensibilité importante à l'environnement du groupe, à l'électronégativité des atomes ou des groupes voisins ou à la mise en place de liaisons hydrogène. En général, l'implication d'un des atomes formant la liaison étudiée dans une liaison hydrogène va conduire à un affaiblissement de la liaison, et donc une baisse de fréquence de la vibration d'élongation mais une augmentation de la fréquence de déformation dans le plan puisque la liaison hydrogène induit une force supplémentaire. La sensibilité de la spectroscopie infrarouge à la mise en place des liaisons hydrogène est important et permet de caractériser des variations de longueurs de liaisons inférieures à 0,2 Å (Barth, 2007a), à travers d'une part l'élargissement de certaines raies d'absorption, le déplacement des nombres d'onde de vibration et parfois la variation de l'intensité de la raie d'absorption découlant des vibrations. Par exemple, dans un groupement carbonyle d'une liaison peptidique, la formation d'une des deux liaisons hydrogène possibles induit une baisse de la fréquence d'élongation du groupement carbonyle de 20 – 30 cm⁻¹ et une baisse de 10 – 20 cm⁻¹ pour la vibration ν_{NH} (Tableau II-2) (Barth, 2007a).

Tableau II-2 : Effet de la liaison d'hydrogène sur la fréquence d'élongation de vibration d'un groupe carbonyle et d'un groupement NH

~C=O~ ~ 1680 - 1630 cm ⁻¹	~C=O HN~ $\Delta\nu \sim (20-30) \text{ cm}^{-1}$
~NH~ 3300 -3500 cm ⁻¹	~NH O=C~ $\Delta\nu \sim (10-20) \text{ cm}^{-1}$

L'inspection des fréquences des modes d'élongation des groupes chimiques, et plus particulièrement celle des groupements peptides dans les protéines, révèle des informations sur des détails structuraux fins. La formation ou la perturbation des liaisons hydrogène en fait partie. Ces informations peuvent être qualitatives mais également quantitatives puisqu'il a été démontré qu'il existe une dépendance linéaire entre l'enthalpie de formation de liaisons hydrogène (LH) et le déplacement de la fréquence de vibrations d'élongation. Par exemple pour un groupement carbonyle dans l'acétate de méthyle, un déplacement de 1 cm⁻¹ correspond à une enthalpie de formation de 1,7 KJ/mol ; approximativement.

Influence de la masse des atomes

La fréquence de vibration ν dépend également de la masse des atomes impliqués dans la liaison. Cet effet est quantifié sur le Tableau II-3.

Tableau II-3 : Effet de la masse sur la fréquence d'élongation de vibration d'un groupe carbonyle

¹³ C=O $\Delta\nu \sim (35-55) \text{ cm}^{-1}$	¹³ C = ¹⁸ O $\Delta\nu \sim 65 \text{ cm}^{-1}$
---	--

Par conséquent, il est possible de modifier spécifiquement une fréquence de vibration par marquage isotopique de l'un des atomes impliqués dans la vibration. La substitution de l'hydrogène par le deutérium a été largement utilisée pour identifier et analyser les groupements possédant des protons

échangeables. Le marquage isotopique spécifique (^{13}C , ^{15}N , ^{18}O , ^2H) est également une approche très intéressante pour identifier la fréquence d'un groupe spécifique dans un spectre infrarouge complexe.

1.1.1.2. Analyse quantitative

En mode transmission, l'intensité du faisceau infrarouge atteignant le détecteur, I , est reliée à l'intensité du faisceau incident, I_0 par le biais de la transmittance, T (II-3) et de l'absorbance A (II-4) :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II-3})$$

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log(T) \quad (\text{II-4})$$

Dans le domaine de linéarité du détecteur, où les bandes d'absorption liées aux vibrations ne saturent pas¹⁰, l'absorbance, A , est reliée au parcours optique¹¹, l (cm), à la concentration volumique en vibrateurs c (mol.L⁻¹), et au coefficient d'extinction molaire, ε , de la vibration considérée (L.mol⁻¹.cm⁻¹) par la loi de Beer-Lambert (II-5) :

$$A = \varepsilon l c \quad (\text{II-5})$$

1.1.1.3. Instrumentation

Les spectromètres IR utilisés dans cette étude sont dits à transformée de Fourier. Un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (Figure II-3) est équipé d'une source polychromatique de rayonnements infrarouge¹², d'un interféromètre de Michelson, d'un compartiment échantillon et d'un détecteur. Le terme « spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier » vient du fait que le spectre final est obtenu par la transformée de Fourier des signaux analysés (interférogramme).

Par rapport aux systèmes dispersifs, les spectromètres IRTF présentent l'avantage d'un balayage simultané de l'ensemble des longueurs d'onde ; ce qui conduit à un gain de temps important et un meilleur rapport signal/bruit. La résolution, qui est inversement proportionnelle à la différence maximale de positions entre les deux miroirs de l'interféromètre, est également meilleure. Ainsi, une résolution de 0,1 cm⁻¹ ne nécessite qu'un déplacement du miroir mobile de 5 cm.

¹⁰ Dans la pratique, les épaisseurs des films analysés sont choisies de manière à limiter les absorbances des bandes d'absorption à 1

¹¹ Le parcours optique correspond à l'épaisseur d'échantillon traversée par le faisceau IR

¹² Une source polychromatique de rayonnements infrarouge est une source qui permet de générer des rayonnements comportant plusieurs longueurs d'onde.

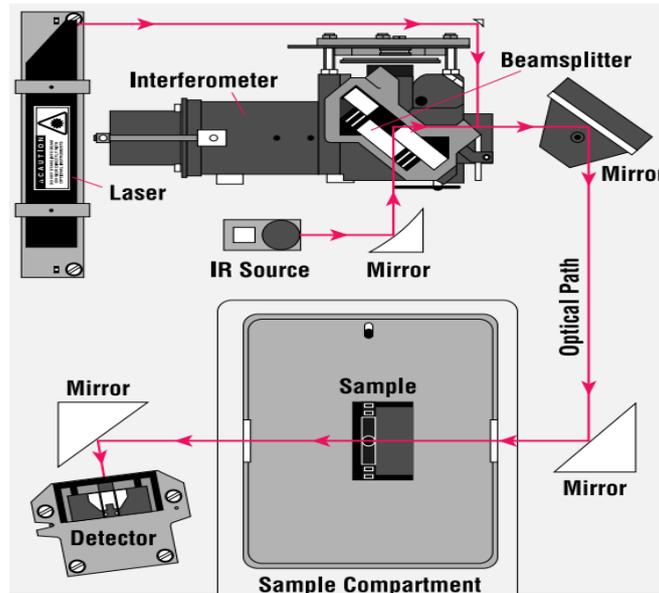
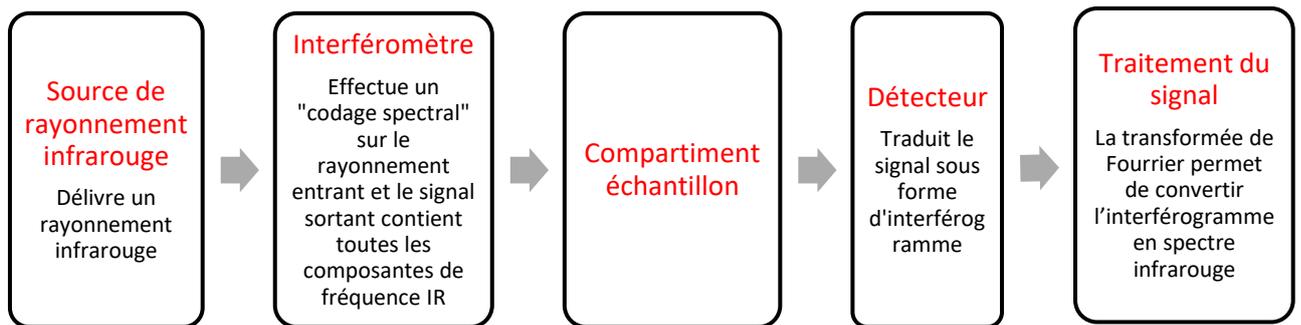


Figure II-3 : Schéma de principe du spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) (Sheikh, 2015)

La source

Les rayonnements IR sont émis par une source constituée par un solide chauffé à l'incandescence dont le comportement est similaire à celui d'un corps noir incandescent. Ce faisceau traverse une ouverture munie d'un Iris qui contrôle l'intensité du faisceau incident qui sera envoyé à l'échantillon après le passage dans l'interféromètre.

L'interféromètre

L'interféromètre est le cœur d'un spectromètre FTIR. Le plus utilisé est l'interféromètre de Michelson (Figure II-4). Il est constitué d'une lame séparatrice, d'un miroir fixe, et d'un miroir mobile (perpendiculaire au miroir fixe) dont la position est gérée et lue par un laser He/Ne.

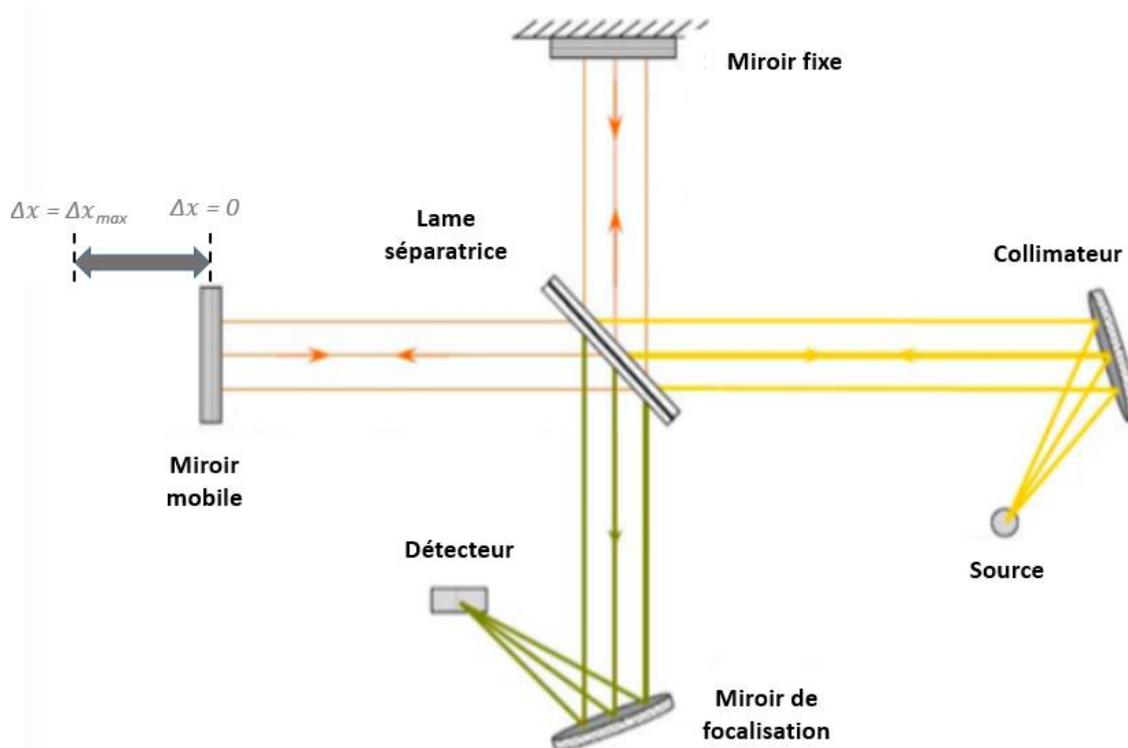


Figure II-4 : Interféromètre de Michelson (Marques, 2018)

Le faisceau infrarouge polychromatique émis par la source est divisé en deux faisceaux d'intensités égales par une lame séparatrice constituée d'un film semi-transparent de germanium déposé sur une lame de KBr. L'un des deux faisceaux est réfléchi vers le miroir fixe, l'autre faisceau est réfléchi vers le miroir mobile dont la distance à la séparatrice varie; créant une différence de marche avec le faisceau provenant du miroir fixe. La recombinaison des deux faisceaux conduit à la formation du signal sortant de l'interféromètre et traversant l'échantillon : l'interférogramme dont la transformée de Fourier donne le spectre. Le cœur de l'interféromètre de Michelson est le miroir mobile. Seule pièce en mouvement, il oscille entre deux positions extrêmes. En fonction de sa position, les interférences générées peuvent être constructives ou destructives.

L'échantillon

Le faisceau obtenu après recombinaison pénètre dans le compartiment d'analyse dans lequel est placé l'échantillon qui peut être à l'état solide, liquide ou gazeux.

Le détecteur

Cet élément a pour but d'analyser le signal après traversée de l'échantillon. Deux types de détecteurs sont les plus utilisés en IR moyen : le détecteur DTGS (Deuterated Tri-Glycine Sulfate) et le détecteur MCT (Mercury-Cadmium-Telluride). Le détecteur DTGS est muni d'un cristal pyroélectrique qui possède une polarisation électrique rémanente sensible aux variations de température. Ce détecteur fonctionne à température ambiante, il est donc peu contraignant.

Le détecteur MCT, de type photoconducteur, est constitué d'un semi-conducteur ternaire de Mercure, Cadmium et Tellure. Les photons arrivant sur le détecteur avec une énergie suffisante excitent les électrons de valence vers la bande de conduction, faisant varier la conductivité du matériau. Ce détecteur est rapide et très sensible mais ne fonctionne très bien qu'à la température de l'azote liquide (77 K) où le bruit thermique est drastiquement réduit. Il permet de mesurer des signaux 100 fois plus faibles et d'acquérir des données 8 fois plus vite qu'avec le DTGS.

Le traitement de signal

En IRTF, le signal recueilli est converti en spectre via la transformée de Fourier inverse. Le spectre infrarouge représente l'évolution de l'absorbance, ou de la transmittance, en fonction de l'inverse de la longueur d'onde, le nombre d'onde $\bar{\nu}$. L'abscisse du spectre va des nombres d'onde élevés aux nombres d'onde faibles, selon une recommandation de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC).

1.1.1.4. Conditions d'acquisition des spectres

Les deux spectromètres IRTF ont été utilisés au cours de ce travail, le Nexus 570 et le 6700 de la marque Nicolet® du groupe Thermo Scientific.

Tous les spectres de cette thèse ont été acquis en mode transmission, à température ambiante. Dans ce mode, le rayonnement infrarouge incident traverse l'échantillon, comme schématisé sur la Figure II-3. Le détecteur utilisé pour cette étude est le MCT, qui couvre une gamme spectrale de 600 à 10 000 cm^{-1} .

Avant d'acquérir les spectres d'échantillons, il est nécessaire d'acquérir un spectre sans échantillon appelé background (qui donne l'intensité I_0). Ce dernier permet en outre de contrôler la présence d'impuretés sous forme de gaz, notamment l'eau et le dioxyde de carbone, dans le trajet du faisceau IR. La Figure II-5 montre un background acquis dans une atmosphère contenant de la vapeur d'eau et du CO_2 .

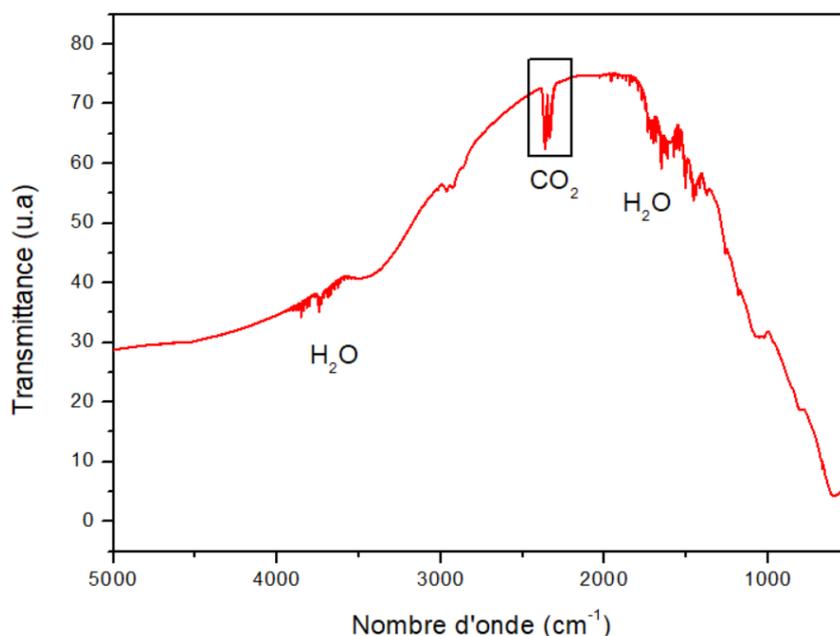


Figure II-5 : Spectre du compartiment échantillon sans échantillon, affiché en transmittance. Attribution des raies : 2360, 2035 cm^{-1} (CO_2) ; 3740 cm^{-1} : Vibration d'élongation antisymétrique de H_2O et 1650 cm^{-1} : Vibration de déformation symétrique dans le plan de H_2O .

Le spectre caractéristique d'un échantillon est obtenu à partir du logarithme décimal du rapport des intensités entre le spectre avec échantillon et le spectre sans échantillon (background), à une longueur d'onde donnée, dans le domaine spectral concerné.

Les spectres infrarouges ont été acquis en lumière polarisée verticalement dans le dispositif CESIR et à 55° par rapport au faisceau IR dans l'objectif de s'affranchir des franges d'interférence. Afin d'améliorer le rapport signal sur bruit, les spectres enregistrés correspondent à l'accumulation de 256 balayages et présentent un bruit de l'ordre de 10^{-4} . Un balayage correspond à une course complète du miroir mobile. Les spectres ont été acquis avec une résolution de 1 ou 2 cm^{-1} et une vitesse de miroir mobile de 2,5317 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$.

1.1.2. La spectrométrie de masse gaz

La spectrométrie de masse est l'une des techniques utilisées pour quantifier le mélange gazeux issu de l'irradiation des polymères d'intérêt.

1.1.2.1. Principe et instrumentation

La spectrométrie de masse est une technique d'analyse physique qui permet de détecter, d'identifier et de caractériser la structure chimique des molécules d'intérêt en fonction de leur masse ou de celle de leurs fragments.

Le principe de base de la spectrométrie de masse réside dans la séparation en phase gazeuse des ions en fonction du rapport masse/charge. Un spectromètre de masse est schématiquement constitué d'une source d'ions, d'un analyseur, d'un détecteur et un logiciel pour le traitement du signal, comme montré dans la Figure II-6, ci-dessous :

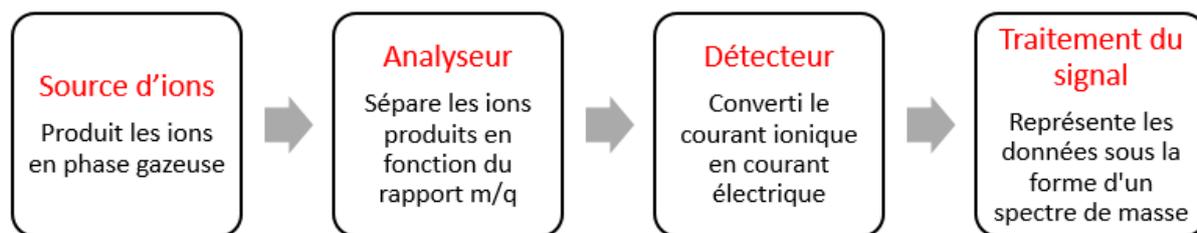


Figure II-6 : Schéma de principe du spectromètre de masse

La source d'ions permet de créer des cations à partir d'espèces neutres en phase gazeuse, dans la chambre d'ionisation. Les ions ainsi créés sont alors envoyés dans le filtre de masse, qui sépare les ions en fonction du rapport masse/charge. Le faisceau d'ions, filtré en masse, est collecté par un détecteur qui convertit le courant ionique en signal électrique qui est ensuite traité par le logiciel qui retourne un spectre de masse en termes de pression partielle, mesurée en torr.

La source d'ions : ionisation par impact électronique.

Cet élément permet de produire les ions, les extraire et les acheminer vers l'analyseur. L'ionisation se produit par interactions d'un faisceau électronique mono-énergétique, émis par effet thermoélectrique à partir d'un filament, avec les molécules gazeuses. Par l'application d'un potentiel approprié, les ions sont accélérés vers l'analyseur où aura lieu le filtrage en masse. La Figure II-7 montre schématiquement le principe de fonctionnement d'une source d'ions par impact électronique.

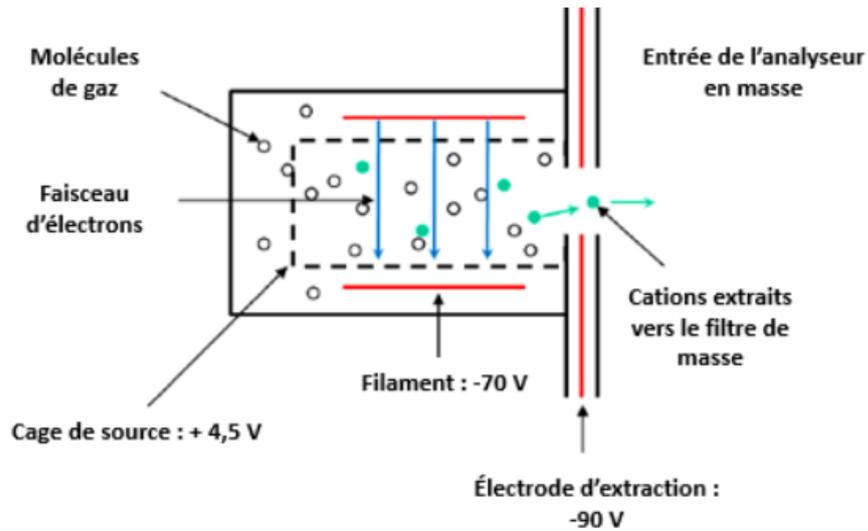


Figure II-7 : Schéma de principe d'une source d'ions par impact électronique (Hiden Analytical : « Quadrupole mass spectrometry concepts », notice technique - Google Search, s. d.)

La probabilité d'ionisation par impact électronique est proportionnelle à la section efficace d'ionisation, $\sigma(E_e)$, au courant électronique, I_e , et au nombre de molécules par unité de volume, N .

La section efficace d'ionisation, et donc la probabilité d'ionisation, sont caractéristiques de la nature de l'espèce impliquée et dépendent fortement de l'énergie cinétique des électrons. La section efficace d'ionisation augmente avec l'énergie cinétique des électrons pour atteindre un maximum vers 70 eV, puis décroît ; sauf pour l'hélium qui présente un plateau (Figure II-8).

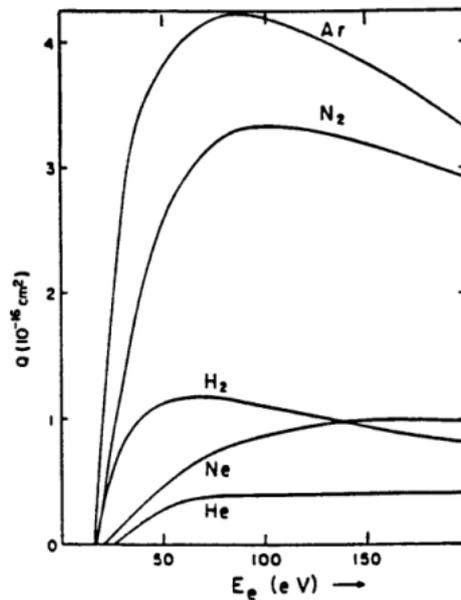


Figure II-8 : Graphique des variations des sections efficaces d'ionisation de quelques gaz en fonction de l'énergie cinétique des électrons (Vinci, 2013)

L'analyseur de masse

L'analyseur est dédié au tri des ions en fonction de leur rapport masse sur charge, m/q . Dans le filtre de masse quadripolaire, le tri est réalisé par l'application d'un champ électrique radiofréquence

sinusoïdal, d'amplitude variable, superposé à un champ continu. La force (N) est définie selon la relation (II-6),

$$F = m\gamma = qE \quad (II-6)$$

Où m est la masse (kg), γ l'accélération (m/s^2), q la charge des ions (C) et E le champ électrique du filtre (N/C).

Cette relation montre que l'accélération des ions, et donc leur trajectoire, sous l'effet d'un champ électrique est fonction du rapport m/q . Par la suite, en agissant sur les propriétés du champ électrique, il est possible de trier en masse les ions qui traversent le filtre.

Le filtre de masse quadripolaire est constitué de quatre barreaux métalliques cylindriques parallèles, placés aux sommets d'un carré. Les barreaux sont appariés et sont alimentés par la superposition d'un potentiel continu, U , et d'un potentiel alternatif, V . Il en résulte un champ électrique quadripolaire qui permet d'établir les conditions d'oscillation stables, ou instables, des trajectoires des ions. La trajectoire est dite stable si l'amplitude des oscillations n'excède pas une certaine valeur qui permet aux ions d'arriver au détecteur. Au contraire, la trajectoire est dite instable si l'amplitude des oscillations est telle que les ions sont éjectés sur les barreaux où ils se déchargent, comme présenté dans la Figure II-9.

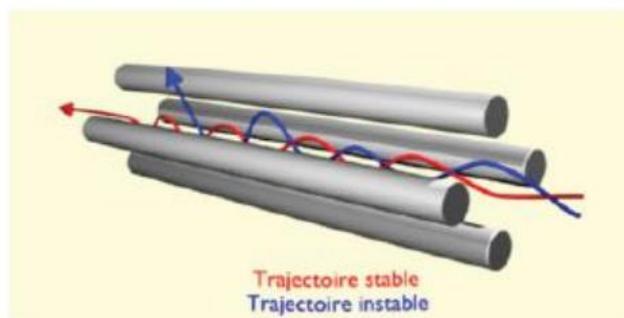


Figure II-9 : Représentation schématique de l'action du filtre quadripolaire des ions (« Spectrométrie de masse », 2023)

Le détecteur

La fonction du détecteur est de recueillir les ions sélectionnés par le filtre de manière à produire un courant électrique proportionnel au nombre d'ions. Il est constitué d'un collecteur et d'un ensemble électronique de mesure et d'amplification du signal. Le système de détection dans les trois spectromètres utilisés permet de choisir entre un collecteur de type cage de Faraday et un multiplicateur d'électrons mono-canal (SCEM ou Channeltron).

Un collecteur de Faraday (Figure II-10) se présente sous la forme d'un cylindre long et étroit à fond fermé. Les ions interceptés sont neutralisés et en retour, la surface interceptrice est chargée. La mesure du courant électrique permet de déterminer le nombre de charges transportées par les ions dans l'entrefer du dipôle. Une plaque portée à un potentiel négatif est généralement placée devant le collecteur afin de repousser les électrons secondaires émis lors de l'interaction des ions d'énergie cinétique élevée avec la paroi du collecteur.

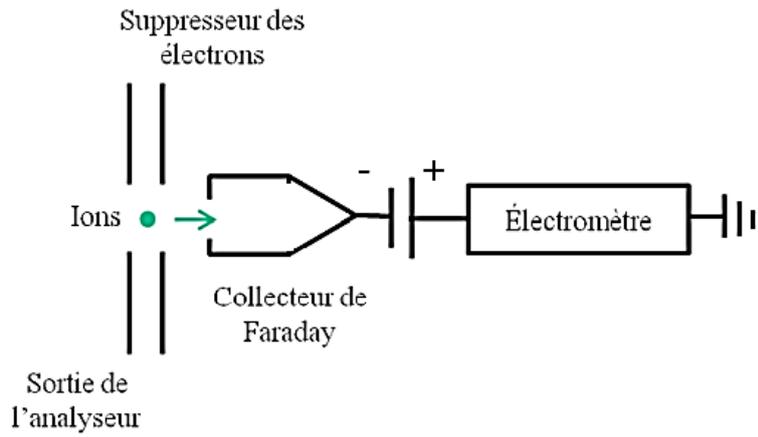


Figure II-10 : Schéma de la configuration d'un collecteur de Faraday (Hidden Analytical : « Quadrupole mass spectrometry concepts », notice technique - Google Search, s. d.)

Le collecteur de Faraday est un détecteur précis et robuste, mais peu sensible. De plus, cette technique de détection est caractérisée par une certaine lenteur de la mesure et un bruit de fond important ; en particulier à l'approche de la limite de détection. Cette limite, pour un collecteur de Faraday conventionnel, correspond à une pression partielle à l'entrée du détecteur de $1E-11$ torr.

Le multiplicateur d'électrons monocanal (Channeltron) est une structure configurée pour multiplier le nombre d'électrons secondaires produits à partir d'un impact initial (Figure II-11). Il s'agit d'un tube de verre dont la face interne a été rendue légèrement conductrice. Dans un premier temps, le détecteur « convertit » les ions entrants en électrons. Ces électrons sont multipliés en cascade sur une dynode tubulaire continue. Les électrons secondaires générés au cours de cette cascade d'impacts sont récoltés par l'anode positionnée en sortie de détecteur.

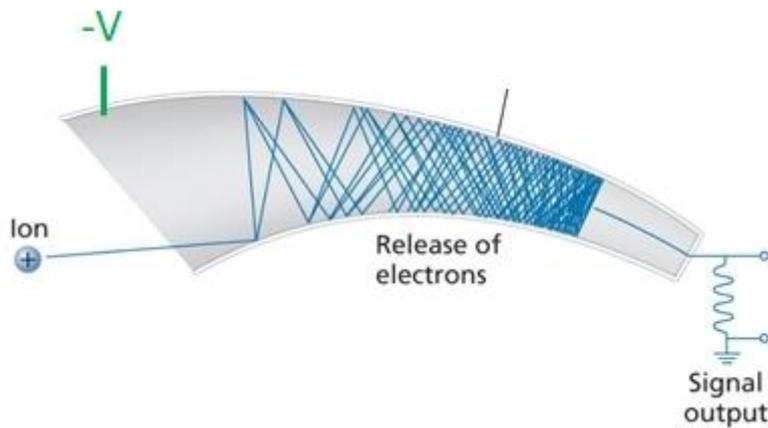


Figure II-11 : Schéma de fonctionnement d'un multiplicateur d'électrons mono – canal

En général, ce type de détecteur possède un gain important permettant d'atteindre une bonne sensibilité avec un temps de réponse court comparé au collecteur de Faraday. Cependant, la pression maximale de travail est plus basse ; de l'ordre de $1E-6$ torr. De plus, la sensibilité du SEM dépend de la masse des ions détectés, sa réponse typique est inversement proportionnelle à la masse. Enfin, la sensibilité évolue avec l'état de la surface de la dynode (effet du vieillissement), ce qui se traduit par une durée de vie limitée du détecteur.

1.1.2.2. Analyse *in-situ* : Analyseurs de gaz résiduels

Deux spectromètres ont été utilisés pour les analyses *in-situ* sur le dispositif d'irradiation CIGALE : le premier est le RC RGA ANALYSER (HAL 201) de la marque Hidden analytical®. Le deuxième est le QMG 250 Prisma Pro de la marque Pfeiffer Vacuum®.

L'analyseur est un filtre de masse quadripolaire qui permet de sélectionner les ions dans une gamme de masses s'étendant de 1 à 200 a.m.u. (unité de masse atomique). Le système de détection est composé d'un collecteur de Faraday, qui permet de travailler à une pression totale maximale de 1E-5 torr et à une pression partielle minimale de 1E-11 torr, et d'un détecteur Channeltron, plus sensible, qui permet de réduire la pression partielle minimale de travail à 5E-14 torr.

Dans les deux spectromètres utilisés, les électrons sont produits par effet thermoélectrique à partir d'un filament chauffé. Ils sont par la suite accélérés grâce à une différence de potentiel appropriée qui leur confère de l'énergie cinétique. La seule différence entre les deux spectromètres utilisés est le type de filament, dans le spectromètre Hiden HAL 201 RC, le filament est en iridium thorié alors que dans le spectromètre QMG 250 Prisma Pro, le filament est en tungstène. Toutes les expériences de cette thèse ont été réalisées avec des électrons de 70 eV et une intensité du courant d'émission de 2000 μ A.

1.1.2.3. Analyse *ex-situ* : MAT 271

Lorsque les analyses *in-situ* n'étaient pas possible (rayons γ , ions de haute énergie), les échantillons ont été irradiés dans des ampoules scellées en verre et les gaz de radiolyse analysés *ex-situ* avec un spectromètre de masse haute résolution MAT 271 Thermo Scientific®, disponible au Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO). La pression d'injection, plus élevée (0,25 Torr) dans ce spectromètre, permet d'analyser des gaz dont la concentration dans le mélange est très faible, de l'ordre de 100 ppm.

Le spectromètre MAT 271 possède deux types de détecteurs d'ions de résolutions et de sensibilités différentes : trois cages de Faraday (Far I, Far II et Far III) et un multiplicateur d'électrons. La résolution est le rapport entre la masse d'un ion, M , et la différence de masse, ΔM , entre cet ion et un autre ion de masse très proche (ex : CO $M = 28,0101$ et $N_2 M = 28,0134$). La cage de Faraday Far II, de haute sensibilité, permet une analyse quantitative des gaz. Toutefois, sa résolution, égale à 1 400, ne permet pas de séparer les molécules de masses très proches telles que CO et N_2 . Grâce à sa résolution supérieure, égale à 2 800, la cage de Faraday Far III permet la séparation des deux molécules précédentes. Pour les analyses menées au cours de ce travail, les cages de Faraday Far II et Far III ont été utilisées.

1.1.3. L'analyse thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique qui permet de suivre l'évolution thermique d'un matériau à travers la variation de sa masse en fonction du temps ; pour un profil de température donné. Elle donne accès à des informations sur la composition de l'échantillon. La perte de masse liée à la dégradation thermique du matériau se fait par palier et chaque palier correspond à une ou plusieurs composantes chimiques du matériau.

L'analyseur (Figure II-12) se compose d'une enceinte étanche pour le contrôle de l'atmosphère autour de l'échantillon, d'un four pour la gestion de la température, d'une microbalance pour la pesée, d'un thermocouple pour la mesure de la température et d'un ordinateur pour le pilotage et l'enregistrement des données.

La microbalance est souvent environnée d'un gaz inerte (N_2 ou Ar) qui agit comme gaz protecteur dans la mesure où il isole l'enceinte de pesée du gaz réactif grâce à sa densité plus faible. L'analyseur dispose en outre d'un système de refroidissement, habituellement à circulation d'eau, permettant de limiter les parties chaudes.

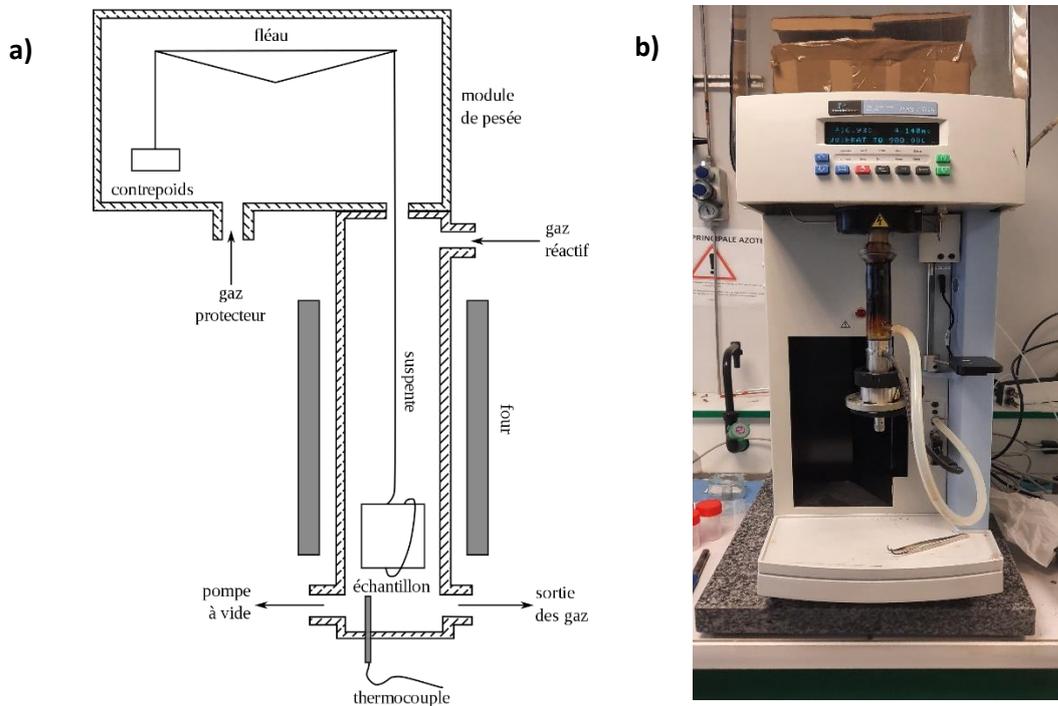


Figure II-12 : a) schéma de principe l'analyse thermogravimétrie (ATG) Wikipédia© b) L'ATG utilisée au CNRT Matériaux à Caen

Les analyses ATG ont été effectuées au CNRT Matériaux à Caen avec un analyseur Pyris 1 TGA de Perkin Elmer® (Figure II-12 (B)). Dans cet appareil, l'échantillon est placé dans une nacelle, faite de fil d'alumine (inerte à haute température), accrochée à la suspente. La température est balayée entre 50 °C et 900 °C à une vitesse de 20 °C.min⁻¹.

1.1.4. La profilométrie

Le profilomètre utilisé dans le cadre de cette étude est un surfaceur Dektak 150 de Veeco (Figure II-13), qui est un profilomètre de contact. La profilométrie est une technique mécanique de contact permettant de mesurer le relief d'une surface afin d'en évaluer la rugosité ou la micro-géométrie. La surface étudiée est balayée à l'aide d'une pointe fine, sur laquelle est appliquée une légère pression, en veillant à ce que la pointe soit toujours en contact avec la surface. Cette méthodologie permet, grâce à l'association d'un capteur à la sonde fine, d'obtenir l'évolution de la hauteur (z) en fonction de l'axe suivant lequel la pointe se déplace (Figure II-13).

La profilométrie est généralement utilisée pour mesurer la rugosité de la surface. Au cours de cette thèse, elle a été utilisée pour déterminer l'épaisseur des films obtenus par spin coating. Pour ce faire, une marche film-substrat est créée au centre du film grâce à une pointe fine. Le film supporté est ainsi divisé en deux segments dont un est nettoyé avec du coton-tige et de l'eau milli-Q pour éliminer le polymère. Une pointe en diamant avec un diamètre à l'extrémité de 12,5 µm a été utilisée afin de s'adapter à l'épaisseur maximale de 6,5 µm généralement observée pour nos échantillons. Le type de marche choisie est une montée. L'épaisseur du film est directement lue comme la hauteur de la trace de contour en escalier qui en résulte.

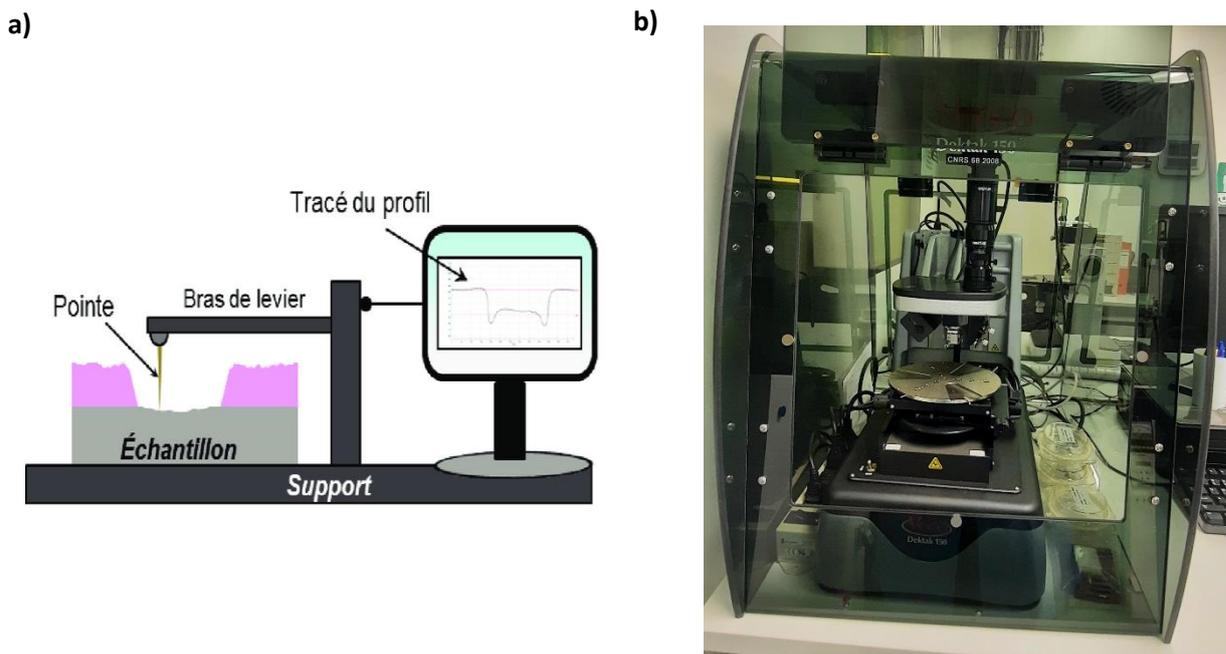


Figure II-13 : a) Schéma de principe de la profilométrie b) Le profilomètre de type surfaceur Dektak 150 de Veeco utilisé au laboratoire GREYC (ENSICAEN, Caen, France).

1.2. Dispositifs expérimentaux d'analyse en ligne

Le choix d'utiliser des dispositifs d'analyse en ligne a été guidé par la nécessité de suivre l'évolution du matériau au cours de l'irradiation en s'affranchissant des risques d'oxydation. De plus, cette méthodologie permet de sonder toujours le même point d'un échantillon donné sur l'intervalle de doses appliquées. Tant les défauts macromoléculaires que l'émission gazeuse ont été analysés *in-situ*. Pour ces travaux, nous avons utilisé un dispositif d'analyse *in-situ* intégrant un spectromètre IRTF en mode transmission (CESIR) pour l'analyse des défauts radio-induits dans les chaînes de polymères et un dispositif intégrant un spectromètre de masse (CIGALE) pour l'analyse des gaz radio-induits. Il faut garder en tête le fait que l'analyse en ligne par IRTF ne permet pas de suivre les réticulations.

1.2.1. CESIR

1.2.1.1. Dispositif expérimental

Le dispositif expérimental CESIR (Chambre d'Expérimentation par Spectroscopie InfraRouge) permet de suivre *in-situ* l'évolution des modifications chimiques radio-induites dans les polymères par spectroscopie IRTF, en mode transmission.

La Figure II-14 présente une vue d'ensemble du dispositif CESIR. Les échantillons sont montés sur un porte-échantillon mobile aussi bien en translation qu'en rotation permettant l'irradiation simultanée de 3 à 4 échantillons, au LSI et en SME respectivement. La translation permet de positionner les échantillons, soit face au faisceau d'électrons ou d'ions pour l'irradiation, soit face au faisceau infrarouge dans la cuve d'analyse du spectromètre IRTF.

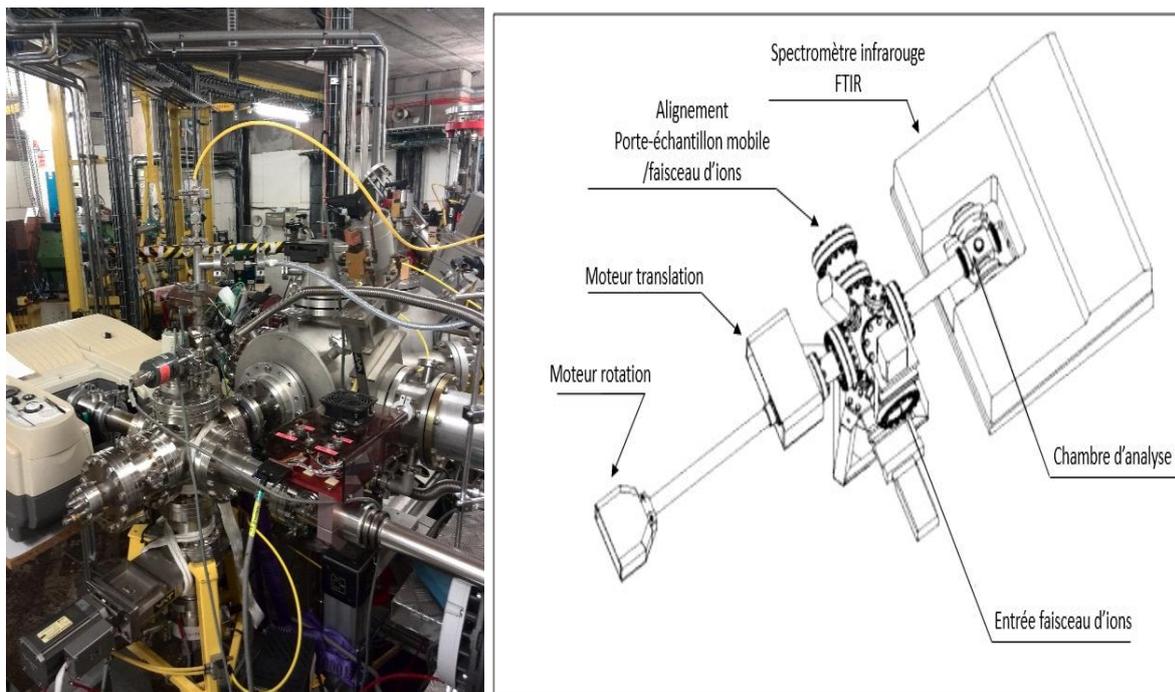


Figure II-14 : Vue d'ensemble du dispositif CESIR

Plusieurs échantillons, quatre au maximum, peuvent être irradiés simultanément, ce qui entraîne un gain de temps d'irradiation significatif. Les modifications induites par les rayonnements ionisants sont analysées, de manière séquentielle, après chaque pas de dose. Grâce à la translation, les échantillons irradiés sont positionnés dans la cuve du spectromètre où ils seront analysés individuellement. La rotation permet quant à elle d'orienter les échantillons à 0° ou 55° par rapport au faisceau infrarouge polarisé verticalement. L'angle de 55° entre la normale à l'échantillon et le faisceau infrarouge polarisé correspond à l'angle de Brewster, pour lequel les interférences de lames parallèles sont réduites, voire éliminées. La ligne de base, dépourvue de franges d'interférences, est alors plus nette et permet une étude plus fine des défauts créés sous rayonnements ionisants dès les faibles doses.

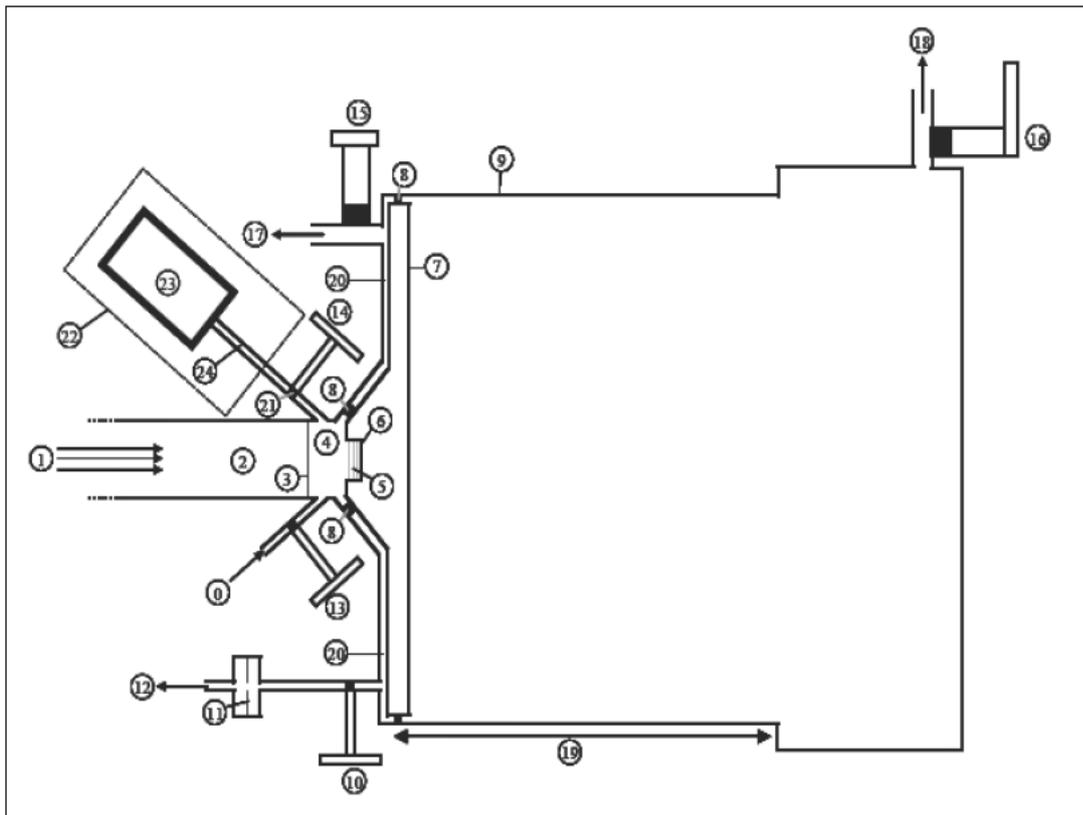
Les irradiations réalisées avec ce montage ont été effectuées à température ambiante, sous différentes atmosphères inertes.

1.2.2. CIGALE

1.2.2.1. Dispositif expérimental

Le dispositif CIGALE (Chambre d'Irradiation pour les Gaz Analysés en Ligne) permet de suivre *in-situ* l'émission de gaz par les polymères soumis à l'irradiation.

Le dispositif CIGALE est constitué de trois parties : la rampe de mélange, la cellule d'irradiation et la chambre d'analyse. La rampe de mélange sert soit à la préparation des mélanges de gaz nécessaires à l'étalonnage, soit à l'injection du gaz composant l'atmosphère d'irradiation qui sert également d'étalon interne. La cellule d'irradiation est connectée à la rampe de mélange d'une part, et à la chambre d'analyse d'autre part. La chambre d'analyse est équipée d'un spectromètre de masse de type RGA (analyseur de gaz résiduels) soit de la marque Hiden® soit de la marque Pfeiffer®.



- 0 : Mélange provenant de la rampe d'étalonnage
- 1 : Faisceau d'électrons ou d'ions
- 2 : Vide de la ligne du faisceau (~6 mbar)
- 3 : Feuille d'Havar® (électrons) ou d'Inox® (ions)
- 4 : Cellule d'irradiation (3,3 cm³)
- 5 : Echantillon(s) (entre 1 et 3)
- 6 : Porte-échantillon
- 7 : Piston solidaire du porte-échantillon
- 8 : Joint en Viton® (étanchéité)
- 9 : Chemise (cylindre creux)
- 10 : Vanne d'injection
- 11 : Paroi mince avec micro-trou au centre
- 12 : Pompage vers le spectromètre de masse
- 13 : Vanne d'isolation droite
- 14 : Vanne d'isolation gauche (non utilisée et toujours fermée pour nos expériences)
- 15 : Vanne d'isolation du volume mort
- 16 : Vanne quart de tour (toujours ouverte pendant les expériences)
- 17 : Pompage turbomoléculaire du volume mort
- 18 : Pompage turbomoléculaire du mélange qui a été injecté par sortie du piston ($x > x_{\max}$)
- 19 : Course maximale du piston (x_{\max})
- 20 : Volume mort
- 21 : Volume v

Figure II-15 : Schéma du dispositif CIGALE dans la configuration d'irradiation, c'est-à-dire < cellule isolée >.

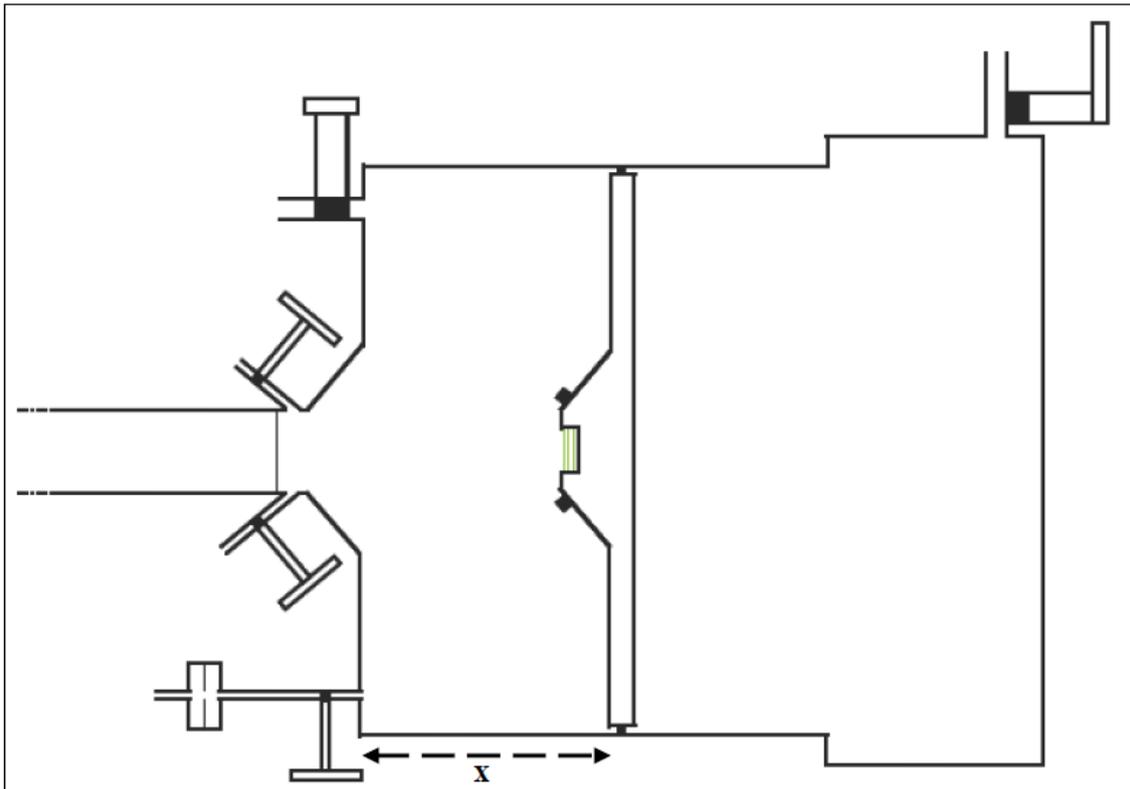


Figure II-16 : Configuration de la cellule après un déplacement du piston (7) sur une distance x .

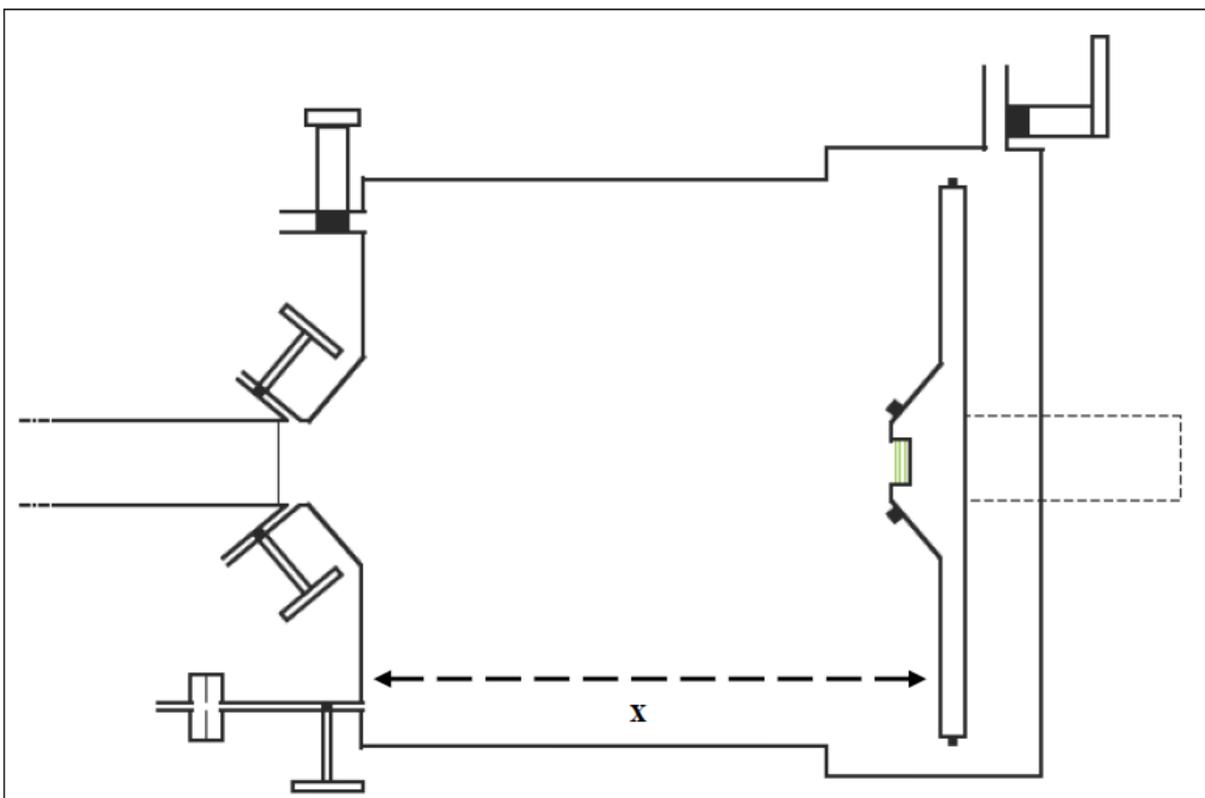


Figure II-17 : Configuration du dispositif lors de la vidange de la cellule. Le piston (7) est sorti de la chemise ($x > x_{max}$)

La rampe de mélange

La rampe de mélange est constituée de deux compartiments nommés compartiments « gauche » et « droite » (Figure II-18). Chaque compartiment est équipé d'un barocell, fonctionnant le domaine 0-10 torr, qui permet la lecture précise de la pression introduite. La mesure de la pression avec le barocell est basée sur la fréquence de résonance d'un matériau piézoélectrique. Cette fréquence dépend de la pression appliquée au matériau.

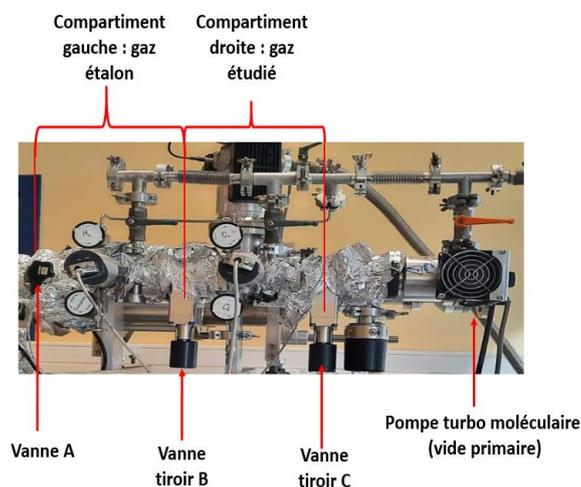


Figure II-18 : Rampe de mélange. La vanne A permet d'isoler la rampe de mélange de la cellule d'irradiation. La vanne tiroir B permet d'isoler les deux compartiments de la rampe de mélange. La vanne C permet d'isoler la rampe de mélange de la pompe turbo moléculaire.

La cellule d'irradiation

La cellule d'irradiation est située à l'extrémité du piston et son volume, variable, dépend de la position du piston. Elle peut être utilisée selon plusieurs configurations, fonction de la position du piston :

- La configuration « irradiation » : la cellule est complètement isolée de la rampe de mélange et de la chambre d'analyse (Figure II-15);
- La configuration « injection » : le piston est reculé pour détendre le mélange gazeux avant son injection vers la chambre d'analyse (Figure II-16);
- La configuration « vidange » : le piston est reculé au maximum, la cellule est mise en relation avec la rampe de mélange et la chambre d'analyse grâce à l'ouverture de toutes les vannes (Figure II-17).

La relation mathématique entre la position du piston, x , et le volume de la cellule, V , peut être déterminée à partir des conditions aux limites. En effet, lorsque le piston est en position « irradiation » ($x = 0$), le volume de la cellule est de $3,3 \text{ cm}^3$. Lorsque le piston est déplacé de 134 mm , alors le facteur d'expansion de la cellule vaut 600 , et le volume de la cellule est de 1980 cm^3 . Le volume de la cellule, V , en cm^3 est donc relié au déplacement du piston, x , en mm par la relation (II-7).

$$V(x) = 14.75 x + 3.3 \quad (\text{II-7})$$

Les analyses se font de manière séquentielle, après chaque pas de dose. Avant l'injection du mélange gazeux vers la chambre, le piston est complètement fermé. Les pressions en He et en H₂ sont de l'ordre du millibar. Si ce mélange était injecté directement dans la chambre d'analyse, donc vers le spectromètre de masse, la pression en gaz arrivant au filament serait trop élevée ($> 1\text{E-5 Torr}$) et celui-

ci serait endommagé. Pour permettre l'analyse, il est nécessaire d'effectuer une expansion de la cellule afin de réduire la pression du mélange injecté. Cela consiste à isoler des systèmes de pompage, de la rampe de mélange et de la chambre d'analyse, puis à reculer le piston sur quelques centimètres pour détendre le mélange gazeux. Pour les mélanges utilisés au cours de cette thèse, le facteur d'expansion vaut 135, ce qui correspond à un volume de 446 cm³ et à une translation du piston de 3 cm (Ventura, 2013a).

La chambre d'analyse

La chambre d'analyse est reliée à la cellule d'irradiation par un micro-trou de 30 µm de diamètre. Lors de l'injection du mélange gazeux, la vanne d'injection 10, située en amont du micro-trou, est ouverte et la chambre d'analyse est maintenue sous vide secondaire afin de maintenir la pression bien en dessous de la limite supérieure de fonctionnement du filament.

1.2.2.2. Procédure de calibration et d'étalonnage du spectromètre de masse

Pour pouvoir analyser les gaz de radiolyse, il est nécessaire de calibrer le spectromètre de masse. La quantification passe par un étalonnage du spectromètre, pour chacun des gaz, dans un mélange représentatif du mélange radio-induit.

La première étape consiste à identifier les gaz de radiolyse émis. Sur la base de la structure chimique des unités répétitives des polymères étudiés et les données de la littérature, quatre gaz majoritaires ont été identifiés pour les polypeptides : H₂, CO, CO₂ et CH₄.

La deuxième étape est la calibration du spectromètre. Cette étape consiste à trouver la valeur de tension pour laquelle l'intensité des pics est maximale dans un intervalle de m/q donné ou pour une valeur de m/q donnée. La calibration de la position des maxima des pics est également effectuée au cours de cette étape.

La troisième étape consiste à établir une droite d'étalonnage des gaz. Le recours à un gaz étalon interne permet de s'affranchir des dérives temporelles du spectromètre de masse. En effet, pour un gaz donné, pour une même pression d'injection dans le quadripôle, l'intensité du signal détecté varie sur des durées de l'ordre de quelques heures. Pour des temps d'analyse de plusieurs jours, correspondant à nos conditions de travail, le recours à un étalon interne permet de s'affranchir des dérives temporelles des courants ioniques car le rapport des intensités ioniques ($I_{\text{gaz}}/I_{\text{étalon}}$) ne dépend que du rapport des pressions ($Pr_{\text{gaz}}/Pr_{\text{étalon}}$). L'hélium et l'argon ont été utilisés comme gaz étalon car ils sont inertes sous rayonnements ionisants et leurs masses molaires sont proches de celles des gaz à analyser.

Le rapport des intensités de pic du gaz étudié et de l'étalon ($I_{\text{gaz}}/I_{\text{étalon}}$) est proportionnel au rapport des pressions partielles dans la cellule ($Pr_{\text{gaz}}/Pr_{\text{étalon}}$). Le coefficient δ reliant ces deux rapports est déterminé lors de l'étalonnage du spectromètre.

Deux méthodes ont été appliquées : la première consiste à utiliser une bouteille contenant un mélange de gaz dans lequel les pressions partielles des gaz sont proches de celles attendues dans la cellule après irradiation et la deuxième consiste à élaborer les mélanges dans la rampe de CIGALE à partir des bouteilles de gaz purs. Quelle que soit la méthode utilisée, les mélanges ont été élaborés de façon à maintenir la pression en gaz étalon (hélium ou argon) introduite dans la cellule d'irradiation constante et voisine de 4 mbar. Lors des calibrations, les pressions des gaz s'échelonnaient de 0,25 à 9 mbar, de façon à encadrer les valeurs attendues dans la cellule d'irradiation après irradiation.

La procédure de traitement des données, notamment la détermination de l'intensité des gaz, a été décrite dans le manuscrit de thèse de Aude Ventura (Ventura, 2013b). Les Tableau I-4 et Tableau I-5

représentent la composition des deux bouteilles gaz 1 et 2 utilisées pendant les expériences où l'hélium ou l'argon a été utilisé comme gaz étalon. Les Figure II-19 et Figure I-29 représentent les droites d'étalonnage des trois gaz d'intérêt H₂/CO/CO₂ obtenues en utilisant respectivement les bouteilles 1 et 2 (méthode 1).

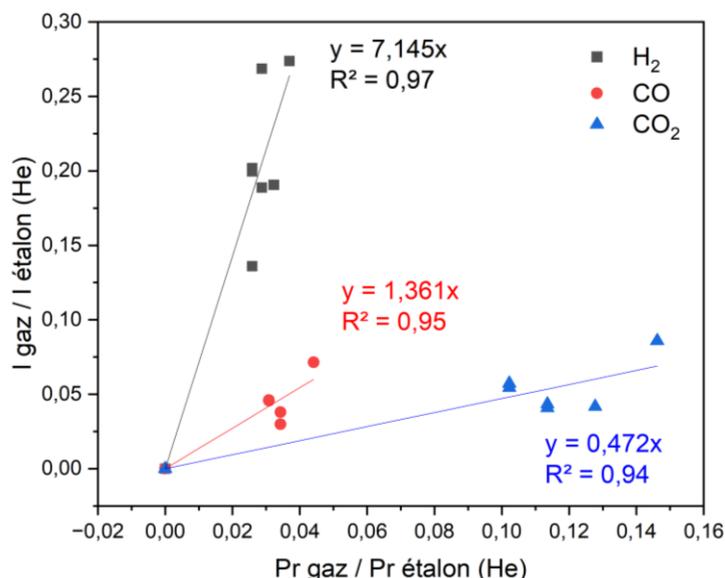


Figure II-19 : Droites d'étalonnages obtenues pour les trois gaz (H₂, CO et CO₂) en utilisant l'hélium comme gaz étalon (méthode 1). Les valeurs de δ sont données par les pente des droites.

Tableau II-4 : Tableau représentant la composition de la bouteille de mélange de gaz utilisé 1 dans le cas où hélium était un gaz étalon

Formule chimique du gaz	He	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄	Kr	N ₂ , Ar, C ₂ H ₄ , C ₂ H ₆ , C ₃ H ₈
%	68.48	10.01	3.02	2.53	0.99	9.95	4.97

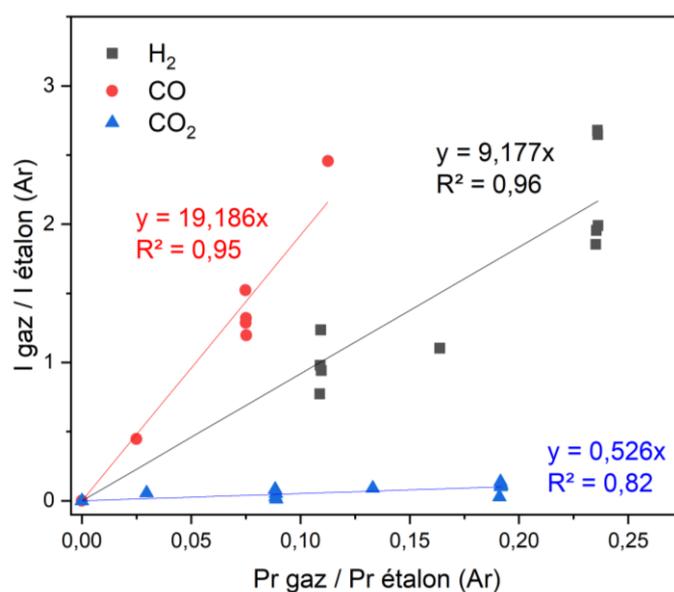


Figure II-20 : Droites d'étalonnages obtenues pour les trois gaz (H₂, CO et CO₂) en utilisant l'argon comme gaz étalon (méthode 1). Les valeurs de δ sont données par les pente des droites.

Tableau II-5 : Composition de la bouteille de mélange de gaz utilisé 2 en présence d'argon servant de gaz étalon

Formule chimique du gaz	Ar	CO ₂	CO	H ₂	CH ₄
%	50	13	11	16	10

La Figure II-21 montre les droites d'étalonnage obtenues avec l'hélium comme gaz étalon, en utilisant la deuxième méthode (mélange dans la rampe). Comme le montrent les figures, la deuxième méthode semble être la plus sûre car elle conduit à des droites avec la meilleure qualité d'ajustement.

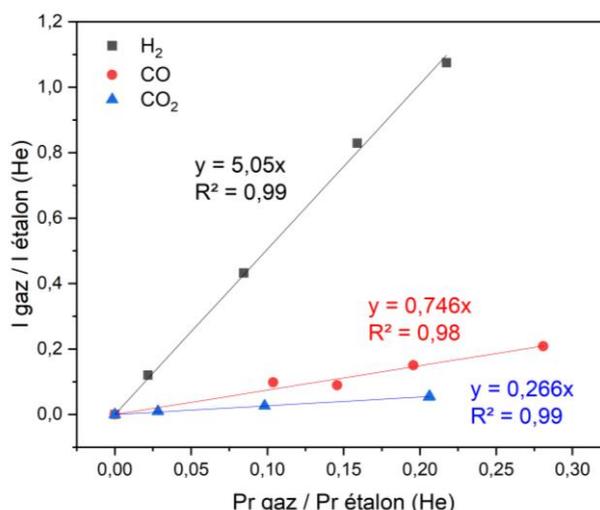


Figure II-21 : Droite d'étalonnage obtenue avec l'hélium comme gaz étalon (méthode 2). Les valeurs de δ sont données par les pentes des droites.

Quel que soit le gaz étalon utilisé, il a été difficile d'analyser le méthane.

Comme dit plus haut, les échantillons sous forme de films supportés sont irradiés dans la cellule d'irradiation de CIGALE en présence d'un gaz étalon à une pression mesurée précisément et voisine de 4 mbar. Les homopolypeptides, les peptides à triple hélice et le collagène émettent essentiellement H₂, CO et CO₂ au cours de l'irradiation. Après chaque pas d'irradiation, le mélange de gaz de radiolyse contenu dans la cellule d'irradiation est détendu puis injecté vers le spectromètre de masse. Le rapport des signaux et la valeur de la constante δ permettent de calculer la pression en gaz dans la cellule à la fin de l'irradiation (II-8) :

$$Pr_{gaz} = \frac{I_{gaz} \times Pr_{gaz\ étalon}}{I_{gaz\ étalon} \times \delta} \quad (II-8)$$

Connaissant le volume de la cellule (3,3 cm³), le nombre de moles de gaz est déterminé grâce à l'équation d'état des gaz parfaits :

$$n_{gaz} = \frac{Pr_{gaz} \times V_{cellule}}{R \times T} \quad (II-9)$$

2. Mise en forme et caractérisation des échantillons

Dans cette deuxième partie, la technique d'obtention des échantillons ainsi que la méthode de détermination de l'épaisseur des films de polymères à irradier sont détaillées.

Le Tableau II-6 regroupe les caractéristiques du collagène et des polypeptides utilisés dans cette thèse.

Tableau II-6 : Caractéristiques du collagène et des polypeptides relatives utilisés dans cette thèse

Nom du polymère	Fournisseur	Masse moléculaire (kDa) 1 Da = 1 g/mol	Degré de polymérisation
Polyglycine	Sigma-Aldrich®	0,5 kDa – 5 kDa	9-88
Poly-DL-alanine	Sigma-Aldrich®	1 kDa – 5 kDa	14-70
Poly-L-proline	Sigma-Aldrich®	1 kDa – 10 kDa	11-103
(PPG) ₁₀	Biosynth®	~ 3 kDa	10
(POG) ₁₀	Biosynth®	~ 3 kDa	10
Collagène de type II	Chondrex®	300 kDa	inconnu

2.1. Mise en forme des échantillons

Les échantillons ont été irradiés sous la forme de films, soit supportés sur des substrats en silicium pour les analyses *in-situ*, soit déposés sur les parois des ampoules en verre pour les analyses de gaz *ex-situ*. Pour ces dernières, les films sont obtenus par évaporation d'une solution de polymère dans des ampoules scellées en verre (irradiation en atmosphère inerte).

Les films fins de polymère supportés sur substrats, destinés aux irradiations avec analyse *in-situ*, sont obtenus par centrifugation (*spin coating* en anglais). Le diamètre des films est de 20 mm pour l'analyse des gaz et de 13 mm pour l'analyse des défauts macromoléculaires.

Le suivi des modifications radio-induites dans la chaîne par spectroscopie IRTF en mode transmission impose des films minces dont l'épaisseur est choisie de façon à limiter l'absorbance de la raie à 1630-1690 cm⁻¹, qui est la plus intense, à une valeur de 1 dans le film vierge. Ce choix permet de s'assurer de rester dans le domaine d'absorbance dans lequel la loi de Beer-Lambert s'applique.

2.1.1. Préparation des substrats

Le substrat silicium utilisé se présente sous la forme d'un disque, poli double face pour le suivi des défauts macromoléculaires (CESIR) et poli simple face pour le suivi de l'émission gazeuse (CIGALE). Le choix de ce substrat a été dicté par sa transparence à l'infrarouge et sa relative stabilité sous rayonnements ionisants.

Les substrats sont préalablement nettoyés pour éliminer toute trace de molécule organique puis sont oxydés afin d'améliorer l'adhérence de la solution de polypeptide pendant le dépôt.

Le nettoyage se fait en deux étapes avec d'abord l'acétone (élimination des contaminants organiques) puis le méthanol pour éliminer les impuretés persistantes. Les substrats de silicium sont mis à tremper dans l'acétone porté à 55°C pendant 10 minutes. Après ce premier traitement, les substrats sont rincés dans plusieurs bains d'eau déminéralisée milli-Q, placés dans le bain de méthanol pendant 5 minutes avant d'être à nouveau rincés avec de l'eau déminéralisée milli-Q.

L'étape suivante consiste à traiter les substrats avec une solution de Piranha. Cette solution, tout en éliminant d'éventuels contaminants organiques résiduels, conduit à l'oxydation des substrats de silicium à la surface desquels se forme une fine couche oxydée contenant des groupements silanol.

Le bain de Piranha est obtenu en mélangeant 1 part d'hydroxyde d'ammonium (25%) avec 5 parts d'eau DI. Le mélange est ensuite chauffé à 70°C avant d'être retiré de la plaque chauffante et mélangé avec 1 part de peroxyde d'hydrogène (30%) ou 3 parts de peroxyde d'hydrogène (9%). Les substrats

sont plongés dans cette solution dès le début du bouillonnement (deux minutes maximum après l'ajout du peroxyde d'hydrogène) et y sont laissés pendant une durée minimale de 30 minutes avant d'être rincés dans des bains successifs d'eau DI milli-Q. Les substrats propres sont stockés dans un flacon contenant de l'éthanol anhydre (pureté : 95-99%).

2.1.2. Cas des analyses en ligne : Dépôt par spin coating

Le *spin-coating* est une technique très couramment utilisée pour l'élaboration de films minces et uniformes de polymères supportés sur substrat plan. Le processus (Figure II-22) consiste à déposer une solution plus ou moins visqueuse de polymère sur un substrat propre posé sur un plateau tournant et maintenu en place par dépression induite par une pompe à membrane. L'épaisseur du film final est ajustée grâce à la variation de différents paramètres dont la vitesse de rotation et l'accélération du plateau tournant. Au cours de la rotation, la solution de polymère s'étale radialement, sous l'action de la force centrifuge, et l'excédent est éjecté du substrat. Le film continue à s'amincir lentement jusqu'à atteindre une épaisseur d'équilibre ou jusqu'à ce qu'il se solidifie suite à l'évaporation du solvant. Après cette étape, l'amincissement final du film est alors uniquement dû à l'évaporation du solvant.

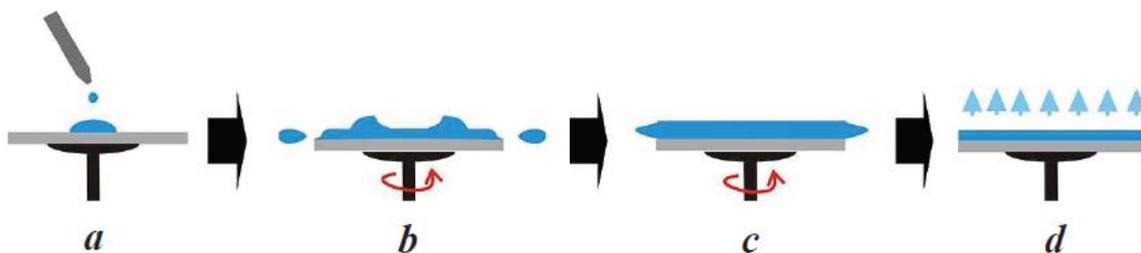


Figure II-22 : schéma des différentes étapes de la formation d'un film par spin-coating : (a) dépôt la goutte de solution, (b) début de la formation du film, (c) homogénéisation en épaisseur du film et (d) évaporation du solvant.

L'épaisseur finale du film dépend de la nature du polymère et du solvant, la concentration de la solution et sa viscosité, et les paramètres de dépôt tels que la vitesse de rotation, l'accélération et le temps de dépôt (Hellstrom, 2007). À titre d'exemple, plus la vitesse angulaire de rotation est élevée, plus le film est fin.

Le *spin-coater* utilisé est le Laurell WS 650 (Figure II-23). Les dépôts peuvent être soit automatisés, soit manuels.



Figure II-23 : Photo du spin coater du CIMAP

Dans le cas des dépôts automatisés, la solution de polymère est aspirée dans la seringue d'injection actionnée par de l'air comprimé. Le processus est entièrement automatisé et les épaisseurs obtenues sont très reproductibles. Toutefois, cette procédure utilise de grands volumes de solutions et est très peu adaptée au dépôt de solutions très visqueuses. Dans ces cas, l'injection manuelle est la plus appropriée. Le dépôt de la solution visqueuse sur le substrat peut être dynamique (substrat mobile) ou statique (substrat fixe). Tous les dépôts de cette étude ont été effectués manuellement sur substrat fixe.

Les phases d'homogénéisation et d'affinement se déroulent en plusieurs étapes auxquelles sont associés des paramètres réglables tels que la durée, la vitesse de rotation du substrat et l'accélération. À la fin de la procédure de dépôt, les films sur substrats sont séchés dans une étuve sous vide à température ambiante pendant une à deux semaines, pour évaporer le solvant résiduel. La Figure II-24 montre un film de poly-L-proline sur un substrat de silicium. L'épaisseur du film est suffisamment homogène pour des analyses par spectroscopie IRTF en transmission.



Figure II-24 : Photo d'un film de poly-L-proline préparé par Spin coating sur un substrat de silicium poli simple face installé sur le porte échantillon du dispositif CIGALE

Le choix du solvant et les différents paramètres de *spin-coating* seront présentés séparément pour chacun des polymères utilisés pendant cette thèse dans les sections qui suivent.

2.1.2.1. Polyglycine

La polyglycine (PG) est dimorphe à l'état solide. Elle existe sous deux formes structurales : la conformation en feuillet β (PG I) et la conformation en hélice 3_{10} (PG II). La conformation PG I est majoritaire lorsque le film est obtenu par évaporation ou dépôt (casting) à partir de solvants tels que l'acide dichloroacétique (Suzuki et al., 1966), (Krimm & Kuroiwa, 1968), (Elliott & Malcolm, 1956a), l'acide formique ou l'acide trifluoroacétique TFA.

La seule méthode permettant d'obtenir la forme PG II (Fanconi & Finegold, 1975), (Suzuki et al., 1966), (Krimm & Kuroiwa, 1968), (Elliott & Malcolm, 1956a) est la précipitation à partir d'une solution saturée de LiBr. La PG II précipitée est lavée et centrifugée à plusieurs reprises jusqu'à ce que le LiBr dans l'eau de lavage soit de l'ordre de quelques ppm. Le sel semble avoir pour effet d'empêcher la mise en place de LH intermoléculaires et de favoriser, au fur et à mesure de sa dissolution, la stabilisation de la structure par LH intramoléculaires.

Les films déposés sur substrats silicium sont à prédominance de conformation PG I. Les premiers dépôts effectués avec une solution d'acide formique étaient difficilement reproductibles en termes d'épaisseur malgré la forte prédominance de la forme I (voir partie 2.2) et d'homogénéité des films à

cause de la solubilité limitée de la polyglycine dans l'acide formique. L'utilisation de l'acide trifluoroacétique (TFA dans la suite du texte), dans lequel la polyglycine a une meilleure solubilité, a permis d'obtenir de films PGI fins, homogènes sur un rayon suffisamment élevé, et reproductibles. L'influence du solvant sur le pourcentage de la forme PGI dans le film a été étudiée par spectroscopie infrarouge et sera représentée dans la section 1.1.1 du chapitre III.

2.1.2.2. Poly-DL-alanine

La polyalanine peut adopter deux conformations : une conformation en hélice α (PA II) et une conformation en feuillet β (PA I). La conformation majoritaire de la polyalanine dépend de l'énantiomère de l'alanine (D, L ou DL) formant le polymère et les conditions de dépôt.

Des échantillons de poly-L-alanine, en conformation hélice α (PAII), sont obtenus par dépôt d'une solution de ce polymère dans l'acide dichloroacétique (DCA) (Elliott & Malcolm, 1956a) ou dans l'acide trifluoroacétique (TFA) (Leclerc et al., 1994). De même, des échantillons de poly-DL-alanine en hélice α majoritaire ont été obtenus par dépôt d'une solution du polymère dans de l'acide formique, l'acide dichloroacétique ou dans de l'eau (Elliott & Malcolm, 1956a).

Les échantillons de poly-L-alanine en conformation feuillet β antiparallèle sont plus couramment obtenus à partir de la conformation hélice α soit par étirement, soit par enroulement sous vapeur humide (Arnott et al., 1967), soit par enroulement entre deux feuilles de plomb du polymère initialement plastifié par trempage dans une solution de DCA à 8% dans CCl_4 (Frushour & Koenig, 1974).

Les échantillons de poly-DL-alanine avec la forme en feuillet β majoritaire sont obtenus par séchage d'un gel obtenu par chauffage de la conformation en hélice α (Elliott & Malcolm, 1956a).

Dans la présente étude, seuls des films majoritairement en hélice α ont été déposés ; à partir d'une solution de poly-DL-alanine dans l'acide trifluoroacétique (TFA).

2.1.2.3. Poly-L-proline

La poly-L-proline peut adopter deux conformations hélicoïdales : la forme I (P-L-P I) caractérisée par une hélice droite dans laquelle chaque liaison peptidique est en configuration *cis*, et la forme II (P-L-P II) caractérisée par une hélice gauche où les liaisons peptidiques sont dans la configuration *Trans*. Par rapport aux deux autres homopolypeptides, la poly-L-proline se caractérise par l'absence d'atome d'hydrogène sur l'azote et la présence d'un cycle pyrrolidine qui empêchent la formation de liaisons hydrogène et limitent l'angle de rotation de la liaison $\text{C}_\alpha\text{-N}$.

La forme majoritaire est obtenue à travers un choix avisé du solvant. L'utilisation de l'acide acétique conduit à la forme P-L-P II alors que le mélange 1:1 (V : V) acide acétique : propanol conduit à la forme P-L-P I. Il est possible de passer de l'une des hélices à l'autre grâce à divers systèmes de solvants (Steinberg et al., 1960). L'eau, l'acide formique ou l'acide acétique permettent une mutarotation de la forme I vers la forme II alors que le système acide acétique (ou formique) /1-propanol (ou 1-butanol) permet la mutarotation inverse (forme II \rightarrow I).

Étant donné que la conformation dominante dans le collagène de type II est de type PP II, les films de poly-L-proline ont été obtenus par dépôt d'une solution de poly-L-proline dans l'acide trifluoroacétique (TFA).

2.1.2.4. Peptides modèles de collagène : (PPG)₁₀ & (POG)₁₀

Contrairement aux homopolypeptides, peu d'études existent sur les peptides modèles de collagène à structure en triple hélice utilisées dans cette thèse. Un mélange 1 :1 (V :V) eau /méthanol (Lalande,

2018c) ou du PBS (10 mM NaH₂PO₄, 10 mM Na₂HPO₄, 150 mM NaCl) à pH 7 (Jariashvili et al., 2012b) permet de dissoudre les peptides modèles de collagène.

Dans cette thèse, l'acide trifluoroacétique a été utilisé. Pour ces deux peptides modèles de collagène, une saturation de la cuve du spin-coater en TFA est nécessaire pour éviter un assèchement trop rapide de la matière, dans les premières étapes du dépôt, qui aurait conduit à un film hétérogène. Des films homogènes ont été obtenus en ajoutant 1 ml de TFA dans l'enceinte du spin coater au moment du dépôt de la solution sur le substrat de silicium.

2.1.2.5. Collagène de type II

Le seul solvant qui permet de conserver la structure native en triple hélice du collagène est l'acide acétique à 0,1 M. Le collagène en solution acide est connu pour être affecté par une double transition thermique (Lin et al., 2013). La transition mineure, qui a lieu entre 31 et 37°C, correspond à la rupture de liaisons hydrogènes entre les triples hélices de collagène formant la fibrille (Figure I-18) et un dépliement partiel de ces triples hélices. La transition thermique majeure correspond, quant à elle, à la transition d'une triple hélice vers des hélices individuelles qui évoluent vers des structures à bobine unique, non ordonnées. Cet état traduit la dénaturation complète du collagène.

2.1.2.6. Conditions de dépôt par spin coating

Le Tableau II-7 regroupe le solvant choisi, l'intervalle de concentration utilisée, le volume de dépôt choisi et les paramètres appliqués dans le programme de *spin coating*.

Les conditions de dépôt ont été optimisées pour chacun des polymères de façon à obtenir la meilleure homogénéité en gardant une absorbance de la bande intense en infrarouge comprise entre 0,6 à 0,9 u.a.

Tableau II-7 : Récapitulatif des conditions de préparation des films des polymères d'intérêt par spin coating

Polymère	Solvant	Concentration (mg/ml)	Volume du dépôt (μ l)	Étape	Paramètres réglables		
					Durée	Vitesse (tr.min ⁻¹)	Accélération (tr.min ⁻²)
PG	Acide formique	14	30 - 50	1	20 sec	600	2700-3000
				2	2-20 min	1000	7500
	TFA	7-10	25-30	1	5-20 sec	200	7500
				2	20 min	250-350	7500
P-DL-A	TFA	9-10-15	25-30	1	5-20 sec	200-250	7500
				2	20-25 min	350-400	7500
P-L-P	TFA	5.3-8-10	25-30	1	5-20 sec	200	7500
				2	20-40 min	350	7500
(PPG) ₁₀ (POG) ₁₀	TFA	8	25-30	1	20 sec	200	7500
				2	6-20 min	350	7500
COLLII	Acide acétique 0,1 M	10-12	30	1	5 sec	200	7500
				2	35 min	350	7500

2.2. Détermination de l'épaisseur des films de polymères

Pour les homopolypeptides (PG, P-DL-A et P-L-P), des droites d'étalonnage représentant l'évolution de l'absorbance de la raie d'absorption d'intérêt en fonction de l'épaisseur du film, déterminée par profilométrie, ont été tracées. La raie choisie pour les films de PG (Figure II-25) et P-DL-A (Figure II-26), positionnée à 3304 cm^{-1} , est attribuée aux vibrations d'élongation N-H (Amide A) et pour les films de P-L-P (Figure II-27) la raie choisie est celle à 1640 cm^{-1} attribuée aux vibrations d'élongation C=O (Amide I). Une série de films ont été déposés, de façon à faire varier l'absorbance de la raie d'intérêt entre 0 et 1, en changeant la concentration de la solution et/ou le volume déposé. L'utilisation de la pente de cette droite et de l'absorbance de la raie considérée dans le spectre du film vierge conduit à l'épaisseur spectroscopique de l'échantillon au point d'analyse.

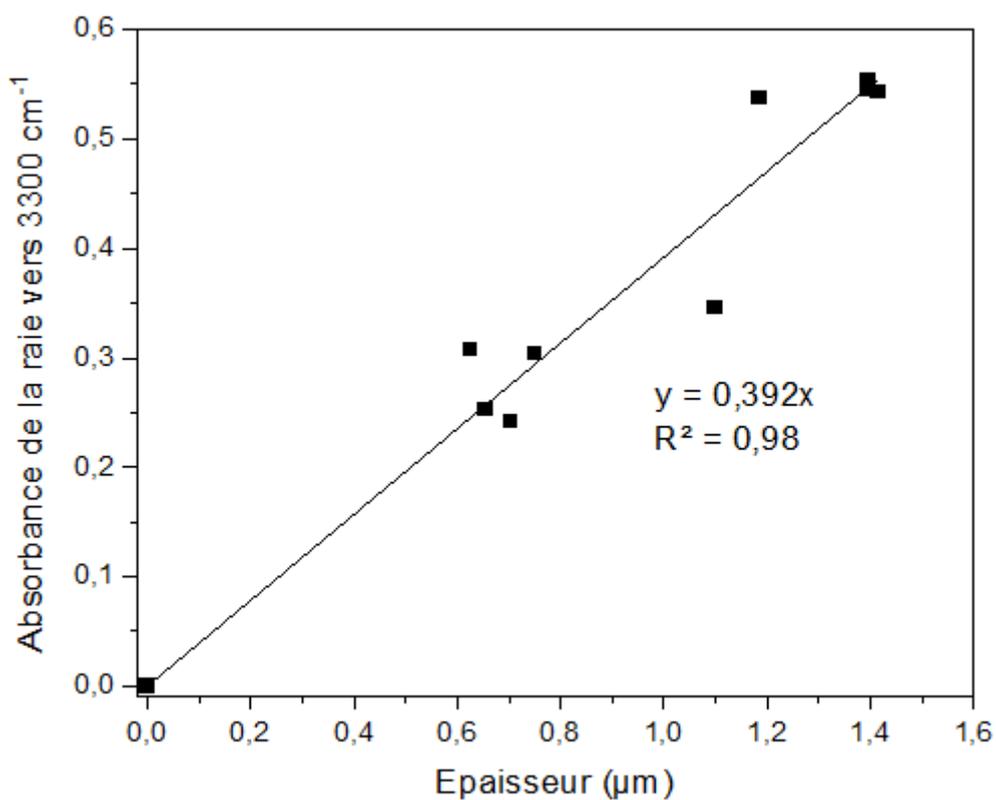


Figure II-25 : Évolution de l'absorbance de la raie vers 3300 cm⁻¹ dans les spectres FTIR d'une série des films de PG en fonction de l'épaisseur des films déterminé par profilométrie.

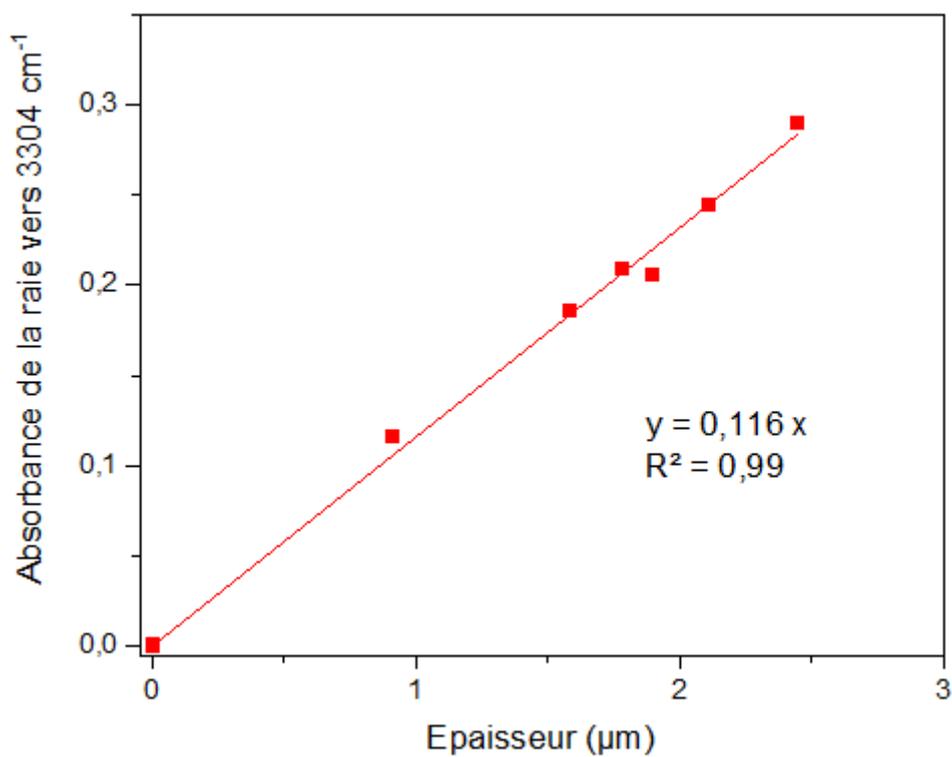


Figure II-26 : Évolution de l'absorbance de la raie vers 3304 cm⁻¹ dans les spectres FTIR d'une série des films de P-DL-A en fonction de l'épaisseur des films déterminée par profilométrie.

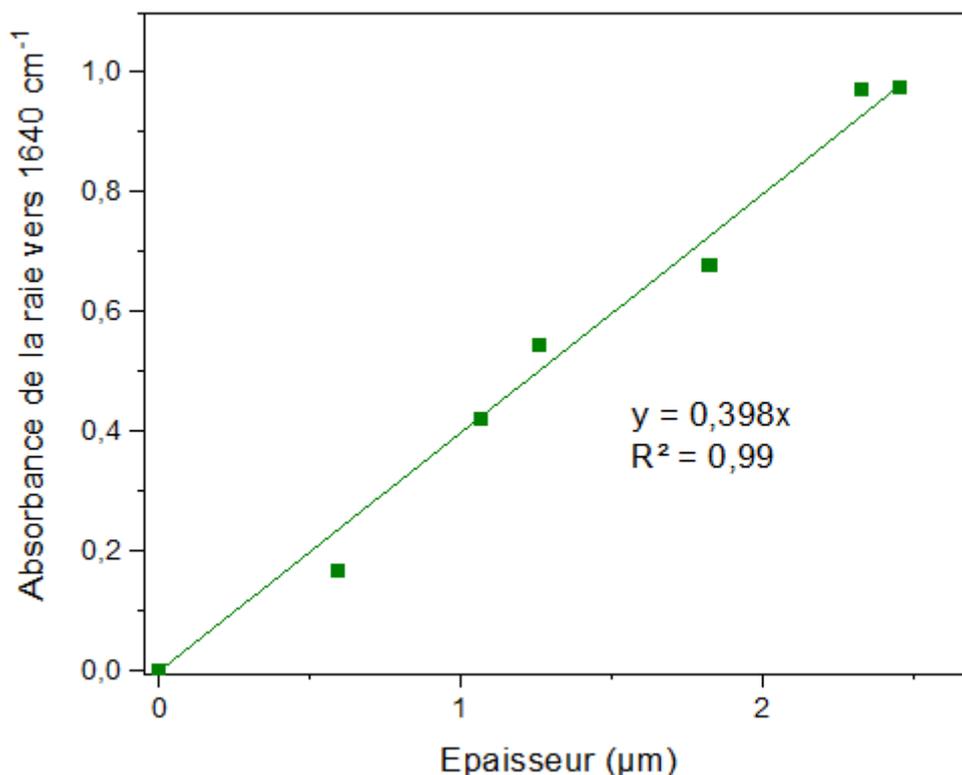


Figure II-27 : Évolution de l'absorbance de la raie vers 1640 cm⁻¹ dans les spectres FTIR d'une série des films de PP en fonction de l'épaisseur des films déterminée par profilométrie.

3. Irradiation : caractéristiques des faisceaux et conditions d'irradiation

Les films utilisés dans cette étude ont été irradiés par soit avec des faisceaux d'électrons ou des rayons γ , soit avec des faisceaux d'ions. Le premier groupe de rayonnements, faibles TEL, permet l'étude des effets des rayonnements ionisants dans des conditions d'irradiations plus ou moins homogènes à l'échelle nanométrique, sur les homopolypeptides et les systèmes à triple hélice. Les irradiations avec les faisceaux d'ions apportent des informations sur l'influence des fortes densités d'excitation et d'ionisation sur le comportement radio-induit de ces matériaux.

3.1. Irradiation sous faisceaux d'électrons

Les irradiations sous faisceaux d'électrons ont été effectuées sur l'accélérateur d'électrons SIRIUS situé au Laboratoire des Solides Irradiés (LSI), à l'école Polytechnique à Palaiseau. Les irradiations ont été conduites avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV.

La dosimétrie sur cet accélérateur s'avère complexe pour les dispositifs expérimentaux CESIR et CIGALE, en raison de la distance relativement importante entre le point de balayage du faisceau et l'échantillon. De plus, la dosimétrie dépend du dispositif. En effet, les deux dispositifs ont été installés sur deux lignes de faisceaux d'électrons différentes. La dosimétrie a nécessité une demi-journée pour chaque dispositif. Dans les deux sous-sections qui suivent, la procédure de dosimétrie appliquée sera décrite pour chacun des dispositifs d'irradiation et d'analyse en ligne.

3.1.1. Dosimétrie CESIR

La dosimétrie CESIR, sur l'accélérateur SIRIUS, a été réalisée en deux étapes distinctes. Tout d'abord, pour connaître le débit de dose d'irradiation, nous avons procédé à un étalonnage de l'intensité du

courant. Pour ce faire, un diaphragme isolé électriquement a été installé entre les bobines de balayage et le dispositif CESIR. Dans ce dernier, une cage de Faraday a été installée à la place de la plaque porte-échantillons. En faisant varier le courant d'extraction des électrons, $I_{machine}$, au niveau de la source de l'accélérateur, nous avons tracé l'évolution du courant mesuré sur la cage de Faraday, I_{CF} , en fonction du courant mesuré sur le diaphragme, I_{dia} (Figure II-28).

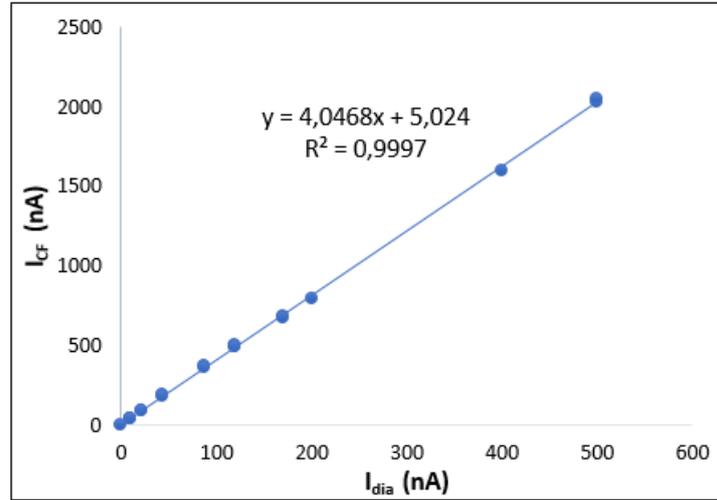


Figure II-28 : Étalonage du courant mesuré sur la cage de Faraday en fonction du courant mesuré sur le diaphragme. Le courant de fuite est l'ordonnée à l'origine et vaut 5,024 nA.

Le débit de dose, en $Gy.s^{-1}$ est relié au flux d'électrons, ϕ exprimé en $cm^{-2}.s^{-1}$ et au pouvoir d'arrêt massique (TEL) exprimé en $MeV.cm^2.mg^{-1}$ par la relation (II-12). Pour des électrons de 1 MeV, le pouvoir d'arrêt massique (TEL) retenu est égal à $2.10^{-3} MeV.cm^2.mg^{-1}$.

Le flux d'électrons, ϕ , est lié à la densité de courant au niveau de la cible, J , (en $A.cm^{-2}$), et à la charge élémentaire, q , qui vaut $1,602.10^{-19} C$ par la relation (II-10).

$$\phi = \frac{J}{q} \quad (II-10)$$

Le courant au niveau de l'échantillon, $I_{éch}$, est donné par la cage de Faraday installée à la place du porte-échantillon. La densité de courant au niveau de l'échantillon est ensuite calculée grâce à la relation (II-11) :

$$J = \frac{I_{éch}}{S_{éch}} = \frac{I_{CF}}{S_{CF}} \quad (II-11)$$

À partir des relations précédentes et en connaissant la surface de la cage de Faraday, $S_{CF} = 31,5 cm^2$ et le coefficient de la droite d'étalonnage $\frac{I_{CF}}{I_{Dia}} = 4,0468$, le facteur de multiplication entre le courant sur le diaphragme, I_{dia} , et le débit de dose reçu par les échantillons, est donné par l'équation (II-12) :

$$\frac{DD}{I_{dia}} = \frac{1.60210^{-7} TEL I_{CF}}{I_{dia} S_{CF} q} = 257 (Gy.s^{-1})/\mu A \quad (II-12)$$

La charge arrivant sur le diaphragme, Q_{dia} est reliée au courant reçu par le diaphragme, I_{dia} par la relation (II-13) et la dose, D , au débit de dose, DD , par la relation (II-14) où t est la durée de l'irradiation.

$$Q_{dia} = I_{dia} * t \quad (II-13)$$

$$D (Gy) = DD (Gy.s^{-1}) * t \quad (II-14)$$

Enfin, le facteur de multiplication entre la charge sur le diaphragme et la dose reçue par l'échantillon est donnée par la relation

$$\frac{DD}{I_{dia}} = \frac{D}{Q_{dia}} = 257 (Gy.s^{-1}/\mu A) \quad (II-15)$$

L'ordonnée à l'origine obtenue sur la droite d'étalonnage (Figure II-28) correspond à un courant de fuite qui vaut $I_{fuite} = 5,24 nA$. Ce courant de fuite est une constante indépendante du courant machine, $I_{machine}$ qui doit être prise en compte pour le calcul du courant vrai, $I_{dia,vrai}$, et de la charge vraie, $Q_{dia,vrai}$, arrivant effectivement sur le diaphragme :

$$I_{dia,vrai} = I_{dia,mesuré} - I_{fuite} \quad (II-16)$$

$$Q_{dia,vrai} = Q_{dia,mesuré} - (I_{fuite} * \Delta t) \quad (II-17)$$

Notons que $I_{fuite} > 0$, donc $I_{dia,vrai} < I_{dia,mesuré}$ et $Q_{dia,vrai} < Q_{dia,mesuré}$

Cette première dosimétrie est approximative car la stabilité du faisceau, en intensité et en position, ne peut pas être vérifiée rapidement au cours des expériences d'irradiation. Cependant, elle permet d'irradier les échantillons avec des pas de dose de l'ordre de grandeur souhaité. Pour affiner cette dosimétrie et ainsi connaître précisément les doses reçues par les polymères, des films de polyéthylène, PE ATO® dont les rendements radiochimiques de formation de *trans*-vinylène ont été déterminés avec précision, en fonction de la dose, pendant la thèse de Aude Ventura (Ventura, 2013a), ont été irradiés.

Les trois échantillons de PE ATO d'épaisseurs connues ont été irradiés jusqu'à des doses de l'ordre de 2 MGy. Les doses ont ensuite été ajustées afin que ces nouvelles courbes soient superposées avec celle obtenue pendant la thèse de Aude Ventura (Ventura, 2013a).

3.1.1. Dosimétrie CIGALE

Comme dans le cas précédent, la dosimétrie CIGALE, sur SIRIUS, a été faite en deux temps. Dans un premier temps, nous avons estimé les doses d'irradiation avec une dosimétrie basée sur la connaissance de l'émission gazeuse du PE ATO®, étudié pendant la thèse de Aude Ventura, et servant de référence. À partir de la valeur du rendement radiochimique d'émission de l'hydrogène aux faibles doses $G_0(H_2)$ dans ce matériau et de la quantité d'hydrogène mesurée par spectrométrie de masse, nous avons calculé la dose réelle, $D_{réelle}$, déposée dans l'échantillon.

La deuxième étape, qui complète la première, est l'étalonnage en intensité de courant sur la ligne de faisceau. Pour ce faire, un diaphragme, isolé électriquement, a été installé entre le point de balayage du faisceau d'électrons et le dispositif CIGALE d'une part, et une cage de Faraday derrière la fenêtre du dispositif à la place du porte-échantillon de CIGALE d'autre part. La Figure II-29 montre la droite d'étalonnage obtenue.

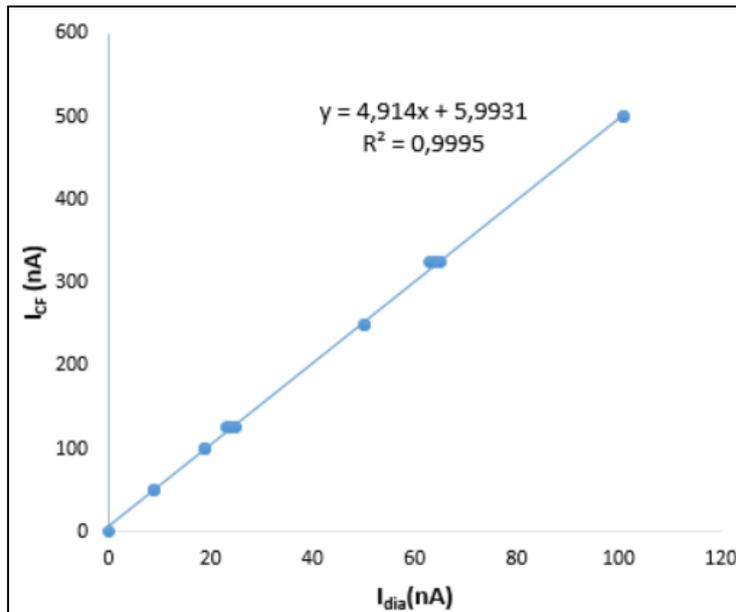


Figure II-29 : Étalonage du courant mesuré sur la cage de Faraday en fonction du courant mesuré sur le diaphragme. Le courant de fuite est l'ordonnée à l'origine et vaut 5,9931 nA.

Suite à l'irradiation de deux échantillons de PE ATO® et des doses résultantes calculées, le facteur de multiplication entre le courant vrai sur le diaphragme, $I_{dia,vrai}$ et le débit de dose reçu par les échantillons et entre la charge vraie reçue sur le diaphragme et la dose réelle déposée sur l'échantillon est donné dans l'équation (II-18).

$$\frac{DD}{I_{dia,vrai}} = \frac{D}{Q_{dia,vrai}} = 5340 \text{ (Gy} \cdot \text{s}^{-1} / \mu\text{A)} \quad (\text{II-18})$$

3.2. Irradiation sous faisceaux d'ions

Deux types de faisceaux d'ions, disponibles au Grand Accélérateur National d'Ions Lourds (GANIL), ont été utilisés pour étudier l'effet de la densité d'ionisation et d'excitation sur le comportement des polymères d'intérêt :

- Des faisceaux d'ions ($^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7,2 MeV/A / $^{20}\text{Ne}^{9+}$ de 10,4 MeV/A / $^{15}\text{C}^{5+}$ de 9,6 MeV/A) sur la sortie SME (Sortie Moyenne Energie) de la ligne IRASME, dans le cadre des expériences comportant des analyses en ligne ;
- Un faisceau d'ions $^{36}\text{Ar}^{18+}$ d'énergie 87,5 MeV/A, à l'entrée des échantillons, sur la ligne IRABAT de la sortie haute énergie (HE), pour des irradiations destinées à des analyses *ex-situ* des gaz.

Dans les deux cas, l'interaction entre l'ion incident et le matériau cible se fait essentiellement à travers des interactions électroniques ; le pouvoir d'arrêt nucléaire est de ce fait négligeable.

L'utilisation de la sortie haute énergie est justifiée par la nécessité d'utiliser des ampoules en verre pour l'analyse hors faisceau des gaz. L'intérêt de ces analyses est de permettre l'utilisation de la spectroscopie de gaz haute résolution, capable de réaliser une quantification précise des gaz de radiolyse. En effet, les ions de moyenne énergie (~ 10 MeV/A) ont un parcours trop faible (200 μm) dans le verre pour traverser les parois des ampoules (500 μm).

Les échantillons sont irradiés en présence de 800-1000 mbar de gaz hélium. Le faisceau d'ions choisi ($^{36}\text{Ar}^{18+}$ de 95 MeV/A) possède une énergie de 87 MeV/A à l'entrée des échantillons. Cette énergie est suffisamment élevée pour traverser la paroi en verre et garder une variation du TEL entre la sortie et l'entrée des échantillons à 25%.

Les expériences d'irradiation en moyenne énergie et en haute énergie ont été effectuées dans la salle D₁ au GANIL (Figure II-30).

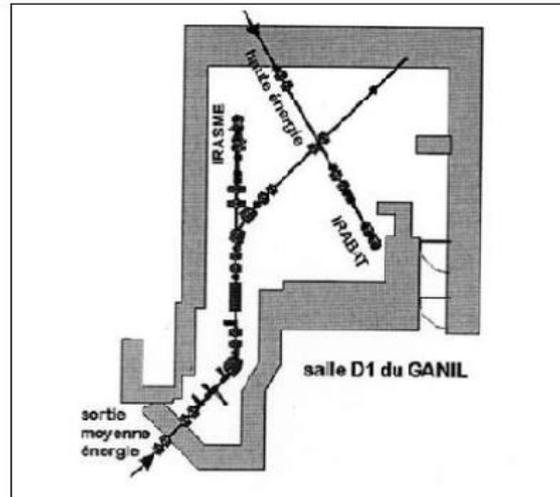


Figure II-30 : Schéma de la salle D1 du GANIL

Le GANIL est un accélérateur avant tout dédié à la physique nucléaire. À l'issue de leur accélération dans les deux cyclotrons à secteurs séparés CSS1 et CSS2, les ions acquièrent une énergie maximale de l'ordre de 95 MeV.A⁻¹ pour les ions les moins lourds. La ligne IRASME de la Sortie Moyenne Énergie (SME) est, quant à elle, essentiellement dédiée à la physique du solide. Les ions de SME subissent une unique accélération qui porte leur énergie au maximum autour de 13 MeV.A⁻¹ pour les ions légers.

La dosimétrie est réalisée suivant une procédure unique quelle que soit la ligne de faisceaux utilisée. Elle se fait au moyen d'une cage de Faraday et d'un détecteur d'électrons secondaires (ou détecteur plein ou DP). La cage de Faraday permet de mesurer le courant d'ions : la charge de l'ion étant connue, le nombre de particules par seconde, et donc le flux d'ions, peut être déterminé. Cependant, la cage de Faraday n'est insérée dans le faisceau que lors des étalonnages en courant car elle arrête le faisceau d'ions. Afin de quantifier le faisceau pendant l'irradiation, elle est associée au détecteur plein. Le détecteur plein est constitué de trois feuilles métalliques dont le métal dépend de la ligne d'irradiation. Les deux feuilles externes, polarisées positivement, créent un champ électrique qui permet d'extraire efficacement les électrons secondaires émis par la feuille intermédiaire.

Sur la ligne IRASME, les deux feuilles extérieures sont des feuilles d'aluminium de 0,8 µm d'épaisseur et la feuille intermédiaire est une feuille de titane de 1 µm. Le détecteur plein de la ligne IRRABAT est composé de feuilles extérieures de 1 µm d'épaisseur en aluminium séparées par une feuille de tantale de 0,8 µm d'épaisseur.

Le détecteur d'électrons secondaires n'étant pas interceptif, il peut être inséré dans le faisceau au cours de l'irradiation. Le courant d'électrons secondaires est par conséquent mesuré en continu. Afin de connaître le flux au cours de l'irradiation, un étalonnage entre le courant ionique, détecté par la cage de Faraday, et le courant d'électrons secondaires doit être réalisé. Cet étalonnage est fait préalablement à toute irradiation.

3.3. Conditions d'irradiation

Tableau II-8 : Conditions d'irradiation des polymères d'intérêt en fonction du type de rayonnements et du montage expérimental.

Type de rayonnements	Rayons γ	Électrons		Ions lourds				
				$^{22}\text{Ne}^{9+}$	$^{13}\text{C}^{5+}$	$^{20}\text{Ne}^{9+}$	$^{40}\text{Ar}^{18+}$	
Montage	Ampoules (Janv23)	CESIR (Janv22/Janv23)	CIGALE (Dec20)	CESIR (Avril21/Mars22)		CIGALE (Avril23-Juin23)		Ampoules (Avril23)
Atmosphère d'irradiation	Hélium (700 mbar - 1 bar)	Hélium (700 mbar -1 bar)	Hélium 4 mbar		Hélium (700 mbar et 1 bar)	Argon 4 mbar	Hélium 4 mbar	Hélium 700 -800 mbar
Énergie initiale	1,25	1		9,06	9,04	10	11,79	95
Énergie à l'entrée de l'échantillon	---	---		7,2	7,2	9,6	10,39	87,5
TEL moyen (MeV.cm ² .mg ⁻¹)	---	2.10 ⁻³		5,5	5,5	1,7	4,3	2,5
Débit de dose (kGy.h ⁻¹)	0,96	390 (Janv22) 634 (Janv23)	500	980	980	250	250	130
Flux (cm ⁻² .s ⁻¹)	---	---	---	3,09.10 ⁸	3,09.10 ⁸	2,35.10 ⁸	1,01.10 ⁸	9,03.10 ⁷
Doses minimales /maximales d'irradiation	25 et 50 kGy	32 et 3120 kGy	25 et 2000 kGy	25 et 7500 kGy	24 et 2433 kGy	45 et 13700 kGy	25 et 1230 kGy	250
Fluences minimales / maximales d'irradiation (cm ⁻²)	---	---	---	2,78.10 ¹⁰ / 8,32.10 ¹²	2,78.10 ¹⁰ / 2,78.10 ¹²	1,69.10 ¹¹ / 5,07.10 ¹²	3,65.10 ¹⁰ / 1,79.10 ¹²	6,25 .10 ¹¹
Épaisseurs des films (μm)	20-40	≤ 2	10 -20	≤ 2	≤ 2	10 -20	9-25	20-40

Avant d'arriver à l'échantillon, les faisceaux d'ions traversent divers projectiles qui dépendent du dispositif d'irradiation. Ces projectiles sont résumés dans le Tableau II-9. La perte d'énergie subie par les faisceaux d'ions en traversant ces projectiles est calculée avec le logiciel PIM.

Tableau II-9 : Projectiles traversés par les faisceaux d'ions avant l'arrivée à l'échantillon

Montage	CESIR	CIGALE	Ampoules (diamètre 9 cm)
Cible 1	Al – 0,8 µm		Al – 1 µm
Cible 2	Ti – 1 µm		Ta – 0,8 µm
Cible 3	Al – 0,8 µm		Al – 1 µm
Cible 4	Inox – 15 µm	Inox – 5 µm	Verre – 500 µm

Les faisceaux d'ions sont balayés afin d'obtenir une irradiation homogène sur une surface large, définie par le positionnement de fentes de balayage. La connaissance du courant ionique et de la surface permet de déterminer le flux dont l'intégration temporelle donne la fluence. La fluence connue, la dose est déterminée d'après la relation (II-11) à partir de la valeur calculée du pouvoir d'arrêt massique moyen obtenu avec le logiciel PIM.

Pour pouvoir calculer le pouvoir d'arrêt massique moyen avec le logiciel PIM, il est indispensable de connaître la densité des polymères. Les valeurs de densité utilisées ainsi que les références sont présentés dans le tableau II-10.

Tableau II-10 : Masse volumique des polymères d'intérêt

Polymère	Masse volumique (g/cm ³)	Références
Polyglycine	1,51	(Lotz, 1974) (Astbury, 1949)
Poly-L-alanine	1,2	(Brown & Trotter, 1956)
Poly-L-proline	1,32	(Sasisekharan, 1959)
Collagène de type II	1,37	Obtenu par T. Gomez-Leduc (travail non publié)
(PPG) ₁₀ et (POG) ₁₀	1,37	Estimé à partir de la valeur du collagène de type II

3.4. Calcul des rendements radiochimiques

Les défauts induits dans un polymère soumis aux rayonnements ionisants sont quantifiés à travers les rendements radiochimiques, G, de création (pour les groupements créés) ou de destruction (pour les groupements consommés). Ce paramètre représente le nombre de moles de défauts créés par unité d'énergie déposée. Il s'exprime en mol.J⁻¹ et est généralement extrapolé à dose nulle et noté G₀.

3.4.1. Rendement de création

Concernant l'émission gazeuse quantifiée hors ligne par spectrométrie de masse après des irradiations en ampoules à une unique dose, D_i, le rendement radiochimique d'émission de gaz est donné par l'équation (II-19), avec m(kg) la masse d'échantillon contenue dans l'ampoule :

$$G_{gaz} = \frac{n_{gaz}}{D_i \times m} = \frac{P \times V}{D_i \times R \times T} \quad (II-19)$$

La dose D_i est choisie suffisamment forte pour que la concentration des gaz émis soit supérieurs à la limite de quantification et suffisamment faible pour éviter toute éventuelle influence des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation (Ventura, 2013b)

Dans les cas où l'émission gazeuse est analysée en ligne par spectrométrie de masse, à différentes doses, le rendement radiochimique à dose nulle, G_0 , est obtenu à partir de la courbe représentant l'évolution de la concentration massique du gaz (n_{gaz}/m) en (mol/kg) en fonction de la dose D (Gy). En présence d'une droite, le rendement radiochimique du gaz, G_0 (gaz), (mol/l) est déterminé à partir de la pente de la courbe de tendance. Dans le cas où l'évolution du rapport n_{gaz}/m en fonction de la dose D présente une tendance à la saturation, le rendement radiochimique, G_0 (gaz), est obtenu en extrapolant à dose nulle l'équation (II-20). Dans ce cas, G_0 (gaz) correspond au produit $A * B$.

$$[Gaz] = A * e^{(BD)} + C \quad (II-20)$$

Dans le cas du CO_2 piégé dans les films de polymères et analysé par spectroscopie IRTF, le calcul du rendement radiochimique de création à dose nulle, G_0 , se fait en deux étapes. La première consiste à déterminer la concentration en CO_2 et la deuxième à ajuster mathématiquement les courbes expérimentales représentant l'évolution de cette concentration en fonction de la dose. La concentration en CO_2 (M) a été obtenue à partir la loi de Beer-Lambert appliquée à l'absorbance de la bande d'absorption de CO_2 vers 2337 cm^{-1} , La valeur du coefficient d'extinction molaire, ϵ , des molécules de CO_2 pour la bande à 2335 cm^{-1} ($1,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)¹³ a été tirée d'une étude faite sur des films de PADC (poly(allyl diglycol carbonate)) (Hassan et al., 2013). Le coefficient d'extinction molaire de CO_2 et l'épaisseur des films sont considérés identiques avant et après irradiation. La valeur de G_0 est calculée à partir de la pente de l'évolution linéaire dans la plage 0 - 75 kGy.

Les rendements radiochimiques de création des défauts macromoléculaires n'ont pas été calculés dans ce travail en raison de l'absence des valeurs des coefficients d'extinction molaire.

3.4.2. Rendement de destruction

Le calcul du rendement radiochimique de destruction à dose nulle, G_0 , d'une bande initialement présente dans le spectre IRFT se fait en utilisant la relation (II-21)

$$[G_0] = \left[\frac{A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{D \rightarrow 0} \cdot \frac{10^3}{M_i} \quad (II-21)$$

A est l'absorbance de la bande d'absorption étudiée à la dose D, A_0 est l'absorbance de cette même bande à dose nulle, D est la dose en Gy et M_i est la masse molaire de l'unité répétitive analysée, en mol. g^{-1} (Ferry, 2008).

En pratique, $\left[\frac{A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{D \rightarrow 0}$ est calculé en ajustant les points expérimentaux avec une courbe et en effectuant le développement limité aux très faibles doses de l'équation de la courbe. En destruction, deux types de courbes ont été utilisés :

- Lorsque la courbe présente une tendance à saturation : l'équation utilisée est de type exponentielle (relation (II-22)).

¹³ Cette valeur semble élevée ; néanmoins, elle demeure unique dans la littérature accessible.

$$\left[\frac{A}{A_0} \right] = A * e^{(-BD)} + C \quad (II-22)$$

Dans ce cas, $\left[\frac{A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{D \rightarrow 0}$ correspond au produit $-A * B$

- Lorsque la courbe est linéaire : l'équation utilisée est une droite (II-23).

$$\left[\frac{A}{A_0} \right] = A * D + C \quad (II-24)$$

Dans ce cas, $\left[\frac{A}{A_0} \cdot \frac{1}{\Delta D} \right]_{D \rightarrow 0} = A$

4. Conclusion

Les techniques d'analyse et les dispositifs présentés dans ce chapitre ont permis d'étudier l'évolution des peptides choisis sous rayons γ et sous faisceaux d'électrons et d'ions. Les peptides étudiés peuvent se présenter sous différentes structures secondaires. Les échantillons obtenus par spin coating ont été caractérisés avant irradiation enfin de déterminer les structures secondaires majoritaires adoptées et leur comportement thermique. Ces analyses seront présentées dans le chapitre III, préalablement à la présentation des résultats d'irradiation (chapitres IV, V et VII).

Chapitre III : Caractérisation des polymères d'intérêt

1. Caractérisation structurelle

L'évolution de la structure des peptides et des protéines d'intérêt sous rayonnement ionisant, en fonction du type de rayonnement et de la dose d'irradiation, a été suivie par spectroscopie infrarouge. Une bonne compréhension des spectres infrarouge des échantillons vierges était donc primordiale.

La spectroscopie IR a été choisie pour cette étude car son intérêt pour la caractérisation de la structure secondaire des protéines est connue et utilisée depuis le milieu du 20^{ème} siècle (Elliott & Ambrose, 1950). De plus, associées aux dispositifs disponibles au CIMAP, elle donne accès à l'étude en ligne des modifications structurales en fonction de la dose.

Neuf bandes d'absorption relatives aux vibrations dans les protéines, au niveau de la liaison peptidique, sont utilisées pour la caractérisation en spectroscopie IRTF des protéines. Elles sont nommées Amide A, Amide B et Amides I–VII, dans l'ordre décroissant des nombres d'ondes (Susi, 1972) (Krimm & Bandekar, 1986a) (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Bandes IR caractéristiques de la liaison peptidique

Nomenclature	Région	Attribution
Amide A	~ 3300	Vibrations d'élongation de NH
Amide B	~ 3100	Overtone de la bande d'amide II
Amide I	~ 1610-1695	Vibrations d'élongation de C=O combinée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-N-H
Amide II	~ 1480-1575	Combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
Amide III	~ 1220-1320	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
Amide IV	~ 625-765	Vibration de déformation hors de plan (bending) de OCN couplée à d'autres modes
Amide V	~ 640-800	Vibration de déformation hors du plan de NH
Amide VI	~ 535-605	Vibration de déformation hors du plan de CO
Amide VII	~ 200	Torsion squelettique

De toutes ces bandes d'absorption, la plus intense et la plus utile pour l'analyse de la structure secondaire des protéines est la bande Amide I, positionnée dans la région 1600–1700 cm^{-1} , qui est principalement associée aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ des fonctions amides (bien que couplées aux vibrations $\delta_{\text{C-N-H}}$ et aux vibrations $\nu_{\text{C-N}}$). Elle est sensible à l'établissement de LH, aux interactions dipôle-dipôle et à la géométrie du squelette polypeptidique (Krimm & Bandekar, 1986a). Le mécanisme fondamental qui rend la vibration de l'amide I sensible à la structure secondaire est le *Transition dipole coupling* (TDC). Il s'agit d'une interaction de résonance entre les dipôles oscillants de groupements amides voisins, qui dépend de leur orientation relative et de leur distance. Le couplage est le plus fort lorsque les oscillateurs couplés vibrent à la même fréquence. L'un des effets du TDC est le dédoublement de bande : le TDC provoque un décalage de la fréquence de l'amide I en fonction de l'orientation, de la distance et des phases relatives des oscillateurs couplés. Si l'on ne considère que deux oscillateurs couplés, on observe deux niveaux d'énergie différents selon que les oscillateurs vibrent en phase ou non. Le résultat est un dédoublement de la bande amide I, avec une distance entre raie de 70 cm^{-1} , et qui est très visible pour les structures en feuillet β (Barth, 2007b).

1.1. Polyglycine

La polyglycine est l'homopolypeptide de la glycine, l'acide aminé le plus simple car dénué de chaîne latérale. Sa structure chimique est présentée dans la Figure III-1.

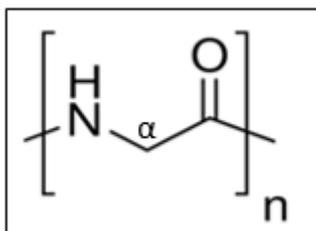


Figure III-1 : Structure chimique du polyglycine

La polyglycine (PG) existe sous deux formes : la forme I (PG I) en feuillet β et la forme II (PG II) en hélice 3_{10} . Les Figure III-2, Figure III-3 et Figure III-4 illustrent les différentes régions d'intérêt du spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de polyglycine dans le TFA. Les positions des pics d'absorption et les attributions les plus probables sont répertoriées dans le Tableau III-2..

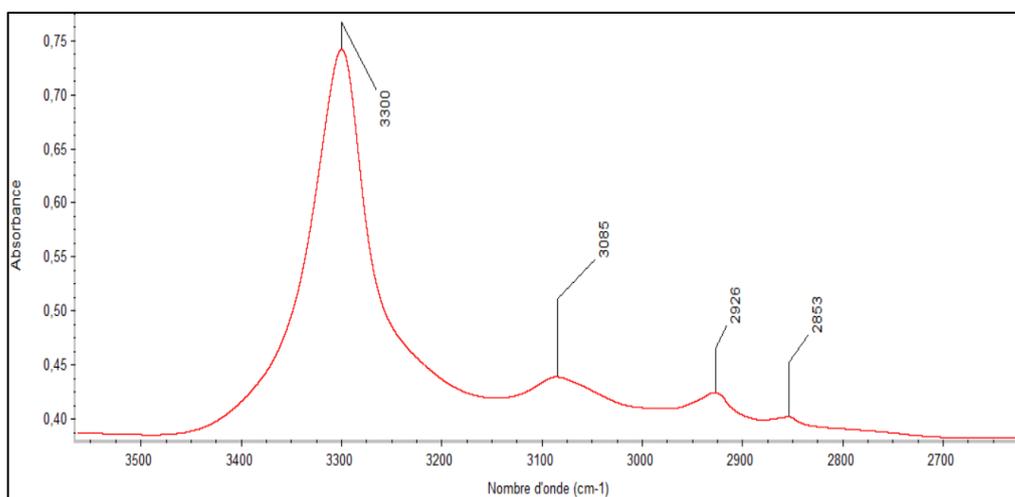


Figure III-2 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA dans la région 3540-2640 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

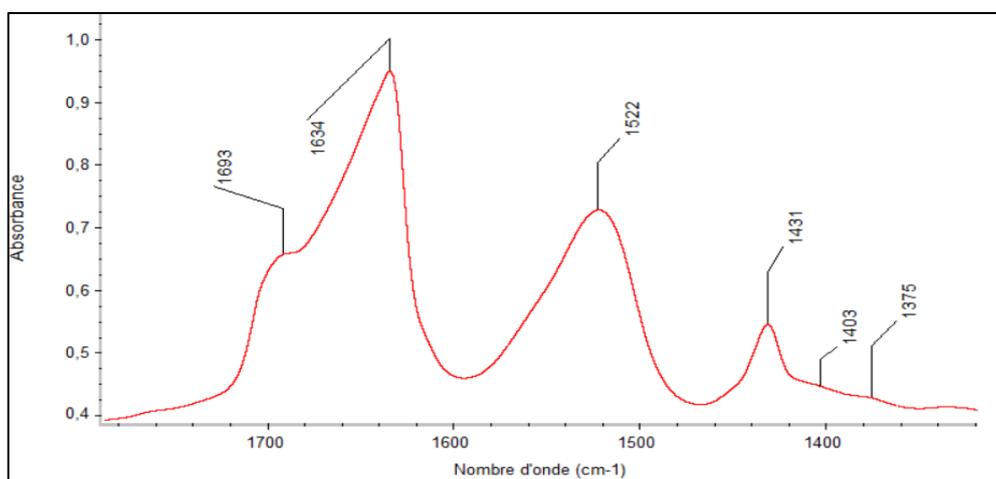


Figure III-3 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA dans la région 1780-1320 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

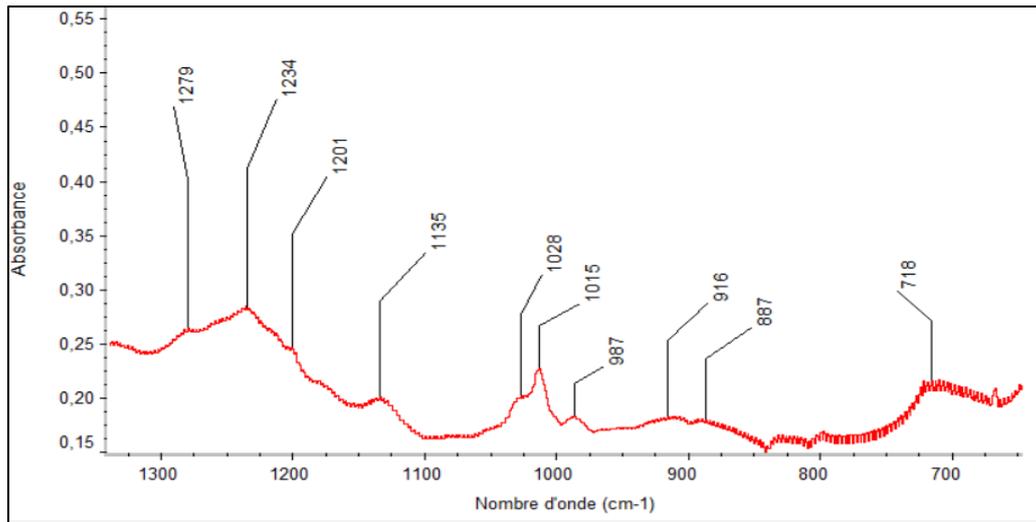


Figure III-4 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA dans la région 1320-660 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

Tableau III-2 : Attributions des raies d'absorption du d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans le TFA. ν : vibration d'élongation (stretching) ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending) ; ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) ; τ : vibration de déformation asymétrique hors du plan (twisting). *as* : antisymétrique, *s* : symétrique

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Groupement	Commentaires	Références
3300	ν_{NH}	NH amide (Amide A)	Liés par liaisons hydrogène	(Krimm & Kuroiwa, 1968) (Suzuki et al., 1966) (V. D. Gupta et al., 1968) (Elliott & Malcolm, 1956b)
3085	2 x ($\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$)	(Amide B)	Overtone de la bande d'amide II	(Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968)
2926	ν_{asCH_2}	-CH ₂ -	Squelette	(Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968)
2853	ν_sCH_2	CH ₂	Squelette	(Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968)
1693-1634	$\nu_{CO} + \delta_{C-N-H}$	Liaison peptidique (Amide I)	Vibration d'élongation de C=O combinée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-N-H	(Krimm & Kuroiwa, 1968) (Suzuki et al., 1966) (V. D. Gupta et al., 1968) (Elliott, 1954a) (Elliott & Malcolm, 1956b)
1522	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$	Liaison peptidique (Amide II)	Combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N	(Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968) (V. D. Gupta et al., 1968) (Elliott & Malcolm, 1956b)
1431	δ_{CH_2}	CH ₂	Squelette	(Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968) (Elliott, 1954a)
1403	ω_{CH_2}	CH ₂	Squelette	(Suzuki et al., 1966)
1279 - 1201	τ_{CH_2}	CH ₂	Squelette	(Suzuki et al., 1966)
1234	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$	Liaison peptidique (Amide III)	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N	(Suzuki et al., 1966) (V. D. Gupta et al., 1968) (Elliott & Malcolm, 1956b)
1028 1015	$\nu_{C-N} + \nu_{C-C}$	Squelette peptidique	Vibration d'élongation des liaisons CN et CC (sensible à la conformation, 1015 cm ⁻¹ : feuillet β et 1028 cm ⁻¹ : hélice 3_{10})	(Suzuki et al., 1966) (Elliott, 1954a) (Taga et al., 1997)
987 916 887			Vibration du squelette peptidique	(V. D. Gupta et al., 1968)
718	ω_{NH}	NH amide (Amide V)	Vibration de déformation hors du plan de NH	(Krimm & Kuroiwa, 1968) (V. D. Gupta et al., 1968)

Les Figure III-5, Figure III-6 et Figure III-7 présentent les différentes régions du spectre IRFT d'un film obtenu à partir d'une solution de polyglycine dans l'acide formique.

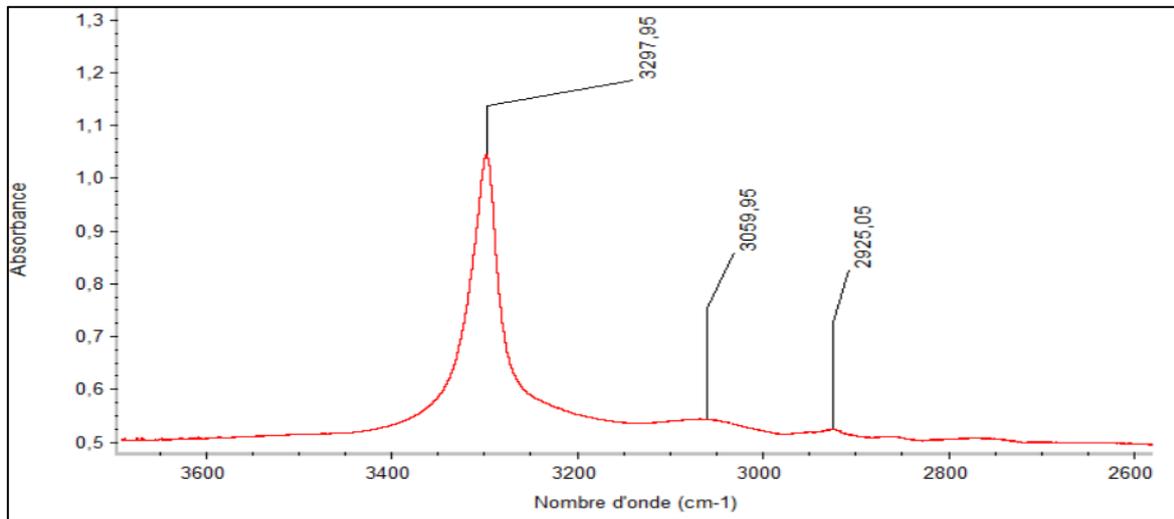


Figure III-5 : Spectre IRFT d'un film d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans l'acide formique dans la région 3625-2600 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

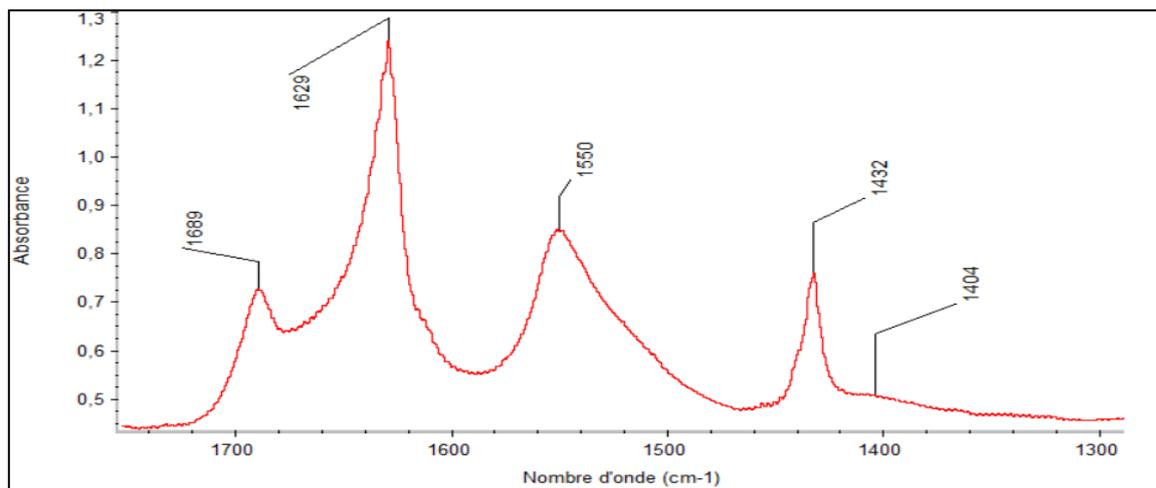


Figure III-6 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de PG dans l'acide formique dans la région 1740-1300 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

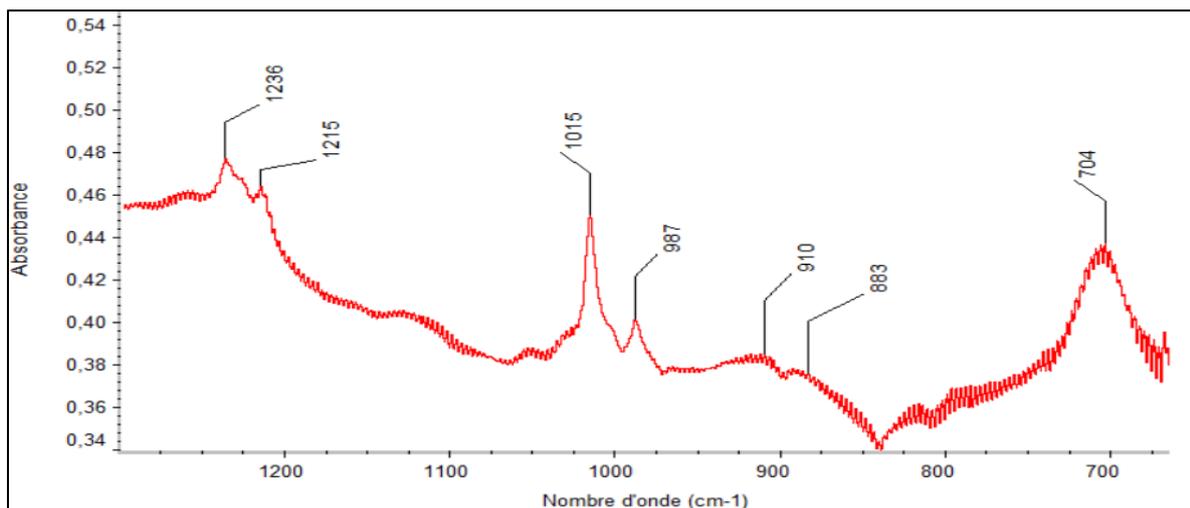


Figure III-7 : Spectre IRFT d'un film film déposé à partir d'une solution de PG dans l'acide formique dans la région 1280-680 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

1.1.1. Influence du solvant (TFA vs acide formique) sur le ratio feuillets β /autres conformations (hélices 3_{10} +random coils)

Comme indiqué dans le précédent chapitre (section 2.1.2.1), la forme majoritaire est fonction du solvant formant la solution à partir de laquelle les échantillons solides ont été obtenus. Selon la littérature, les films de polyglycine obtenus par dépôt à partir de solutions dans le TFA (PG-TFA) ou dans l'acide formique (PG-AF) se présentent en conformation feuillet β majoritaire devant les conformations en hélice 3_{10} et en *random coils* (pas d'organisation à longue distance). Les spectres obtenus dans ces deux solvants ne sont pas parfaitement identiques et montrent des différences au niveau de la position et de la forme des bandes Amide I et Amide II ; indiquant un effet de solvant sur les ratios des feuillets β dans les films.

L'objectif de cette section est de déterminer ces ratios des feuillets β dans chacun de ces films. Pour ce faire, nous exploiterons les positions des bandes Amide dans les zones spectrales d'intérêt. Les bandes d'absorption Amide A ($\nu_{\text{N-H}}$), dont les positions sont très peu sensibles à la structure secondaire, ne sont pas prises en compte.

1.1.1.1. Amide I

Il existe quatre vibrations Amide I spécifiques aux polypeptides en conformation feuillets β mais seules trois sont actives en infrarouge (Figure III-8).

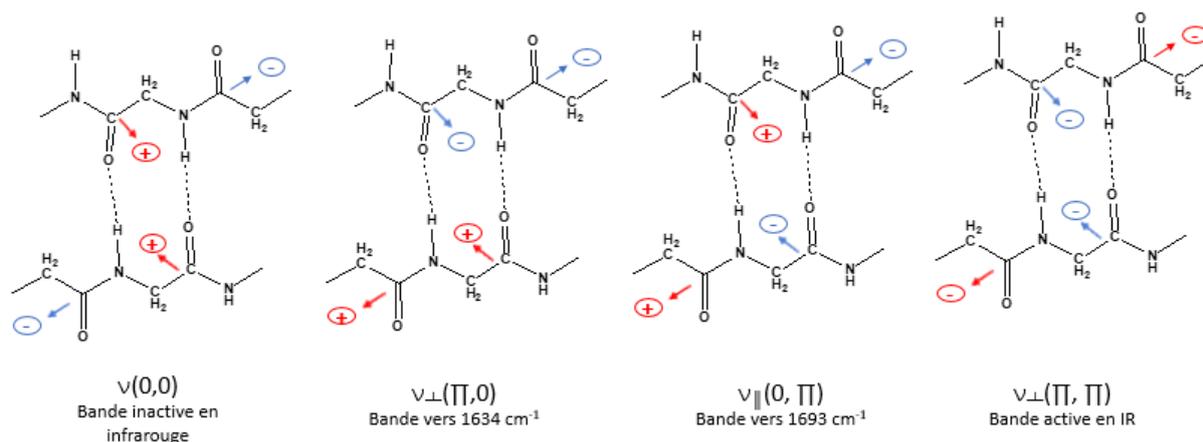


Figure III-8 : Vibrations relatives à la bande d'amide I de la polyglycine en forme I. Les flèches représentent les composantes des moments de transition des groupements peptidiques dans le plan du papier. Les signes + ou - représentent les composantes des moments de transition perpendiculaires au plan du papier, les premiers pointant vers le haut et les seconds vers le bas. Les symboles entre parenthèses indiquent l'angle de phase (en radians) des mouvements, 0 étant en phase et π hors phase. Le premier symbole représente l'angle de phase du groupe peptidique intrachaîne adjacent et le second celui de l'angle de phase du groupe peptidique interchaîne.

Dans cette représentation (Figure III-8), les flèches indiquent le moment de transition associé aux vibrations dans le plan du groupe peptidique, les données entre parenthèses représentent les mouvements en phase (O) et les mouvements hors phase (π) par rapport à la direction de la liaison C-N. La vibration ν (O, π) donne naissance à une bande à dichroïsme parallèle tandis que les vibrations ν (π , o) et ν (π , π) donnent naissance à des bandes à dichroïsme perpendiculaire.

La bande Amide I du PG en forme I (feuillets β) se présente sous la forme d'un doublet dont la raie la plus intense est positionnée vers 1634 cm^{-1} et la raie la moins intense est positionnée vers 1693 cm^{-1} . Ainsi, dans nos spectres (Figure III-3 et Figure III-6), la raie à 1632 cm^{-1} est attribuée aux vibrations $\nu_{\perp}(\pi, 0)$, celle à 1685 cm^{-1} aux vibrations $\nu_{\parallel}(o, \pi)$. La bande $\nu_{\perp}(\pi, \pi)$ n'a pas été observée. En fait, son intensité devrait être encore plus faible que celle de la bande $\nu_{\parallel}(o, \pi)$ à 1685 cm^{-1} (Miyazawa & Blout, 1961).

Dans la polyglycine en conformation hélice 3_{10} et *random coils*, les groupements CO sont engagés dans des liaisons hydrogène plus faibles que celles formées dans les feuillets β . Par conséquent, les bandes d'absorption liées aux vibrations d'élongation CO sont attendues à des nombres d'ondes plus élevés. Aucune information n'est donnée dans la littérature concernant la position de l'amide I dans le spectre IRFT du PG en *random coils*. Par contre, les spectres de PG en hélice 3_{10} (PGII) présentés dans la littérature comportent une bande Amide I vers 1644 cm^{-1} (Suzuki et al., 1966) (Taga et al., 1997). Nous faisons donc l'hypothèse que la bande d'absorption positionnée vers 1669 cm^{-1} dans nos spectres est attribuée aux vibrations Amide I en conformation *random coils*.

Tableau III-3 : position des bandes d'absorption des vibrations Amide I dans différentes conformations de la PG

Conformation	1634 cm^{-1}	1644 cm^{-1}	1693 cm^{-1}	1669 cm^{-1}
Hélice 3_{10}		x		
Feuillet β	x		x	
<i>Random coils</i>				?

La bande Amide I dans le spectre du film obtenu à partir d'une solution de PG dans l'acide formique apparaît sous forme d'une bande double, dont la raie la plus intense est positionnée à 1629 cm^{-1} et la

moins intense est positionnée à 1689 cm^{-1} (Figure III-9). La structure de la bande et les positions des maxima correspondent aux bandes Amide I dans des feuilletts β .

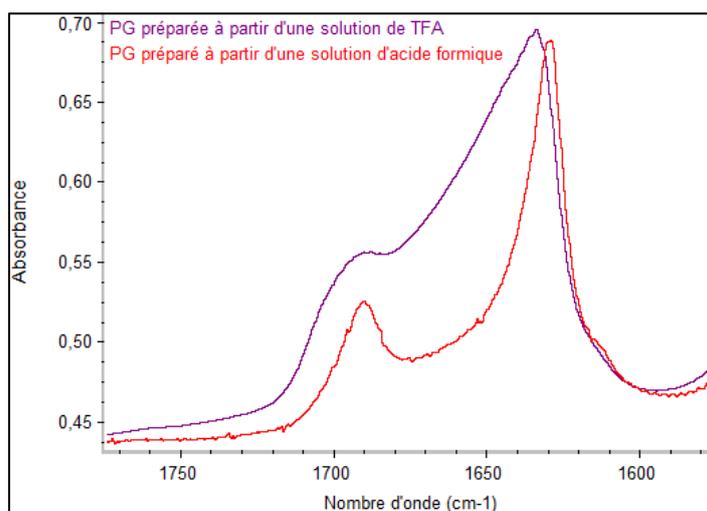


Figure III-9 : Spectres IRFT du polyglycine déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région $1780\text{-}1580\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium.

L'analyse de la Figure III-9 , ainsi que les spectres de déconvolution de cette zone (Figure III-10), montrent que ces deux bandes sont également présentes dans le spectre du film obtenu à partir d'une solution de PG dans le TFA. Néanmoins, les résultats numériques (Tableau III-4) montrent que leurs contributions sont moins importantes. Au contraire, la contribution des deux bandes positionnées à 1648 et 1669 cm^{-1} sont plus importantes dans le PG-TFA. Ces deux composantes peuvent être attribuées à des vibrations Amide I dans le PG en hélice 3_{10} (PG II) pour la première et en *random coil* pour la seconde (Suzuki et al., 1966) (Taga et al., 1997) ; comme discuté plus haut.

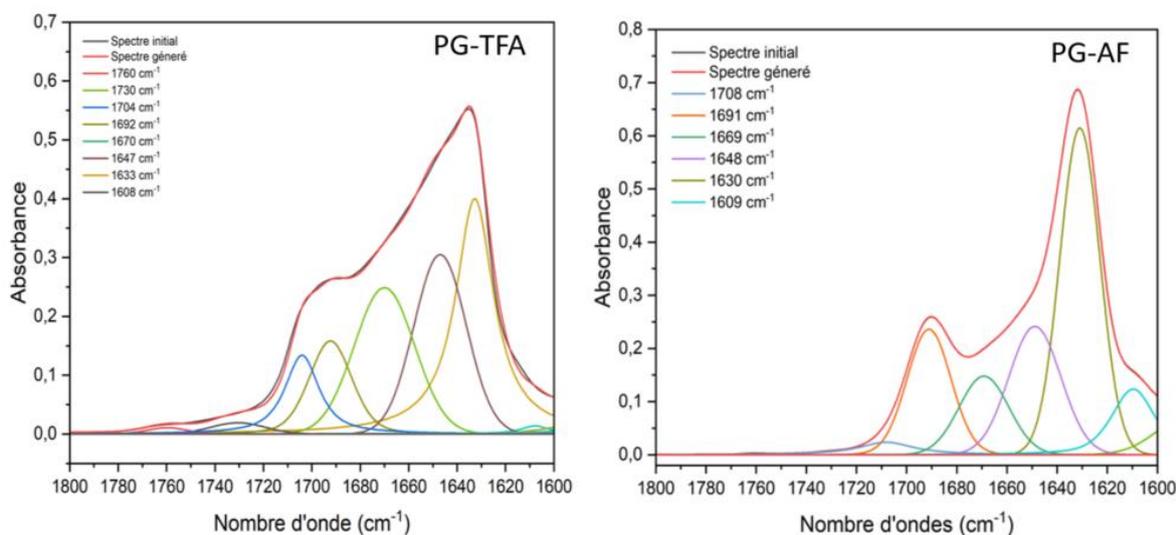


Figure III-10 : Spectre de déconvolution dans la région $1800\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pour des films de PG. À gauche : PG-TFA et à droite : PG : AF

Tableau III-4 : Résultats numériques de la déconvolution pour le PG-TFA et le PG-AF.

Position	% Gaussienne		Absorbance		Aire (%) 1800-1600	
	PG-TFA	PG-AF	PG-TFA	PG-AF	PG-TFA	PG-AF
1760	1	---	0,011	---	0,6	---
1730	1	---	0,019	---	1,5	---
1704 ± 4	0,13	0	0,13	0,024	9,1	3,1
1691 ± 1	0,67	0,95	0,16	0,24	10,8	16,6
1669 ± 1	1	1	0,25	0,15	21,4	11,6
1648 ± 1	1	1	0,31	0,24	22,7	19,8
1630 ± 3	0	1	0,40	0,61	33	38,6
1608 ± 1	0	0,4	0,014	0,12	0,9	10,3

1.1.1.2. Amide II et Amide B

La bande Amide II est associée à la combinaison des vibrations de déformation de l'angle C-N-H et des vibrations d'élongation C-N, hors de phase. Dans la littérature (Figure III-11), la bande Amide II dans les spectres de films de PG est présente sous la forme d'une bande large, pratiquement symétrique, centrée vers 1520 cm^{-1} en conformation feuillet β (PG I) et sous la forme d'une bande faiblement dissymétrique centrée vers 1550-1559 cm^{-1} dans pour le PG en hélice 3_{10} (PGII) (Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968) (Taga et al., 1997).

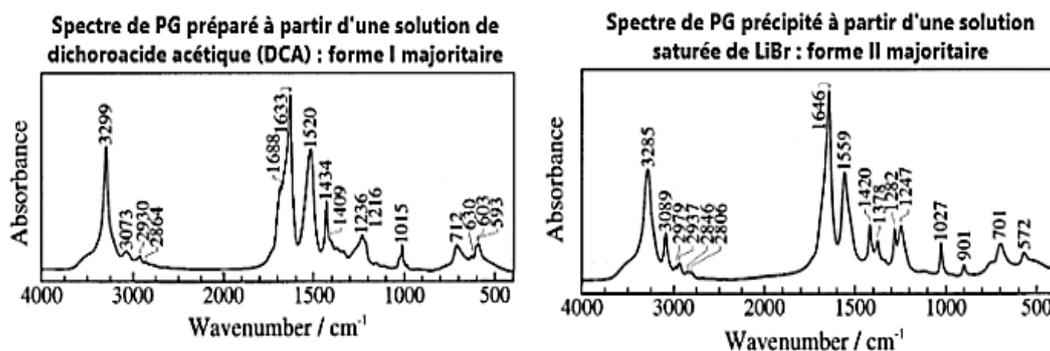


Figure III-11 : Spectre IRFT du PG en feuillet β (forme I) (gauche) et en hélice 3_{10} (forme II) (droite) majoritaire (Taga et al., 1997)

Dans le spectre du film de PG-AF (Figure III-12), la bande Amide II est asymétrique avec deux composantes principales, l'une d'intensité élevée positionnée vers 1550 cm^{-1} et l'autre d'intensité plus faible positionnée vers 1520-1525 cm^{-1} . Dans les spectres des films de PG-TFA, la bande amide II se présente sous la forme d'une raie principale, centrée vers 1525 cm^{-1} , et d'une raie minoritaire en pied positionnée autour de 1550 cm^{-1} .

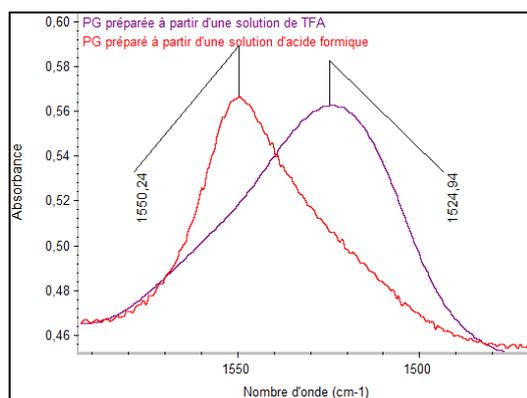


Figure III-12 : Spectre IRFT du PG déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1590-1470 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

La déconvolution de cette zone spectrale (Figure III-13 et Tableau III-5) indique qu'en fait la bande Amide II est composée de trois raies principales positionnées autour de 1515 cm^{-1} , 1535 cm^{-1} et 1552 cm^{-1} dont les intensités relatives varient pour le PG-AF (1552 et 1536 cm^{-1} presque équivalentes et 1515 cm^{-1} d'intensité médiane) et pour le PG-TFA (raies à 1515 et 1533 cm^{-1} équivalentes et 1552 cm^{-1} d'intensité médiane).

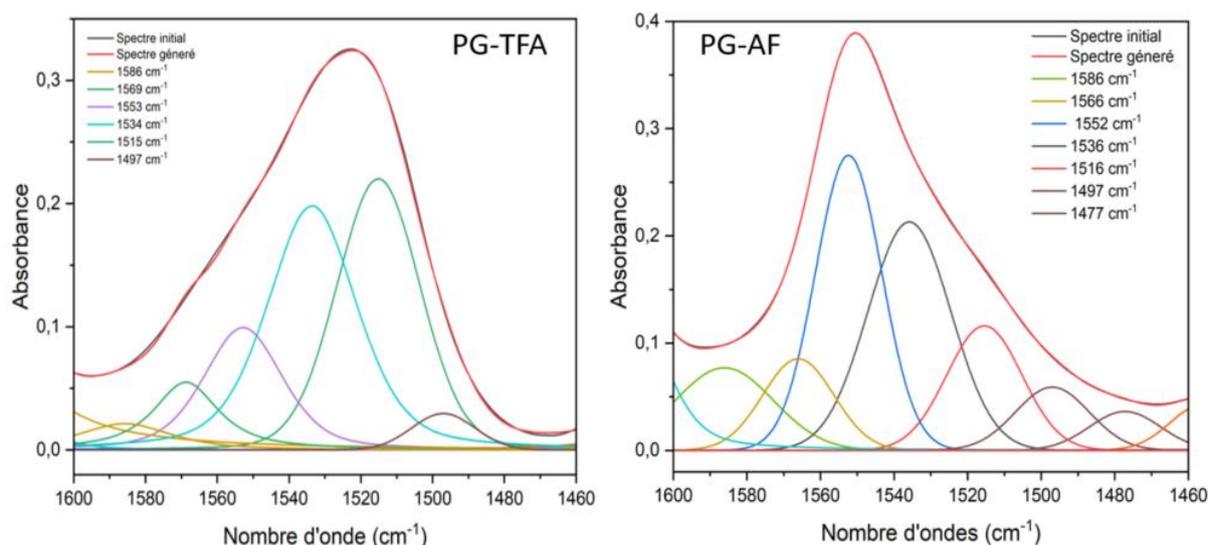


Figure III-13 : Spectre de déconvolution dans la région 1600-1460 cm^{-1} pour des films de PG. À gauche : PG-TFA et à droite : PG : AF

Tableau III-5 : Résultats numériques de la déconvolution pour le PG-TFA et le PG-AF.

Position	% Gaussienne		Absorbance		Aire (%) 1800-1600	
	PG-TFA	PG-AF	PG-TFA	PG-AF	PG-TFA	PG-AF
1586	0,26	1	0,02	0,08	4,5	11,6
1569 ± 3	0,11	1	0,05	0,09	8,5	9,3
1553 ± 1	0,5	1	0,1	0,28	15,7	27,9
1534	0,51	1	0,2	0,21	35,4	27,2
1515 ± 1	0,83	1	0,2	0,12	32,8	13,4
1497 ± 3	1	1	0,03	0,06	3,1	6,7
1477	---	1	---	0,04	---	4,0

En se basant sur les positions et formes de la bande Amide II proposées dans la littérature (Tableau III-6), les données ci-dessus conduiraient à considérer que le PG-AF est en conformation PGII (hélice 3_{10}). Or, les positions et formes des bandes Amides I, correspondant à des vibrations moins complexes que celles relatives à la bande Amide II, orientent vers une formation préférentielle de la conformation PGI pour PG-AF et à une combinaison d'au moins deux conformations dans le PG-TFA.

Tableau III-6 : Effet de la méthode de préparation sur la position de la bande d'amide II.

Type de PG	Méthode de préparation	Position de la bande d'amide II
PGI (Littérature)	Quelle que soit la méthode d'obtention (Suzuki et al., 1966) et (Krimm & Kuroiwa, 1968) : films déposés à partir d'une solution dans l'acide dichloroacétique (Taga et al., 1997) : poudre obtenue à partir d'une solution aqueuse avec de l'acétone	~1520 cm^{-1} (symétrique)
PGI (Cette thèse)	-Films déposés par spin coating à partir d'une solution dans l'acide formique (Figure III-12)	1551 cm^{-1} (asymétrique avec une composante vers 1520 cm^{-1})
	-Films déposés par <i>spin coating</i> à partir d'une solution dans le TFA (Figure III-12)	1520 cm^{-1} (asymétrique avec une composante vers 1550 cm^{-1})
PGII (Littérature)	Quelle que soit la méthode de d'obtention (Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968) (Taga et al., 1997)	~1550-1559 cm^{-1} (asymétrique avec un raie minoritaire vers 1520)

Il est apparemment très difficile de pouvoir associer une fréquence précise de l'amide II à une conformation donnée. Cette difficulté peut être expliquée par la nature complexe de la bande Amide II, qui est une bande de combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N.

On peut conclure que pour les PG en feuillet β prédominante (PGI), la bande d'amide II est positionnée vers 1520 cm^{-1} sous forme d'une bande asymétrique si le solvant utilisé est l'acide dichloroacétique ou l'acide trifluoroacétique ou une solution aqueuse avec de l'acétone. Par contre, l'utilisation d'un acide

plus faible tel que l'acide formique (prédominance plus élevée de la forme des feuillets β (PGI)) pour la préparation de PG en hélices 3_{10} donne lieu à une bande asymétrique vers 1552 cm^{-1} .

La bande Amide B correspond à un overtone de l'amide II. Dans la littérature (Tableau III-7), la position de la bande Amide B pour les PG en feuillet β (PGI) est fonction d'une part du solvant utilisé pour le dépôt et d'autre part de l'échantillonnage (poudre, pastilles, films). La bande Amide B est positionnée vers 3075 cm^{-1} dans les films de PG en feuillet β (PGI) obtenus à partir d'une solution d'acide dichloroacétique (DCA) (Krimm & Kuroiwa, 1968) ou de poudres obtenues à partir d'un mélange eau/acétone et analysées sous forme de pastilles de KBr (Taga et al., 1997). Cette raie est plutôt positionnée vers 3085 cm^{-1} quand la poudre, obtenue à partir d'une solution dans le DCA, est analysée sous forme de pastille de KBr.

La bande Amide B dans le PG en hélice 3_{10} (PGII) dominante est positionnée vers 3088 cm^{-1} quel que soit le solvant utilisé et que l'échantillon ait été analysé sous forme de film ou de poudre en pastille de KBr.

Dans cette étude, la raie Amide B apparaît dans les spectres PG-AF (Figure III-14) sous la forme d'une raie large, pratiquement symétrique, centrée vers 3060 cm^{-1} . Dans les spectres des films PG-TFA (Figure III-14) cette bande se présente également sous la forme d'une raie large centrée à 3087 cm^{-1} avec une seconde composante autour de $3050\text{--}3060\text{ cm}^{-1}$.

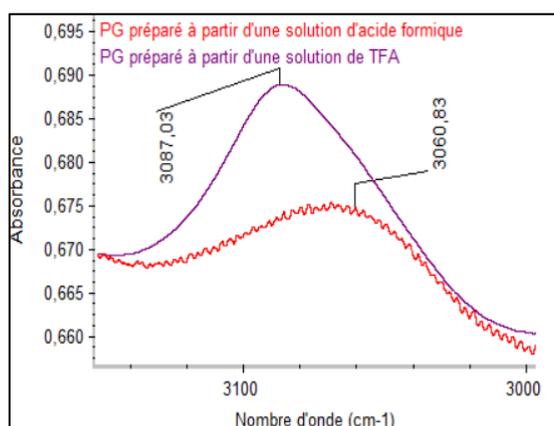


Figure III-14 : Spectre IRFT du PG déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région $3140\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$ après soustraction du spectre du substrat de silicium.

Une déconvolution rapide de cette zone spectrale en nous basant sur les positions données dans la littérature, montre que, tant dans les spectres de PG-AF que dans ceux de PG-TFA, la bande est principalement composée de deux raies positionnées vers 3050 et 3085 cm^{-1} . La principale différence réside dans l'intensité relative de ces raies. Dans les spectres de films de PG-AF, le rapport des absorbances $3050\text{ cm}^{-1}/3085\text{ cm}^{-1}$ est égal à 1 alors qu'il est de l'ordre de 0,5 dans les spectres des films de PG-TFA.

Tableau III-7 : Effet de la méthode de préparation des échantillons de PG sur la position de la bande d'amide B.

Type de PG	Méthode de préparation	Position de la bande d'amide B
PGI (Littérature)	- Films obtenus à partir d'une solution dans l'acide dichloroacétique (DCA) (Krimm & Kuroiwa, 1968)	~ 3075 cm ⁻¹
	- Poudre obtenue à partir d'une solution eau/acétone et analysée sous forme de pastilles de KBr (Taga et al., 1997)	
	- Poudre, obtenue à partir d'une solution dans le DCA, et analysée sous forme de pastille de KBr (Suzuki et al., 1966)	~ 3085 cm ⁻¹
PGI (Cette thèse)	-Films déposés par spin coating à partir d'une solution dans l'acide formique (Figure III-14)	3070 cm ⁻¹ ✓ Raies à 3050 et 3084 cm ⁻¹ ✓ Rapport Abs (3050)/Abs (3084) : ~1
	-Films déposés par spin coating à partir d'une solution dans le TFA (Figure III-14)	3085 cm ⁻¹ ✓ 2 raies à 3052 et 3088 cm ⁻¹ ✓ Rapport Abs (3052)/Abs (3088) : ~0.5
PGII (Littérature)	Quelle que soit la méthode d'obtention (Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968) (Taga et al., 1997)	3086 -3090 cm ⁻¹

Comme observé pour la bande Amide II, il est difficile de conclure de manière directe sur la conformation prépondérante dans les PG de cette étude en nous basant sur la bande Amide B.

1.1.1.3. Amide III

La bande Amide III est associée à la combinaison des vibrations de déformation de l'angle C-N-H et des vibrations d'élongation C-N, en phase.

Le spectre du film de PG-AF est composée d'une raie principale positionnée autour de 1235 cm⁻¹. D'après la littérature, cette position correspond à une raie Amide III dans le PG en feuillet β (PGI). Dans le spectre du film de PG-TFA, cette bande présente une multitude de composantes notamment vers 1260 et 1280 cm⁻¹. Cette dernière est attribuée dans la littérature à la vibration Amide III dans le PG en hélice 3₁₀ (PGII).

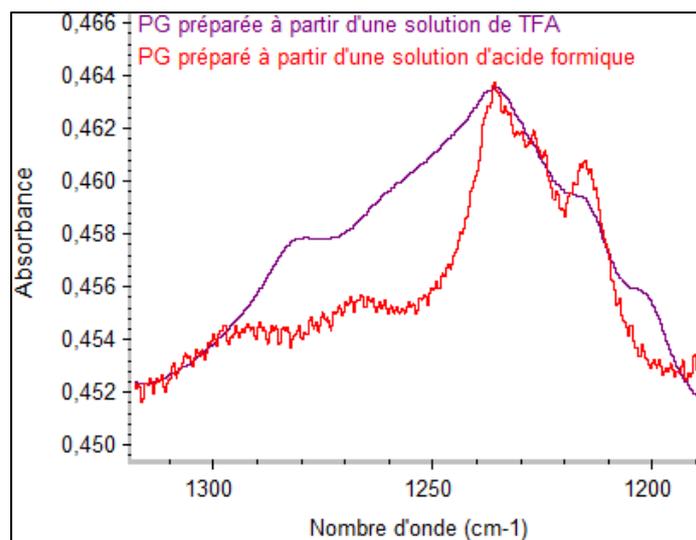


Figure III-15 : Spectres IRFT du polyglycine déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1320-1190 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

La déconvolution de cette zone spectrale montre que la raie est constituée de cinq composantes principales dont les intensités relatives varient entre les spectres de PG-AF et PG-TFA. Dans ce dernier, les composantes positionnées au-dessus de 1235 cm^{-1} sont plus intenses et leurs absorbances relatives à celle de cette dernière sont plus élevées.

1.1.1.4. Amide V

La bande Amide V, relative à la vibration de déformation hors du plan (wagging) de NH est positionnée vers 708 cm^{-1} pour les feuillets β (PGI) et vers $740\text{-}750$ pour les PG en hélice 3_{10} (PGII) (Suzuki et al., 1966) (Krimm & Kuroiwa, 1968). Cette bande est positionnée vers 705 cm^{-1} et vers 711 cm^{-1} pour les spectres de films obtenus à partir d'une solution dans l'acide formique et le TFA respectivement. Compte tenu de sa faible absorbance, il est illusoire de se baser sur cette bande pour déterminer la conformation du PG solide.

1.1.1.5. Vibration du squelette peptidique

La bande d'absorption relative aux vibrations d'élongation du squelette peptidique ($\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$) est positionnée vers 1015 cm^{-1} pour les PG en feuillets β (PGI) et vers 1030 cm^{-1} pour les PG en hélices 3_{10} (PGII) (Suzuki et al., 1966) (Taga et al., 1997) (Elliott, 1954a). Il est possible également que la bande d'absorption vers 1030 cm^{-1} soit attribuée à la vibration d'élongation du squelette peptidique dans les PG en *random coils*. Aucune étude précédente n'a mis en évidence cette proposition.

Dans les spectres des films PG-AF (Figure III-16), cette bande est positionnée à 1016 cm^{-1} avec une composante d'intensité extrêmement faible vers 1028 cm^{-1} . Par contre, dans les spectres des films de PG-TFA (figure III-13), l'absorbance relative de la composante vers 1030 cm^{-1} par rapport à la raie vers 1015 cm^{-1} est plus élevée.

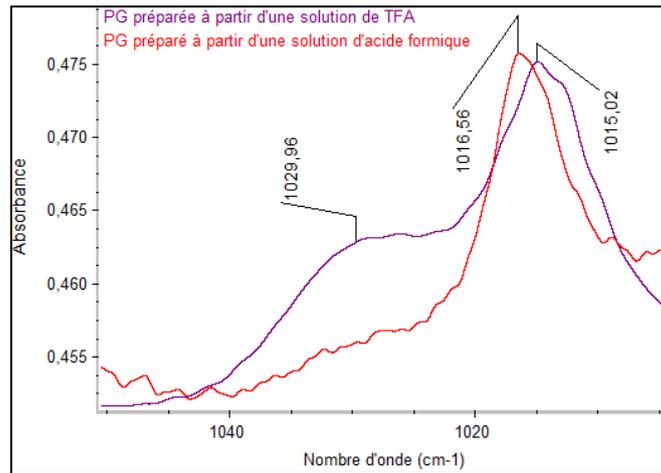


Figure III-16 : Spectres IRFT du polyglycine déposé à partir d'une solution dans l'acide formique (rouge) et le TFA respectivement dans la région 1060-990 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

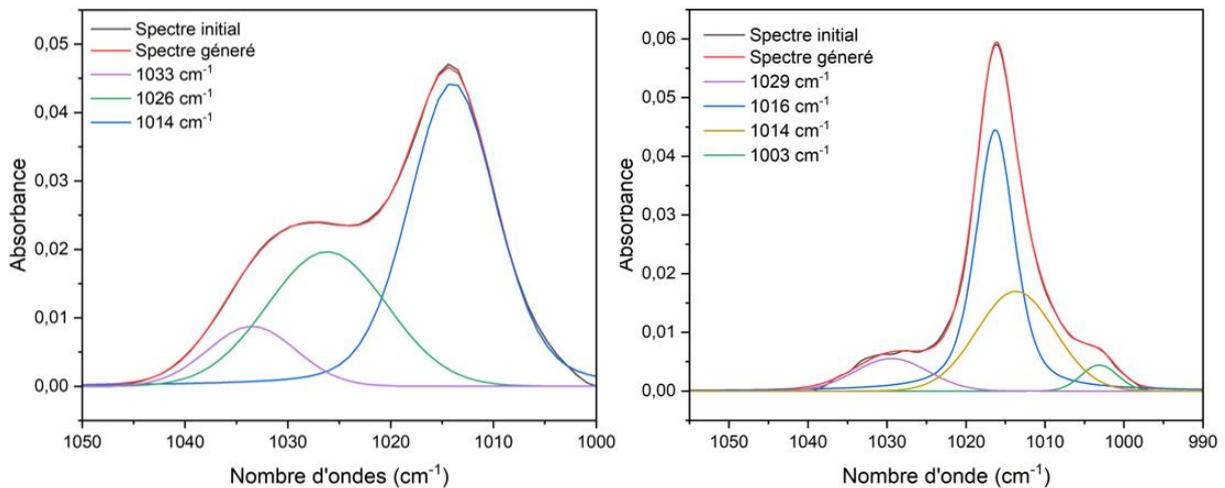


Figure III-17 : Spectre de déconvolution dans la région 1050-1000 cm^{-1} pour des films de PG. À gauche : PG-TFA et à droite : PG : AF

La déconvolution de cette zone spectrale montre que dans le cas des films PG-TFA, montre la présence de deux composantes vers 1033 et 1026 cm^{-1} attribuées aux vibrations d'élongation du squelette peptidique ($\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$) dans des chaînes en hélices 3_{10} . Dans le cas des films PG-AF, une seule composante est présente vers 1030 cm^{-1} . Elle est attribuée à des vibrations d'élongation du squelette peptidique ($\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$) dans des chaînes en hélices 3_{10} . Par contre, deux composantes positionnées vers 1016 et 1014 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation du squelette peptidique ($\nu_{\text{C-N}}$ et $\nu_{\text{C-C}}$) dans des chaînes en feuillets β . Leurs % gaussiennes différents et leurs largeurs permettent de penser qu'ils sont représentatifs de différentes phases des chaînes en feuillets β ayant un taux de cristallinité différent. La composante vers 1003 cm^{-1} présente dans le cas des films PG-AF a une intensité faible et nous n'avons pas essayé de l'attribuer à une conformation ou à l'autre.

Tableau III-8 : Résultats numériques de la déconvolution pour le PG-TFA et le PG-AF.

Position	% Lorentz		Absorbance		Aire (%) 1800-1600	
	PG-TFA	PG-AF	PG-TFA	PG-AF	PG-TFA	PG-AF
1033	1	---	0,01	---	10,32	---
1026 ± 4	1	1	0,02	0,01	31,34	10,04
1016	---	0,4	---	0,04	---	53,14
1014	1	1	0,04	0,02	58,34	32,80
1003	---	1	---	0,004	---	4,02

A la suite de cette section, et comme indiqué en introduction de ce chapitre, les deux bandes amides dont les positions sont raisonnablement dépendantes de la structure secondaire sont les bandes Amide I et la bande relative aux vibrations du squelette peptidique. Nous n'utiliserons donc que ces deux bandes d'absorption dans la suite de cette étude pour discriminer les conformations en feuillets β et en hélices α .

Sur la base des spectres IRTF et des bandes associées à ces vibrations, nous arrivons à la conclusion selon laquelle la conformation en feuillets β est largement majoritaire dans le PG-AF. Cette conclusion est basée sur une hypothèse forte qui consiste à considérer que les coefficients d'extinction molaire sont similaires. Malheureusement, nous n'avons aucune indication des valeurs de ces coefficients pour les deux raies d'intérêt aux différentes conformations.

1.1.1.6. Quantification des taux des différentes conformations

Nous avons tenté de quantifier les proportions de chacune des conformations dans les PG-TFA et PG-AF en nous servant des aires des composantes des bandes (en %) obtenues par déconvolution. Celles-ci restent approximatives principalement à cause de la méconnaissance des valeurs des coefficients d'extinction des vibrations d'intérêt. Par ailleurs, les déconvolutions restent des calculs et les taux de gaussiennes appliquées ainsi que les largeurs à mi-hauteur des bandes peuvent modifier les résultats ; même si l'ordre de grandeur est préservé.

Comme vu dans l'analyse des positions ci-dessus, il est difficile de distinguer les positions des bandes d'absorption relatives aux vibrations dans le PGII de celles relatives au PG en conformation désordonnée (*random coil*). De ce fait, les taux de ces deux conformations seront présentés comme un taux unique.

Par ailleurs, les positions des bandes Amide III et les overtones correspondant (Amide B) ne semblent pas être systématiques aux formes PGI, PGII et *random coils*, leurs aires n'ont donc pas été utilisées pour la détermination des ratios de conformation dans les films étudiés dans ce travail.

Le ratio des feuillets β par rapport aux chaînes en hélices 3_{10} à partir des bandes d'amide I (R_1) et des bandes de vibrations d'élongation du squelette peptidique (R_2) est présenté dans le tableau III-9.

Tableau III-9 : Calcul du ratio PGI/PGII dans le cas de PG-TFA et PG-AF respectivement à partir des bandes des composantes des bandes (en %)

PG-TFA	Amide I				R ₁	Squelette peptidique			R ₂
Conformation	PGI ¹⁴	PGII	random coil	Autres		PGI ¹⁵	PGII ¹⁶	Autres	
PG-TFA	33	22,7	21,4	12,1	1,4	58,32	31,34	0	1,9
PG-AF	38,6	19,8	11,6	13,4	2	32,8	10,04	4,02	3,3

Les valeurs de R₁ et R₂ étant assez proches dans le cas de PG-TFA et de PG-AF, il peut être conclu que la bande du squelette peptidique vers 1026 ± 4 cm⁻¹ n'est pas relative qu'aux chaînes en hélices 3₁₀.

Pour avoir une idée plus globale, le ratio des chaînes en feuillets β par rapport aux chaînes en hélices 3₁₀ et random coil a été calculé à partir des bandes d'amide I (R) (Tableau III-10). C'est ce ratio qui sera utilisé pour la suite (Tableau III-10).

Tableau III-10 : Calcul du ratio PGI/(PGII + PG (random coil)) dans le cas de PG-TFA et PG-AF respectivement

PG-TFA	Amide I				R
Conformation	PGI	PGII	random coil	Autres	
PG-TFA	33	22,7	21,4	12,1	0,75
PG-AF	38,6	19,8	11,6	13,4	1,23

1.1.1.7. Conclusion partielle

En gardant en tête la réserve exposée ci-dessus concernant les coefficients d'extinction molaires, l'analyse des bandes Amide I, Amide III, Amide V et celle liée aux vibrations du squelette peptidique oriente vers la conclusion selon laquelle le PG en feuillet β (PGI) est très largement majoritaire dans les films de PG-AF comparé aux films de PG-TFA. Ce résultat n'est pas surprenant car l'acide trifluoroacétique (pK_a = 0.3) est beaucoup plus fort que l'acide formique (pK_a = 3.75). Les liaisons hydrogène établies entre la PG et le solvant sont donc plus fortes dans le TFA, ce qui perturbe de façon très importante les liaisons hydrogène entre les chaînes de PG, réduisant l'établissement des LH entre les chaînes de PG et augmentant par conséquent le pourcentage de chaînes avec des liaisons hydrogène désordonnées « random coils » ou complètement absentes.

Il est important de noter que, après comparaison des spectres de PGI obtenus dans la littérature et ceux obtenus au cours de cette thèse, la polyglycine n'a jamais été obtenue avec une prédominance aussi élevée de la conformation en feuillet β (PG I) que celle obtenue dans ce travail dans le PG préparé à partir d'une solution d'acide formique (PG-AF) dans cette thèse.

En se basant sur le % d'aire des différentes composantes de la bande d'amide I, nous avons déterminé un ratio de prédominance des feuillets β par rapport autres représentés dans le Tableau III-11. Ce ratio est noté R (cette notation sera utilisée pour le reste de cette partie).

¹⁴ 1630 cm⁻¹

¹⁵ 1014 cm⁻¹

¹⁶ 1026 cm⁻¹

Tableau III-11 : Tableau montrant l'influence du solvant utilisé pour la préparation de la solution qui sera déposée sur un substrat de silicium par spin coating sur le ratio feuillet β / autres conformations (hélice 3_{10} + random coils).

PG	PG-AF	PG-TFA
$R = \frac{\% (\text{feuillet } \beta)}{\% (\text{hélice } 3_{10} + \text{random coil})}$	1,23	0,75

Enfin, la position de la bande Amide B entre 3080 et 3060 cm^{-1} est très dépendante de l'acidité du solvant utilisé et du mode d'échantillonnage des échantillons (film vs poudre) et ne peut de ce fait pas être utilisée pour déterminer la structure secondaire, ni pour déterminer le ratio de ces structures les unes par rapport aux autres.

1.2. Poly-DL-alanine

La polyalanine est le nom donné à l'homopolymère synthétisé à partir de l'alanine. Cet acide aminé diffère de la polyglycine par la présence d'un groupe latéral méthyle. Sa formule chimique est donnée dans la Figure III-18.

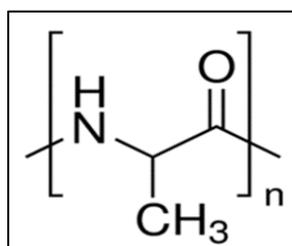


Figure III-18 : Structure chimique du polyalanine

La polyalanine existe sous deux formes : la forme I sous conformation feuillet β et la forme II sous conformation hélice α . La conformation majoritaire dans un film de polyalanine dépend de l'isomère (D, L ou DL) et du solvant utilisé. Les Figure III-19, Figure III-20 et Figure III-21 représentent les différentes régions du spectre d'un film de P-DL-A obtenu à partir d'une solution dans le TFA après soustraction du spectre du substrat de silicium. Les raies d'absorption associées et leurs attributions sont regroupées dans le Tableau III-12.

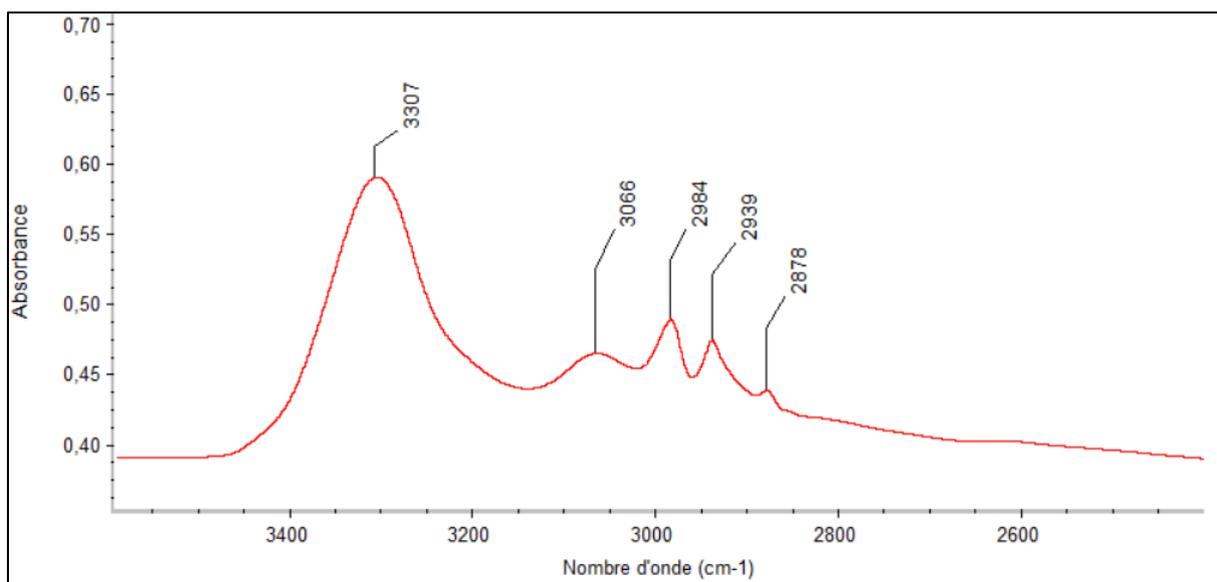


Figure III-19 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA dans la région 3580-2550 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

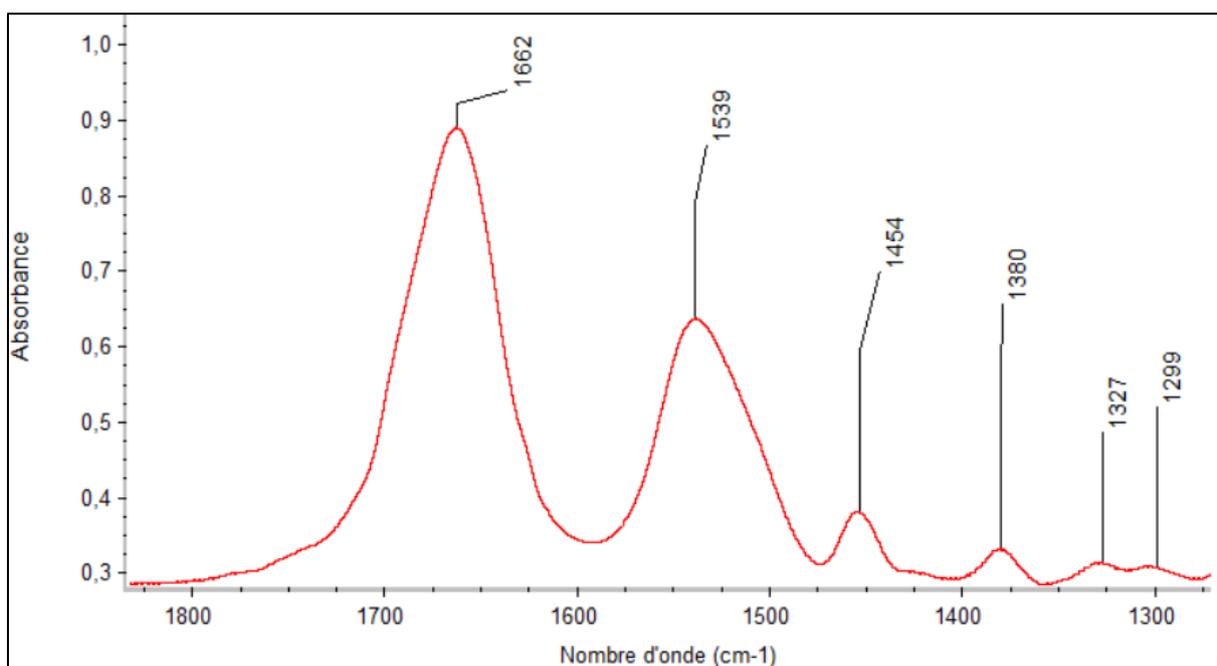


Figure III-20 : Spectre IRFT d'un film de déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA dans la région 1825-1275 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

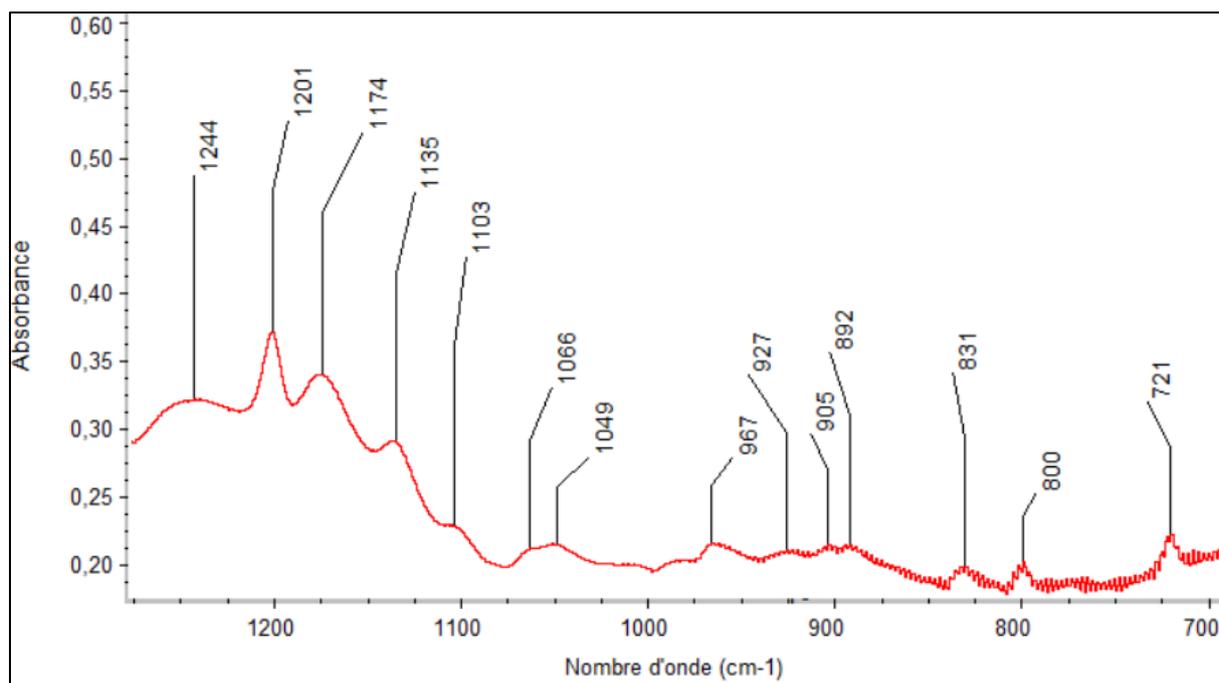


Figure III-21 : Spectre IRFT d'un film de déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA dans la région 1275-700 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

Préalablement à l'étude de l'évolution sous rayonnements, il est nécessaire d'identifier la conformation dominante dans les films étudiés et d'attribuer les bandes d'absorption, présentes dans le spectre du polymère vierge, aux groupements et liaisons formant le polymère. En effet, les homopolymères d'alanine en configuration L ou D forment respectivement des hélices dont l'orientation, droite ou gauche, est imposée par l'organisation stérique des résidus. L'ajout de résidus D à une séquence de résidus L (ou l'inverse) peut provoquer des changements plus ou moins importants dans la conformation prise par la chaîne. D'où l'intérêt de déterminer en amont la conformation majoritaire dans un film de poly-DL-alanine contenant les deux configurations L et D et les facteurs qui l'influencent.

Les études menées par Elliott et al. (Elliott, 1954b) en utilisant la spectroscopie IRTF suggèrent que le poly-DL-alanine obtenu à partir de solutions d'acide formique, d'acide dichloracétique ou d'eau se présente sous la conformation hélice α . Cette hypothèse est basée sur la position de la bande Amide I vers 1659 cm^{-1} , qui correspond parfaitement à la position de la bande Amide I dans une hélice α . Cependant, Isemura et ses collègues (Isemura et al., 1961) ont suggéré que la bande Amide I située vers 1660 cm^{-1} dans le spectre de poly-DL-alanine correspondrait plutôt à une bande Amide I dans une structure où les chaînes n'ont pas de conformation particulière (*random coil*). Ces auteurs suggèrent toutefois que la bande Amide I occupe une position identique pour l'hélice α et le *random coil*. Leur hypothèse provient de l'étude de la position de la bande Amide A, autour de 3300 cm^{-1} , dans le spectre de Poly-DL-alanine. Cette position étant spécifique à la conformation, car liée à la force des LH, ces auteurs ont attribué les bandes d'absorption positionnées vers 3283 , 3293 , et 3300 cm^{-1} respectivement aux vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ des amides dans les feuilletts β , les hélices α et les *random coils*. Ce raisonnement s'est plus tard heurté au travail de Rabolt et al. (Rabolt et al., 1977) sur des échantillons de poly-L-alanine (poudre analysée sous forme de pastilles KBr) sous conformation en hélice α pour lesquels la bande Amide A est positionnée vers 3300 cm^{-1} et la bande Amide I est positionnée vers 1660 cm^{-1} .

Miyazawa et ses collègues (Miyazawa et al., 1962) ont suggéré que les chaînes de poly-DL-alanine ne sont pas entièrement organisées en hélice α et qu'il existe des chaînes en *random coil*. En effet, la bande Amide V a été observée vers 663 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du poly-DL-alanine, en accord avec une conformation en *random coil*. De plus, l'analyse de spectres Raman des poudres de poly-DL-alanine lyophilisé (Frushour & Koenig, 1975) a conduit à la conclusion selon laquelle les chaînes ne sont pas parfaitement hélicoïdales car elles contiennent une fraction importante de segments d'orientations aléatoires. Par contre, aucune information n'a été donnée concernant le pourcentage entre les différents types de chaînes.

Itoh et al. (Itoh et al., 1968) ont examiné les spectres d'une série de copolymères D-Alanine et L-alanine en infrarouge lointain et ont conclu que la conformation en hélice α est la majoritaire et que les résidus D sont incorporés dans l'hélice α droite et les résidus L dans l'hélice α gauche. De même, l'étude de la viscosité de solutions aqueuses de poly-DL-alanine (Katagai & Shimoyama, 1969) a montré que ce polymère ne pouvait être un copolymère D-L aléatoire mais serait plutôt un copolymère à stéréoblocs constitués de petites séquences de résidus de D ou L-alanine.

Une étude plus récente (Itoh et al., 2011) a montré que le spectre de la poly-DL-alanine en infrarouge lointain présente des bandes larges centrées à 143 et 100 cm^{-1} , suggérant l'existence de structures ordonnées (ou secondaires) constituées de blocks de résidus L- ou D- alanine suffisamment longs.

Ces travaux plus récents rejoignent les conclusions de l'étude de Srivastava & Gupta, plus ancienne mais malgré tout très complète, basée sur les spectres à basse fréquence obtenus à partir de la diffusion inélastique de neutrons sur la poly-DL-alanine (Srivastava & Gupta, 1972). Il découle de cette étude qu'au moins une partie des structures hélicoïdales existent sous forme d'hélices α déformées résultant de l'affaiblissement des liaisons hydrogène intrachaînes. En complément, il existe des structures hélicoïdales suffisamment étendues pour donner un spectre caractéristique d'une conformation en hélice α . Les chaînes de poly-DL-alanine sont donc constituées d'hélices α , d'hélices α perturbées et de régions inorganisées formant les *random coils*. Cette structure complexe est expliquée par la perturbation des hélices α formées par des résidus L par insertion de résidus D (et *vice versa*). Si la succession des résidus D devient trop longue, la croissance de l'hélice α est arrêtée et la chaîne continue à se développer en bobine aléatoire (*random coils*).

Pour conclure, il apparaît plus vraisemblable que le poly-DL-alanine n'est exclusivement constitué ni de chaînes aléatoires, ni de chaînes entièrement ordonnées mais est un composite des deux conformations à des pourcentages qui dépendent fortement de la méthode de synthèse.

Dans les spectres présentés ci-dessus, les positions des bandes Amide dans les spectres de films de poly-DL-alanine sont assez proches de celles représentées dans la littérature pour les films de poly-L-alanine en hélice α . Les films de poly-DL-alanine déposés ne présentent toutefois pas le même taux de cristallinité que les films de poly-L-alanine orienté en hélice α car la bande vers 908 cm^{-1} présente dans les spectres de poly-L-alanine avec un dichroïsme important et attribuée à l'absorption liée aux vibrations dans les chaînes présentes dans la phase cristalline (Elliott, 1954b) est absente du spectre de poly-DL-alanine étudié dans cette thèse. Malgré cela, nous concluons que la conformation majoritaire reste l'hélice α .

Tableau III-12 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge IRFT d'un film de déposé à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting). Ces attributions sont tirées des références suivantes (Krimm & Bandekar, 1986b) (Leclerc et al., 1994) (Lee & Krimm, 1998).

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Groupement	Commentaire
3307	ν_{NH}	NH amide (Amide A)	Liés par LH
3066		Overtone de la bande Amide II (Amide B)	
2984	ν_{CH_3}	CH ₃	Vibration d'élongation asymétrique de CH ₃ (stretching)
2939	ν_{CH_3}	CH ₃	Vibration d'élongation symétrique de CH ₃ (stretching)
2878	ν_{CH}	carbone tertiaire	Vibration d'élongation de CH (stretching)
1662	ν_{CO} + δ_{C-N-H}	Liaison peptidique (Amide I)	Vibration d'élongation de C=O combinée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-N-H
1539	δ_{C-N-H} + ν_{C-N}	Liaison peptidique (Amide II)	Combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
1454	τ_{CH_3}	CH ₃	Vibration de déformation antisymétrique de CH ₃ hors du plan
1380	δ_{CH_3}	CH ₃	vibration de déformation symétrique de CH ₃ dans le plan (bending)
1327/1299	$\delta_{C\alpha H}$	C _{α} H	vibration de déformation de C _{α} H dans le plan
1244/1201	δ_{C-N-H} + ν_{C-N}	Liaison peptidique (Amide III)	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
1174/1135	$\nu_{C\alpha-N}$	C _{α} N	Vibration d'élongation des liaisons C _{α} N
1103/1049	r_{CH_3} + $\nu_{C\alpha-C\beta}$	CH ₃ + C _{α} C _{β}	Vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) de CH ₃ + vibration d'élongation de C _{α} C _{β}
1066	r_{CH_3}	CH ₃	Vibration de déformation antisymétrique de CH ₃ dans le plan (rocking)
967 ¹⁷	r_{CH_3} + $\nu_{C\alpha-C\beta}$ + $\nu_{C\alpha-N}$ + $\nu_{C\alpha-C}$	CH ₃ + C _{α} C _{β} + C _{α} N + C _{α} C	Vibration de déformation antisymétrique de CH ₃ dans le plan (rocking) + vibration d'élongation de C _{α} C _{β} , C _{α} N et C _{α} C
927 ¹⁸	r_{CH_3} + $\nu_{C\alpha-N}$	CH ₃ + C _{α} N	Vibration de déformation antisymétrique de CH ₃ dans le plan (rocking) + vibration d'élongation de C _{α} N
902 / 888			Déformation du squelette peptidique et autres bandes d'amides
799/833	δ_{CO}	CO amide (Amide IV)	vibration de déformation hors du plan de CO
720	ω_{NH}	NH amide (Amide V)	vibration de déformation symétrique hors du plan de NH (wagging)

¹⁸ La fréquence de la déformation de CH₃ n'est pas très différente de celle de l'élongation des liaisons simples C-CH₃, N-CH₃, O-CH₃, donc dans ces cas, lorsqu'ils appartiennent au même type de symétrie, l'élongation de X-CH₃ peut interagir avec la vibration de déformation hors du plan de CH₃ (rocking).

1.3. Poly-L-proline

La polyproline est l'homopolypeptide de la proline, l'acide aminé ayant un cycle pyrrolidine partagé entre le squelette et la chaîne latérale. Sa structure chimique est présentée dans la Figure III-22.

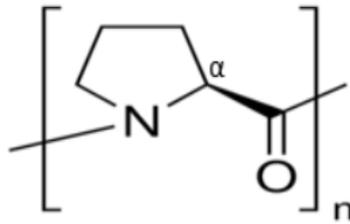


Figure III-22 : Structure chimique du polyproline.

Comme pour les autres homopolypeptides, avant l'étude de l'évolution sous rayonnements de la P-L-P, il est obligatoire de déterminer sa structure afin d'en suivre l'évolution ultérieure. La P-L-P peut adopter deux conformations hélicoïdales : la forme I (PolyPro I) caractérisée par une hélice droite dans laquelle chaque liaison peptidique est en configuration *cis*, et la forme II (PolyPro II) caractérisée par une hélice gauche où les liaisons peptidiques sont dans la configuration *trans*.

La forme majoritairement obtenue est contrôlée par le solvant. L'eau, l'acide formique, ou l'acide acétique permettent une mutarotation de la forme I vers la forme II alors que le mélange d'acide acétique (ou formique) et de 1-propanol (ou 1-butanol) permet la mutarotation inverse (forme II \rightarrow I).

Dans les brins individuels de collagène, les résidus de proline sont organisés dans une conformation PolyPro II pour faciliter la formation et la stabilité de la triple hélice typique du collagène. Nous avons donc cherché à étudier des films de P-L-P sous sa forme Polypro II.

Les Figure III-23, Figure III-24 et Figure III-25 présentent les différentes régions du spectre IRTF d'un film de P-L-P obtenu par dépôt d'une solution de P-L-P dans du TFA sur un substrat de silicium. Les bandes d'absorption et les attributions correspondantes sont regroupées dans le Tableau III-13.

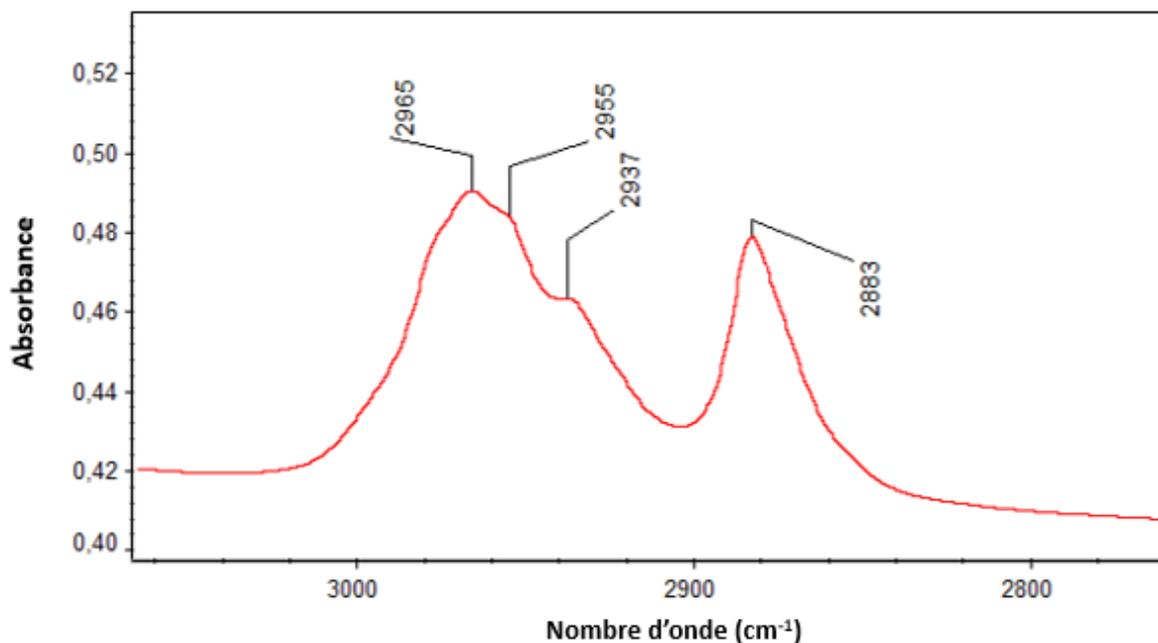


Figure III-23 : Spectre IRTF d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA dans la région 3060-2760 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium.

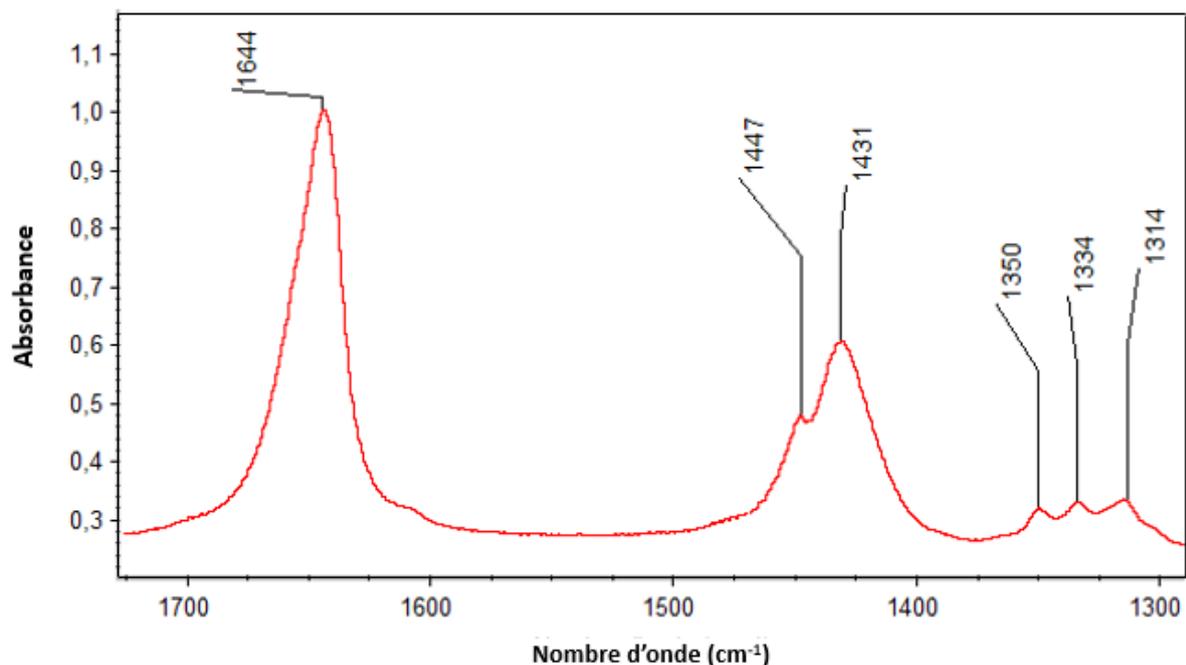


Figure III-24 : Spectre IRTF d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA dans la région 1725-1300 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

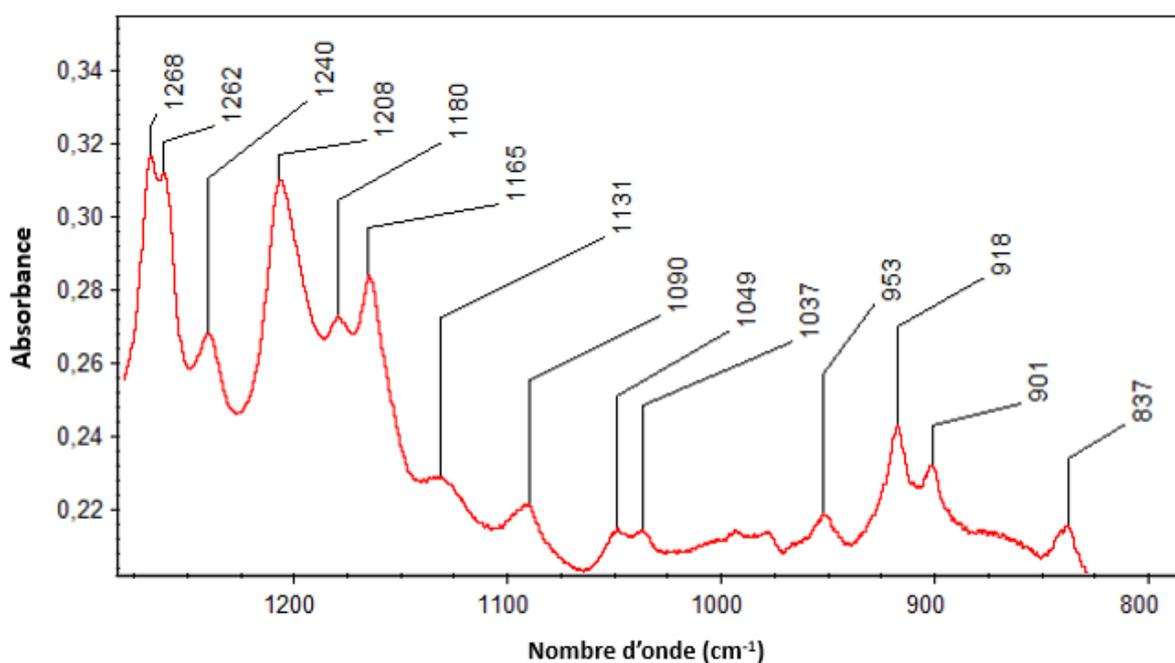


Figure III-25 : Spectre IRTF d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA dans la région 1280-800 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

Les études par spectroscopie infrarouge menées sur la polyproline se sont focalisées sur la bande Amide I à 1645 cm^{-1} car l'ordre structural des chaînes polypeptidiques influence directement le spectre infrarouge, et la bande Amide I en particulier. Lazarev *et al.* (Lazarev et al., 1985a) ont déconvolué la bande d'amide I en trois composantes :

- 1) La composante à 1632 cm^{-1} : attribuée à l'absorption de l'Amide I dans les chaînes polypeptidiques où l'arrangement cristallin est perturbé de sorte à augmenter la mobilité des chaînes macromoléculaires et l'accessibilité aux molécules H_2O .

- 2) La composante à 1640 cm^{-1} : attribuée à l'absorption des vibrations Amide I liées à des chaînes polypeptidiques en état agrégé. Dans cet état, les chaînes sont agencées de manière régulière. Cette composante est commune aux solutions et aux films de PolyPro II. La largeur à mi-hauteur de 12 cm^{-1} indique que des groupes CO amides sont organisés selon un agencement cristallin hexagonal dans lequel ils sont inaccessibles aux molécules H_2O .
- 3) La composante à 1650 cm^{-1} : attribuée à l'absorption des vibrations Amide I liées dans une organisation des chaînes dans laquelle les groupes CO sont libres.

L'interaction latérale entre les cycles pyrrolidines au sein d'une chaîne de polyproline favorise la formation d'un agencement hélicoïdal hautement ordonné des chaînes, caractérisé par des liaisons CO libres et peu de liaisons d'hydrogène. La stabilité plus élevée de la polyproline comparée à la polyglycine et à la polyalanine est liée à la facilité de mise en place des processus prédominants permettant la déstabilisation des structures associées. Dans la polyglycine et la polyalanine, une perte ou un affaiblissement des LH entre les groupements CO et NH suffit à perturber la structure secondaire tandis que pour les hélices PolyPro II, en plus de la perturbation dans les liaisons hydrogène, il faut une liberté accrue autour de la liaison $\text{C}^\alpha\text{-C}(=\text{O})$ et celle-ci est limitée par les cycles pyrrolidine (Lazarev et al., 1985a).

Johnston et Krimm (Johnston & Krimm, 1971) ont étudié les spectres infrarouge des deux structures secondaires de la P-L-P, (P-L-P I et P-L-P II), sous forme de pastilles de P-L-P dans du KBr. Il ressort de cette étude que la bande Amide I est positionnée à 1645 cm^{-1} dans les deux conformations. En parallèle, ils ont attribué les bandes vers 1420 et 1445 cm^{-1} à des vibrations de cisaillement de CH_2 , δ_{CH_2} . Cependant, la bande d'absorption vers 1450 cm^{-1} a été attribuée par d'autres auteurs (Caswell & Spiro, 1987) à une vibration d'élongation $\nu_{\text{C}\alpha\text{-N}}$. Cette attribution est basée sur la sensibilité de sa fréquence et de son intensité au niveau d'hydratation de l'échantillon (De Lozé & Josien, 1969) et à la température (Swenson & Formanek, 1967). L'étude plus récente de Banc et ses collègues (Banc et al., 2011) avait pour objectif d'affiner l'attribution de cette bande grâce à des calculs *ab initio*, à partir d'un oligomère modèle contenant un motif répété de Poly-L-Pro. Cette étude a confirmé l'attribution de la bande vers 1450 cm^{-1} aux vibrations d'élongation C-N couplées aux vibrations d'élongation C-C de l'amide tertiaire. La position de cette bande est sensible au niveau d'hydratation à travers la mise en place de liaisons hydrogène entre les atomes d'hydrogène des molécules H_2O et le C=O amide. Sa position se déplace vers les hauts nombres d'onde (+ 30 cm^{-1} comparés au déplacement de -25 cm^{-1} pour l'amide I) suite à la mise en place de liaisons LH complexes.

De Lozé et Josien (De Lozé & Josien, 1969) ont étudié les spectres infrarouge de films de P-L-P I et P-L-P II et ont relevé les différences suivantes (Figure III-26) :

- 1) la présence d'une bande d'absorption vers 1362 cm^{-1} dans le spectre de la forme I et absente dans le spectre de la forme II. De plus, la composante aux plus faibles nombres d'onde de cette raie, visible et positionnée vers 1352 cm^{-1} dans le spectre de la forme I, est peu visible et positionnée à 1349 cm^{-1} dans le spectre de la forme II.
- 2) les raies positionnées vers 1448 cm^{-1} et vers 1268 cm^{-1} , sous la forme d'épaulements pour la forme I, se présentent sous forme de raies intenses et distinctes dans le spectre relatif à la forme II.
- 3) les fréquences légèrement différentes de deux bandes à 1334 cm^{-1} et 1316 cm^{-1} dans la forme II, à 1329 cm^{-1} et 1320 cm^{-1} dans la forme I.
- 4) La finesse des bandes d'absorption liées aux vibrations $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ permet de distinguer deux fréquences: 1651 cm^{-1} pour la forme I et 1643 cm^{-1} pour la forme II.

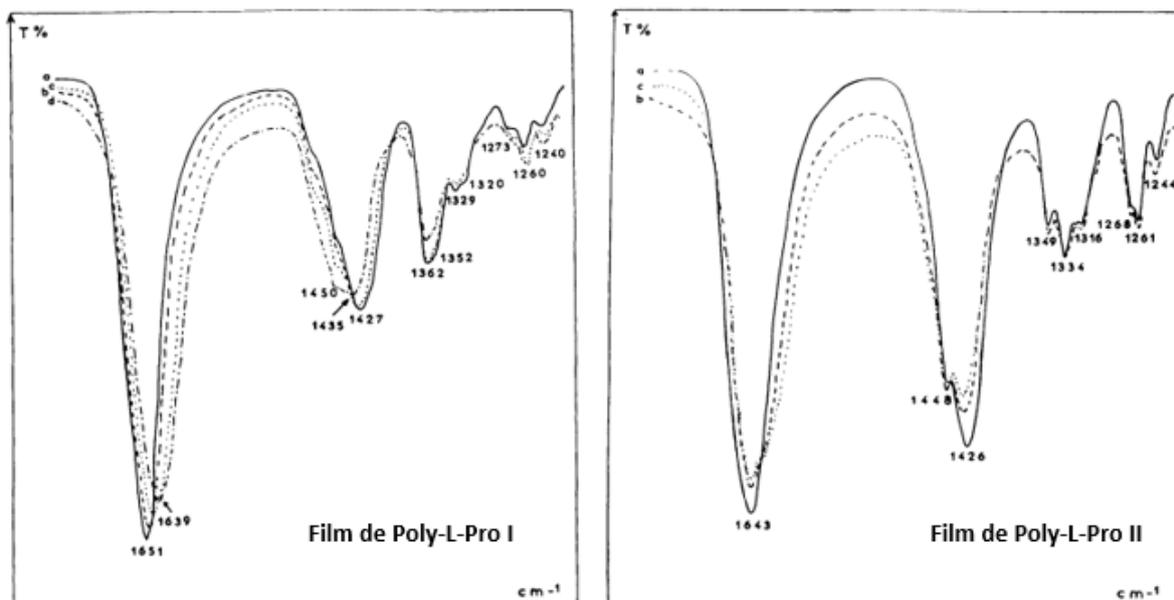


Figure III-27 : Les spectres en tiret continu (a) de chaque figure représentent les spectres IRTF des films secs de P-L-P I (gauche) et P-L-P II (droite) respectivement (De Lozé & Josien, 1969). Dans la figure à gauche, les spectres (b), (c) et (d) correspondent à un film exposé à des humidités relatives de 33 %, 65 % et de 100 % respectivement. Dans la figure à droite, les spectres (b) et (c) correspondent à un film exposé à des humidités relatives de 65 % et de 100 % respectivement.

En conclusion, dans les spectres de P-L-P obtenus dans cette étude à partir d'une solution de TFA, l'absence d'une bande vers 1362 cm^{-1} , la position de l'amide I vers 1645 cm^{-1} ainsi que la présence d'une bande distincte vers 1267 cm^{-1} et les fréquences des bandes vers 1334 et 1313 cm^{-1} permettent de conclure que les films utilisés dans ce travail se présentent sous la forme P-L-P II.

Tableau III-13 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge d'un film déposé à partir d'une solution de P-L-P dans le TFA. ν : vibration d'élongation (stretching) ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending) ; ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging) ; r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors du plan (twisting).

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Groupe	Commentaire	Références
2965	ν_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation asymétrique de CH ₂	(Evans & Wahr, 1959)
2883	ν_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation symétrique de CH ₂	(Evans & Wahr, 1959)
1644	ν_{CO}	Liaison peptidique (Amide I)	Vibration d'élongation de C=O	(De Lozé & Josien, 1969)
1447	$\nu_{C\alpha N}$ + $\nu_{C\alpha C}$	Liaison peptidique	Vibration d'élongation de CN (sensible à la conformation) couplée à la vibration d'élongation C-C	(Banc <i>et al.</i> , 2011)
1431	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH ₂ (bending)	(Walton <i>et al.</i> , 1970)
1350 1165	τ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation antisymétrique hors du plan de CH ₂ (twisting)	(Evans & Wahr, 1959)
1334 1314	$\delta_{C\alpha}$	CH	Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH (bending)	(Barth, 2000)
1262 1240 1049 1037	ω_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation symétrique hors du plan de CH ₂ (wagging)	(Walton <i>et al.</i> , 1970) (Barth, 2000)
1208	r_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation antisymétrique dans le plan de CH ₂ (rocking)	(Evans & Wahr, 1959) (Walton <i>et al.</i> , 1970)
1090			Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (ring in plane mode)	(V. D. Gupta <i>et al.</i> , 1973) (Evans & Wahr, 1959)
918			Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (ring breathing)	(Walton <i>et al.</i> , 1970)

1.4. (Pro-Pro-Gly)₁₀

Le (PPG)₁₀ se présente sous la forme d'une structure en triple hélice formée de trois chaînes de type polyproline II constituées d'une séquence d'acides aminés (Glycine-Proline-Proline) superenroulées autour d'un axe commun. Cette structure est stabilisée par un réseau de liaisons d'hydrogène intramoléculaires directes et intermoléculaire intermédiées par des molécules H₂O. La triple hélice de (PPG)₁₀ est connue pour être préservée en solution. Toutefois, bien que la structure isomorphe du peptide soit maintenue, l'hélice résultant de la déshydratation est plus étendue avec un ordre¹⁹ plus élevée et un rayon de molécule plus faible. Par ailleurs, le fait que la déshydratation allonge la triple hélice sans la dénaturer a été vérifié plus récemment par des études expérimentales menées sur des peptides modèles de collagène en phase gazeuse par Lalande et al. (Lalande, 2018c). Ces auteurs ont identifié une structure en triple hélice pour des trimères protonés ainsi que les hexamères protonés du (PPG)₁₀ en phase gazeuse.

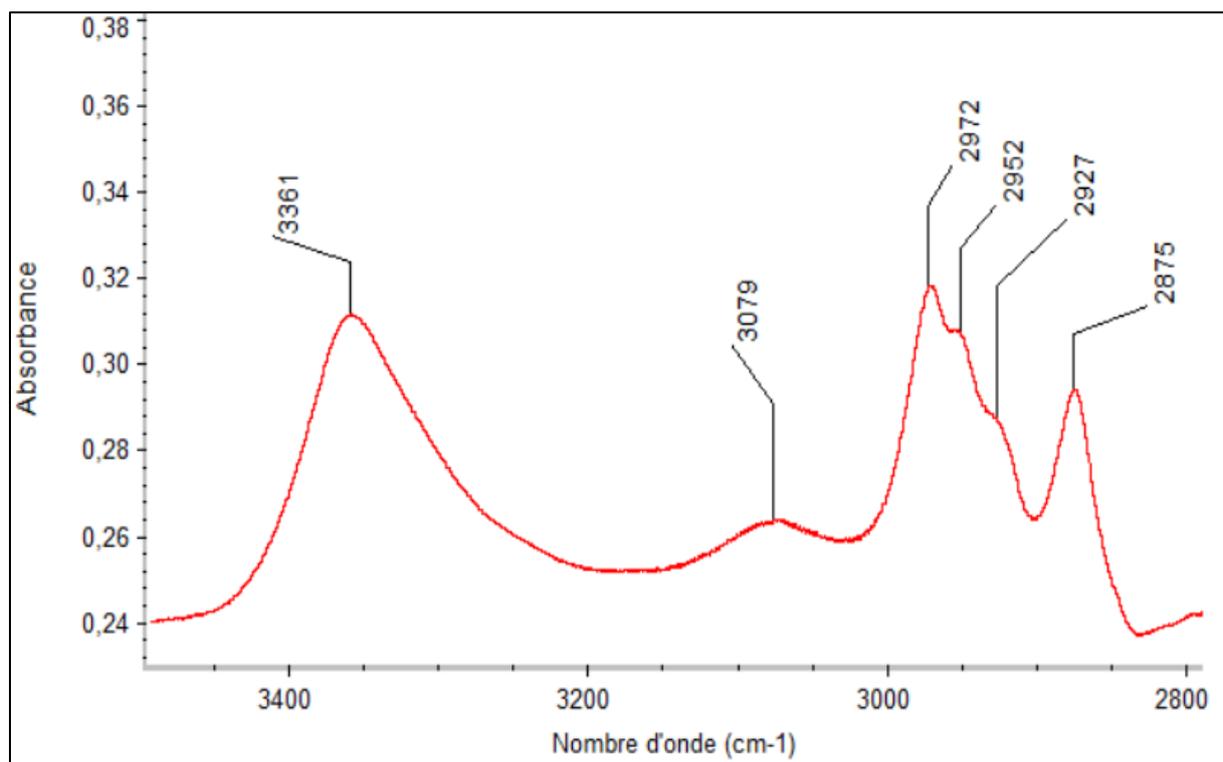


Figure III-28 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly)₁₀ dans le TFA dans la région 3500-2800 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium

Dans le but, d'identifier les bandes provenant des vibrations spécifiques aux résidus proline d'une part et aux résidus glycine d'autre part, les spectres de films de polyproline et polyglycine ont été superposés à celui d'un film de PPG (Figure III-29 pour la région spectrale 3500-2800 cm⁻¹ et Figure III-30 pour la région 1600-1200 cm⁻¹).

Sur la base de la structure chimique des monomères composant le PPG, les absorptions liées aux vibrations N-H viendront exclusivement du résidu glycine tandis que celles liées aux vibrations des groupements -CH₂- viendront exclusivement des résidus proline. Il est difficile de distinguer l'évolution des bandes CH₂ provenant des résidus glycine de celles de la proline, car les premières sont nettement moins intenses dans le spectre initial. La bande d'absorption liée aux vibrations ν_{N-H} (glycine) est décalée vers des nombres d'onde plus élevés par rapport à celle observée dans la polyglycine. Les

¹⁹ Pas de l'hélice : distance théorique parcourue par l'hélice en un tour.

bandes d'absorption liées aux vibrations ν_{CH_2} (proline) sont également déplacées vers les hauts nombres d'onde. À l'opposé, la bande Amide B est décalée vers les bas nombres d'onde. Les liaisons hydrogène dans lesquelles sont engagés les protons de l'amide semblent donc plus faibles dans le $(\text{PPG})_{10}$ que dans le PG.

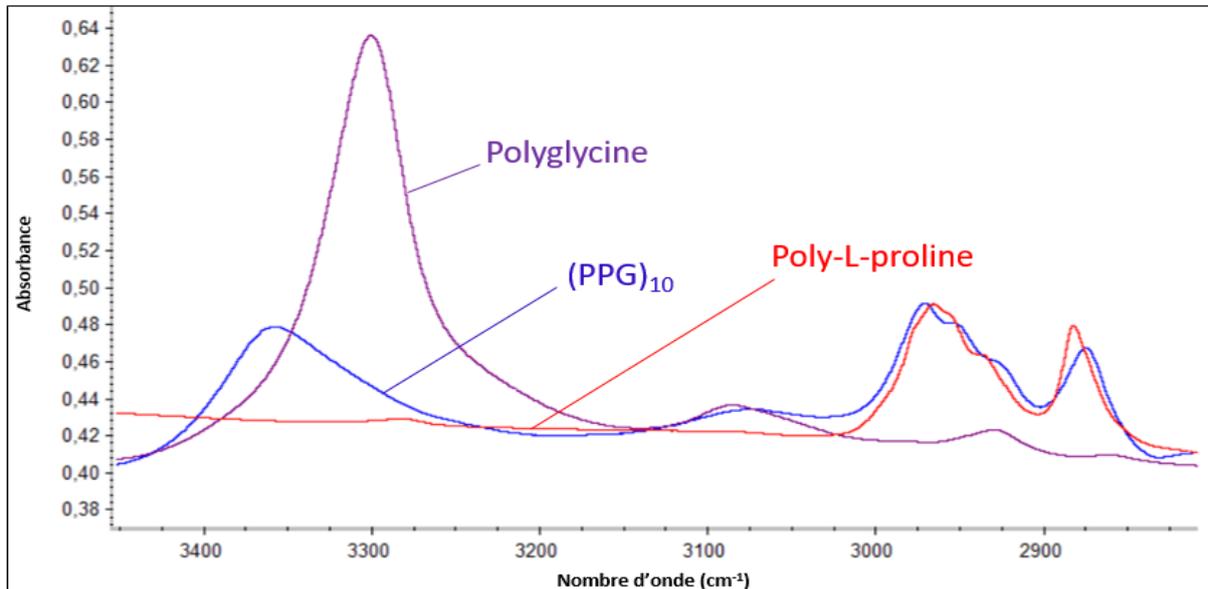


Figure III-29 : Spectres IRFT d'un film de polyglycine, de poly-L-proline et de $(\text{PPG})_{10}$ respectivement dans la région spectrale $3440 - 2840 \text{ cm}^{-1}$ ramenés à une absorbance identique des ν_{CH_2} autour de 2900 cm^{-1} .

En comparant les spectres de PG, de P-L-P et de $(\text{PPG})_{10}$ (Figure III-30), nous pouvons facilement voir que la composante vers 1402 cm^{-1} peut être relative à la structure en triple hélice. En effet, l'attribution de cette composante à 1401 cm^{-1} , n'est pas claire mais elle est connue pour identifier la présence de la triple hélice (Lazarev et al., 1978). L'absence de cette composante dans le spectre de $(\text{PPG})_{10}$ est indicatrice d'une dénaturation de la triple hélice.

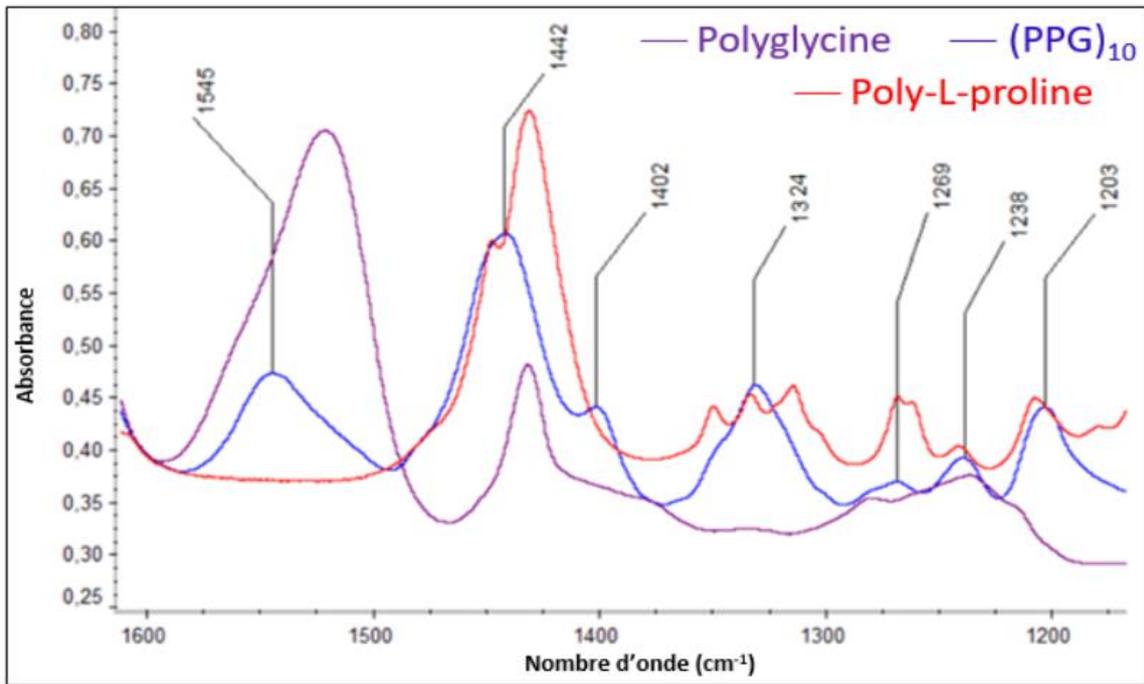


Figure III-30 : Spectres IRFT d'un film de polyglycine, de poly-L-proline et de (PPG)₁₀ respectivement dans la région spectrale 1600-1200 cm⁻¹

La Figure III-31 représente le spectre IRFT d'un film obtenu à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly)₁₀ dans le TFA. Les attributions correspondantes sont regroupées dans le Tableau III-14.

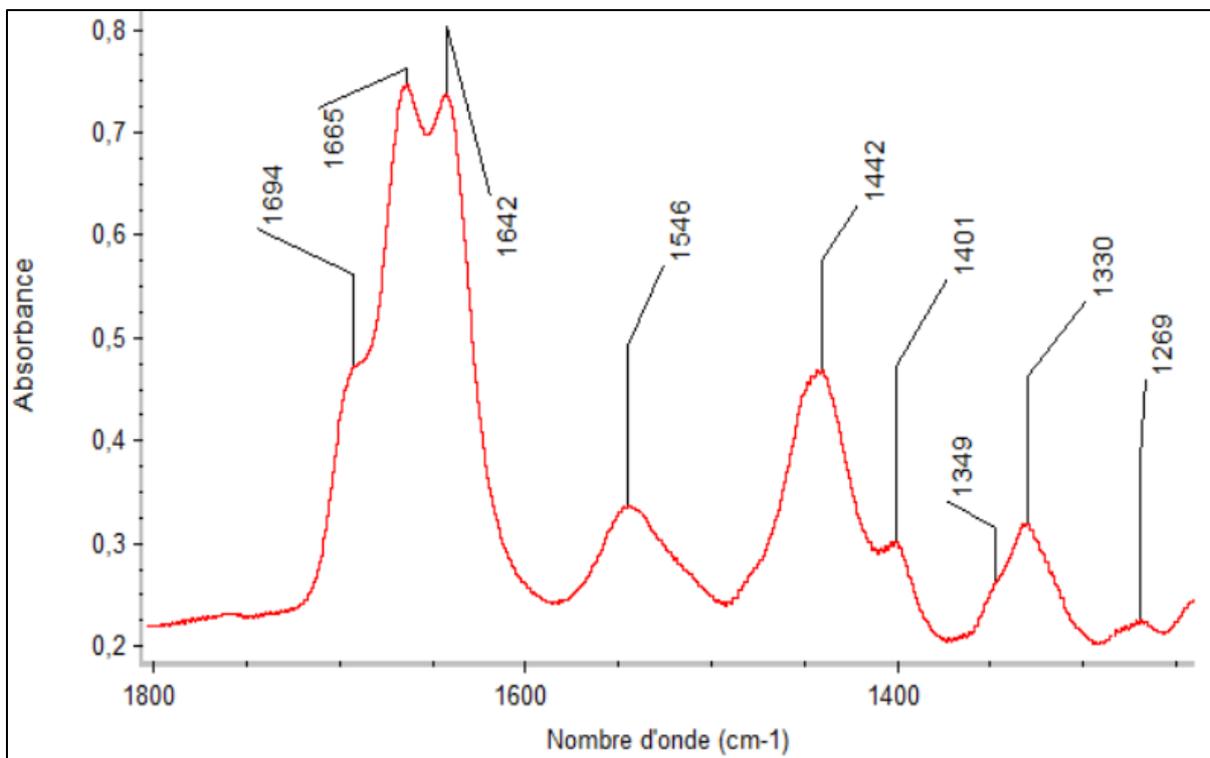


Figure III-31 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly)₁₀ dans le TFA dans la région 1800-1250 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium

La bande Amide I possède une structure à trois composantes et se rapproche de celle obtenue dans l'étude de Lazarev et ses collègues (Lazarev et al., 1985b) pour le PPG déshydraté. Ce résultat est

attendu car nos spectres ont été acquis sous vide où les films sont réputés déshydratés. Dans ce spectre, la bande Amide I présente un profil à trois composantes positionnées à 1642, 1664 et 1692 cm^{-1} . Cette structure est semblable à celle observée dans un spectre IR d'un film de Z-(Gly-Pro-Pro)₈-OME déshydraté ou de poudres de (PPG)₁₀ dans lesquels les chaînes sont organisées sous la forme d'une triple hélice étendue. Les films de (PPG)₁₀ étudiés dans le présent travail sont par conséquent sous la conformation en triple hélice étendue.

De plus, selon le modèle structural accepté, dans la chaîne moléculaire régulièrement ordonnée (structure à triple hélice), les carbonyles ne sont pas équivalents. Ceci est retrouvé dans la structure fine de la bande Amide I qui est formée de trois composantes. Dans ce modèle structural, un ensemble de liaisons hydrogène intramoléculaires participant à la stabilisation de la triple hélice (Gly-Pro-Pro)₁₀ se met en place entre le groupe N₁H₁ d'un résidu glycine et le groupe C₂O₂ d'un résidu proline qui occupe la seconde position (par rapport à la glycine) dans l'unité répétitive du polytripeptide (Figure III-32).

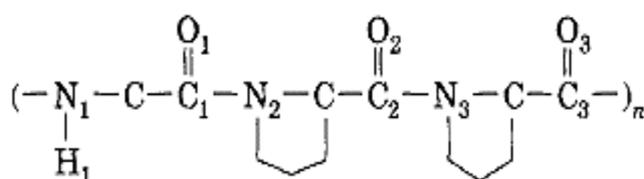


Figure III-32 : Schéma de l'unité répétitive du polytripeptide (Gly-Pro-Pro)_n montrant la nomenclature des groupements carbonyles (Lazarev et al., 1985b).

Les deux autres groupements carbonyles de chaque triplet, C₁O₁ et C₃O₃ (l'un est un imine carbonyle, l'autre est un amine carbonyle), sont soit libres, soit liés via des LH avec des molécules H₂O (état hydraté) et/ou avec des molécules de solvants²⁰ (solution). Cette structure à trois composantes est perdue après dénaturation (Figure III-33).

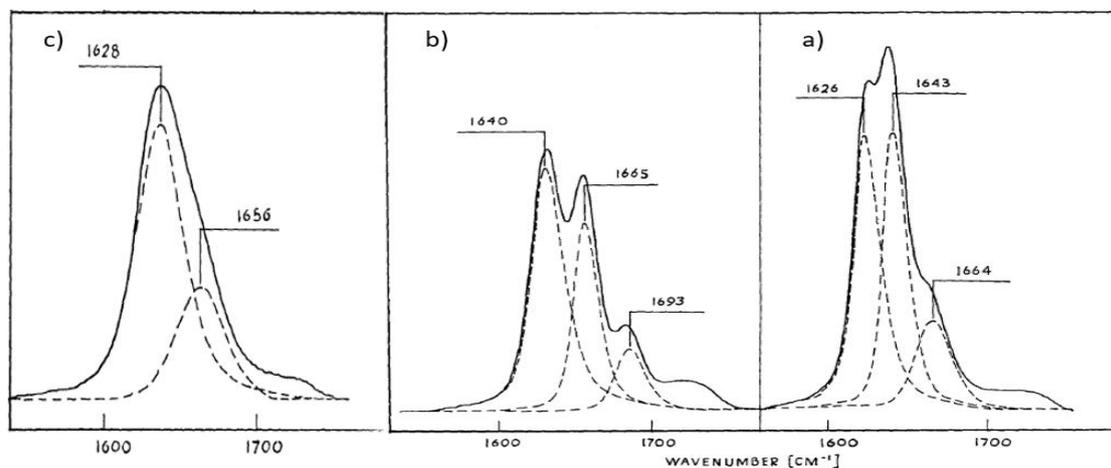


Figure III-33 : La bande amide I de Z-(Gly-Pro-Pro)₈-OME a) sous forme de film en présence de vapeurs de D₂O (hydraté) b) sous forme de film en absence de vapeur de D₂O (déshydraté) c) en solution à 80°C (état dénaturé) (Lazarev et al., 1985b).

Les positions des trois composantes dépendent du niveau d'hydratation du matériau et de sa forme physique. Dans leur étude portant soit sur des films de Z-(Gly-Pro-Pro)₈-OME hydraté ou déshydraté,

²⁰ À condition que le solvant soit protique, autrement dit qu'il possède au moins un atome d'hydrogène susceptible d'être transmis à l'environnement (dans le cas présent d'intervenir dans des liaisons hydrogène à travers le proton)

soit sur des solution D₂O de PPG dénaturé par chauffage, Lazarev et ses collaborateurs (Lazarev et al., 1985b) ont pu attribuer chacune des composantes de l'amide I à un groupement carbonyle de l'unité asymétrique Gly-Pro-Pro. Ainsi,

- La composante au nombre d'onde le plus faible est associée aux vibrations d'élongation de l'imine carbonyle C₁O₁. De plus, cette bande, généralement observée dans les spectres des cristaux de polyproline II, est associée à des vibrations d'élongation CO des groupes imino libres dans la structure cristalline hautement ordonnée de la polyproline II. Sa position est quasiment indépendante de l'empilement de la chaîne moléculaire et fortement dépendante de la force de la LH reçue.
- La composante aux nombres d'onde intermédiaires est associée aux vibrations des carbonyles C₂O₂. En effet, la position de cette bande étant indépendante du niveau d'hydratation, elle ne peut être associée à des groupements établissant des LH intermédiaires par des molécules H₂O, les groupements associés établissent donc des liaisons intermoléculaires non intermédiaires et les seules liaisons de ce type sont établies entre les groupe C₂O₂ et N₁H₁.
- La composante aux nombres d'ondes élevés peut être attribuée aux vibrations d'élongation de l'amine carbonyle, C₃O₃. En effet, comme pour la composante à bas nombres d'onde, la position de cette bande dépend de la force des LH établies avec les molécules H₂O (état hydraté) et/ou avec un solvant protique (en solution). De plus, la position de cette bande dans le film anhydre correspond à celle observée pour des ν_{C=O} amino libres.

Plus récemment, Bryan et al. (Bryan et al., 2007b) ont utilisé une nouvelle méthode de simulation qui prédit avec précision le contour de la bande d'absorption IR Amide I à partir de la structure tridimensionnelle d'une protéine ou d'un peptide et l'ont appliquée à une triple hélice standard, (Pro-Pro-Gly)₁₀ en solution. Cette étude attribue les bandes positionnées à 1645 cm⁻¹ et 1629 cm⁻¹, respectivement aux absorptions liées aux vibrations d'élongation C₂O₂ et C₁O₁, en raison du couplage à travers l'espace des liaisons (transition dipôle couplage) ; soit l'inverse des attributions proposées par (Lazarev et al., 1985b).

Toutes les autres raies sont attribuées en se basant sur les spectres de la polyproline et de la polyglycine.

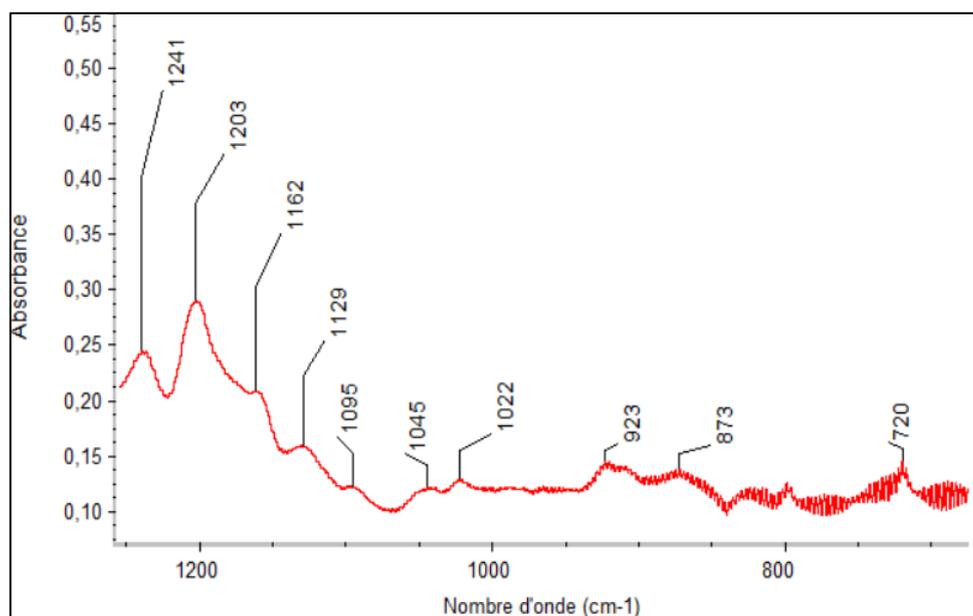


Figure III-34 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly)₁₀ dans le TFA dans la région 1250-700 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium

Tableau III-14 : Attributions des raies d'absorption d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Pro-Gly)₁₀ dans le TFA. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting).

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Groupement	Attributions
3361	ν_{NH}	NH amide (Amide A)	Liés par liaisons hydrogène (résidus glycine)
3079		Overtone de la bande d'amide II (Amide B)	Résidus glycine
2972 2952 2927	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation asymétrique de CH ₂ (majoritairement des résidus de proline)
2875	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation symétrique de CH ₂ (majoritairement des résidus de proline)
1694 1665 1642	ν_{CO}	Liaison peptidique (Amide I)	Vibration d'élongation de C=O combinée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-N-H (1642 : cm ⁻¹ : C ₁ O ₁ , 1665 cm ⁻¹ : C ₂ O ₂ et 1694 cm ⁻¹ : C ₃ O ₃)
1546	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$	Liaison peptidique (Amide II)	Combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N (glycine)
1442	$\nu_{CN} + \delta_{CH_2}$	Liaison peptidique	Vibration d'élongation de CN du cycle pyrrolidine (proline) + Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH ₂ (bending) dans les résidus de proline et de glycine
1401			Cette bande est sensible à l'ordre de la triple hélice et elle disparaît après dénaturation (Lazarev et al., 1978).
1349 1315	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH ₂ (bending) (résidus de proline)
1330			La composante vers 1330 cm ⁻¹ est connue d'être caractéristique d'un polytripeptide avec deux groupes imino (sa largeur à mi-hauteur et son intensité dépendent de l'ordre de l'hélice)-segment proline-proline
1269 1162	τ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation antisymétrique hors du plan de CH ₂ (twisting) (résidus proline)
1241	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N} + \omega_{CH_2}$	Liaison peptidique (Amide III) + CH ₂	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N + vibration de déformation symétrique hors du plan de CH ₂ (wagging)
1203	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N} + r_{CH_2}$	Liaison peptidique (Amide III) + CH ₂	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N + vibration de déformation antisymétrique dans le plan de CH ₂ (rocking)
1128 1045	ω_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation symétrique hors du plan de CH ₂ (wagging) (résidus proline)
1095			Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (ring mode in plane) (résidus proline)
1022	$\nu_{C-N} + \nu_{C-C}$	Squelette peptidique (forme PGII)	Vibration d'élongation des liaisons CN et CC
923 873			Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (ring breathing) + vibration du squelette peptidique
720	ω_{NH}	NH amide (Amide V)	vibration de déformation symétrique hors du plan de NH (wagging)

1.5. (Pro-Hyp-Gly)₁₀

La principale distinction entre le (PPG)₁₀ et le (POG)₁₀ réside dans le remplacement de tous les résidus de proline en position 2 par des résidus d'hydroxyproline. L'hydroxyproline est une proline où un groupe OH est ajouté sur le 4^{ème} carbone du cycle pyrrolidine (Figure III-35).

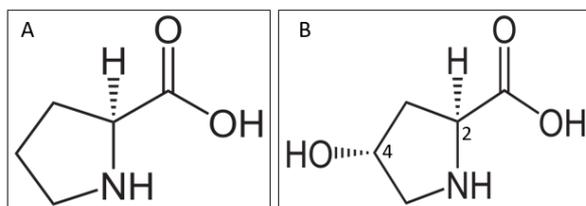


Figure III-35 : Structure chimique de la proline (A) et de l'hydroxyproline (B)

Le peptide modèle de collagène, (POG)₁₀, possède une structure en triple hélice similaire à celle de (PPG)₁₀. Cette structure est certes stabilisée par un réseau de liaisons d'hydrogène intramoléculaires directe et intermoléculaires intermédiés par des molécules H₂O comme celle de (PPG)₁₀ mais également par la présence d'hydroxyproline. Ceci a été prouvé par la stabilité la plus importante du (POG)₁₀ par rapport au (PPG)₁₀.

Les différentes régions du spectre infrarouge d'un film de (Pro-Hyp-Gly)₁₀ déposé à partir d'une solution dans le TFA sont représentées dans les Figure III-36, Figure III-37 et Figure III-38.

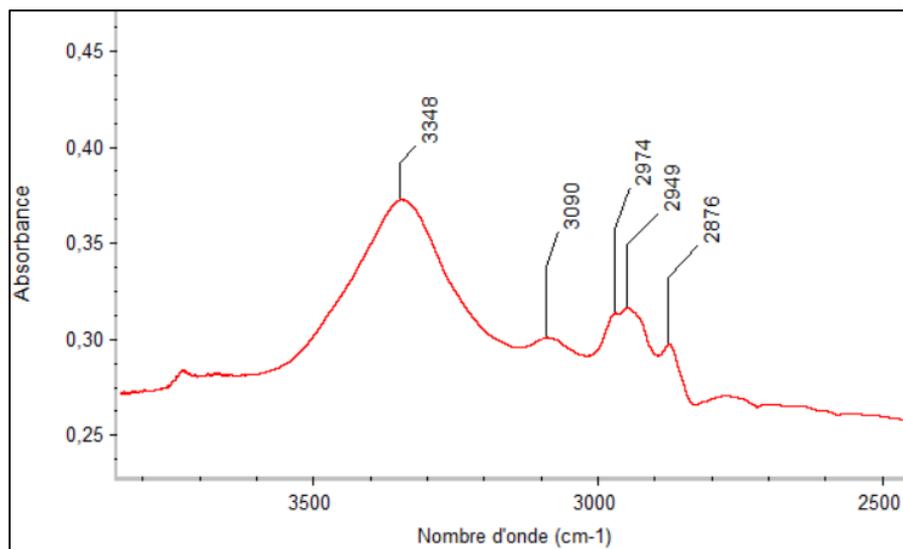


Figure III-36 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly)₁₀ dans le TFA dans la région 3800-2500 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium

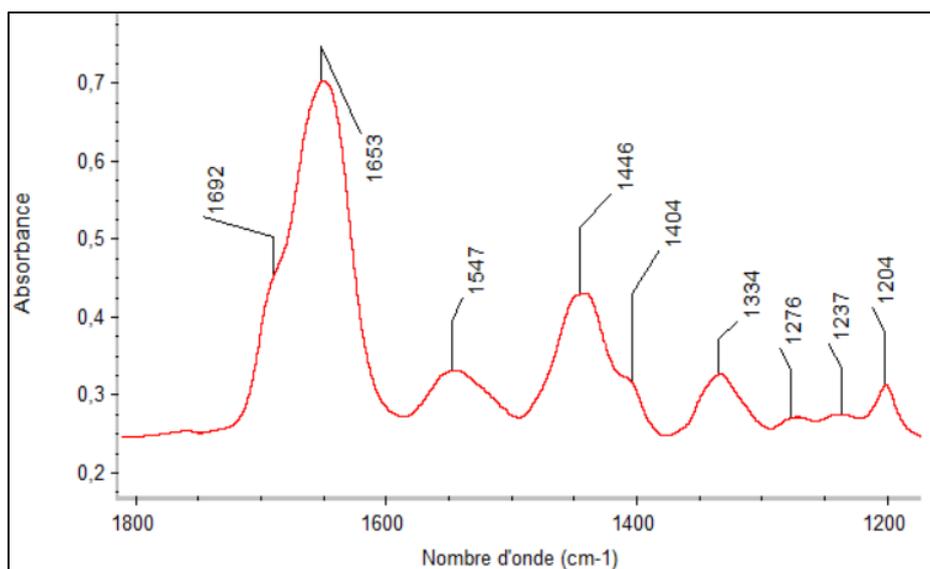


Figure III-37 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly)₁₀ dans le TFA dans la région 1800-1200 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium

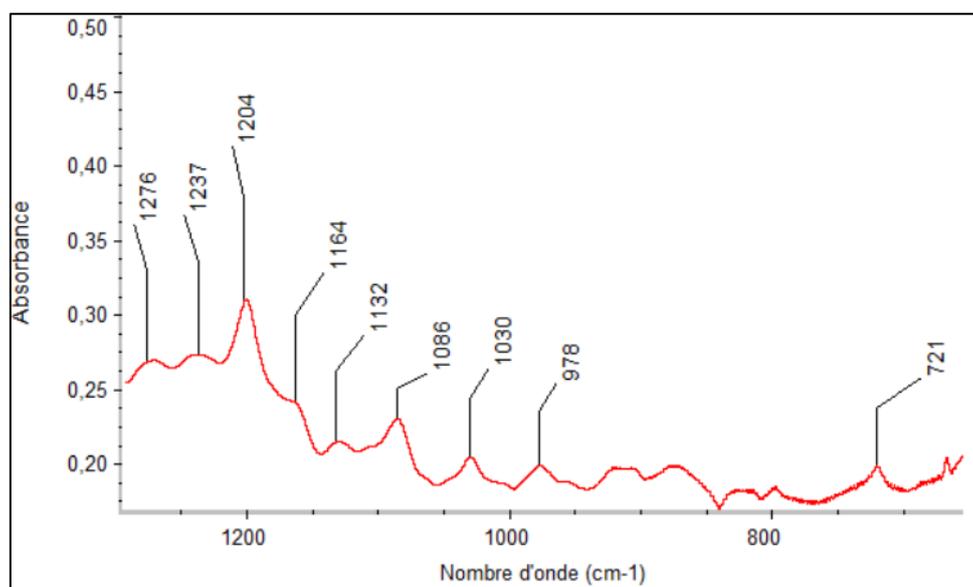


Figure III-38 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly)₁₀ dans le TFA dans la région 1250-700 cm⁻¹ après soustraction du spectre du substrat de silicium

Les bandes d'absorption associées aux vibrations d'élongation des liaisons OH coïncident avec celles des vibrations d'élongation de NH (Amide A), autour de 3348 cm⁻¹. L'absence de bande d'absorption vers 3600 cm⁻¹ indique que les groupements hydroxyles présents dans les résidus hydroxyproline, sont tous engagés dans des liaisons hydrogène. En comparant cette région du spectre avec son équivalent dans le spectre du film de (PPG)₁₀ (Figure III-39), on constate que la bande Amide A dans le spectre des films de (POG)₁₀ est significativement plus large que celle de (PPG)₁₀, s'étendant vers des nombres d'onde plus bas, indiquant la présence de la bande d'absorption de vibrations d'élongation des OH liés vers 3420 cm⁻¹. La largeur à mi-hauteur de cette bande a été estimée à 150 cm⁻¹ par (Lazarev et al., 1978).

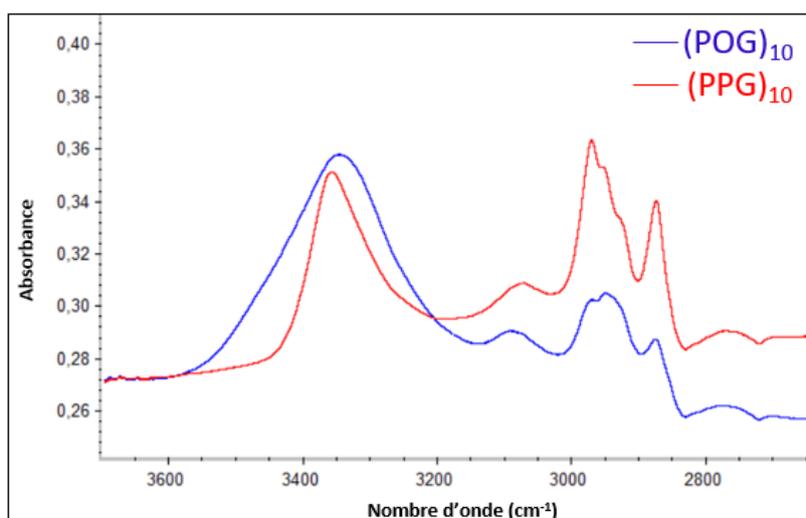


Figure III-39 : Spectres IRFT d'un film de (PPG)₁₀ et de (POG)₁₀ respectivement dans la région spectrale 3600 - 2800 cm⁻¹

La bande amide I dans le spectre du film de (POG)₁₀, à la différence de celle présente dans les films de (PPG)₁₀, présente une structure à deux composantes positionnées vers 1650 et 1693 cm⁻¹ (Figure III-40, gauche).

La bande d'absorption liée aux vibrations de déformation des liaisons OH (δ_{OH}) est positionnée dans la bande convoluée à plusieurs composantes situées entre 1500 et 1400 cm⁻¹. Dans les spectres IR des alcools secondaires, les vibrations de déformation de OH se superposent avec celles de déformation symétrique hors du plan du CH (wagging), produisant deux composantes vers 1420 et 1330 cm⁻¹ respectivement. Dans notre spectre (Figure III-40), ces deux composantes ne peuvent pas être directement discernées, étant entremêlées avec les raies de cette zone.

Les bandes d'absorption liées aux vibrations d'élongation asymétriques de C-C-O(H) sont clairement visibles, émergeant dans des régions non observées dans le spectre de (PPG)₁₀ (Figure III-40, droite). Elles se manifestent sous la forme de deux bandes distinctes localisées à environ 1086 cm⁻¹ et 978 cm⁻¹.

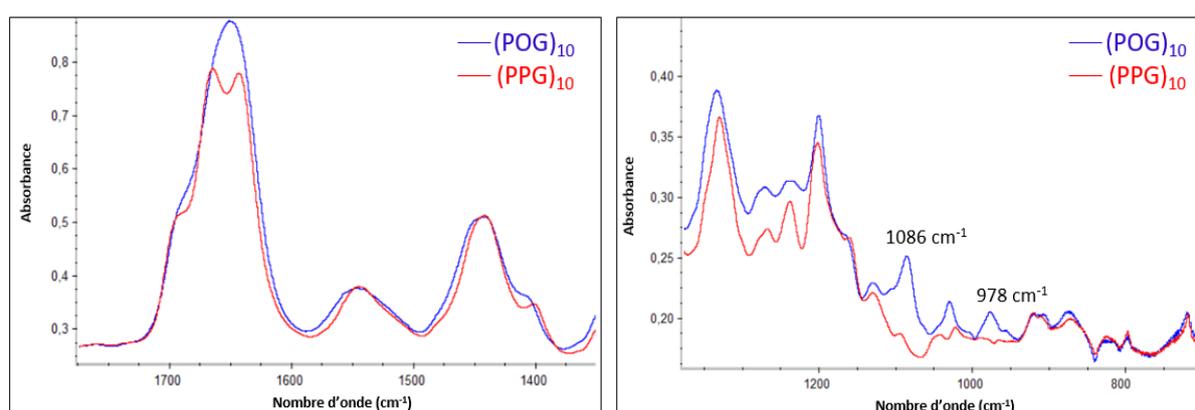


Figure III-40 : Spectres IRFT d'un film de (PPG)₁₀ et de (POG)₁₀. À gauche : région 1750-1400 cm⁻¹ et à droite : région 1350-700 cm⁻¹

La bande d'amide I dans le spectre d'un film hydraté de (POG)₁₀ présente un contour à trois composantes très similaires à celui obtenu dans le cas d'un film hydraté de (PPG)₁₀. Lors de la déshydratation des films (Lazarev et al., 1978), l'impact de ce processus était plus marqué dans le cas de (POG)₁₀ que dans celui de (PPG)₁₀. Dans le cas de (POG)₁₀, un élargissement des bandes a été observé

suite à l'élimination de l'eau structurelle, induisant un désordre dans le réseau principal de liaisons hydrogène stabilisatrices. Ce comportement suggère que le peptide modèle de collagène (POG)₁₀ présente une structure plus proche de celle du collagène que le (PPG)₁₀. En effet, l'évolution de la bande Amide I de (POG)₁₀ et celle du collagène au cours de la déshydratation sont similaires. Cependant, bien que la triple hélice soit toujours présente, elle n'est pas superenroulée et est plus étendue que celle obtenue dans une atmosphère humide.

Nos spectres obtenus à partir de films déshydratés de (PPG)₁₀ et (POG)₁₀ confirment les résultats de (Lazarev et al., 1978), puisque le profil en triple composantes est moins marqué dans les spectres de (POG)₁₀, dans lequel la bande Amide I présente un contour à deux composantes asymétriques. Cependant, la présence de deux autres bandes d'amide vers 1334 et 1406 cm⁻¹, relatives à la triple hélice, également présentes dans le (PPG)₁₀ mais absentes dans les spectres des films de PG et de PP, met en évidence la persistance de la structure en triple hélice dans le POG sous vide.

Le Tableau III-15 récapitule les attributions des raies d'absorption qui sont présentes dans le spectre d'un film de (POG)₁₀.

Tableau III-15 : Attributions des raies d'absorption du spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de (Pro-Hyp-Gly)₁₀ dans le TFA. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting).

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Groupement	Attribution
3347	$\nu_{NH} + \nu_{OH}$	NH amide + OH (hydroxyproline) (Amide A)	Vibration d'élongation de NH (glycine) liés + Vibration d'élongation de OH (résidus d'hydroxyproline) liés
3089		Overtone de la bande d'amide II (Amide B)	Résidus de glycine
2972 2950 2930	δ_{CH_2}	-CH ₂ -	Vibration d'élongation asymétrique de CH ₂
2876	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation symétrique de CH ₂
1650 1693	ν_{CO}	Liaison peptidique (Amide I)	Vibration d'élongation de C=O combinée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-N-H
1544	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$	Liaison peptidique (Amide II)	Combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
1442	$\nu_{CN} + \delta_{CH_2} + \delta_{OH}$	Liaison peptidique	Vibration d'élongation de CN du cycle pyrrolidine + Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH ₂ (bending) dans les résidus de proline et de glycine + vibration de déformation de OH (résidus d'hydroxyproline)
1406			Cette bande est sensible à l'ordre de la triple hélice et elle disparaît après dénaturation + vibration de déformation de OH (résidus d'hydroxyproline)
1350 1315	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH (bending) (résidus de proline)
1335			La composante vers 1330 cm ⁻¹ est connue d'être caractéristique d'un polytripeptide avec deux groupes imino (sa largeur à mi-hauteur et son intensité dépendent de l'ordre de l'hélice) + vibration de déformation de OH (résidus d'hydroxyproline)
1241	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N} + \omega_{CH_2}$	Liaison peptidique (Amide III) + CH ₂	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N + vibration de déformation symétrique hors du plan de CH ₂ (wagging)
1271 1169	τ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation antisymétrique hors du plan de CH ₂ (twisting) (résidus de proline)
1201	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N} + r_{CH_2}$	Liaison peptidique (Amide III) + CH ₂	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N + vibration de déformation antisymétrique dans le plan de CH ₂ (rocking)
1128	ω_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation symétrique hors du plan de CH ₂ (wagging) (résidus de proline)
1086	ν_{C-C-O}		Vibration d'élongation asymétrique de C-C-O(H) (résidus d'hydroxyproline)
1031	$\nu_{C-N} + \nu_{C-C}$	Squelette peptidique (forme PGII)	Vibration d'élongation des liaisons CN et CC
920 872			Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (ring breathing) + vibration du squelette peptidique
724	ω_{NH}	NH amide (Amide V)	Vibration de déformation hors du plan de NH

2. Analyse thermique

Afin d'étudier l'évolution des polypeptides à des doses où les modifications sont trop tenues pour être analysées par IRTF, des films de PG-TFA et de P-L-P d'une épaisseur comprise entre 20 et 40 μm ont été irradiés avec des rayons γ de 1,55 MeV, à un débit de dose de 0,96 kGy/h, à des doses de 25 et 50 kGy pour une analyse thermogravimétrique (ATG). Comprendre l'effet de l'irradiation sur la stabilité thermique de ces polypeptides a demandé une bonne compréhension préalable des profils ATG des polypeptides vierges.

Le profil ATG révèle une perte de masse en plusieurs paliers, correspondant chacun à une transformation chimique ou physique spécifique à laquelle est associée une température qui a été déterminée à partir de la dérivée du profil ATG.

La température à laquelle une transformation a lieu est une première indication du type de transformation et des produits associés. Ainsi, dans les polyamides, ces transformations ayant lieu en dessous de 200°C correspondent à la désorption des molécules H_2O .

À des températures inférieures à 100°C, les pertes de masse sont plutôt dues à la désorption de l'eau surfacique (Beyler & Hirschler, 2002). LaKuntz et ses collègues (Kuntz, 1971) ont montré, grâce à la RMN du proton que la structure de l'eau adsorbée dans les protéines dépend surtout de leur composition. En présence de chaînes latérales apolaires (dans l'alanine ou la valine par exemple), les molécules H_2O sont isolées alors qu'en présence de chaînes latérales à fort caractère ionique (acide glutamique ou aspartique), les molécules H_2O forment des associations de 4 à 6 unités. L'eau adsorbée autour d'une molécule de protéine est liée à des sites spécifiques et organisée en une monocouche. Sa participation dans la masse du film est estimée entre 4 et 9 % (Chou & Morr, 1979).

À des températures comprises entre 100 et 200°C, les transformations sont plutôt attribuées à l'élimination de l'eau absorbée. Il faut toutefois garder en mémoire que la désorption des molécules H_2O peut s'étendre sur un domaine de températures plus ou moins large, dépendant du taux de cristallinité : resserré dans les matériaux cristallins et étendu dans les matériaux amorphes. À titre d'exemple, la déshydratation du monohydrate d' α -lactose cristallin pur se produit en une seule étape discrète entre 97 et 165 °C tandis que celle du lactose amorphe s'étend entre 5 et 135 °C (Berlin et al., 1971).

La décomposition des polyamides a lieu à des températures supérieures à 200°C. La décomposition des polyamides, comme le nylons 6,6, débute après 265 °C, qui est leur point de fusion (Schaffer et al., 2000). Les études sur les polypeptides (polyglycine (Haberthur & Elias, 1971)²¹ (Ballistreri et al., 1985a), polyalanine (Vanhalle et al., 2016) et polyproline (Gkikas et al., 2011)) ont toutes identifié une décomposition au-delà de 320°C.

D'une façon générale, les différents mécanismes chimiques impliqués dans la décomposition thermique des polymères (Beyler & Hirschler, 2002) sont :

(1) les scissions aléatoires des chaînes. Dans ce mécanisme, les scissions de chaîne se produisent à des emplacements apparemment aléatoires dans la chaîne du polymère,

²¹ Nous ne discutons pas les résultats de cet article puisque nous n'avons pas pu obtenir le texte intégral et donc nous n'avons pas de détails sur la masse moléculaire et la conformation majoritaire du PG concerné.

(2) les scissions des chaînes à leurs extrémités. Dans ce mécanisme, des unités monomères individuelles sont successivement éliminées à l'extrémité des chaînes,

(3) le clivage des groupements latéraux,

(4) la réticulation, qui correspond à la mise en place de liaisons covalentes entre les chaînes polymères.

La décomposition thermique d'un polymère implique généralement plus d'un de ces mécanismes.

Les polypeptides, ainsi que les composés associés tels que les peptides plus simples et les protéines, suscitent un grand intérêt dans les études de pyrolyse (Basiuk & Douada, 2000) (Moldoveanu, 2010). La décomposition des polypeptides en conditions de pyrolyse peut donner lieu à une variété de composés volatils, tels que l'eau, l'ammoniac, les aldéhydes, les cétones, (Merritt Jr & Robertson, 1967) (G. G. Smith et al., 1988) et même à des oligomères d'acides aminés cycliques plus complexes, provenant de réaction d'échange intramoléculaire (Ballistreri et al., 1985a) (Ballistreri et al., 1985b). Ce dernier processus est majoritaire dans la polyglycine et la polyproline et conduit à la formation d'oligomères cycliques. Une voie pyrolytique particulièrement importante est la formation de dipeptides cycliques, de dikétopipérazines ou de pipérazine-2,5-diones (PD) et leurs produits de fragmentation secondaires (Munson & Vick, 1985) (Ballistreri et al., 1985a) (Ballistreri et al., 1985b) (Munson & Fetterolf, 1987). Le type et la quantité de PD formés peuvent être influencés par la nature et la stabilité de la chaîne latérale d'un acide aminé particulier dans la séquence peptidique. En outre, d'autres voies de pyrolyse des peptides conduit à la formation d'imidazolinediones substituées et des pyrrolidinediones disubstituées (Moldoveanu, 2010).

2.1. Polyglycine

La Figure III-41 présente en noir le profil ATG d'une poudre de PG non irradié obtenu sous azote et en rouge la courbe de la valeur absolue de la dérivée. Pendant l'analyse, la température est balayée entre 50 °C et 900 °C à une vitesse de 20 °C.min⁻¹.

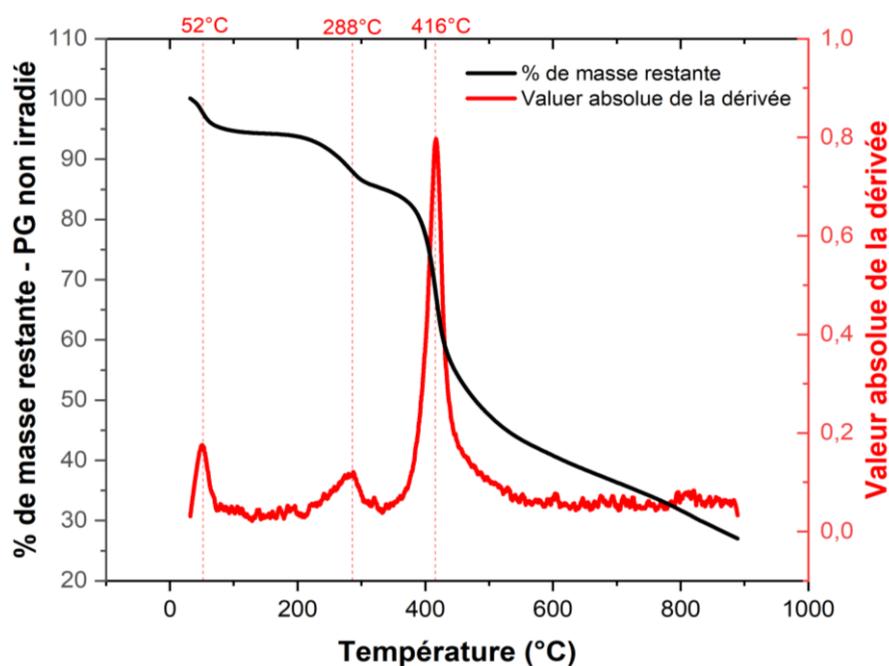


Figure III-41 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). La vitesse de chauffe est de 20 °C.min⁻¹. En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG-TFA non irradiée.

Tableau III-16 : Tableau montrant la température des différents pics qui apparaissent sur la courbe de la valeur absolue du dérivé du thermogramme et leur attribution la plus probable.

Température de la transformation (°C)	Masse restante (%)	Attribution
52	94 %	<u>Désorption de l'eau</u> Perte de l'eau adsorbée sur la poudre de PG
288	85 %	<u>Dégradation chimique</u> Bout de chaînes Dépolymérisation (polymères → oligomères)
416	55 %	<u>Dégradation chimique</u>
500-900	27 %	Cyclisation Dépolymérisation (polymères → monomères +oligomères) Scission de chaînes

En se basant sur les travaux sur la pyrolyse des peptides présentés plus haut, la transformation ayant lieu à 52°C est le plus probablement associée à la désorption de l'eau surfacique.

Les températures auxquelles les deux autres transformations sont observées (> 200°C) indiquent que les pertes de masses sont dues à des processus de dégradation chimique. La décomposition principale des chaînes de PG se produit vers 416 °C, entraînant une perte de masse de 58 %. À des températures supérieures à 600 °C, la variation de masse est pratiquement linéaire et la masse résiduelle est de 26-27 % à 900°C. Le matériau restant étant stable à des températures aussi élevées est probablement formé de molécules cycliques et/ou de haut degré d'insaturation formées suite à la déamination et décarboxylation du matériau. Ce profil est cohérent avec celui obtenu par Ballistreri (Ballistreri et al., 1985a) sur la poudre de PG (8 kDa), étudiée sous vide, révélant également deux étapes de décomposition. L'analyse du profil ATG de cet auteur montre que la première transformation a lieu entre 200°C et 300°C et la deuxième entre 300 et 450°C. Au-delà de 450°C, le polymère se décompose davantage avec une masse restante de 25 % à 800°C.

La question qui demeure concerne la transformation autour de 288 °C, qui s'accompagne d'une perte de masse de 10 %. Plusieurs hypothèses sur son origine peuvent être proposées :

Hypothèse 1 : Étant donné que le polymère utilisé dans cette étude n'est pas homogène en termes de longueur de chaînes, le fournisseur spécifiant seulement un intervalle de degré de polymérisation de 9 à 88, soit une masse moléculaire entre 0,5 et 5 kDa, et un indice de polydispersité inconnu, cette transformation pourrait être attribuée à la décomposition des chaînes de faibles masses moléculaires.

Hypothèse 2 : La polyglycine est composée de différentes structures secondaires (random coils, feuillets β et hélices 3_{10}). Sachant que certaines études ont montré que la dégradation chimique des polypeptides n'avait lieu qu'après la fusion des cristallites (Schaffer et al., 2000), il se pose la question de l'influence de ces structures secondaires, dont les températures de fusion peuvent être différentes, sur les températures de dégradation des chaînes qui les composent. La perte associée à cette transformation à 288°C pourrait être due à la décomposition de chaînes composant des structures secondaires moins cristallines (random coils vs feuillets β et hélices 3_{10})?

En ce qui concerne la première hypothèse, les points ci-après permettent de s'approcher d'une validation. Les recherches sur la décomposition thermique de la glycine en atmosphère inerte (Huang et al., 2013) (Schaberg et al., 2018) ont révélé un processus de dégradation en deux étapes : 240-290°C (50% de perte en masse) et 290-900°C (30% de perte en masse). Le nombre d'étapes et surtout la température de la première étape augmente dans les oligomères. Ainsi, la décomposition des oligomères à 5 résidus glycine se fait en 3 étapes : la première vers 300 °C, la deuxième vers 350 °C et la troisième entre 400-600°C avec 25 % de masse restante. Par ailleurs, la masse restante s'accroît avec la taille de l'oligomère (Schaberg et al., 2018).

En se basant sur la décomposition thermique des nylons (Beyler & Hirschler, 2002) et du collagène (Onishi et al., 2007) (Cucos & Budrueac, 2014) en phase solide, il est probable que la transformation vers 288°C soit due à la fois à des scissions de bouts chaînes entraînant la formation de CO₂ et de NH₃ et à des scissions aléatoires de chaînes conduisant à la formation d'oligomères. À cette température, la plupart des produits de décomposition ne provenant pas des scissions en bout de chaîne ne sont pas volatils. La masse perdue est donc associée à NH₃ et CO₂. En effet, dans le collagène de type I, l'émission des ces deux gaz est maximale à 300°C (Cucos & Budrueac, 2014). A des températures supérieures à 320°C, les scissions de chaînes principales dans le collagène conduisent à la production de monomères, de dimères et de trimères, des produits volatils (comme HNCO, HCN, NO, CH₂O, CH₄, C₂H₆, ... (Cucos & Budrueac, 2014; Onishi et al., 2007)) accompagnant des scissions aux extrémités des chaînes qui libèrent notamment du CO₂ et du NH₃.

Lors de l'étude de la pyrolyse du PG couplée avec la spectrométrie de masse, Ballistreri et ses collègues (Ballistreri et al., 1985a), ont identifié à partir de 220°C, la formation d'oligomères cycliques issus de la fragmentation thermique primaire du PG. L'évolution de la concentration de certains de ces oligomères cycliques, tels que les dimères et les pentamères, atteignait un maximum vers 360-380°C, puis diminuait à des températures plus élevées. À environ 450°C, la décomposition du PG est plus avancée et conduit à la formation d'oligomères cycliques et de grandes quantités d'ammoniac et d'eau, indiquant des réactions de craquage thermique importantes (processus thermiques secondaires). À 500°C, cinq produits principaux de pyrolyse ont été identifiés (Figure III-42) par (Basiuk & Douda, 2000), dont l'acétamide, la 1,x-diméthyl 2-pyrrolidinone, la N-méthyl succinimide, la pipérazine-2,5-diones et l'acide barbiturique.

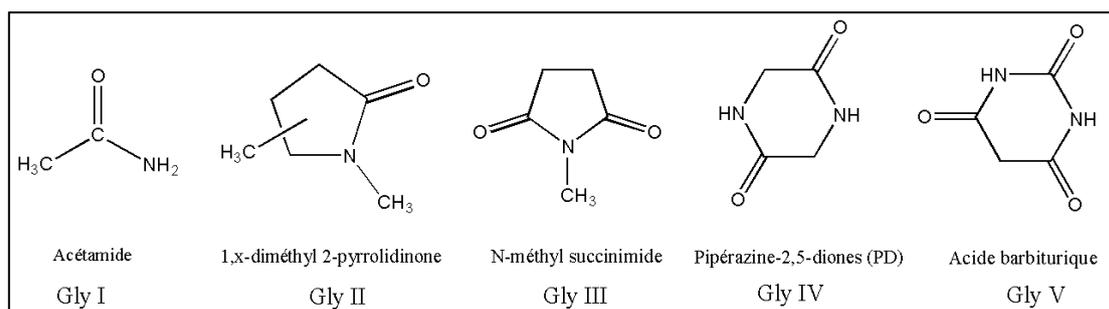


Figure III-42 : Produits de pyrolyse de la polyglycine à 500°C.

La formation d'amides primaires (Gly I) se fait par simple scission des liaisons C_α-N, la formation des composés mono-N-hétérocycles à 5 chaînons s'est révélée le processus de pyrolyse le plus fréquent dans la PG. La formation de ces produits devrait impliquer tout un spectre de réactions radicalaires (réarrangements, clivages, recombinaisons, substitutions, etc.) pouvant donner lieu à des dérivés N-alkylés et à des chaînes hydrocarbonées de plus de 2 atomes de carbone.

La formation de la pipérazine-2,5-diones (PD, Gly IV) a été expliquée par le clivage et la cyclisation simultanée de fragments dipeptidiques N-terminaux (Voorhees et al., 1994). Dans les oligopeptides,

elle débiterait par l'addition nucléophile du groupe amino terminal au groupe carbonyle du résidu suivant dans la séquence peptidique (Figure III-43) (A. J. Smith et al., 2014) (Li & Lubman, 1989) :

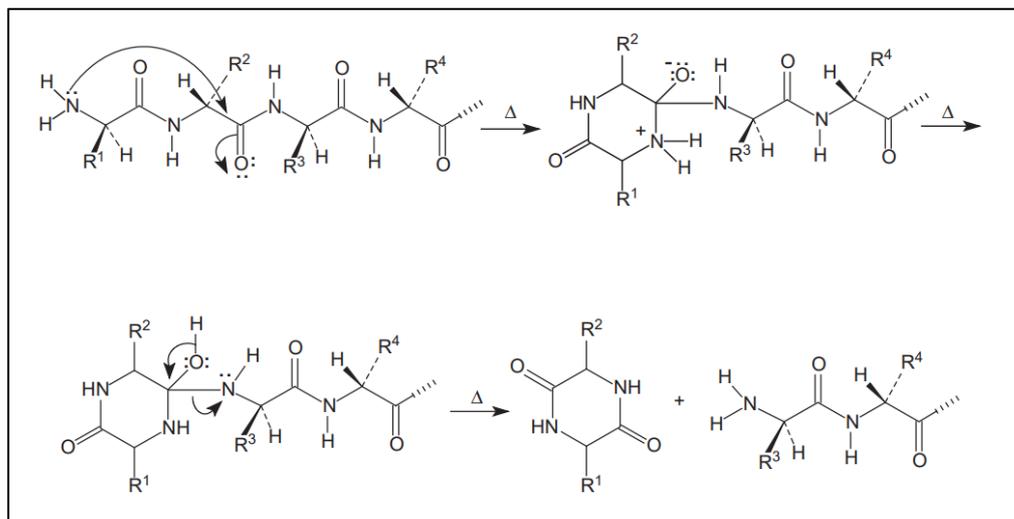


Figure III-43 : Mécanisme de formation de la pipérazine-2,5-diones (PD)

Une autre voie possible de production de PD est le clivage interne n'impliquant pas les résidus d'acides aminés terminaux ((Ballistreri et al., 1985a) (Ballistreri et al., 1985b) (Munson & Vick, 1985) (Boon & De Leeuw, 1987) (Li & Lubman, 1989; Munson & Fetterolf, 1987)).

Les conditions de pyrolyse influencent la quantité de DP. Les conditions pyrolytiques plus douces favorisent la formation de DP, tandis que les températures de pyrolyse plus élevées génèrent plus de fragmentation. Par ailleurs, la formation de DP est plus efficace à partir de peptides que d'acides aminés simples.

A partir de ces différents études, il peut être conclu que le PG se dégrade thermiquement selon les étapes données dans le Tableau III-16.

2.2. Poly-L-proline

La Figure III-44 présente en noir le profil ATG sous atmosphère d'azote des échantillons de P-L-P non irradiés en fonction de la température (°C), ainsi qu'en rouge la courbe de la valeur absolue de la dérivée de la perte de masse par rapport à la température. Le Tableau III-17 fournit les températures correspondantes ainsi que les attributions probables.

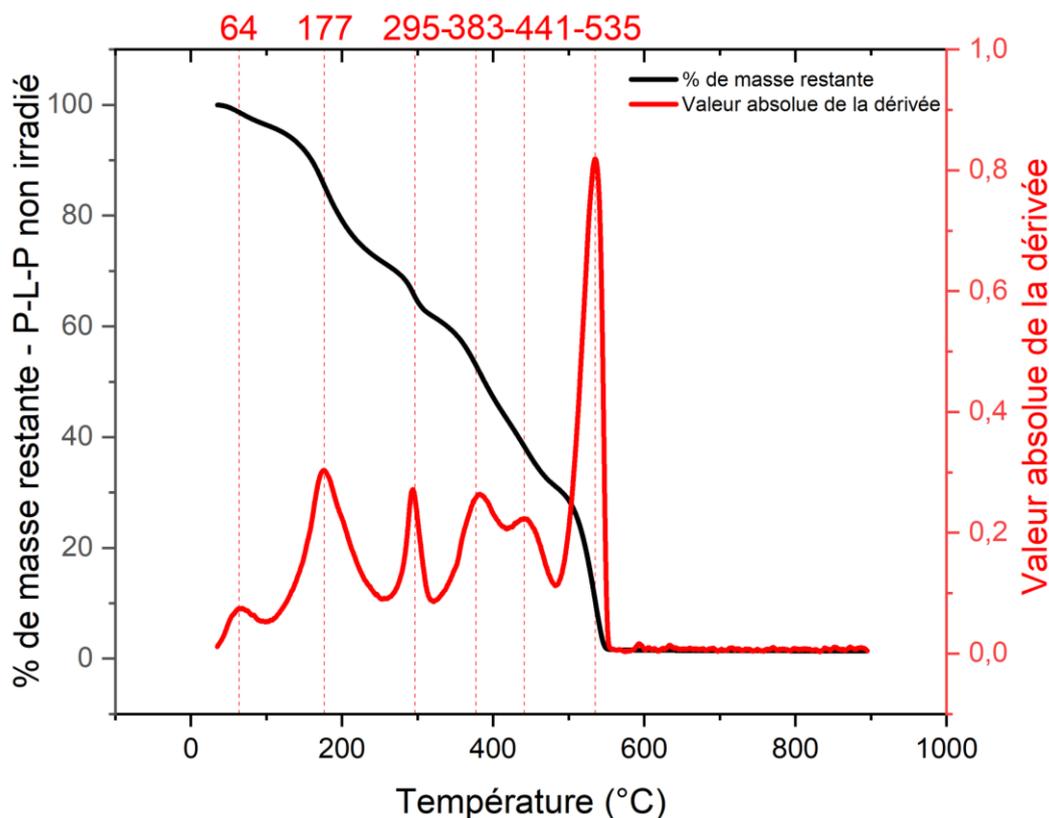


Figure III-44 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets repèrent les maximums de la courbe dérivée.
Cas de la poudre de P-L-P non irradié.

Tableau III-17 : Tableau montrant les températures caractéristiques qui apparaissent sur la courbe de la valeur absolue du dérivée du thermogramme et leur attribution la plus probable.

Température de la transformation (°C)	Perte de masse (%)	Attribution
64	3%	Perte de l'eau libre
177	25 %	Perte de l'eau liée ? Formation des produits volatils ?
295	9 %	<u>Dégradation chimique</u> Bout des chaînes Dépolymérisation (polymères → oligomères)
383/441	31 %	<u>Dégradation chimique</u>
535	30 % 2 % de masse restante	Cyclisation Dépolymérisation (polymères → monomères +oligomères) Scission de chaînes

La désorption de l'eau surfacique dans la poly-L-proline a lieu à des températures un peu plus élevée (différence de 12 °C) par rapport à la polyglycine et le taux d'eau adsorbée est moins important. La transformation ayant lieu à 295 °C est identique à celle observée sur la PG en terme de température et de perte de masse. Les transformations ayant lieu au-delà de 300°C, associées à la dégradation du polymère, se déroulent en deux étapes mais le taux total de perte de masse reste très proche de celui

obtenu, en une unique étape, dans la polyglycine. L'analyse thermogravimétrique de la poly-L-proline de masse moléculaire élevée (140 kDa) sous atmosphère d'azote à des températures variant de 23 à 600 °C (10 °C/min) montre une seule étape de décomposition entre 380-450°C (Gkikas et al., 2011). Une masse restante est indiquée mais sans précision de sa valeur. Par contre, pendant l'étude de (Ballistreri et al., 1985a), l'analyse TG de la polyproline (20 kDa) sous vide a montré deux étapes de décomposition, l'une entre 200-370 °C et l'autre entre 370-470 °C, avec une masse restante négligeable.

En plus, de ce qu'a été cité comme produits volatils probables dans le cas de PG, le pyrrole est attendu comme un produit de dégradation majeur de la polyproline. En effet, il l'est dans le collagène et son origine ne peut être associée qu'aux résidus proline et d'hydroxyproline (Cucos & Budrueac, 2014). Par ailleurs, le dimère de proline cyclique a été déterminé comme produit majoritairement formé pendant l'étude de (Ballistreri et al., 1985a) sur le Collagène I.

Dans le cas de la polyglycine, 27 % de masse restante au-delà de 600°C a été attribué à la cyclisation et la formation de molécules fortement insaturées, et potentiellement de la présence des réticulations de chaînes. Dans le cas de la polyproline, la masse restante est négligeable, montrant que les phénomènes de scission de chaînes sont largement dominants, voire spécifiques.

Dans le cas de la polyproline, une étape de décomposition qui était absente dans la PG, accompagnée d'une perte de masse de 25% est présente à 177°C. Il est vraiment difficile de pouvoir expliquer une telle perte de masse à une température assez basse. Sur la base du domaine de température, il serait tentant d'attribuer cette transformation à la désorption de l'eau absorbée dans la polyproline. Cependant, la perte de masse associée (25%) est trop élevée pour ne pas l'attribuer à des produits volatils autres que l'eau. En effet, l'eau absorbée dans le collagène (Susi et al., 1971), plus hydrophile que la polyproline, ne constitue que 10% de sa masse à 25 % d'humidité relative. Ceci tendrait à mettre en évidence un début de dégradation plus précoce dans la polyproline par rapport à la polyglycine. Il subsiste tout de même un questionnement sur cette transformation qui n'a pas été observée dans une étude précédente (Gkikas et al., 2011). Il est difficile de conclure par manque de résultats expérimentaux. Cependant, deux facteurs principaux diffèrent entre la présente étude et celle de (Gkikas et al., 2011) : 1) la vitesse de chauffe : 20°C/min (notre étude) et 10°C/min (Gkikas et al., 2011)) et la 2) la masse moléculaire : entre 1 et 10 kDa (notre étude) et 140 kDa (Gkikas et al., 2011).

A partir de ces différentes études, il peut être conclu que le PP se dégrade thermiquement selon les étapes données dans le Tableau III-17.

3. Conclusion

Les films des polymères d'intérêt, obtenus par spin coating, ont été caractérisés avant irradiation après avoir été mis sous vide et ensuite balayés avec de l'hélium afin de déterminer les structures secondaires majoritaires par spectroscopie infrarouge. Il a été démontré que :

- Les films de PG déposés à partir d'une solution de PG dans l'acide formique présentent 1,6 fois plus de chaînes en feuillets β que ceux obtenus avec l'acide trifluoroacétique, la différence de force entre les solvants entraînant une variation significative du nombre de chaînes adoptant des conformations telles que les "random coils". Une analyse comparative avec la littérature révèle une prédominance exceptionnelle des chaînes en feuillets β dans les films de PG-AF.
- Les films déposés à partir d'une solution de poly-DL-alanine dans le TFA présentent des différences cristallines par rapport aux films de poly-L-alanine, mais la conformation majoritaire des chaînes reste l'hélice α .
- Les films déposés à partir d'une solution de poly-L-proline dans le TFA adoptent la forme P-L-P II.

- L'analyse de la bande amide I dans les films de (PPG)₁₀ déposés à partir d'une solution de (PPG)₁₀ dans le TFA montre une structure à trois composants, signature d'une structure en triple hélice, en accord avec les résultats précédents sur le Z-(Gly-Pro-Pro)₈-OMe déshydraté. De plus, une comparaison avec les films de (POG)₁₀ confirme la persistance de la structure en triple hélice dans le (POG)₁₀ sous vide, avec des variations dans le profil des bandes Amide I.

La dégradation thermique de la poudre de polyglycine sous azote révèle trois étapes distinctes à des températures de 52°C, 288°C et 416°C. La première transformation semble être associée à la désorption de l'eau surfacique, tandis que la décomposition principale des chaînes de polyglycine se produit à 416°C. La dégradation détectée à 288°C lors de la pyrolyse de la polyglycine pourrait résulter de la décomposition de chaînes de faibles masses moléculaires, de la dégradation de structures secondaires moins cristallines, ou encore de processus de scissions de chaînes conduisant à la formation de produits non volatils tels que le CO₂ et le NH₃, ainsi que d'oligomères. Des recherches supplémentaires sur la décomposition thermique de la polyglycine et d'autres composés similaires pourraient fournir des éclaircissements sur l'origine précise de cette dégradation à 288°C.

La dégradation thermique de la poly-L-proline présente plusieurs caractéristiques distinctes par rapport à la polyglycine. La désorption de l'eau surfacique a lieu à des températures légèrement plus élevées. La dégradation à 295°C est similaire à celle observée dans la polyglycine en termes de température et de perte de masse. Les transformations ultérieures au-delà de 300°C, associées à la dégradation du polymère, se produisent en deux étapes, mais le taux total de perte de masse reste comparable à celui de la polyglycine en une seule étape. Une étape de décomposition, non observée dans le cas de la polyglycine, avec une perte de masse de 25% et observée à 177°C, souligne un début de dégradation plus précoce de la polyproline par rapport à la polyglycine, bien que certaines différences entre les études antérieures et la présente étude nécessitent encore des investigations approfondies.

Chapitre IV : Polyglycine sous rayonnements ionisants

Après avoir présenté, dans la section 1.1 du chapitre III, une analyse approfondie des spectres IRFT des films de PG élaborés par *spin coating* à partir de solutions d'acide trifluoroacétique (TFA) et d'acide formique et composés des ratios en structures secondaires différents, nous abordons dans ce chapitre l'évolution de ces films sous R.I. sous atmosphère inerte. Les résultats issus des irradiations de films de PG-TFA seront présentés dans les deux premières parties, respectivement aux faibles et aux fort TELs. L'influence du TEL sous irradiations ioniques sera présentée dans une troisième partie. Dans chacune de ces parties, les défauts macromoléculaires ainsi que l'émission gazeuse seront présentés dans deux sections successives. Dans le cas des irradiations avec des rayonnements ionisants de faible TEL, une analyse thermique de la polyglycine sera présentée dans une troisième section. La quatrième partie traitera de l'irradiation de films de PG-AF, dans lequel le ratio en feuillets β par rapport aux autres conformations différents est plus élevé que celui des films de PG-TFA. Une cinquième partie traitera l'effet de ce ratio sur les défauts macromoléculaires radio-induits et l'émission gazeuse des films de PG irradiés avec des rayonnements ionisants de fort TEL.

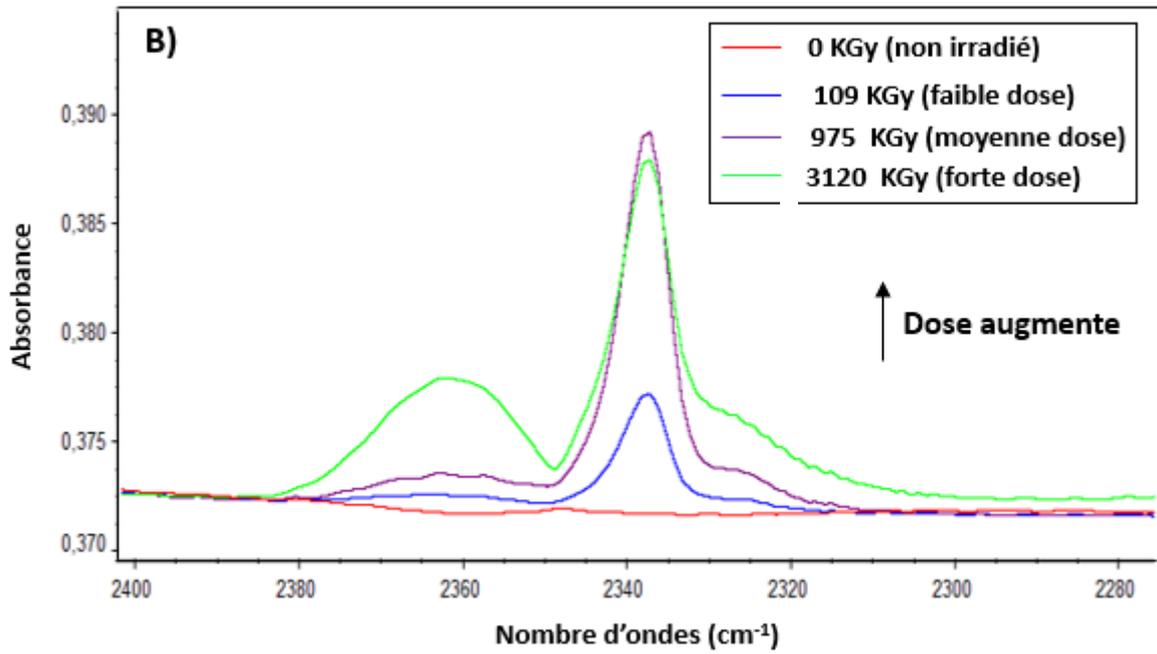
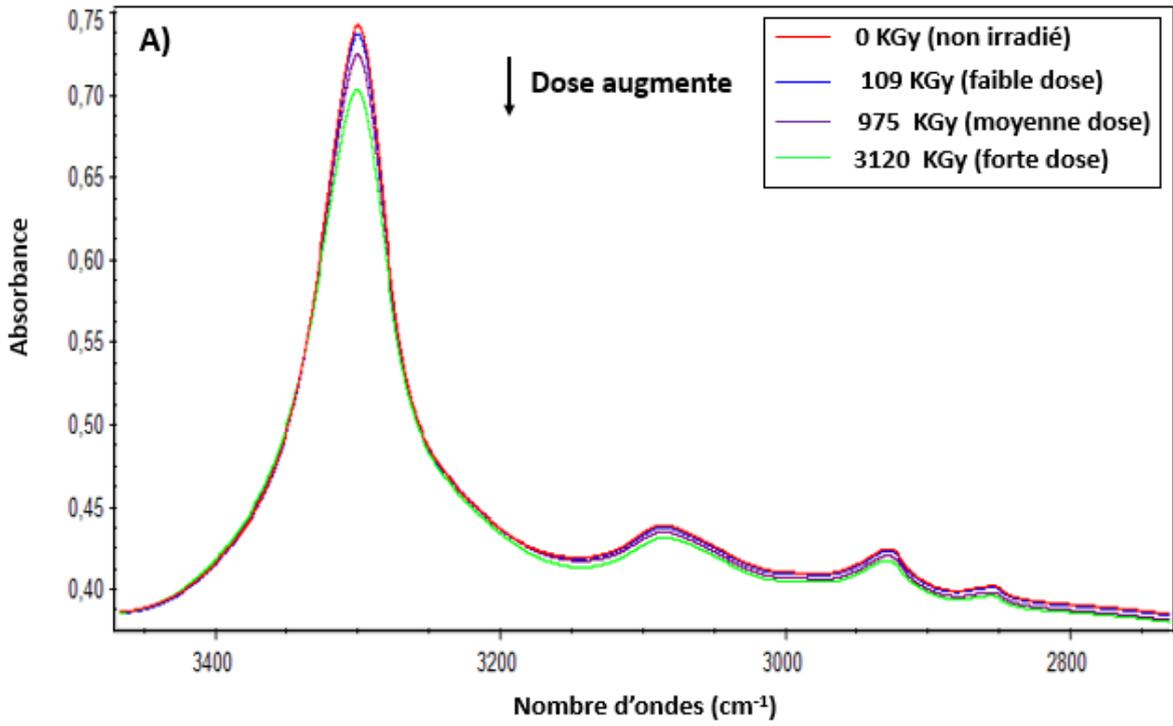
1. Irradiation des films de PG-TFA (R = 0,75) avec des rayonnements ionisants de faibles TEL

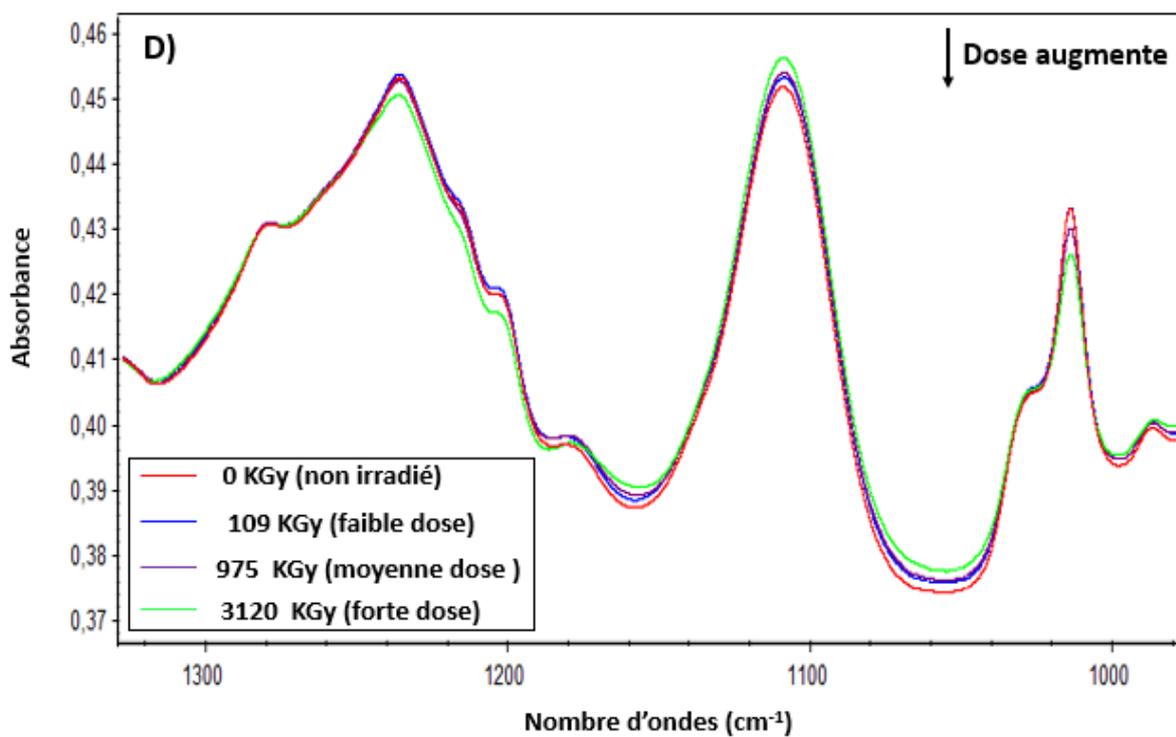
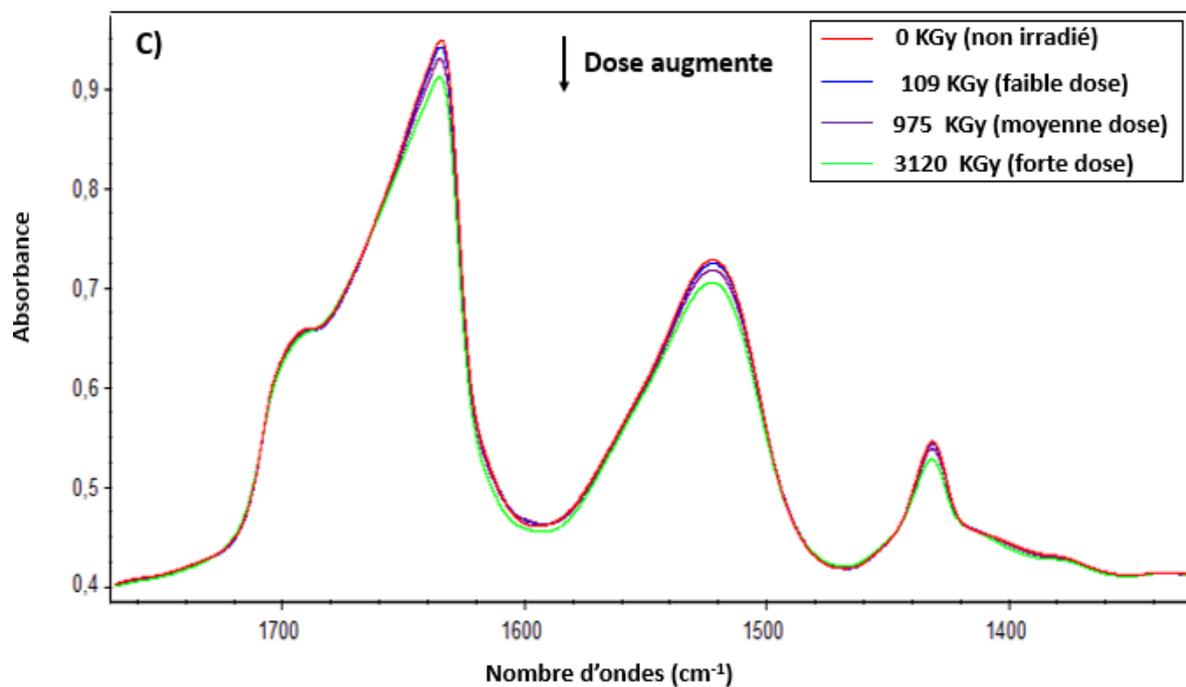
1.1. Défauts macromoléculaires

Des films de PG-TFA, dont le ratio feuillets β /autres conformations est égal à 0,75, ont été irradiés sous faisceaux d'électrons de 1 MeV (TEL = $2E-3$ MeV/mg/cm²). Les différentes régions du spectre IRFT d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux d'électrons à faible dose (109 kGy), dose moyenne (975 kGy) et forte dose (3120 kGy) sont présentées dans la Figure IV-1.

Les spectres IRFT des films irradiés sont modifiés. Ces modifications, subtiles aux faibles doses, sont clairement visibles aux doses élevées. Certains de ces changements sont difficilement caractérisables directement à partir des spectres obtenus et d'autres sont facilement visibles. Parmi ces dernières, on compte :

- 1) La diminution de l'absorbance de certaines raies présentes dans le spectre du PG vierge
- 2) L'apparition de nouvelles raies, autour de 2365 et 2337 cm⁻¹, dont l'absorbance augmente avec la dose (Figure IV-1 (B)). Ces raies sont considérées comme constituant d'une bande double et sont attribuées à la formation de CO₂ gazeux ayant diffusé dans la cellule d'irradiation, à partir des films. Les irradiations ayant été effectuées dans le dispositif CESIR, donc en présence d'autres polymères, il est difficile d'attribuer exactement l'émission de ce gaz au PG. L'étude de la Figure IV-1 (B) montre qu'une autre composante, plus fine et plus intense, est superposée au pic vers 2365 cm⁻¹. Elle est attribuée au CO₂ piégé dans le film (i.e. n'ayant pas diffusé dans la cellule de l'irradiation).





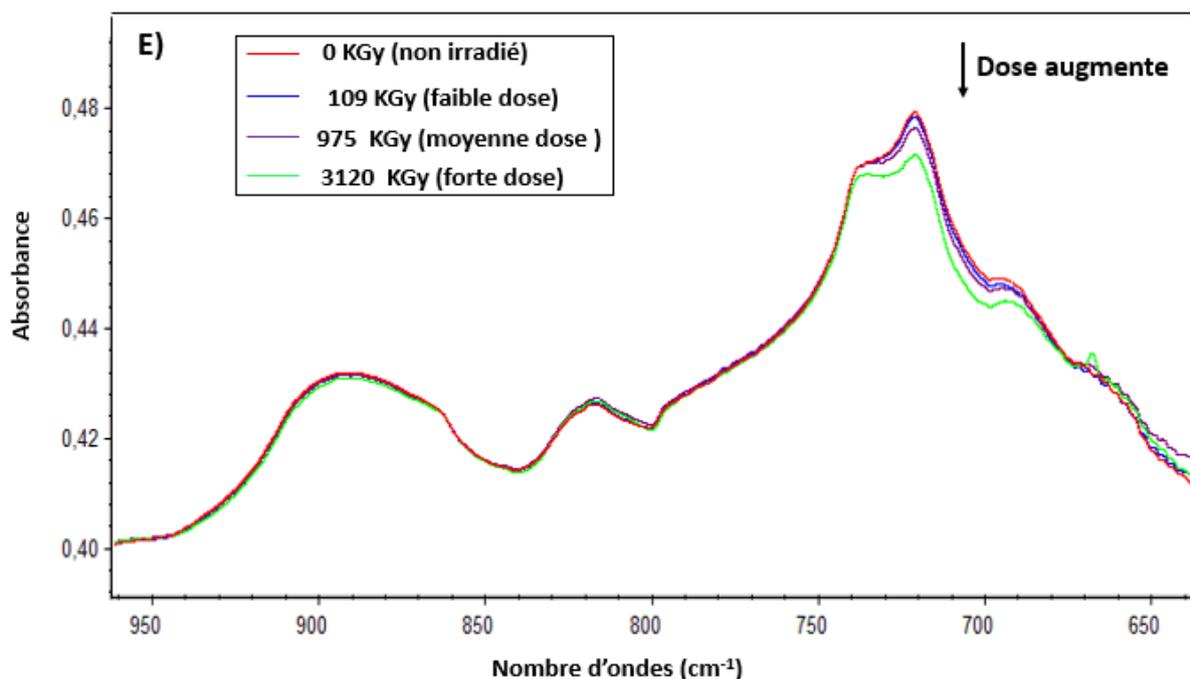


Figure IV-1 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy → 109 kGy (faible dose) → 975 kGy (moyenne dose) → 3120 kGy (forte dose). A) Région 3450-2750 cm^{-1} B) Région 2400-2280 cm^{-1} C) Région 1760-1320 cm^{-1} D) Région 1320-800 cm^{-1} E) Région 950-650 cm^{-1} .

Pour une meilleure exploitation, les spectres obtenus avec les films irradiés à différentes doses ont été soustraits du spectre du film vierge (Figure IV-2). Les spectres de soustraction ont permis de visualiser plus clairement certaines modifications plus fines :

- 1) L'atténuation des absorbances des bandes liées aux vibrations associées aux fonctions amide et méthylène, indiquant un changement d'environnement autour de ces groupements sous irradiation. Ce changement peut être le résultat d'une variation dans la proportion des conformations préexistantes avant l'irradiation ou de la destruction de ces groupements suite à des scissions des chaînes ou de liaisons et les réorganisations chimiques subséquentes. Ces processus seront nommés ci-après « consommation » (Figure IV-3). Cette consommation augmente quand la dose augmente.
- 2) En plus des bandes associées à la formation de CO_2 (gazeux et piégé), l'apparition de nouvelles bandes d'absorption associées aux vibrations de liaisons présentes dans de nouveaux groupements créés sous irradiation.

Les absorbances des bandes créées apparaissent beaucoup moins importantes que les variations des absorbances des bandes consommées même lorsqu'il s'agit de nouveaux groupements dont les bandes d'absorption sont positionnées très proches de celles des groupements consommés, et donc qui possèdent un coefficient d'extinction molaire proche. Ceci a été observé dans de précédentes études (Ventura, 2013a) et expliqué par le fait qu'il suffit d'une variation minime autour des groupements pour observer un glissement dans la position de la bande d'absorption concernée. Or la nouvelle bande est positionnée très proche de l'ancienne mais son intensité étant très faible, elle ne pourra pas être distinguée de la bande existant préalablement.

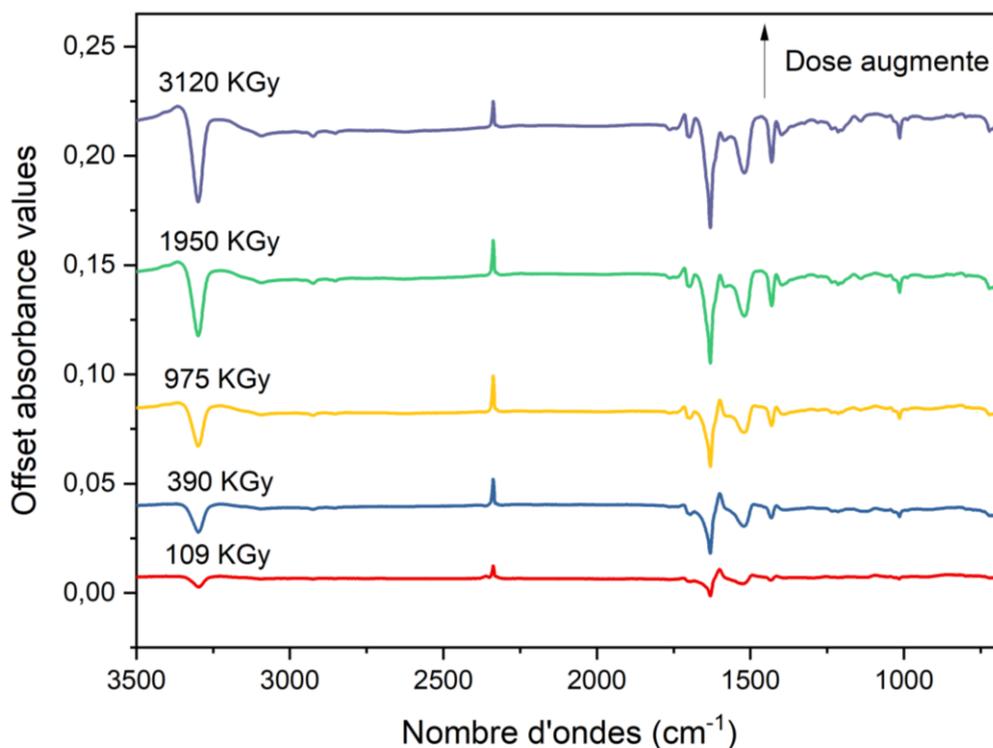


Figure IV-2 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3500-680 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 70 kGy \rightarrow 250 kGy \rightarrow 625 kGy \rightarrow 1250 KGy \rightarrow 2000 kGy.

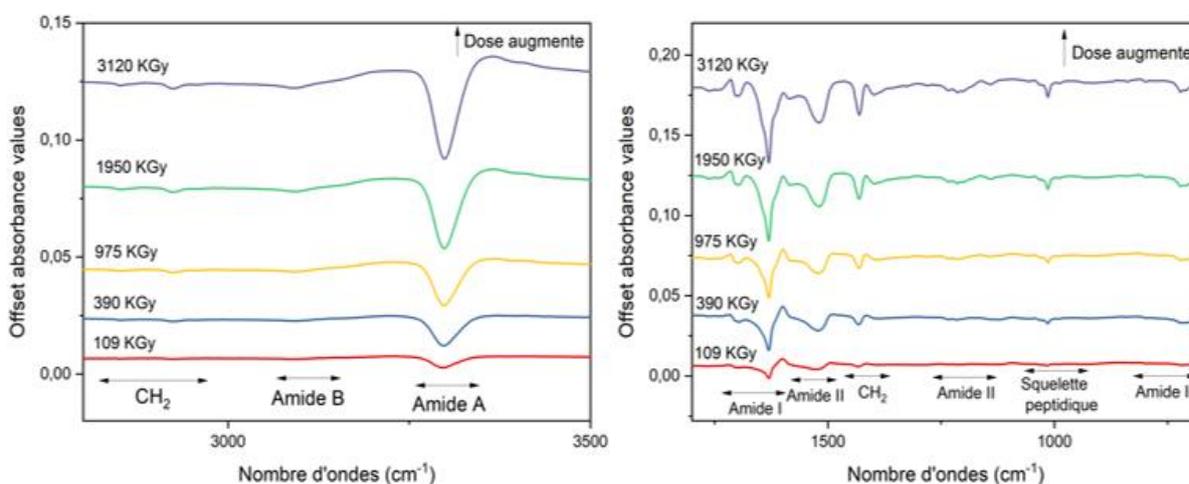


Figure IV-3 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 109 kGy \rightarrow 390 kGy \rightarrow 975 kGy \rightarrow 1950 KGy \rightarrow 3120 kGy. À gauche : région 3500-2800 cm^{-1} et à droite : région 1800-680 cm^{-1}

1.1.1. Évolution des bandes consommées

Afin de permettre une analyse quantitative, l'évolution de l'absorbance, normalisée à l'absorbance avant irradiation, de plusieurs bandes présentes dans les spectres IRFT de films de PG irradiés avec des faisceaux d'électrons a été suivie (Figure IV-4). Quelle que soit la bande d'absorption considérée, l'absorbance normalisée, A/A_0 , évolue linéairement en fonction de la dose aux faibles doses et présente une tendance à la saturation aux fortes doses. Le Tableau IV-1 montre les rendements radiochimiques initiaux associés, calculés comme expliqué dans la section 3.4.1 du chapitre II.

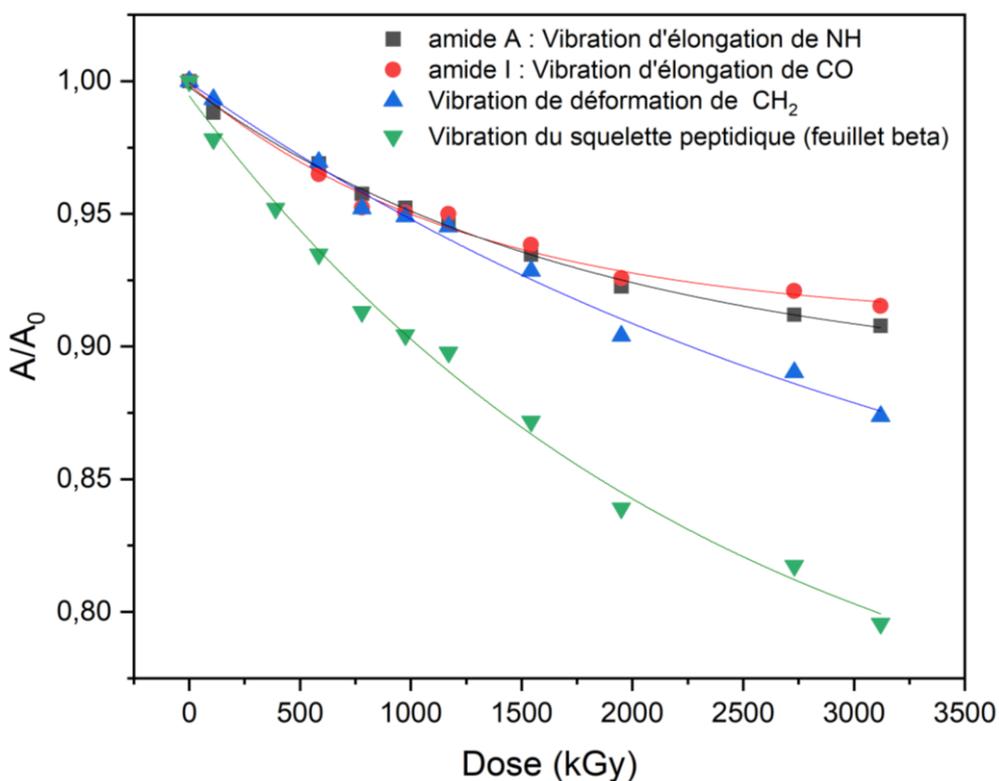


Figure IV-4 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (vibration d'élongation de CO), squelette peptidique (vibration d'élongation de C-C et C-N) et vibration de déformation de CH₂ (Cas des irradiations avec des électrons de 1 MeV).

Tableau IV-1 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux apparents de consommation des bandes d'intérêt.

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupement	Vibration	G ₀ (mol/J)
1634	Amide I	ν_{CO}	-1,25.10 ⁻⁶
3300	Amide A	ν_{NH}	-1,07.10 ⁻⁶
1431	CH ₂	δ_{CH_2}	-1,04.10 ⁻⁶
1015	Squelette peptidique	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	-1,97.10 ⁻⁶

Les bandes d'absorption associées aux vibrations ν_{CO} , ν_{NH} présentent la même évolution dans tout le domaine de doses. L'évolution de la bande d'absorption liée aux δ_{CH_2} est confondue avec les deux premières aux faibles doses (G_0 similaire) et s'en écarte au plus fortes doses. Sa consommation y est alors plus rapide. La consommation de la bande de CH₂ peut être due, en plus des deux situations indiquées plus haut (changement de conformation et/ou scission des liaisons amides changeant l'environnement autour de CH₂), à la scission de CH générant le radical le plus stable attendu. Par ailleurs, la présence de l'atome d'azote active les atomes d'hydrogène en α et augmente leur sensibilité aux abstraction de protons.

La bande du squelette peptidique évolue plus rapidement que les trois bandes précédentes, dès les plus faibles doses. Son rendement radiochimique de consommation aux faibles doses, G_0 , correspond

au double de ceux de ces trois bandes. Les changements ayant lieu autour de la bande du squelette peptidique, qui représente les vibrations d'élongation de $C_{\alpha}C$ et de $C_{\alpha}N$, apparaissent plus efficaces que ceux impliquant le groupement amide. Cette différence de sensibilité peut être liée à la manière dont ces groupes interagissent avec leur environnement immédiat et à la manière dont les changements conformationnels et structuraux affectent ces vibrations spécifiques du squelette peptidique.

Il est important de noter qu'à une dose > 3 MGy, la consommation maximale de l'absorbance de la bande du squelette peptidique atteint 20%. Cette observation suggère qu'à cette dose, 80% de la structure initiale demeure intacte soulignant la radiorésistance de PG en phase condensée sous R.I. de faible TEL sous hélium.

1.1.2. Radiosensibilité des différentes conformations

La position de la bande d'absorption associée aux vibrations du squelette peptidique dépend de la conformation de la PG. Elle est composée de deux raies distinctes : l'une à 1014 cm^{-1} , correspondant aux feuillets β , et l'autre à 1028 cm^{-1} , associée aux aux hélices 3_{10} . L'évolution en fonction de la dose de l'absorbance normalisée à l'absorbance initiale de ces deux sous-composantes (Figure IV-5) montre que l'absorbance de la bande à 1014 cm^{-1} diminue plus rapidement que celle de la bande à 1028 cm^{-1} . La bande à 1014 cm^{-1} étant attribuée au squelette dans les feuillets β , cette conformation apparaît plus sensible aux irradiations avec les électrons que les autres. La valeur de G_0 pour la bande vers 1028 cm^{-1} est de $-8,87 \cdot 10^{-7}\text{ mol/J}$ soit la moitié de celle de la bande vers 1014 cm^{-1} répertoriée dans la section précédente.

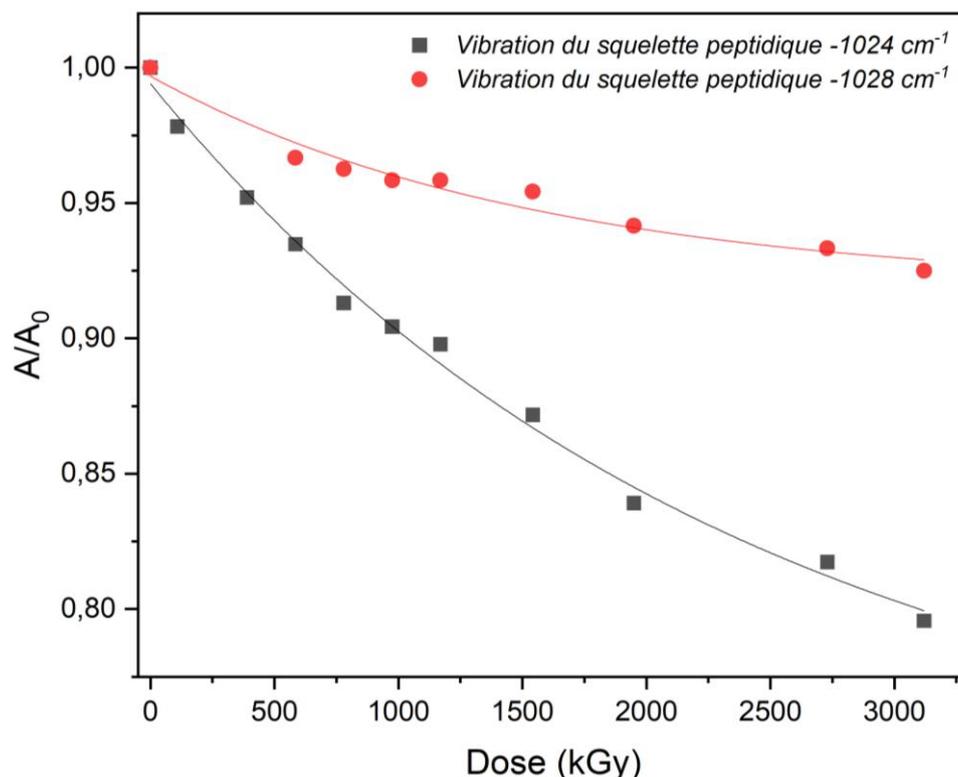


Figure IV-5 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande du squelette peptidique, celle à 1014 cm^{-1} qui correspond à des feuillets beta et à 1028 cm^{-1} aux autres conformations (Cas des irradiations avec des électrons de 1 MeV).

1.1.3. Création de CO₂ piégé dans les films de PG-TFA

La création de molécules de CO₂ piégé dans le PG est suivie à travers l'absorbance de la bande d'absorption à 2337 cm⁻¹, attribuée aux elongations antisymétriques du CO₂. Un autre pic, associé aux vibrations de déformation du CO₂, positionné vers 665 cm⁻¹ est également présent après irradiation mais son évolution n'a pas été suivie sous irradiation. Les molécules de CO₂ qui diffusent hors du film sous forme gazeuse à température ambiante n'ont pas été prises en compte dans cette évaluation. Cette décision découle de l'utilisation du dispositif CESIR, lequel contient deux autres échantillons aux côtés du PG lors de l'irradiation. Par conséquent, il n'est pas possible d'isoler exclusivement la création de CO₂ provenant du PG lui-même et présent dans l'atmosphère gazeuse.

La Figure IV-6 représente les spectres de soustraction de PG irradiés sous faisceaux d'électrons à différentes doses, dans la région autour de 2337 cm⁻¹. Comme l'illustrent ces graphiques, l'absorbance liée à la bande à 2337 cm⁻¹ augmente avec la dose, indiquant une formation croissante de molécules de CO₂ piégées dans le polymère en réponse à des doses croissantes de rayonnement ionisant.

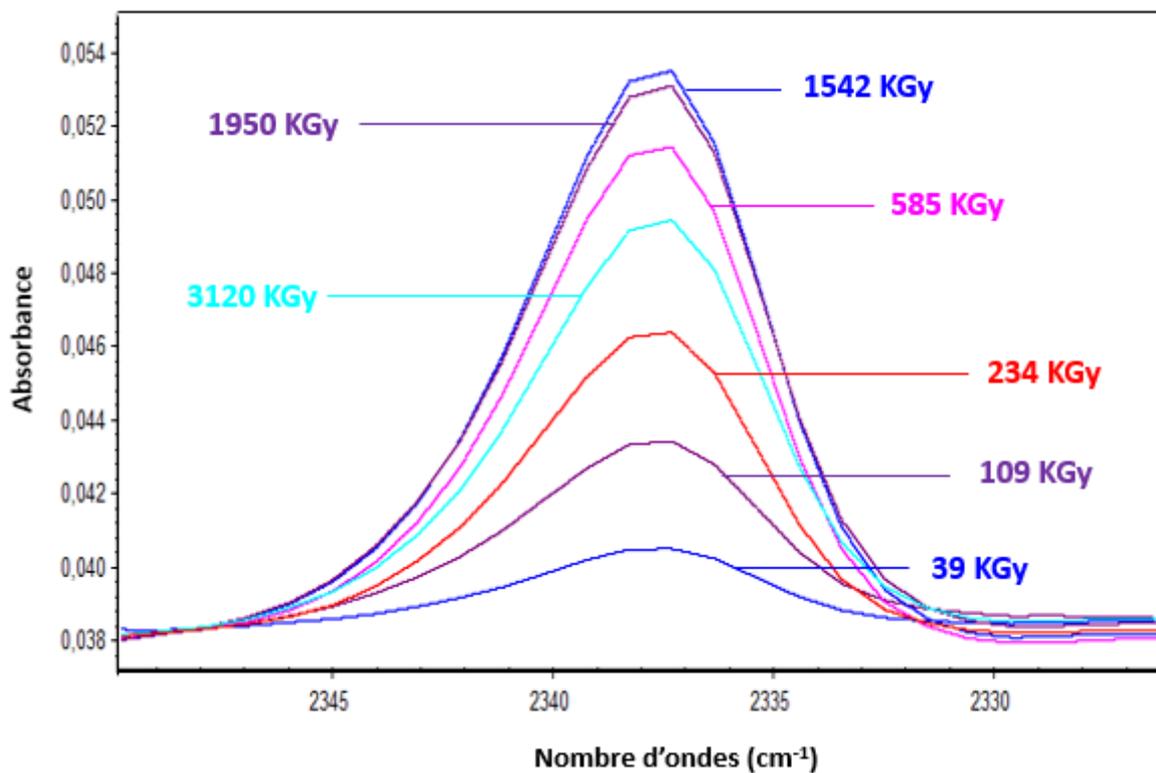


Figure IV-6 : Spectres IRFT du PG irradié avec des électrons de 1 MeV dans la région 2400-2300 cm⁻¹ après soustraction de l'environnement de l'irradiation propre à chaque pas d'irradiation.

La Figure IV-7 montre l'évolution de la concentration de CO₂ (en M) piégés dans deux films de PG d'épaisseurs différentes, l'un de 0,9 μm et l'autre de 1,27 μm pendant l'irradiation avec des électrons de 1 MeV.

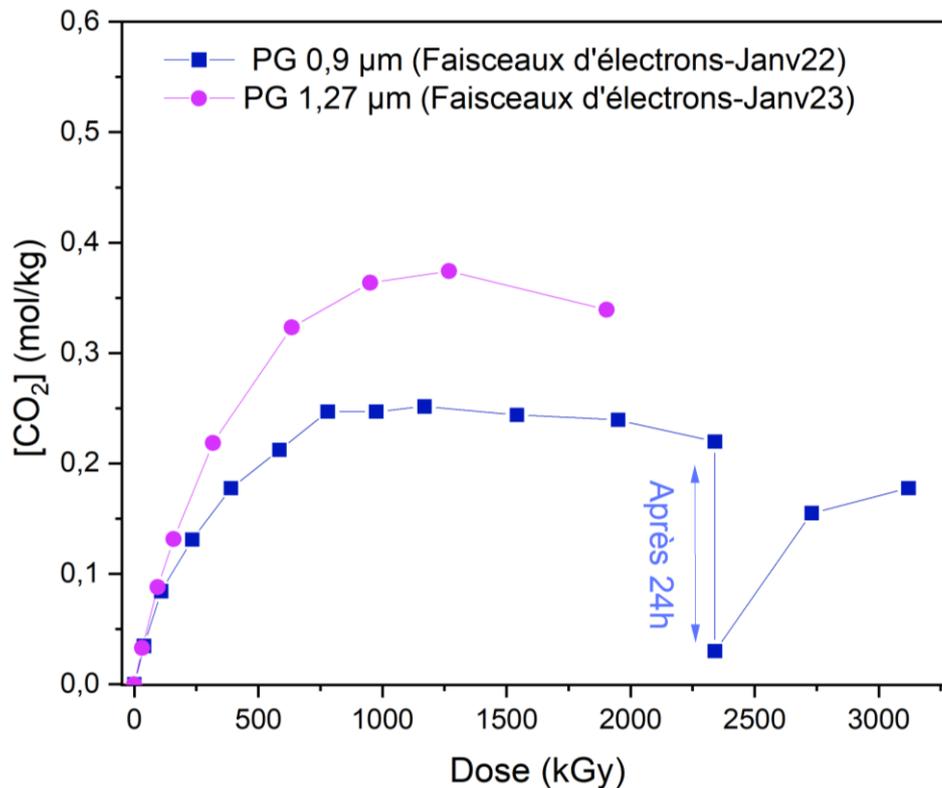


Figure IV-7 : Évolution de la concentration de CO₂ piégé dans deux films de PG d'épaisseur 0,9 et 1,27 μm respectivement sous irradiation avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV en fonction de la dose (kGy).

Dans le cas du film d'une épaisseur de 0,9 μm irradié avec des faisceaux d'électrons, la concentration en CO₂ piégé dans le film augmente avec la dose jusqu'à une valeur seuil puis diminue graduellement si l'irradiation continue. Cependant, il est pertinent de noter qu'après 24 h sans irradiation, une libération substantielle de CO₂ depuis le film est observée. À la reprise de l'irradiation, une fraction du CO₂ formé est de nouveau piégée dans le film. En ce qui concerne le film de 1,27 μm d'épaisseur, une évolution similaire est observée. Cependant, la concentration en CO₂ y est plus importante dès les doses moyennes et le seuil de saturation du film en CO₂ est atteint à des doses plus élevées. L'observation d'une progression analogue des concentrations en CO₂ jusqu'à une dose de 75 kGy, entre les deux films de polymère (PG), indique que la valeur du rendement initial de création du CO₂ piégé dans le film (notée G₀) est indépendante de l'épaisseur du film. Cette valeur est déterminée par la pente de l'évolution linéaire au sein de cette plage de doses comme expliqué dans la section 3.4.1 du chapitre II et est évaluée à $7,67 \times 10^{-7}$ mol/J. L'influence de l'épaisseur et la stabilité permet d'associer cette évolution à une diffusion lente du CO₂ dans le film.

Sur la base de la structure chimique des unités répétitives, la formation de CO₂ n'est pas réellement attendue dans des polypeptides à chaînes très longues. Elle est le plus probablement due à la rupture des fonctions acides en bout de chaînes. Le rendement élevé obtenu dans notre étude est le plus probablement dû à la disparité et la longueur des chaînes (0,5 et 5 kDa) dans notre étude. Les films de PG utilisés dans cette thèse contiennent donc des chaînes plus ou moins courtes et donc un nombre de bouts de chaînes important.

1.1.4. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Parallèlement à la diminution de l'absorbance des diverses bandes dans les spectres IRFT des PG-TFA irradiés sous faisceaux d'électrons, les spectres de soustraction ont montré l'apparition de nouvelles bandes dont les positions et les attributions les plus probables seront discutées ci-dessous.

1.1.4.1. Région spectrale 3500-2800 cm^{-1}

Dans cette région spectrale, les nouvelles bandes sont observées à 3412-3365 cm^{-1} (Figure IV-8).

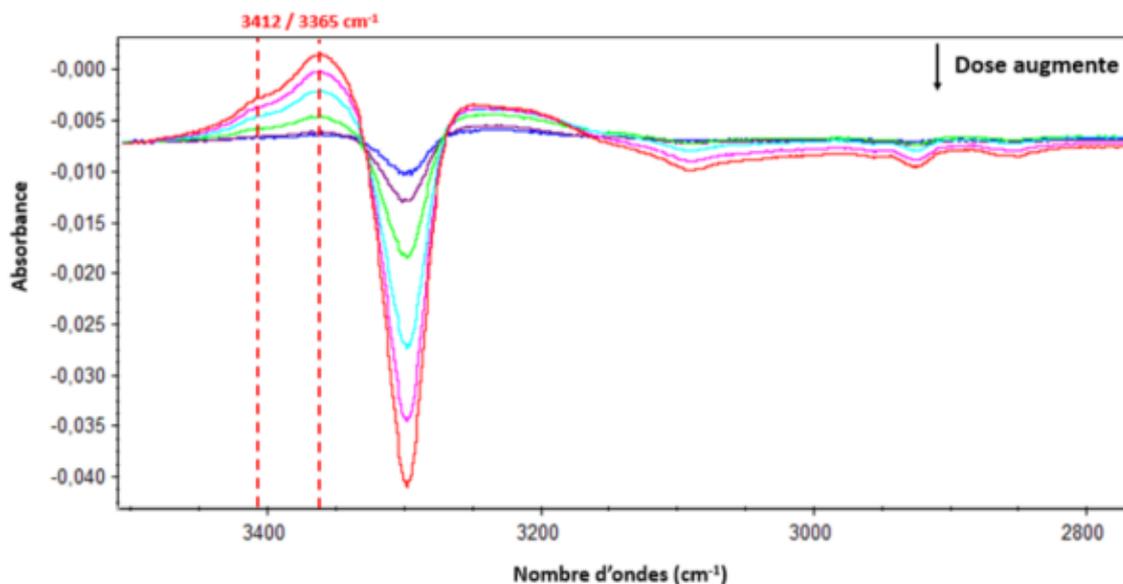


Figure IV-8 : Spectres IRFT d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 75 kGy \rightarrow 125 kGy \rightarrow 250 kGy \rightarrow 500 kGy \rightarrow 750 kGy \rightarrow 1000 kGy. Région : 3500-2800 cm^{-1}

L'analyse du spectre montre qu'il existe un doublet vers 3412/3365 cm^{-1} . Le doublet est potentiellement attribué à des vibrations ν_{NH} amides ou amines ; primaires ou secondaires. Puisqu'il s'agit d'un doublet, il apparaît judicieux de l'attribuer à des amines primaires (RNH_2) ou des amides primaires (RCONH_2). Dans le cas des amides primaires (RCONH_2), un doublet vers 1630/1660 cm^{-1} attribué à ν_{CO} et δ_{NH_2} , respectivement, est attendu. De même, un espacement compris entre 100 et 200 cm^{-1} entre les raies formant le doublet est attendu. Or, l'espacement observé entre les deux raies dans nos spectres est plus faible et plus en accord avec celui attendu pour des amines primaires.

Par conséquent, le doublet 3412/3365 cm^{-1} , est attribué le plus probablement à des $\nu_{as NH}$ et $\nu_{s NH}$ des amines primaires.

La bande vers 3365 cm^{-1} est le plus probablement attribuée à l'absorption liée aux vibrations ν_{NH} dans des amides secondaires (RCONHR') ou des amines secondaires (RNHR').

1.1.4.2. Région spectrale 1800-1350 cm^{-1}

Dans cette région spectrale, cinq nouvelles bandes sont observées à 1710, 1680, 1600, 1475 et 1412 cm^{-1} (Figure IV-9).

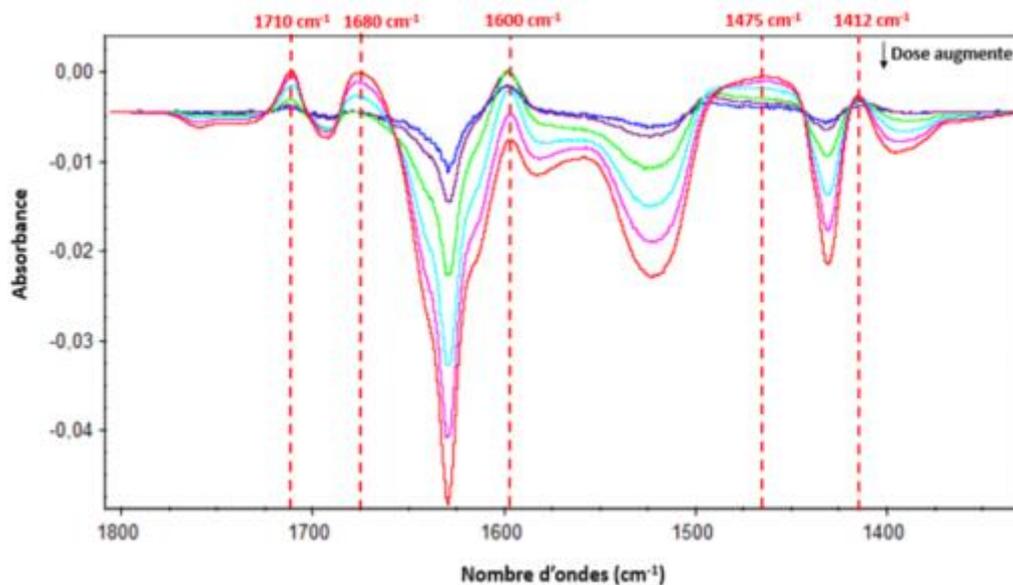


Figure IV-9 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 75 kGy → 125 kGy → 250 kGy → 500 kGy → 750 kGy → 1000 kGy. (Région : 1800-1350 cm^{-1})

La bande vers 1710 cm^{-1} est attribuée à l'absorption des vibrations ν_{CO} dans des cétones.

La bande vers 1680 cm^{-1} est attribuée soit aux vibrations ν_{CO} dans des amides secondaires libres (RCONHR') en phase désordonnée ou dans des N-alkylamides (HCONHR'), soit à des vibrations ν_{CN} dans des imines (RC=NR') (Colthup, 2012). L'absence de nouvelles bandes Amide II semble aller à l'encontre de la formation d'amides secondaires.

La bande positionnée à 1600 cm^{-1} est plutôt attribuée à des vibrations δ_{NH_2} dans des amines primaires.

La bande vers 1475 cm^{-1} est attribuée à des groupes CH_2 (δ_{CH_2}) dans des environnements différents des environnements initiaux.

La bande vers 1412 cm^{-1} est très faible, peut être attribuée à des vibrations de déformation dans le plan des groupes CH_2 (δ_{CH_2}) en α des cétones.

1.1.4.3. Région spectrale 1300-630 cm^{-1}

Dans cette région spectrale, trois nouvelles bandes sont observées à 1117, 1043 et 650 cm^{-1} (Figure IV-10).

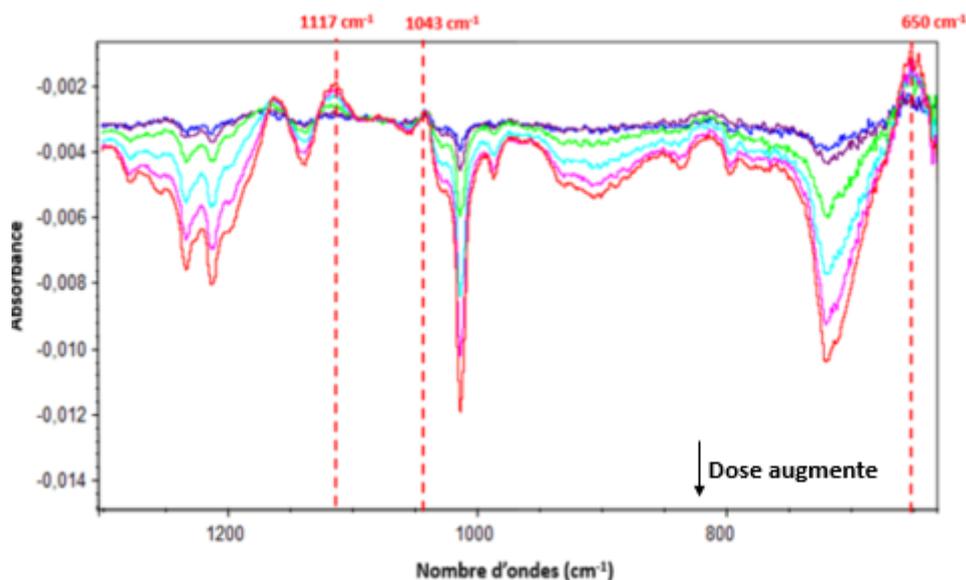


Figure IV-10 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 75 kGy → 125 kGy → 250 kGy → 500 kGy → 750 kGy → 1000 kGy. (Région : 1300-630 cm^{-1})

Les deux bandes vers 1117 et 1044 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations d'élongation $\nu_{\text{C-N}}$ dans des amines primaires de type CH-NH_2 . La bande vers 650 cm^{-1} est attribuée à la vibration de déformation de CO_2 .

1.2. Émission gazeuse

Lorsque les films de PG ont été irradiés avec des rayonnements ionisants de faible TEL, quatre gaz ont été identifiés (H_2 , CO , CO_2 et CH_4) dont deux ont été quantifiés, H_2 et CO . La formation du CO_2 a été discutée plus haut et attribuée à des scissions de bouts de chaînes carboxyles. Cependant, l'évolution de sa concentration massique en fonction de la dose n'a montré aucune tendance claire. CH_4 a été détecté avec une intensité très faible, en effet son intensité était de l'ordre de la ligne de base ce qui a rendu son quantification impossible. La formation de méthane n'est pas attendue dans le PG par manque de groupe méthane tant en bout de chaîne, qu'en groupement pendent. La Figure IV-11 montre l'évolution, en fonction de la dose (kGy), de la concentration massique de dihydrogène et du monoxyde de carbone (mol/kg) émis par unité de masse du polymère à partir d'un film de PG-TFA ($R=0,75$) irradié sous atmosphère d'hélium avec des faisceaux d'électrons. L'évolution de l'émission de H_2 en fonction de la dose reste linéaire alors que celle de CO montre une tendance à la saturation au-dessus de 300 kGy. Les valeurs des rendements radiochimiques de H_2 et CO sont également reportées sur le graphique. Le rendement d'émission de H_2 correspond au double de celui de CO .

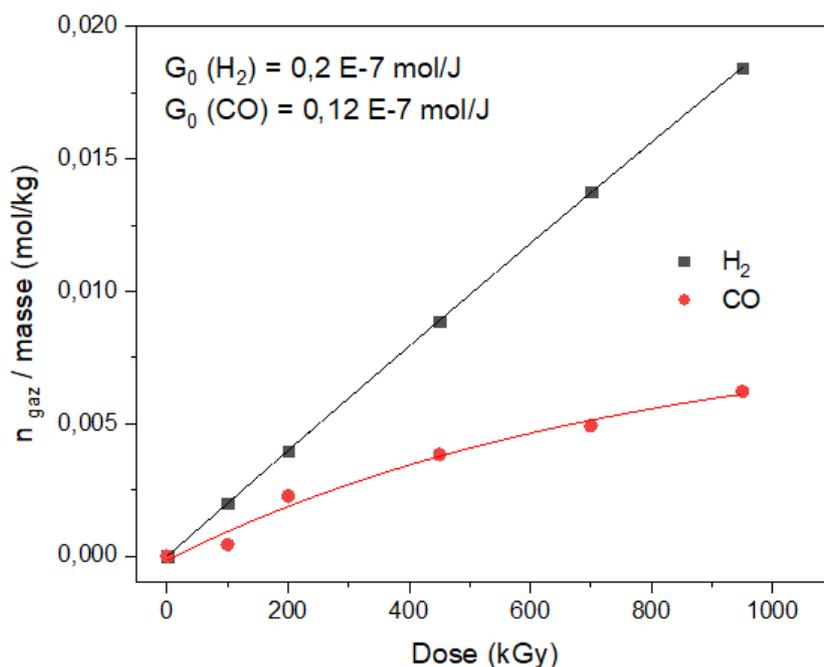


Figure IV-11 : Évolution du nombre de mol de H₂ et CO crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à faible TEL

La formation de H₂ est initiée par le clivage des liaisons CH, du groupement -CH₂-, favorisé par la facilité avec laquelle les atomes d'hydrogène peuvent échapper aux effets de cage à l'état solide malgré l'énergie de dissociation plus élevée des liaisons C-H comparée à celle des autres liaisons. La deuxième étape implique l'abstraction d'un proton sur la chaîne peptidique. Elle n'implique donc pas forcément la scission de la chaîne, à l'inverse de CO dont la formation nécessite le clivage de la fonction amide.

1.3. Analyse thermique

Des films de PG-TFA d'une épaisseur d'environ 20-40 µm ont été irradiés avec des rayons γ de 1,55 MeV à un débit de dose de 0,96 kGy/h, à 25 et 50 kGy. Ces doses ont été appliquées afin d'essayer d'appréhender les modifications ayant lieu aux très faibles doses et ne pouvant être analysées en IRTF. L'impact de ces irradiations sur la stabilité thermique des échantillons de PG a été investigué par le biais de l'analyse thermogravimétrique (ATG).

Les Figure IV-12, Figure IV-13 et la Figure IV-14 montrent les thermogrammes ATG obtenus avec de poudre de PG-TFA non irradiés et de films de PG-TFA irradiés à 25 et 50 kGy. Les courbes dérivées sont affichées sur les graphiques correspondants.

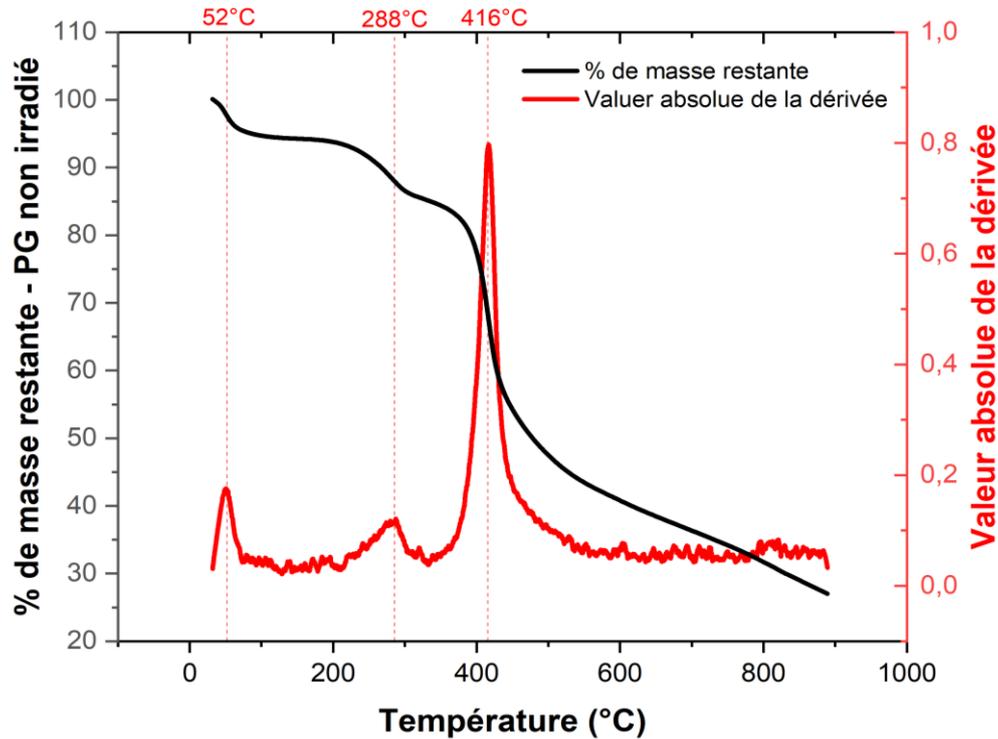


Figure IV-12 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). La vitesse de chauffe est de 20 °C.min⁻¹. En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG-TFA non irradiée.

Pour résumer la discussion sur l'évolution thermique des poudres de PG vierge développée dans le chapitre 3 section 2, l'attribution des différentes transformations dans le PG sont reprises dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2 : Tableau montrant la température des différents pics qui apparaissent sur la courbe de la valeur absolue du dérivé du thermogramme et leur attribution la plus probable.

Température de la transformation (°C)	Masse restante (%)	Attribution
52	94 %	<u>Désorption de l'eau surfacique</u>
288	85 %	<u>Dégradation chimique</u> Bout des chaînes Dépolymérisation (polymères → oligomères)
416	55 %	<u>Dégradation chimique</u>
500-900	27 %	Cyclisation Dépolymérisation (polymères → monomères +oligomères) Scission de chaînes

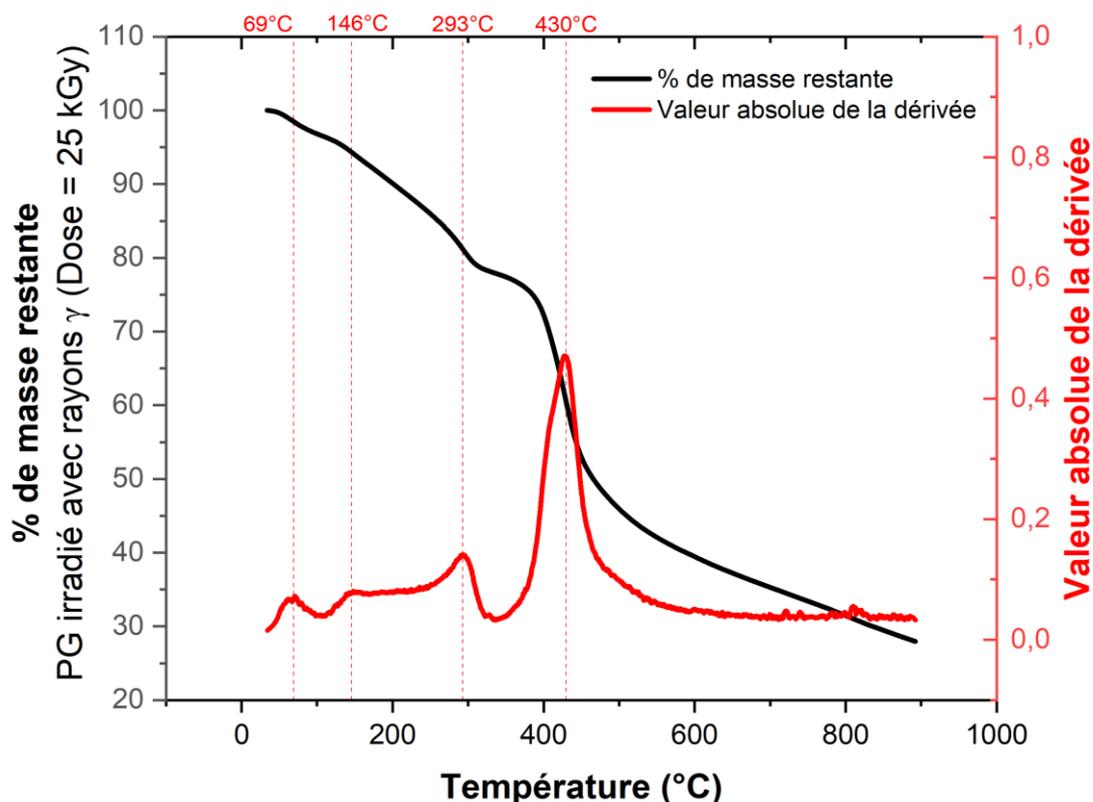


Figure IV-13 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG irradié avec des rayons γ (dose = 25 kGy).

Les thermogrammes de la poudre non irradiée et des films irradiés à 25 kGy diffèrent essentiellement sur la température de la transition T_1 et sur la cinétique de perte de masse au cours de la transformation T_2 .

La température à laquelle survient la transformation T_1 augmente après irradiation. Elle passe ainsi de 52°C dans le polymère non irradié à 69°C dès la première dose d'irradiation. La perte de masse associée quant à elle diminue lorsque la dose augmente; passant de 6% à 3% à 50 kGy (Tableau IV-2). La cinétique de perte de masse au cours de la transformation T_2 représente la différence la plus importante entre les échantillons vierge et irradiés. Elle a lieu sur un intervalle de température très réduit et centré à 293°C avant irradiation mais s'étale sur un intervalle plus étendu, entre 146°C et 293°C, dans le film irradié. La perte de masse associée passe de 9% à 19% après irradiation. Aucun effet de la dose déposée n'est observé ni sur l'intervalle de température, ni sur la perte de masse entre 25 kGy (Figure IV-13) et 50 kGy (Figure IV-14). L'extension de la température de dégradation sur un domaine large de température peut être associée à plusieurs facteurs : l'augmentation des molécules absorbées dans l'échantillon par rapport aux molécules surfaciques, l'existence de chaînes de tailles différentes ou l'existence de zones amorphes (voir discussion Chapitre III, section 2).

La troisième transformation, T_3 , a lieu à des températures légèrement plus élevées après irradiation partant de 416°C dans l'échantillon vierge à 430°C à 25 kGy et 426°C à 50 kGy. Par ailleurs, la forme du pic de la dérivée associé, fin et symétrique avant irradiation s'élargit légèrement et devient asymétrique après irradiation. Cette forme semble indiquer l'existence de deux composantes dont une autour de 400°C bien que la perte de masse associée reste pratiquement inchangée.

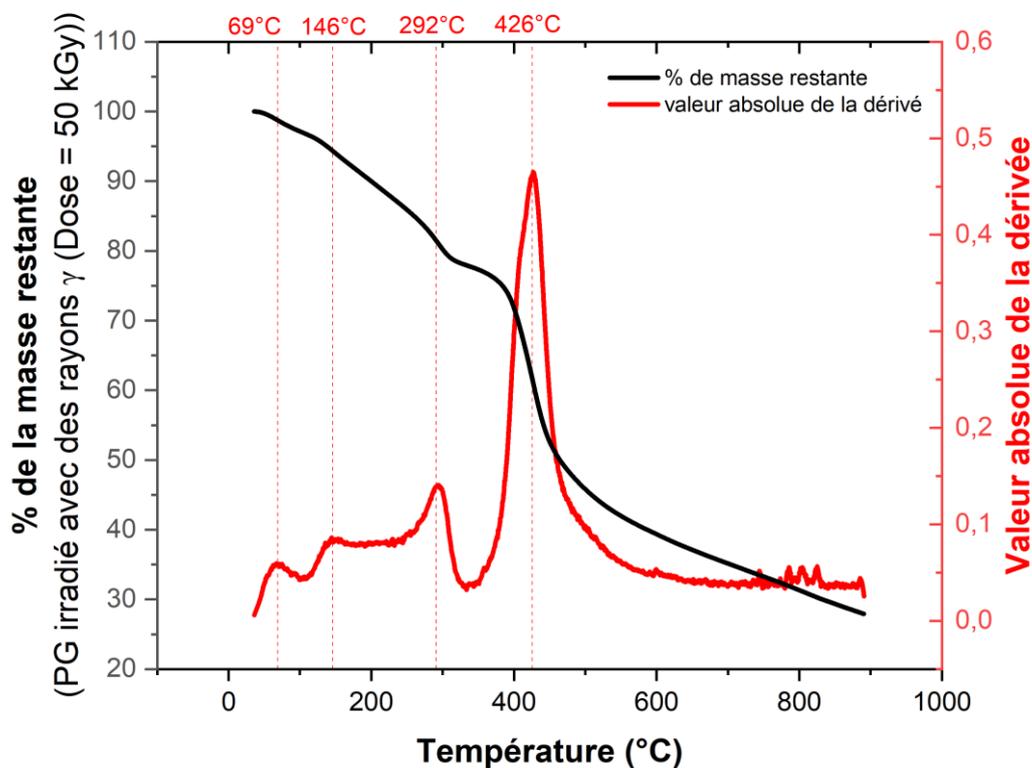


Figure IV-14 : En noir, l'évolution de la perte de la masse (%) en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de PG irradié avec des rayons γ (dose = 50 kGy).

Tableau IV-3 : Tableau montrant les valeurs de température et de perte de masse (%) relié à chaque transformation pour chacun des films non irradié, irradié avec 25 kGy et avec 50 kGy.

Nom	Non irradié		Irradié (25 kGy)		Irradié (50 kGy)	
	Tp	Perte de masse (%)	Tp	Perte de masse (%)	Tp	Perte de masse (%)
T1	52	6	69	4	69	3
T2	288	9	146/293	19	146/292	19
T3	416	58	430	50	426	50

Le dernier segment de la dégradation, au-delà de 500°C, reste inchangé après irradiation.

La perte de masse associée aux transformations hors perte de l'eau surfacique, reste identique mais elles sont initiées dès les températures plus basses (146°C). Cette évolution est une indication de la scission des chaînes, dès les faibles doses. Par contre, augmenter la dose de 25 kGy à 50 kGy n'a engendré aucune variation d'ampleur sur le comportement thermique de la PG.

1.4. Conclusion partielle

La consommation des bandes liées aux vibrations associées aux fonctions amide et méthylène, qui indique un changement dans l'environnement autour de ces groupements sous irradiation nous a amené à proposer deux hypothèses pouvant être à l'origine d'un tel comportement :

Hypothèse 1 : une variation dans la proportion des conformations préexistantes

Hypothèse 2 : une destruction de ces groupements suite à des scissions des chaînes ou de liaisons et les réorganisations chimiques subséquentes.

L'hypothèse 1 est difficile à écarter à cause de l'existence parmi les bandes formées de deux bandes qui peuvent être attribuées aux amides secondaires dans des « random coils » soit les bandes Amide I à 1680 cm^{-1} et Amide A à 3365 cm^{-1} . L'absence de bandes Amide II nouvelles semble aller à l'encontre de cette hypothèse mais il faut garder en tête sa largeur qui pourrait rendre difficile l'extraction d'une nouvelle raie dans cette bande et le fait que les vibrations Amide II sont moins spécifiques aux conformations (Chapitre III, section 1.1.1.2). L'attribution de ces bandes à des imines ou les N-alkylamides pour la bande vers 1680 cm^{-1} et les amines secondaires pour la bande vers 3365 cm^{-1} n'est pas à exclure.

L'hypothèse 2 est inévitable pour deux raisons, la première est l'existence parmi les nouvelles bandes de bandes d'absorption attribuées à des groupements dont la formation nécessite la rupture des liaisons peptidiques, comme les bandes vers 1710 cm^{-1} et 1412 cm^{-1} relatives aux groupes cétones, le doublet vers $3450\text{-}3340\text{ cm}^{-1}$, la bande vers 1600 cm^{-1} , les deux bandes vers 1117 cm^{-1} et 1044 cm^{-1} , tous relatives à la formation des amines primaires. La deuxième raison est la formation, parmi les gaz diffusés, du CO dont la seule source est une double scission au niveau de la fonction amide. Il est illusoire de vouloir trancher entre ces deux hypothèses dans la mesure où la rupture de l'ordre à grande distance par la formation des défauts peut se faire simultanément avec la formation de nouveaux groupements par rupture des liaisons existantes et leur réorganisation. De plus, il est connu que les processus ayant lieu simultanément sous irradiation des polymères sont diverses.

Le Tableau IV-4 résume les nouvelles bandes et leur attribution la plus probable.

Tableau IV-4 : Position et attribution la plus probable des nouvelles bandes formées dans le cas de PG-TFA

Position (cm^{-1})	Attribution – Amines primaires	Groupement
3412-3365	ν_{NH_2}	$\text{NH}_2 + \text{RCONHR}'$
1600	δ_{NH_2}	NH_2
1117-1044	$\nu_{\text{C}\alpha\text{N}}$	NH_2
1710	ν_{CO}	RCOR'
1412	δ_{CH_2}	CH_2 en α des cétones
1680	ν_{CO} ou ν_{CN}	RCONHR' ou $\text{RC=NHR}'$
1475	δ_{CH_2}	CH_2

Parmi les gaz diffusés, nous avons identifiés et quantifiés le dihydrogène qui a un G_0 double de celui de CO. En plus du CO et du H_2 , du CO_2 , tant dans l'atmosphère d'irradiation que piégé dans le film a été identifié. De part la configuration des irradiations dans CESIR (3 films), il est difficile d'attribuer spécifiquement le CO_2 en phase gazeuse au PG. Par contre, le CO_2 piégé dans le film de PG provient du PG. Sa formation, avec un rendement non négligeable, est le plus probablement associée à des ruptures des acides en bout de chaînes, dans les chaînes courtes.

A la dose maximale appliquée dans le cadre de ce travail (3 MGy), l'absorbance de la bande d'absorption relative aux vibrations du squelette peptidique des chaînes de PG en feuillets β , qui présente la variation la plus importante, a diminué d'environ 15- 20 %. Environ 20 % des structures initiales sont perdues soit par scission des liaisons peptidiques, soit par simple perte de l'ordre à grande distance conduisant à la formation d'une structure désordonnée de type « random coils ». En parallèle, environ 80 % du matériau présente une structure identique à celle du polymère initial.

2. Irradiation des films de PG-TFA (R = 0,75) avec des rayonnements ionisants de forts TEL

2.1. Défauts macromoléculaires

Les échantillons de PG-TFA ont été irradiés sous atmosphère inerte avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A et analysés en ligne par spectroscopie IRFT. Les spectres obtenus à différentes doses sont regroupés dans les Figure IV-15, Figure IV-16, Figure IV-17 et Figure IV-18 pour les régions spectrales $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$, $2350\text{-}2310\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$ et $1300\text{-}700\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

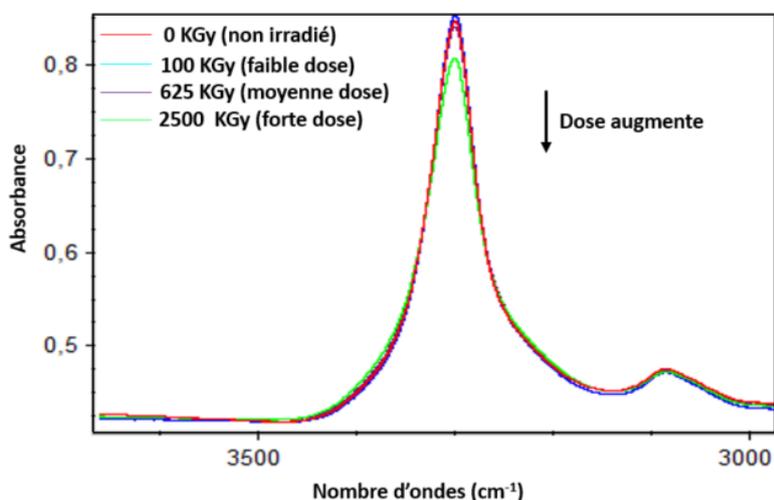


Figure IV-15 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 625 kGy (moyenne dose) \rightarrow 2500 kGy (forte dose). Région $3700\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$

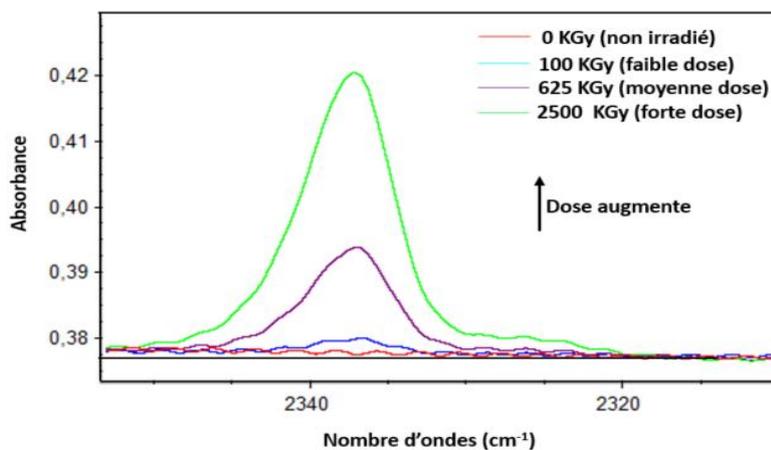


Figure IV-16 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 625 kGy (moyenne dose) \rightarrow 2500 kGy (forte dose). Région $2350\text{-}2310\text{ cm}^{-1}$

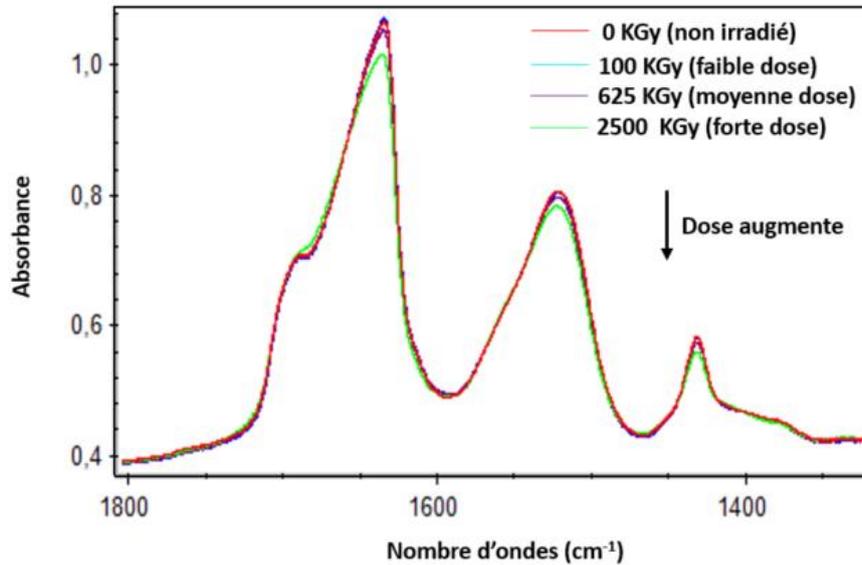


Figure IV-17 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 625 kGy (moyenne dose) \rightarrow 2500 kGy (forte dose). Région 1800-1450 cm^{-1}

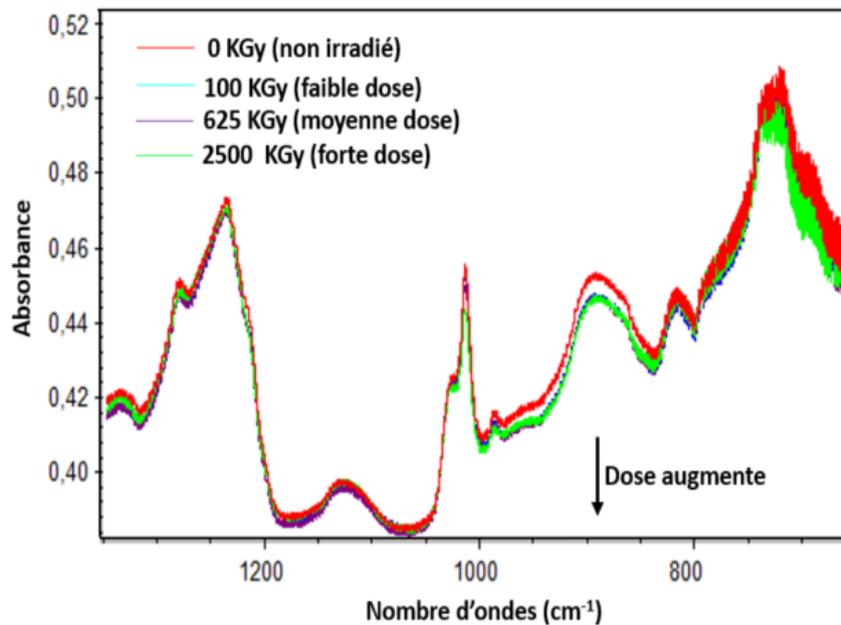


Figure IV-18 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 625 kGy (moyenne dose) \rightarrow 2500 kGy (forte dose). Région 1300-700 cm^{-1}

Les spectres IRFT du film de PG-TFA irradié avec des faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ montrent des modifications semblables à celles observées à faible TEL. Il s'agit notamment de la diminution de l'absorbance de certaines raies présentes dans le spectre du PG-TFA vierge et l'apparition de nouvelles raies dont l'absorbance augmente avec la dose autour de 2337 cm^{-1} (Figure IV-16), attribuée au CO_2 piégé dans le film (i.e. n'ayant pas diffusé dans la cellule de l'irradiation). Ces spectres ne montrent pas la formation de CO_2 gazeux puisque le spectre de l'environnement après chaque pas d'irradiation a été soustrait.

Les spectres obtenus avec les films irradiés à différentes doses sont soustraits du spectre du film vierge (Figure IV-19). Les spectres de soustraction ont permis de visualiser plus clairement la consommation

des bandes liées aux vibrations associées aux fonctions amides et au méthylène, $-CH_2-$ et l'apparition, en plus du CO_2 , de nouvelles bandes d'absorption associées aux vibrations de liaisons présentes dans de nouveaux groupes.

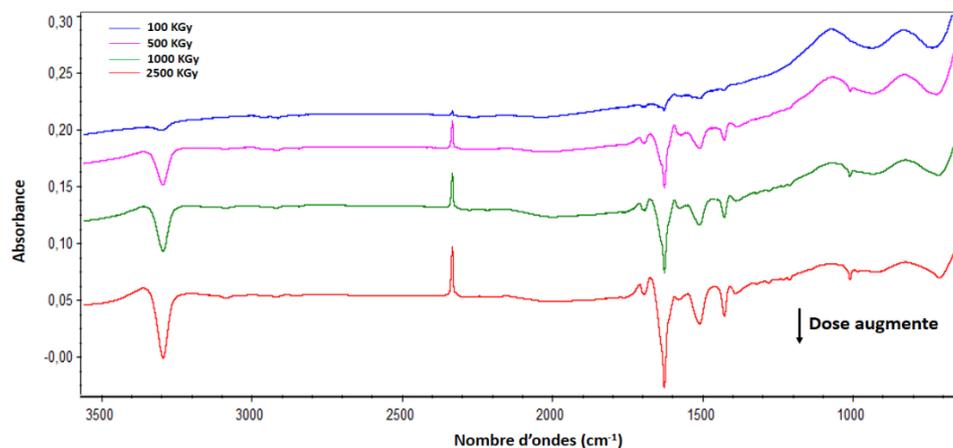


Figure IV-19 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation dans la région $3500-600\text{ cm}^{-1}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : $100\text{ kGy} \rightarrow 500\text{ kGy} \rightarrow 1000\text{ kGy} \rightarrow 2500\text{ kGy}$.

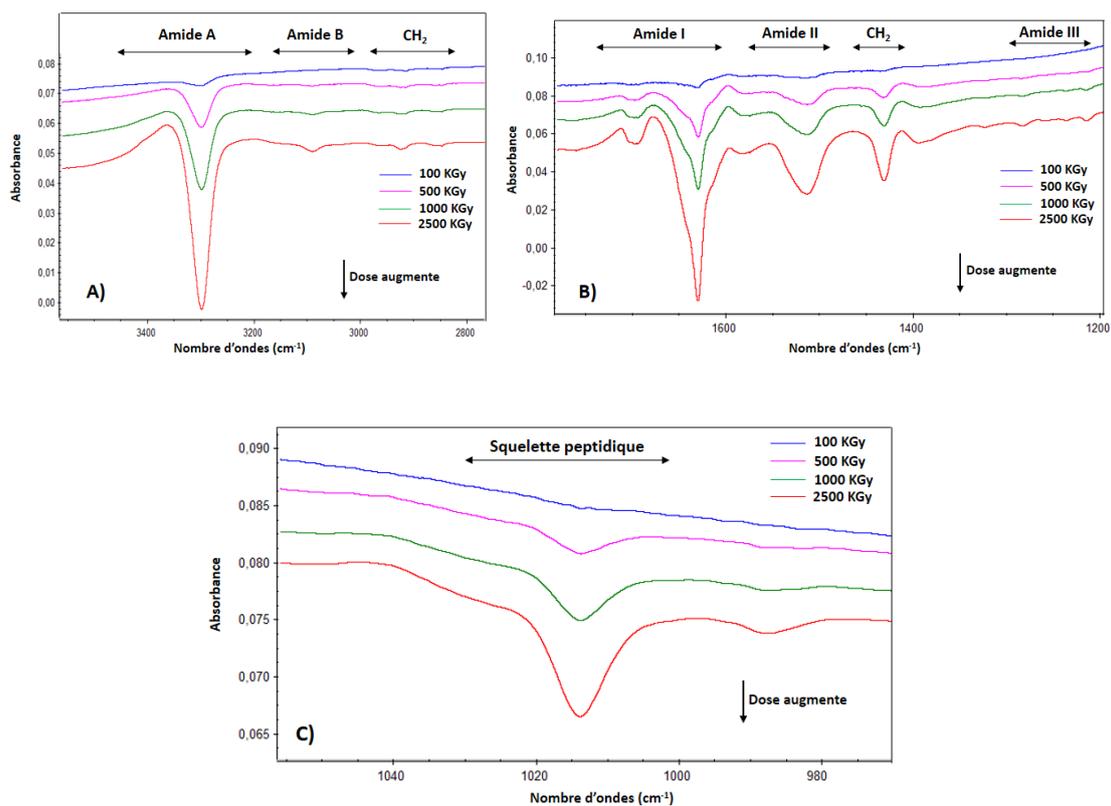


Figure IV-20 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : $100\text{ kGy} \rightarrow 500\text{ kGy} \rightarrow 1000\text{ kGy} \rightarrow 2500\text{ kGy}$. A) $3550-2800\text{ cm}^{-1}$ B) $1750-1200\text{ cm}^{-1}$ C) $1055-980\text{ cm}^{-1}$

2.1.1. Évolution des bandes consommées

Afin de permettre une analyse quantitative, l'évolution de l'absorbance normalisée à l'absorbance initiale de plusieurs bandes présentes dans les spectres IRFT du PG-TFA a été suivie en fonction de la dose (Figure IV-21). Quelle que soit la bande d'absorption considérée, l'absorbance normalisée, A/A_0 , évolue linéairement en fonction de la dose aux faibles doses et présente une tendance à la saturation aux fortes doses. Le rendement radiochimique, diminue donc lorsque la dose augmente. Le

Tableau IV-5 présente les rendements radiochimiques de consommation apparents aux faibles doses. Par rapport aux irradiations sous faisceaux d'électrons, la saturation est attendue à des doses plus élevées.

Les rendements de consommation des groupements associés à la liaison peptidique sont du même ordre de grandeur. Les bandes d'absorption liées aux vibrations des liaisons CO, NH évoluent à l'identique. La bande d'absorption liées aux vibrations des groupements CH₂ évolue comme celles de CO et NH aux faibles doses (à peu près le même G₀) et plus rapidement que ces derniers à fortes doses. Quant à la bande d'absorption liée aux vibrations du squelette peptidique, son absorbance décroît légèrement plus rapidement que celle des trois autres. Le rendement radiochimique apparent de destruction, G₀, est multiplié par 1,4.

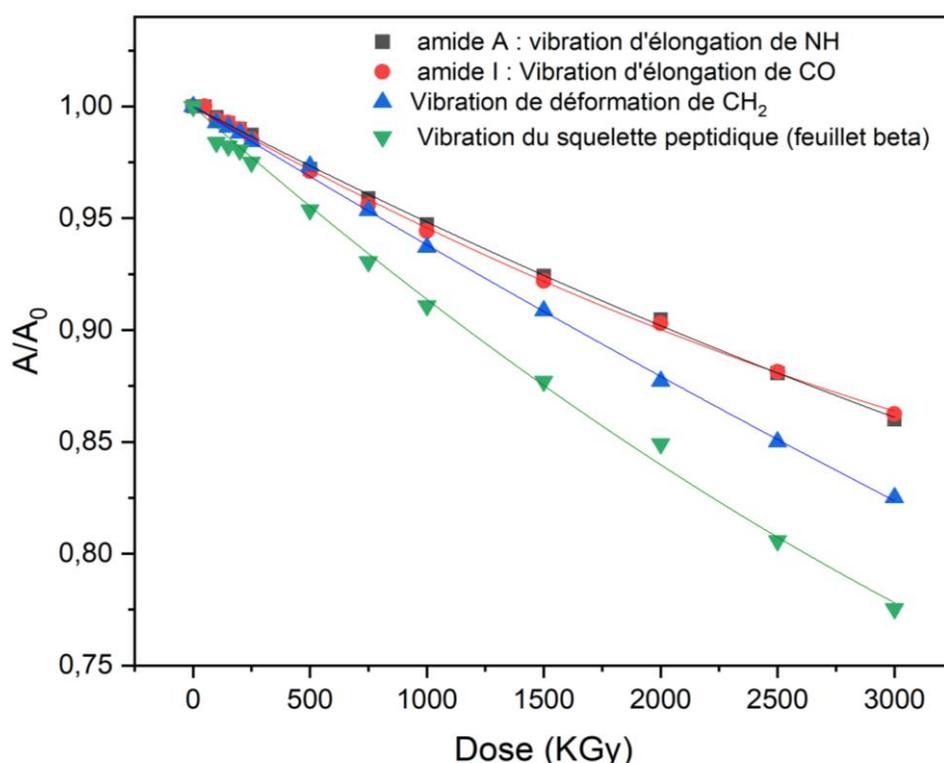


Figure IV-21 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), squelette peptidique (vibration d'élongation de Ca-C et Ca-N) et vibration de déformation de CH₂. (Cas des irradiations avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺)

Tableau IV-5 : Tableau montrant leurs rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupe ment	Vibration	G ₀ (mol/J)
1636	Amide I	ν_{CO}	-1,1.10 ⁻⁶
3300	Amide A	ν_{NH}	-1.0.10 ⁻⁶
1432	CH ₂	δ_{CH_2}	-1,1.10 ⁻⁶
1015	Squelette peptidique	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	-1,5.10 ⁻⁶

2.1.2. Radiosensibilité des différentes conformations

L'évolution, en fonction de la dose, de l'absorbance normalisée des deux sous-composantes de la bande d'absorption liée aux vibrations du squelette peptidique (Figure IV-22) montre des vitesses apparentes de consommation différentes. Le G₀ de consommation pour la bande à 1028 cm⁻¹ est de -4,2.10⁻⁷ mol/J soit environ 1/3 de celui de la bande vers 1014 cm⁻¹ (G₀ = -1,5.10⁻⁶ mol/J). Pour rappel, ces bandes sont reliées aux conformations en hélices 3₁₀ pour la première et aux conformations en feuillets β pour la seconde.

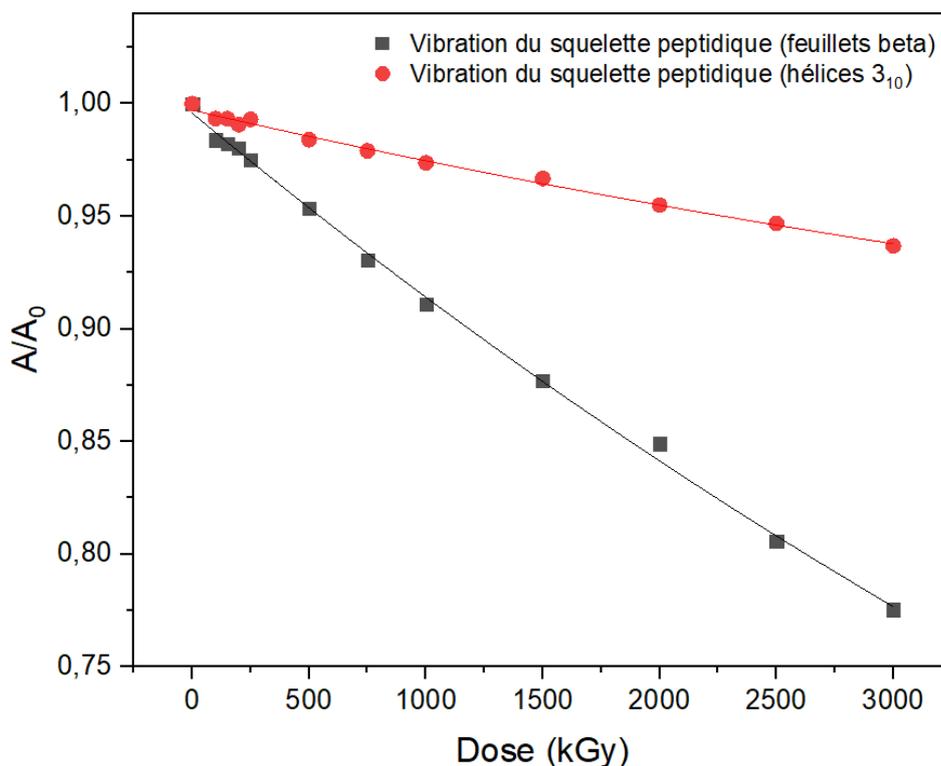


Figure IV-22: Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande du squelette peptidique, celle à 1014 cm⁻¹ qui correspond à des feuillets beta et à 1028 cm⁻¹ à des hélices 3₁₀. (Cas des irradiations avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺).

2.1.3. Création de CO₂ piégé dans le film de PG-TFA

La création de molécules de CO₂ piégées dans le PG est suivie à travers la bande d'absorption à 2337 cm⁻¹, attribuée aux elongations antisymétriques du CO₂. Les molécules de CO₂ qui diffusent hors du film sous forme gazeuse à température ambiante n'ont pas été prises en compte dans cette évaluation. Cette décision découle de l'utilisation du dispositif CESIR, dans lequel deux autres échantillons de polymères différents sont irradiés aux côtés du PG-TFA. Par conséquent, il n'est pas possible d'isoler exclusivement la création de CO₂ provenant spécifiquement du PG-TFA.

La Figure IV-23 représente les spectres de soustraction à différentes doses, dans la région autour de 2335 cm⁻¹, pour des films de PG-TFA irradiés sous faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A. Comme l'illustrent ces graphiques, la bande à 2337 cm⁻¹ augmente lorsque la dose augmente : les molécules CO₂ créées sous irradiation s'accumulent dans le film. Une bande supplémentaire est présente vers 2325 cm⁻¹, en pied de la bande à 2337 cm⁻¹. Cette composante est attribuée aux mouvements de rotation des molécules CO₂ entravés en raison de l'interaction avec l'environnement.

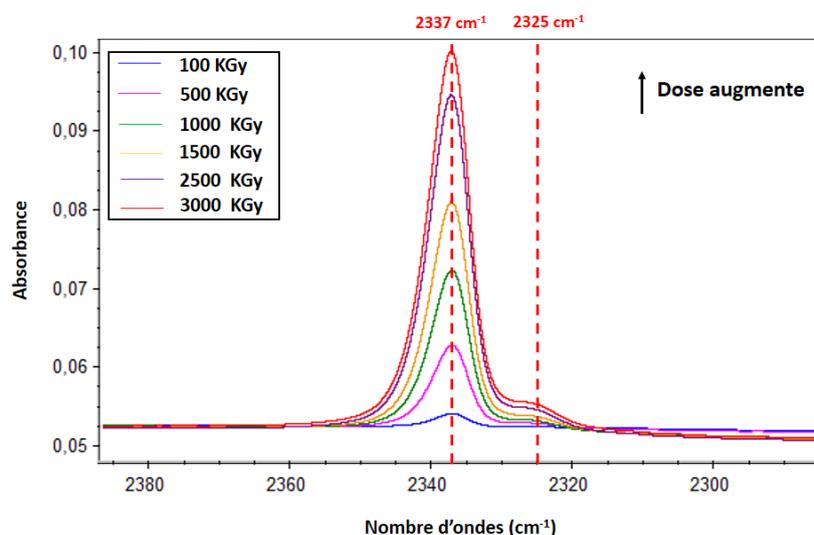


Figure IV-23 : Spectres IRFT du PG-TFA irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ dans la région 2400-2300 cm⁻¹.

La concentration en CO₂ a été calculée comme expliqué dans la section 1.1.3. La Figure IV-24 montre l'évolution de la concentration (en M) de CO₂ piégé dans un film de PG de 1,07 μm pendant l'irradiation avec des faisceaux ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A. La concentration de CO₂ piégé dans le film de PG augmente avec la dose (kGy). La valeur de G₀, calculée comme expliqué dans la section 3.4.1 du chapitre II, est égale à 1,18.10⁻⁸ mol/J.

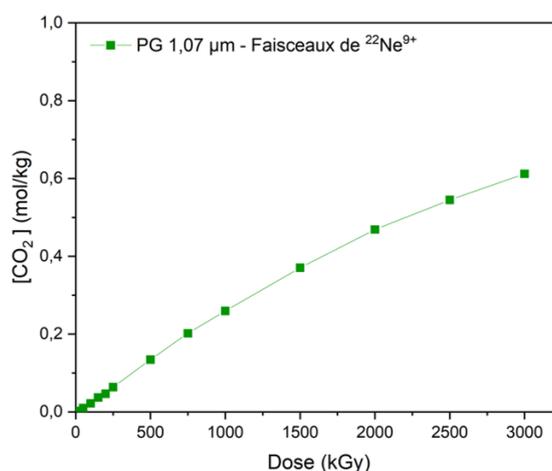


Figure IV-24 : Évolution de la concentration de CO₂ piégé dans un film de PG d'épaisseur 1,07 µm sous irradiation avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ en fonction de la dose (kGy). La valeur du coefficient d'extinction molaire utilisée est 1,7.10⁴ M⁻¹cm⁻¹ tirée d'une étude faite sur des films de PADC (poly (allyl diglycol carbonate)) (Hassan et al., 2013).

2.1.4. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Parallèlement à la consommation des diverses bandes dans les spectres IRFT des PG irradiés, les spectres de soustraction ont montré l'apparition de nouvelles bandes dont les positions et les attributions les plus probables seront discutées ci-dessous.

2.1.4.1. Région spectrale 3550-2800 cm⁻¹

Dans cette région spectrale, les nouvelles bandes d'absorption sont observées à 3408-3363 cm⁻¹ (Figure IV-25). Ces bandes ont une forme et une position similaires à celles observées sous irradiations à faible TEL. Elles peuvent donc être attribuées à la formation d'amines primaires et d'amides secondaires et/ou d'amines secondaires.

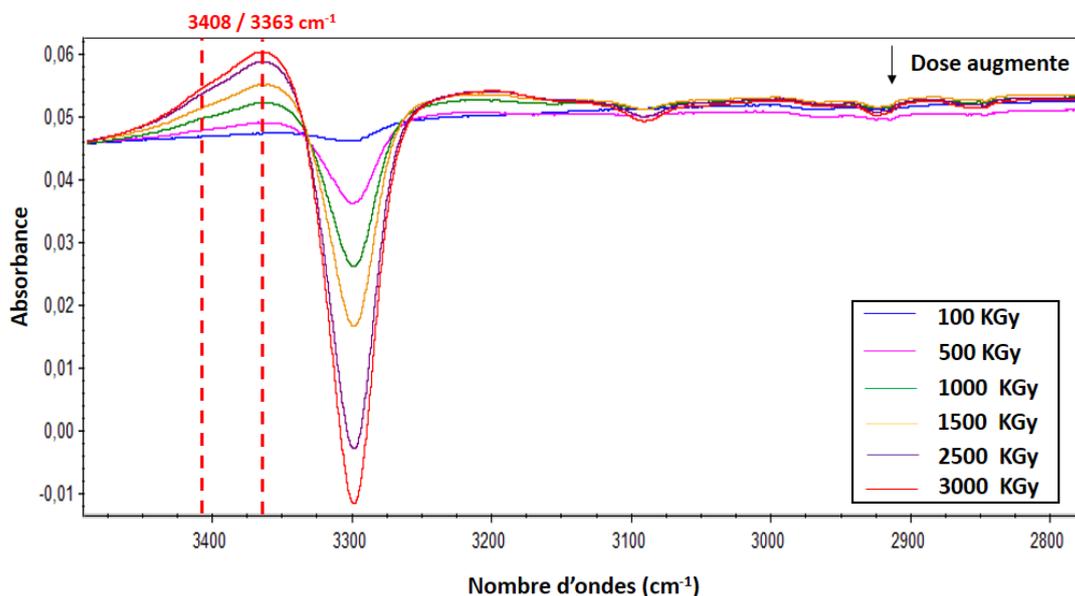


Figure IV-25 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 100 kGy → 500 kGy → 1000 kGy → 1500 kGy → 2500 kGy → 3000 kGy. Région : 3500-2800 cm⁻¹

2.1.4.2. Région spectrale 1760-1360 cm⁻¹

Dans cette région spectrale, cinq nouvelles bandes d'absorption sont observées à 1714, 1680, 1600, 1465 et 1415 cm⁻¹ (Figure IV-26).

Ces bandes ayant déjà été observées dans le cas des irradiations à faible TEL, leur attribution est similaire. Nous abordons seulement les différences lorsqu'elles existent.

La bande vers 1714 cm⁻¹ est associée à la formation de cétones (ν_{CO}). Cette bande paraît dissymétrique et s'étend vers 1760 cm⁻¹ montrant qu'il y a plusieurs composantes dans cette raie. Au contraire, cette bande était symétrique, plutôt fine et centrée à 1710 cm⁻¹ dans le cas des irradiations à faible TEL.

Les composantes présentes aux hauts nombre d'onde sous irradiations ioniques sont associées à la formation d'autres composés carbonyles comme des aldéhydes, des esters, ou des acides carboxyliques. Dans le cas des aldéhydes, le doublet attendu dans la zone 2870-2695 cm⁻¹

correspondant à la combinaison ν_{CH} et de l'over-tone des r_{CH} est absent (Lin-Vien et al., 1991). Cette absence ne disqualifie pas pour autant la formation des aldéhydes car l'absorbance de la raie d'absorption des $\nu_{C=O}$ est faible, indiquant des concentrations très faibles. Or, le coefficient d'absorption associé à cette vibration est très élevé et devrait être largement plus élevé que celui des vibrations combinées des CH. La conséquence de cette différence dans les valeurs des ϵ est une absorbance très faible des bandes du doublet. Dans le cas des acides carboxyliques, la bande d'absorption fine liée aux vibrations ν_{O-H} , attendue autour de 3500 cm^{-1} pour des acides carboxyliques faiblement liés, est absente. L'hypothèse de la formation des esters donc demeure la plus probable.

La bande vers 1680 cm^{-1} est attribuée à des ν_{CO} libres soit dans des amides secondaires (RCONHR') dans des chaînes en conformation désordonnée (*random coil*), soit dans des N-alkylamides (HCONHR'). La bande vers 1600 cm^{-1} est plutôt attribuée à des δ_{NH_2} dans des amines primaires.

Les bandes à 1465 et 1415 cm^{-1} sont attribuées à des vibrations δ_{CH_2} dans des environnements différents des environnements initiaux. Spécifiquement, celle vers 1415 cm^{-1} est relative aux groupes CH_2 en α des cétones ou d'autres carbonyles.

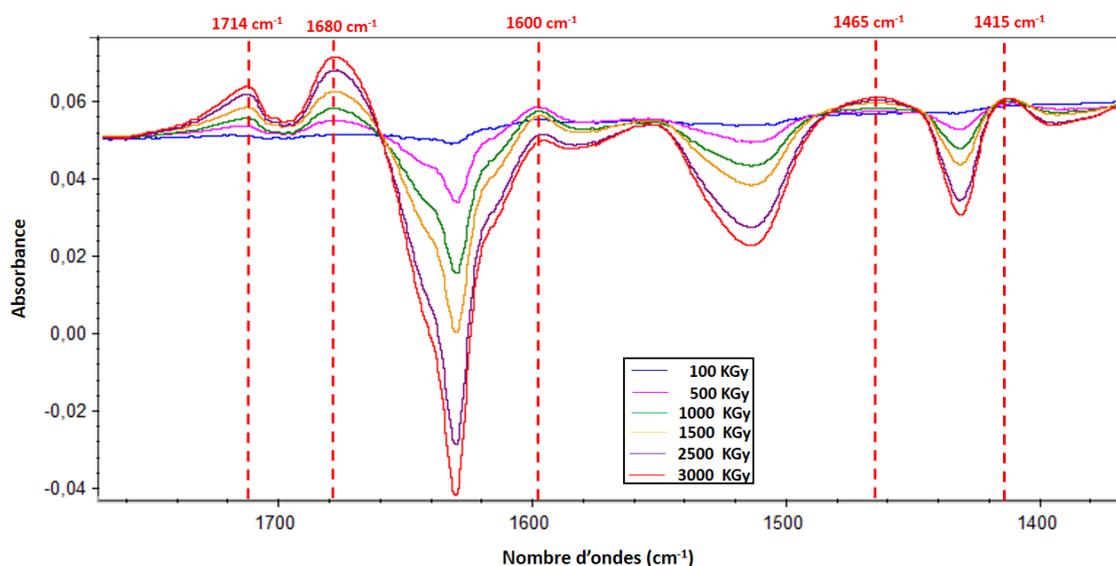


Figure IV-26 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : $100\text{ kGy} \rightarrow 500\text{ kGy} \rightarrow 1000\text{ kGy} \rightarrow 1500\text{ kGy} \rightarrow 2500\text{ kGy} \rightarrow 3000\text{ kGy}$. Région : $1760\text{-}1360\text{ cm}^{-1}$

2.1.4.3. Région spectrale $1295\text{-}980\text{ cm}^{-1}$

Dans cette région spectrale, deux nouvelles bandes sont observées à 1268 et 1044 cm^{-1} (Figure IV-26). La bande vers 1044 cm^{-1} est attribuée à des vibrations C-N dans des amines primaires ($CH-NH_2$). La bande à 1268 cm^{-1} , qui était absente des spectres des PG irradiés sous faisceaux d'électrons est difficile à attribuer. Vue sa position, l'attribution la plus probable correspond à la combinaison en phase des vibrations de déformation de l'angle CNH et de la vibration d'élongation de CN (amide III : $\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$) dans des amides secondaires. Or, aucune bande potentiellement liée aux amides dans la région Amide A et Amide I n'est visible dans les spectres de soustraction et cette bande est absente des spectres de PG irradié sous faisceaux d'électrons où des bandes attribuables à des amides sont présentes. L'attribution à des Amides III est donc écartée. Nous avons fait état dans la région spectrale autour de 1730 cm^{-1} de raies nouvelles dont l'une potentiellement associée à des vibrations $\nu_{C=O}$ esters. Les vibrations d'élongations C-C-O et O-CH₂-

C dans les fonctions esters absorbent vers 1250 cm^{-1} et 1050 cm^{-1} , respectivement. Nous avons donc tenté une attribution des raies à 1268 cm^{-1} à des esters.

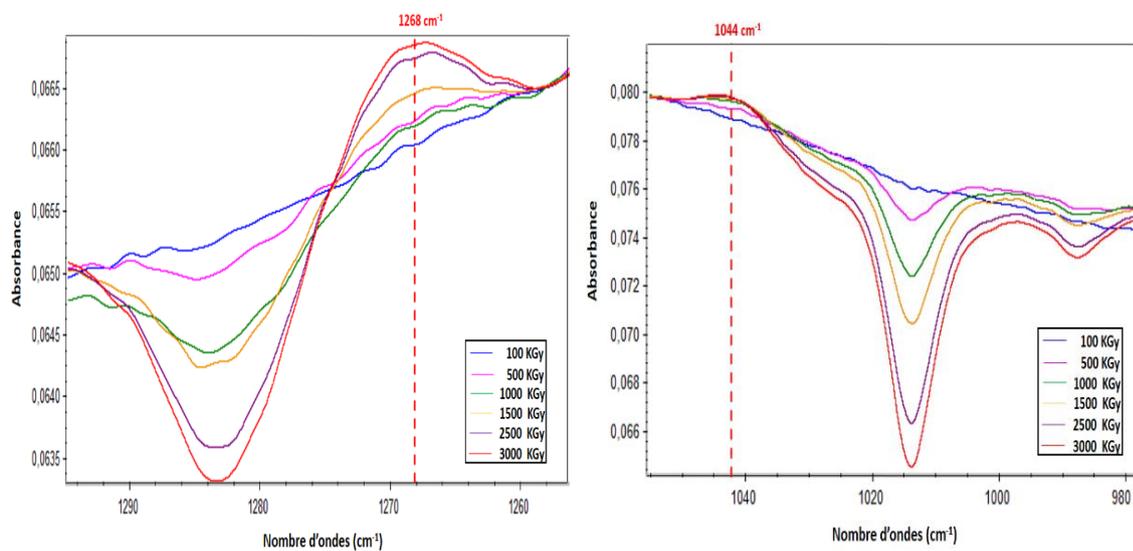


Figure IV-27 : Spectres IRTF d'un film de PG-TFA irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : $100\text{ kGy} \rightarrow 500\text{ kGy} \rightarrow 1000\text{ kGy} \rightarrow 1500\text{ kGy} \rightarrow 2500\text{ kGy} \rightarrow 3000\text{ kGy}$. À gauche : région $1295\text{-}1258\text{ cm}^{-1}$, à droite : région $1050\text{-}980\text{ cm}^{-1}$.

2.1. Émission gazeuse

Cette partie traite l'émission gazeuse à partir des films de PG-TFA sous irradiations ioniques sous atmosphère inerte. Ces expériences n'ayant pas toutes été réalisées dans des conditions identiques, cette partie sera segmentée en trois sous-parties.

La première sous-partie concerne l'émission gazeuse de films de PG-TFA irradiés sous faisceau $^{12}\text{C}^{5+}$ de 8,6 MeV/A (TEL de 1,8 MeV/cm²/mg) « haché²² » sous atmosphère d'argon.

La deuxième sous-partie concerne l'émission gazeuse d'un film de PG-TFA, irradié sous faisceau $^{20}\text{Ne}^{9+}$ de 10,4 MeV/A (TEL de 4,21 MeV/cm²/mg) sous atmosphère d'hélium.

La troisième sous-partie concerne la caractérisation de l'émission gazeuse à partir d'un film de PG-TFA irradié sous faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ de 87,5 MeV/A TEL de 2,2 MeV/cm²/mg, en ampoules scellées, sous atmosphère d'hélium. Dans le cas des analyses en ligne, la caractérisation des gaz de radiolyse et leur quantification a été réalisée grâce à un spectromètre de masse en mode RGA, installé sur le dispositif CIGAL. Par contre, comme indiqué dans le chapitre II, les irradiations avec des faisceaux Ar sur la ligne haute énergie ont été effectuées dans des ampoules scellées et les gaz ont été analysés hors ligne au CEA/LRMO en utilisant un spectromètre de masse de haute résolution MAT 271. Ces données sont la moyenne de 3 échantillons irradiés dans des ampoules différentes et analysés séparément.

Quelle que soit la méthode d'analyse employée, seuls quatre gaz ont été identifiés : l'hydrogène (H₂), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Il convient de noter que la quantification du méthane (CH₄) s'est révélée impossible au cours des analyses *in-situ*.

2.1.1. Faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$ « hachés »

La Figure IV-28 montre l'évolution en fonction de la dose de la concentration massique de H₂, CO et CO₂ émis à partir d'un film de PG-TFA irradié sous atmosphère d'argon avec des faisceaux de $^{12}\text{C}^{5+}$ « haché » 8,6 MeV/A (TEL = 1,8 MeV/mg/cm²). Les valeurs des rendements radiochimiques de H₂, CO et CO₂ sont également affichées sur le graphique. Les émissions de H₂ et CO₂ évoluent de façon linéaire aux faibles doses et présentent une tendance à la saturation aux fortes doses. Les rendements radiochimiques associées diminuent donc lorsque le dose augmente. L'évolution de l'émission de CO présente une courbe similaire mais avec des valeurs très basses. Le rendement radiochimique aux faibles doses, G₀(CO), ne représente que 1/10^{ème} de celui de CO₂.

²² La configuration temporelle du faisceau de carbone pendant cette manip nous a été imposée par le GANIL du fait de la présence d'une autre expérimentation en parallèle de celle-ci. Le faisceau était structuré par période de 13 s comportant 2,5 s sans ion.

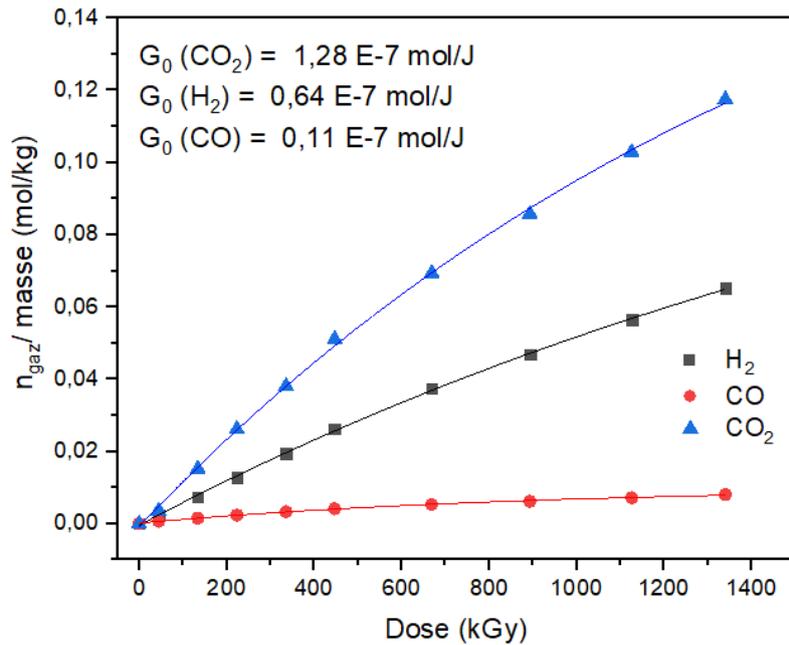


Figure IV-28 : Évolution du nombre de mol de H₂, CO et CO₂ crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à fort TEL (ions ¹²C⁵⁺ « hachés») sous atmosphère d'argon.

2.1.2. Faisceaux ²⁰Ne⁹⁺

La Figure IV-29 montre l'évolution en fonction de la dose de la concentration massique de H₂, CO et CO₂ émis à partir d'un film de PG-TFA (R=0,75) irradié sous atmosphère d'hélium avec des faisceaux ²⁰Ne⁹⁺ de 10,4 MeV (TEL = 4,21 MeV/mg/cm²). Les évolutions de H₂ et CO en fonction de la dose sont linéaires alors que celle de CO₂ présente une tendance à l'accélération. Les valeurs des rendements radiochimiques de H₂, CO et CO₂ sont également affichées sur le graphique. Le rapport de rendements radiochimiques entre H₂ et CO obtenu sous faisceaux d'électrons sous atmosphère d'hélium est retrouvé ici. Par contre l'ordre des rendements radiochimiques observé sous faisceau ionique « hâché » (CO₂>H₂>>CO) n'est pas maintenu.

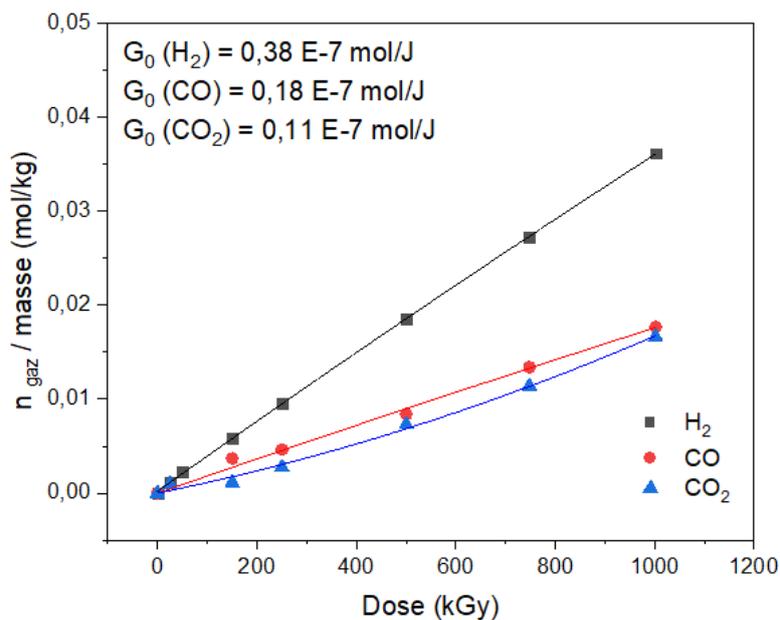


Figure IV-29 : Évolution du nombre de mol de H₂ et CO crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à fort TEL (ions ²⁰Ne⁹⁺)

2.1.3. Faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$

Des films de PG-TFA ont été irradiés à 250 kGy avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ 87,5 MeV/A, (TEL : 2,2 MeV/cm²/mg) dans des ampoules scellées en verre sous atmosphère d'hélium. L'analyse des gaz de radiolyse et leur quantification ont été effectuées et les rendements radiochimiques de H₂, CO, CO₂ et CH₄ sont donnés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-6 : Rendement radiochimique initial en H₂, CO, CO₂ et CH₄. Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$.

Gaz	G _{250 kGy} (10 ⁻⁷ mol/J)
	PG-TFA (R = 0,75)
H ₂	0,36
CO	0,67
CO ₂	1,44
CH ₄	0,01

Comparés à ceux obtenus sous les autres faisceaux, les rendements radiochimiques entre H₂ et CO sont inversés et celui de CO₂ est du même ordre de grandeur que celui obtenu pour ce gaz sous faisceau haché de $^{12}\text{C}^{5+}$ en présence d'argon.

3. Effet du TEL

3.1. Effet du TEL sur les défauts macromoléculaires

3.1.1. Effet du TEL sur l'évolution des bandes consommées

Les évolutions des absorbances normalisées de plusieurs bandes consommées présentes dans les spectres IRFT des films de PG-TFA irradiés avec des faisceaux d'électrons (TEL = 2.10⁻³ MeV/mg/cm²) et de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ (TEL = 5,5 MeV/mg/cm²) sont présentées dans la Figure IV-30. Les valeurs de G₀ sont regroupés dans le Tableau IV-7.

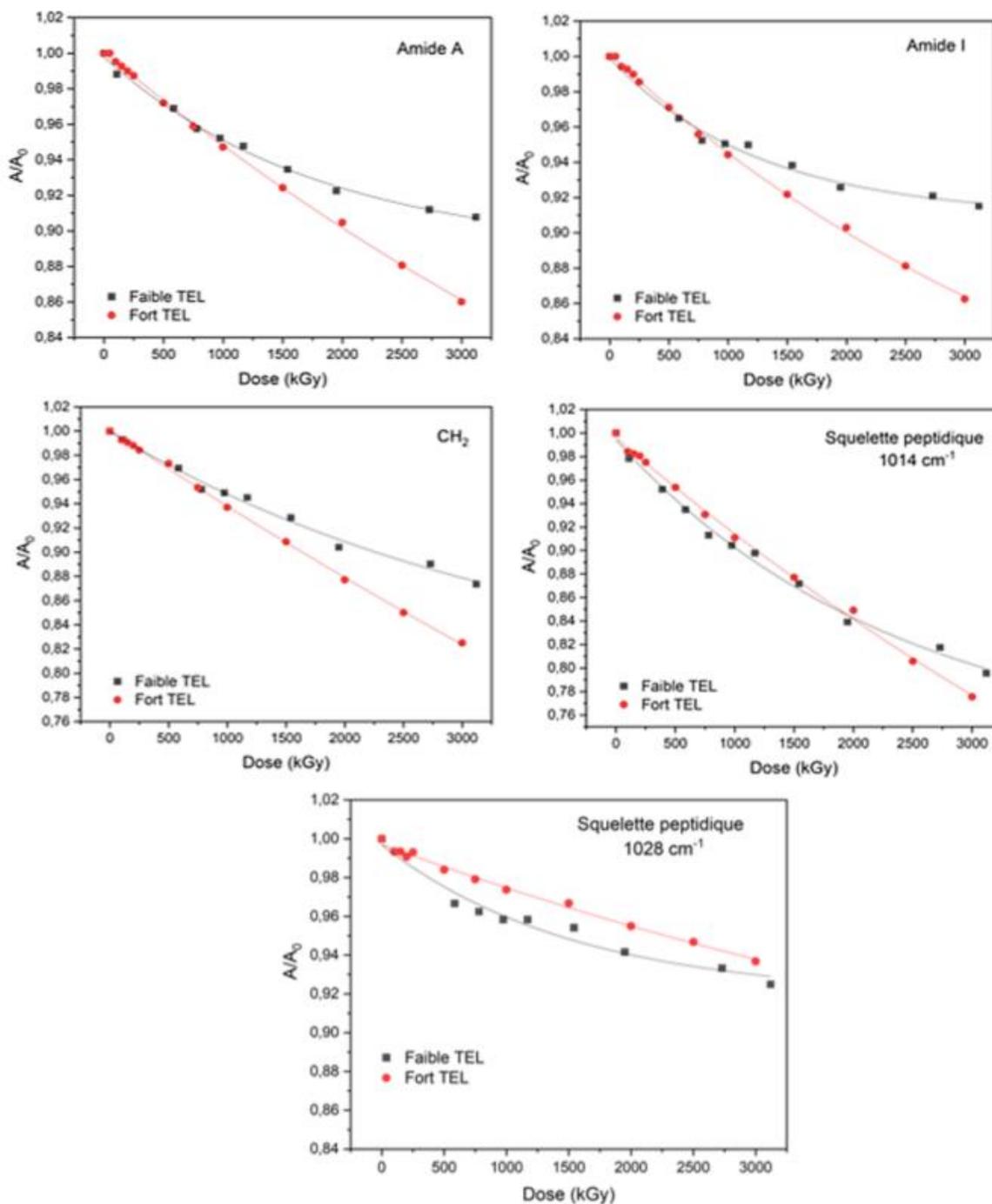


Figure IV-30 : Évolution de l'absorbance normalisée des diverses bandes présentes dans les spectres IRFT des films de PG-TFA irradié avec des faisceaux d'électrons (faible TEL) et de Néon (fort TEL) respectivement. 1) amide A (vibration d'élongation de NH), 2) amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), 3) et vibration de déformation de CH₂ et 4) squelette peptidique dans des feuillets β (vibration d'élongation de C_α-C et C-N) 5) squelette peptidique dans des hélices 3₁₀ (vibration d'élongation de C_α-C et C-N).

Tableau IV-7 : Tableau montrant l'effet de TEL sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.

Position (cm ⁻¹)	Groupement	Vibration	G ₀ (mol/J) Faible TEL	G ₀ (mol/J) Fort TEL
1636	Amide I	ν_{CO}	-1,25.10 ⁻⁶	-1,09.10 ⁻⁶
3300	Amide A	ν_{NH}	-1,07.10 ⁻⁶	-9,87.10 ⁻⁷
1432	CH ₂	δ_{CH_2}	-1,03.10 ⁻⁶	-1,14.10 ⁻⁶
1015	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	Feuillets β	-1,97.10 ⁻⁶	-1,52.10 ⁻⁶
1028	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	Hélices 3 ₁₀	-8,9.10 ⁻⁷	-4,2.10 ⁻⁷

L'influence du TEL est surtout visible dans l'évolution de la consommation des bandes caractéristiques de la liaison peptidique (Amide I et Amide A) en fonction de la dose. Les évolutions sont identiques aux faibles doses puis se disjoignent vers 750-1000 kGy ; avec la mise en place d'une saturation sous faisceaux d'électrons.

L'évolution de la bande relative aux vibrations δ_{CH_2} reste identique aux deux TEL jusqu'à une dose de l'ordre de 2 MGy à partir de laquelle la vitesse de consommation devient plus importante sous irradiations à fort TEL.

La décroissance de l'absorbance de la bande d'absorption relative aux vibrations du squelette peptidique dans les feuillets β reste presque identique aux deux TEL jusqu'à une dose de 2 MGy, au-delà de cette dose, la vitesse de consommation devient plus importante à fort TEL. En ce qui concerne la bande d'absorption liée aux vibrations du squelette peptidique dans l'hélice 3₁₀, la vitesse de décroissance de son absorbance reste plus élevée aux faibles TEL par rapport au fort TEL dans tout le domaine de doses étudié. La valeur de G₀ sous faisceaux d'électrons représente le double de celle obtenue sous irradiations ioniques. Il est toutefois important de noter la différence dans l'évolution de son absorbance normalisée à l'initiale en fonction de la dose : l'évolution reste linéaire aux fort TELs mais présente une tendance à la saturation aux faible TEL.

3.1.2. Effet du TEL sur la création du CO₂ piégé dans les films de PG-TFA irradiés

La Figure IV-31 montre l'évolution de la concentration, en fonction de la dose, de CO₂ piégé dans les films de PG (R=0,75) irradiés avec des faisceaux d'électrons avec deux épaisseurs de films différentes et avec des faisceaux de néon. Sous faisceaux d'électrons, quel que soit l'épaisseur du film, G₀ (CO₂) = 7,7.10⁻⁷ mol/J.

À fort TEL avec un film d'épaisseur de 1,07 μ m (proche de l'épaisseur moyenne des deux films irradiés avec des faisceaux d'électrons), G₀ (CO₂) est quatre fois et demi plus faible (2,34.10⁻⁷ mol/J).

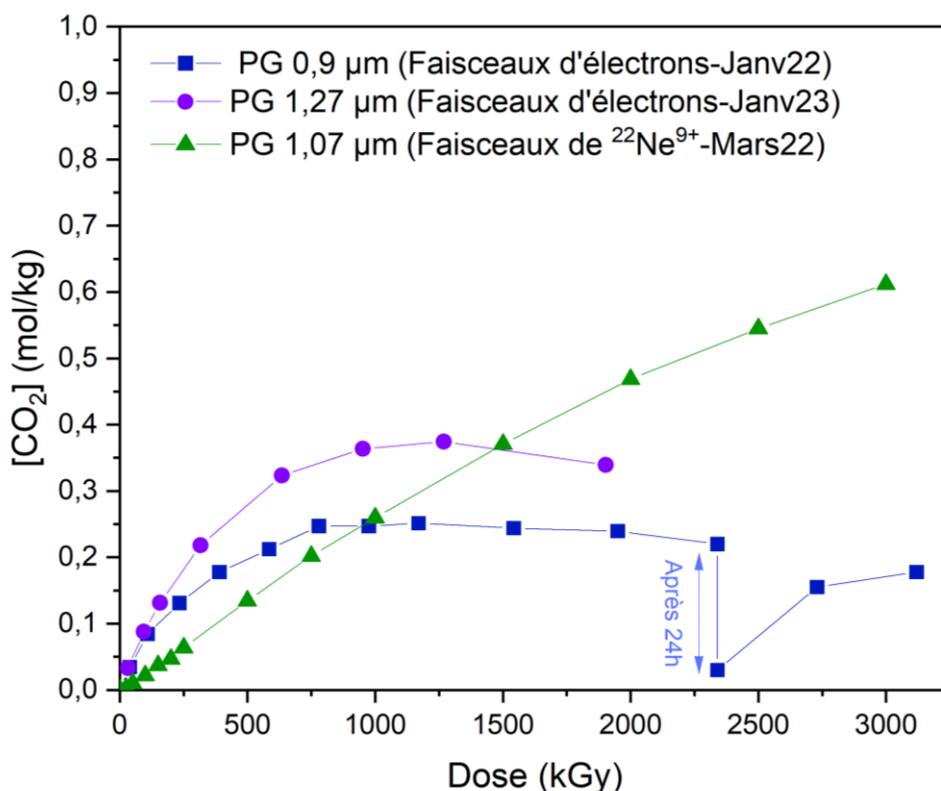


Figure IV-31 : Évolution de la concentration en fonction de la dose du CO₂ piégé dans les films de PG-TFA irradiés avec de faisceaux d'électrons et de néon respectivement.

3.2. Effet du TEL sur l'émission gazeuse

La Figure IV-32 montre l'histogramme représentant l'effet du TEL sur les rendements radiochimiques de H₂, CO et CO₂. Pour interpréter le graphique, plusieurs éléments doivent être pris en considération. Premièrement, il est essentiel de noter que les deux expérimentations menées avec les électrons (représentées en orange) et avec les ions ²⁰Ne⁹⁺ (représentées en vert) ont été analysées au moyen du même spectromètre de type RGA, en utilisant un même dispositif expérimental (CIGALE). Par conséquent, les conditions expérimentales sont très similaires. Les valeurs affichées sur le graphique représentent les rendements radiochimiques initiaux, obtenus par ajustement des points expérimentaux. Ces points sont obtenus lors d'irradiations par pas de dose avec vidange et remplissage de la cellule d'irradiation après chaque pas. Les valeurs obtenues avec le faisceau de ¹²C⁵⁺ « haché » ne seront pas présentées dans le graphique puisque la configuration temporelle du faisceau ou le gaz d'environnement semble influencer les rendements radiochimiques des gaz (Figure IV-28).

Une comparaison entre ces deux expérimentations révèle que lorsque le TEL augmente, le rendement radiochimique initial de H₂, G₀ (H₂), double, tandis que celui de CO, G₀ (CO), est multiplié par un facteur de 1,5.

En ce qui concerne l'expérience avec les ions ⁴⁰Ar¹⁸⁺, possédant un TEL intermédiaire entre les deux précédents, elle a été analysée au moyen d'un spectromètre de masse de haute résolution (MAT 271), et les valeurs correspondent au rendement radiochimique des gaz de radiolyse à une dose spécifique de 250 kGy.

Il est pertinent de noter que malgré ces conditions expérimentales différentes, le rendement radiochimique d'émission du dihydrogène obtenu avec les ions ⁴⁰Ar¹⁸⁺ est identique à celui obtenu sous faisceaux ²⁰Ne⁹⁺. Le rendement radiochimique de CO est par contre plus important ; il représente environ 4 fois celui obtenu sous faisceaux ²⁰Ne⁹⁺. La différence la plus importante est observée pour le CO₂, dont le rendement sous faisceau ⁴⁰Ar¹⁸⁺ correspond à 13 fois celui obtenu sous faisceaux Ne. Il est difficile d'associer ces différences dans

l'émission de CO et CO₂ à un paramètre fixe car les conditions expérimentales telles que la méthode d'analyse et le traitement des données associé, la dose appliquée et l'épaisseur des échantillons varient substantiellement entre les deux expériences. L'une des plus importantes concerne l'épaisseur irradiée, elle est de 2 µm pour les analyses *in-situ* et évaluée à 30 µm environ pour les échantillons irradiés en ampoules. Cette épaisseur peut agir sur l'extraction des molécules formées dans le volume de l'échantillon. Un séchage incomplet du solvant de dépôt dans la mesure où les échantillons irradiés dans des ampoules sous rayons γ ont été introduits sous forme liquide (solution dans l'acide trifluoroacétique) peut être également envisagé.

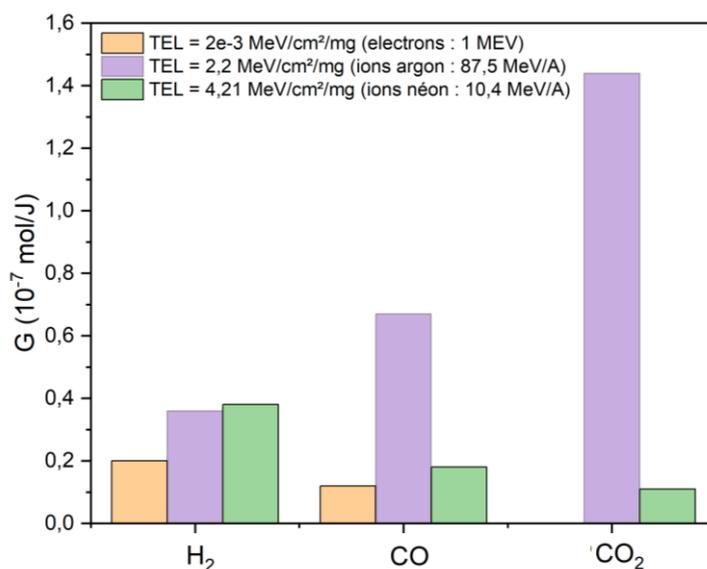


Figure IV-32 : Histogramme montrant l'effet de TEL sur les rendements radiochimiques de H₂, CO et CO₂.

3.3. Conclusion partielle

Les films de PG-TFA ont été irradiés sous atmosphère inerte avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A ayant un TEL de 4,21 MeV/cm²/mg et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus sous faisceaux d'électrons de 1 MeV ayant un TEL de 2 E-3 MeV/cm²/mg.

Concernant les défauts macromoléculaires, les spectres IRFT ont montré des modifications semblables à celles observées à faible TEL. Il s'agit notamment de la consommation des bandes liées aux vibrations associées aux fonctions amide et méthylène et la formation d'en parallèle de nouvelles bandes.

En ce qui concerne la consommation, quel que soit le TEL, les bandes Amide I, Amide A, de -CH₂ et la bande liée aux vibrations du squelette peptidique, relatives aux feuillettes β, présentent le même G₀ de consommation. Cependant, aux fortes doses, les vitesses de consommation sous irradiations ioniques deviennent plus importantes. L'évolution inverse est observée pour la bande du squelette peptidique relative aux hélices ₃₁₀, dans le domaine de dose étudié. La diminution de son intensité est plus rapide sous irradiations à faible TEL ; avec une valeur de G₀ doublée par rapport à celui observé sous fort TEL.

En ce qui concerne les nouvelles bandes formées, deux types de groupements existent, les groupements communs aux deux TELs et les groupements spécifiques à chaque TEL. Ces derniers sont, sous irradiations électroniques, représentées par la bande d'absorption à 1117 cm⁻¹ et pour les irradiations ioniques, à la présence de vibrations aux nombres d'ondes élevés dans la région des ν_{C=O} et une nouvelle bande d'absorption attribuées pour le moment à des vibrations liées aux groupements esters. La formation d'amides en conformation *random coil* par amorphisation dans la trace n'est pas exclue.

Concernant les gaz radio-induits, plusieurs expérimentations ont été menées avec des faisceaux d'ions. Néanmoins, une seule sera comparée à celle faite avec des faisceaux d'électrons puisque les conditions expérimentales sont très similaires. Lorsque le TEL augmente de 2 E-3 à $4,21 \text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$, la valeur de $G_0(\text{H}_2)$ double tandis que le $G_0(\text{CO})$ est multipliée par un facteur de 1,5. L'évolution de $G_0(\text{CO})$ indique un accroissement du rendement radiochimique de scission des liaisons peptidiques due à la densité d'excitation et d'ionisation importante engendrée par les faisceaux d'ions.

L'augmentation du $G_0(\text{H}_2)$ et de $G_0(\text{CO})$ quand le TEL augmente est difficilement prévisible à partir des courbes présentant l'évolution en fonction de la dose des absorbances des bandes Amide I et celles relatives aux vibrations δ_{CH_2} qui sont superposées aux faibles doses et ne se disjoignent qu'à des doses supérieures à 750-1000 kGy. Les évolutions des absorbances de bandes liées aux vibrations ν_{CO} et δ_{CH_2} ne proviennent pas exclusivement de la rupture des liaisons formant ces groupements.

Seul le CO_2 piégé dans le film de PG-TFA d'épaisseur proche de celle des films irradiés sous faisceaux d'électrons a été quantifié. La valeur de $G_0(\text{CO}_2)$ est quatre fois et demi plus faible dans le cas des irradiations à fort TEL.

4. Irradiation des films de PG-AF (R = 1,23) avec des rayonnements ionisants de forts

TEL

4.1. Défauts macromoléculaires

Deux films de PG d'épaisseurs respectives de $0,38 \mu\text{m}$ et $1,32 \mu\text{m}$, déposés à partir d'une solution de PG dans l'acide formique, ont été analysés en ligne par spectrométrie IRTF au cours d'irradiations sous azote avec un faisceau $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de $7,2 \text{ MeV/A}$. Le ratio feuillettes β /autres conformations γ est égal à 1,23. Ces films contiennent donc un très large excès de chaînes en feuillettes β .

Les régions spectrales d'intérêt, à différentes doses, sont représentées dans la Figure IV-33, dans différents domaines de dose: faible dose (100 kGy), dose moyenne (1000 kGy), forte dose (3000 kGy) et très forte dose (7000 kGy).

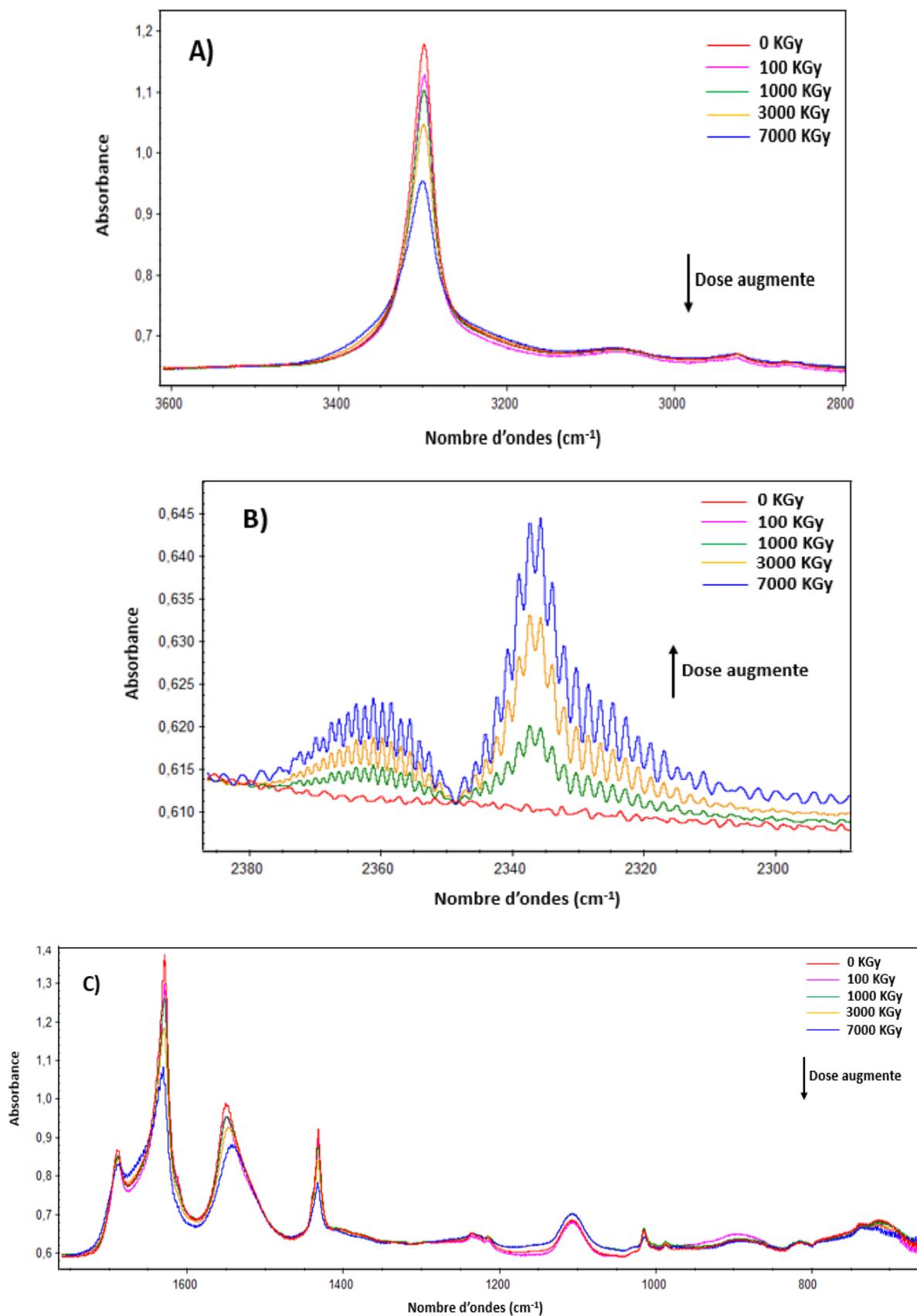


Figure IV-33 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 0 kGy \rightarrow 100 kGy (faible dose) \rightarrow 1000 kGy (moyenne dose) \rightarrow 3000 kGy (forte dose) \rightarrow 7000 kGy (très forte dose). A) Région 3600-2800 cm^{-1} B) Région 2380-2300 cm^{-1} C) Région 1750-650 cm^{-1} .

Deux groupes de modifications sont observés : la diminution de l'absorbance de certaines raies présentes dans le spectre du PG vierge et l'apparition de nouvelles raies, dont l'absorbance augmente avec la dose, autour de 2365 et 2337 cm^{-1} (Figure IV-33 (B)) attribuées à la formation de CO_2 gazeux et au CO_2 piégé dans le film. Malheureusement, les spectres de l'environnement n'ayant pas été acquis, il est difficile d'isoler la raie du CO_2 piégé. Ces observations demeurent cohérentes pour les deux épaisseurs de film ; à l'exception de la raie fine du CO_2 piégé qui est absente dans le spectre de faible épaisseur. L'absence de la raie relative au CO_2 piégé dans le film fin n'indique pas l'absence de formation de CO_2 dans celui-ci mais la possibilité d'une diffusion complète et rapide de celui-ci hors du film.

Afin de mieux visualiser les modifications induites par l'irradiation sur les films fins de PG, les spectres des films irradiés ont été soustraits du spectre du film vierge (Figure IV-34). L'analyse des spectres obtenus par soustraction a révélé plusieurs observations significatives :

- 1) La consommation des bandes liées aux vibrations associées à la fonction amide et au groupement méthylène, $-\text{CH}_2-$ indiquant un changement d'environnement autour de ces groupements sous irradiation ou leur destruction (Figure IV-35).
- 2) En plus des bandes associées à la formation de CO_2 (gazeux et piégé), l'apparition de nouvelles bandes d'absorption associées aux vibrations de liaisons présentes dans de nouveaux groupes sont observées.

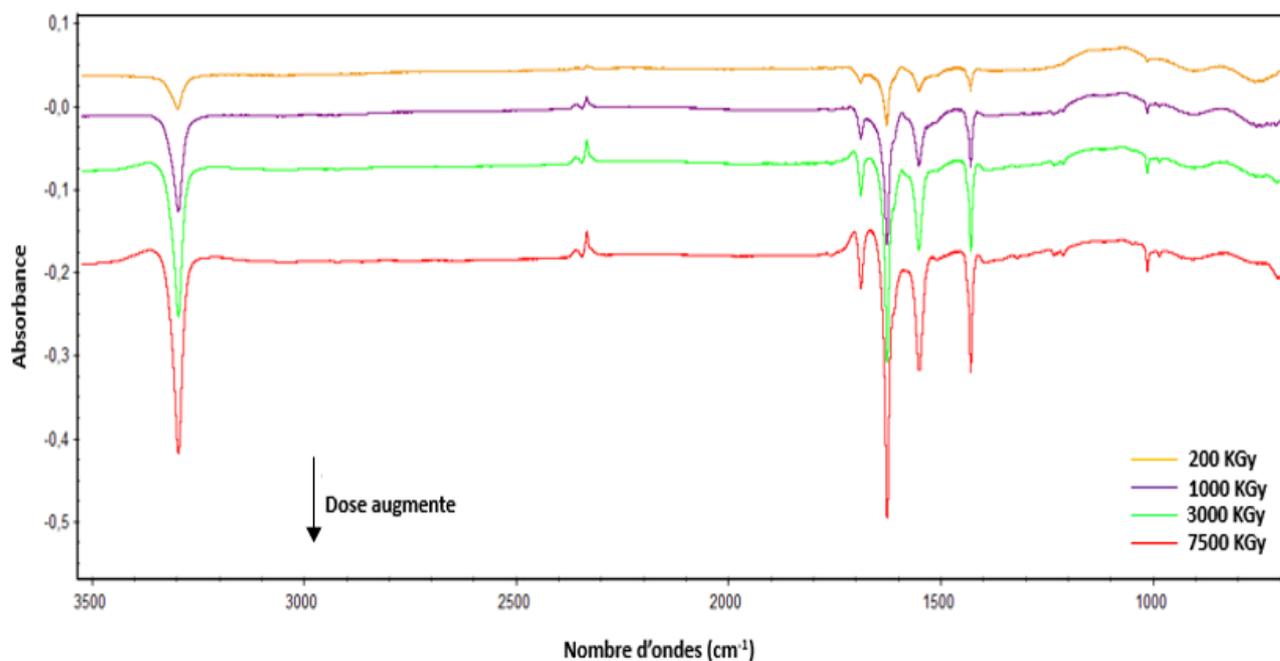


Figure IV-34 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3600-680 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy.

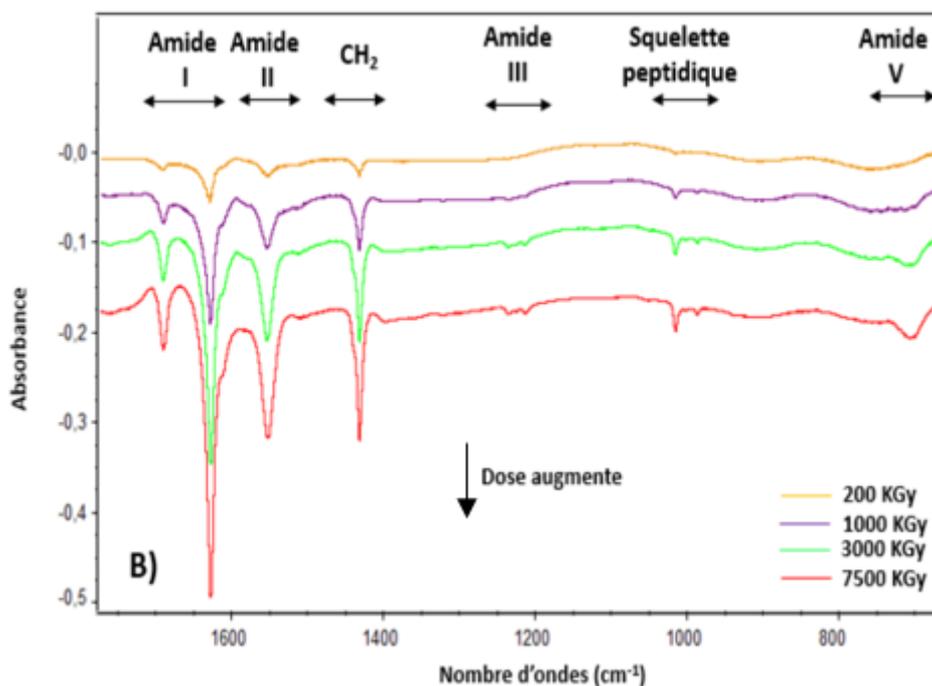
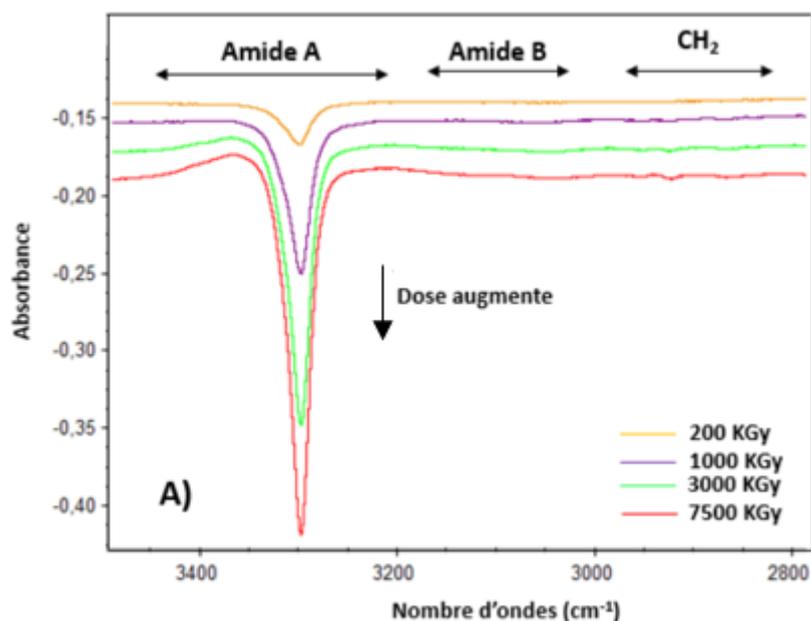


Figure IV-35 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy.
A) 3500-2800 cm^{-1} B) 1750-700 cm^{-1}

4.1.1. Évolution des bandes consommées

L'évolution de l'absorbance normalisée à l'absorbance initiale des bandes d'absorption d'intérêt a été étudiée en fonction de la dose (Figure IV-36). Quelle que soit la bande d'absorption considérée, l'absorbance normalisée, A/A_0 , évolue linéairement en fonction de la dose aux faibles doses et présente une tendance à la saturation aux fortes doses. Les courbes présentant l'évolution des absorbances normalisées ne se superposant pas, les vitesses de consommation de ces groupes sont donc différentes. Les vitesses de consommation évoluent dans l'ordre croissant : $\text{CO} \leq \text{NH} < \text{squelette peptidique} < \text{CH}_2$. Si l'on considère les

évolutions aux faibles doses à travers la comparaison des valeurs de G_0 , les bandes Amide I et Amide A évoluent de manière similaire (Tableau IV-8).

Il est important de noter qu'à une dose de 2 MGy, la réduction de l'absorbance du squelette peptidique atteint 20% et que la moitié des groupements n'est perdue qu'à de très fortes doses (supérieures à 6 MGy).

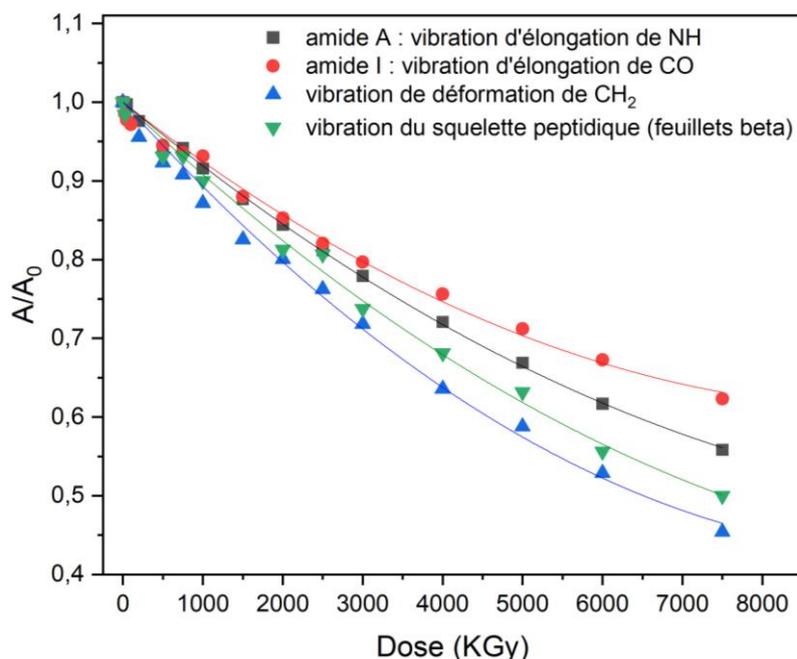


Figure IV-36 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), squelette peptidique (vibration d'élongation de $C_{\alpha}-C$ et $C_{\alpha}-N$) et vibration de déformation de CH_2 .

Tableau IV-8 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.

Position de la bande (cm^{-1})	Groupement	Vibration	G_0 (mol/J)
1634	Amide I	ν_{CO}	$-1,32 \cdot 10^{-6}$
3300	Amide A	ν_{NH}	$-1,48 \cdot 10^{-6}$
1431	CH_2	δ_{CH_2}	$-1,87 \cdot 10^{-6}$
1015	Squelette peptidique	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	$-1,63 \cdot 10^{-6}$

4.1.2. Radiosensibilité des différentes conformations

La position de la bande d'absorption associée aux vibrations du squelette peptidique dépend de la conformation de la PG. Elle est composée de deux raies distinctes : l'une à 1014 cm^{-1} , correspondant aux feuillets β , et l'autre à 1028 cm^{-1} associée aux hélices 3_{10} . L'évolution de l'absorbance normalisée de ces deux sous-composantes en fonction de la dose (Figure IV-37) montre que l'absorbance de la bande à 1014 cm^{-1} diminue rapidement lorsque la dose augmente alors celle de la bande à 1028 cm^{-1} reste inchangée.

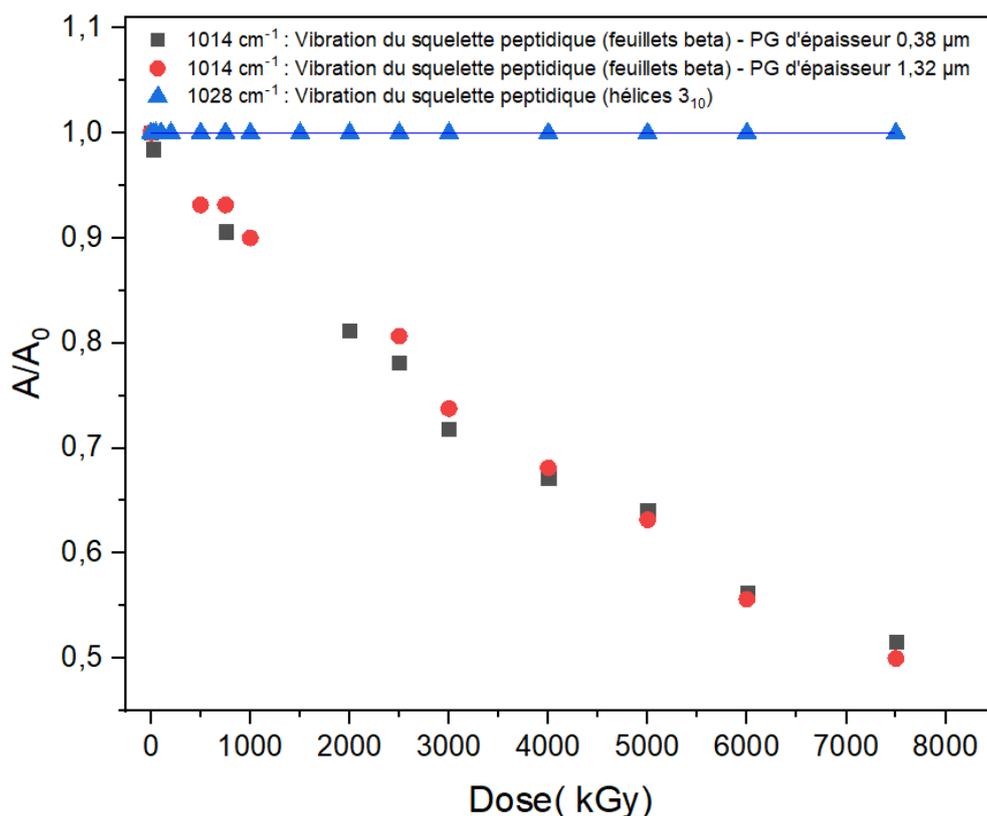


Figure IV-37 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande du squelette peptidique, celle à 1014 cm^{-1} qui correspond à des feuillets beta et celle à 1028 cm^{-1} à des hélices 3_{10} pour deux films de PG-AF d'épaisseur 0,38 et 1,32 μm .

4.1.3. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Parallèlement à la diminution de l'absorbance de certaines bandes d'absorbance, les spectres de soustraction montrent des raies positives correspondant aux bandes d'absorption de groupements créés. Il s'agit notamment des trois bandes principales positionnées vers 3370 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} et 1670 cm^{-1} .

Comme il peut être observé dans les figures correspondantes (Figure IV-38 et Figure IV-39), il est difficile d'analyser les nouvelles raies directement sur ce spectre, et ce même en soustraction, dans la mesure où ces nouvelles raies se superposent avec les raies initiales qui sont consommées sous irradiation. Nous avons eu recours à la déconvolution des deux principales zones : la zone 3800-2800 cm^{-1} relative aux bandes d'absorption de vibrations Amide A, B et les vibrations d'élongation de CH_2 et la zone 1860-1160 cm^{-1} relatives aux bandes Amide I, II, III et les vibrations de déformation de CH_2 .

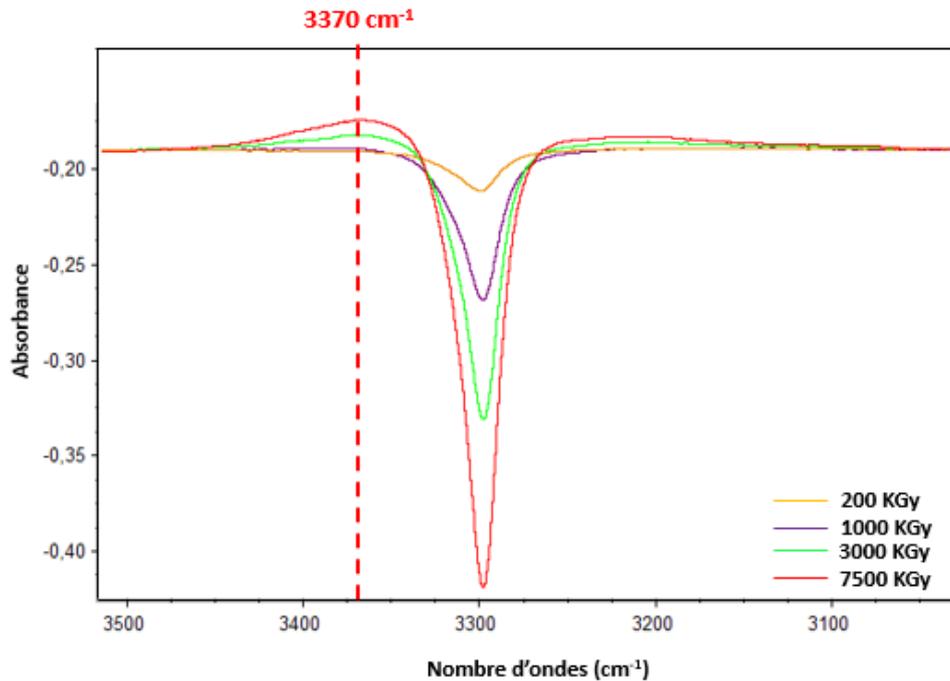


Figure IV-38 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy dans la région 3500 – 3000 cm^{-1} .

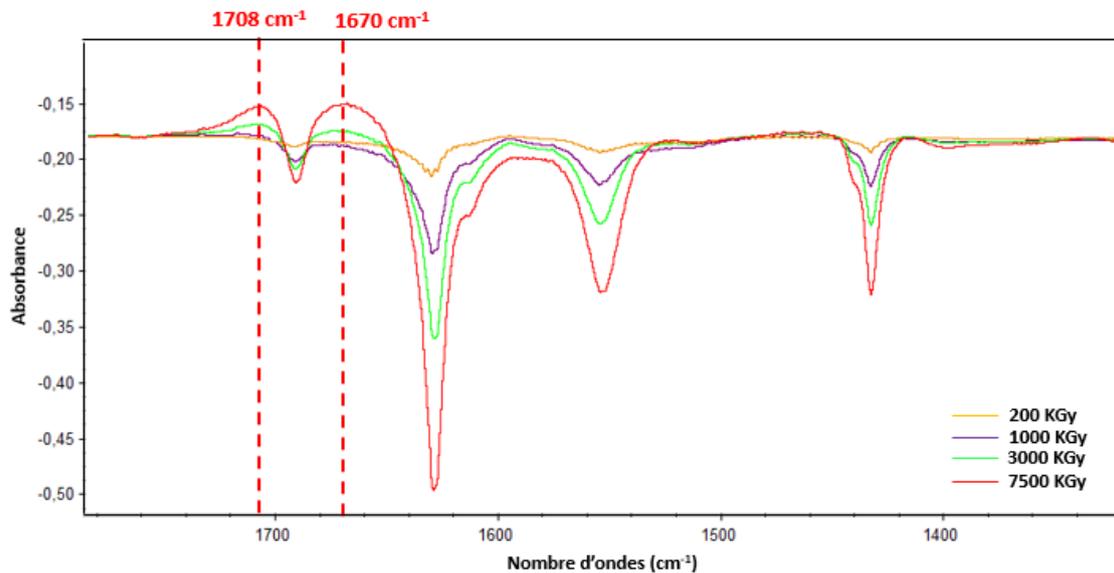


Figure IV-39 : Spectres IRTF d'un film de PG-AF irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy \rightarrow 1000 kGy \rightarrow 3000 kGy \rightarrow 7500 kGy dans la région 1800 – 1320 cm^{-1} .

4.1.3.1. Région spectrale 3800-2800 cm^{-1}

La bande d'amide A a été déconvoluée en trois composantes principales positionnées à 3259, 3301 et 3333 cm^{-1} (Figure IV-40). L'évolution de l'absorbance normalisée de ces trois composantes en fonction de la dose est représentée dans la Figure IV-41.

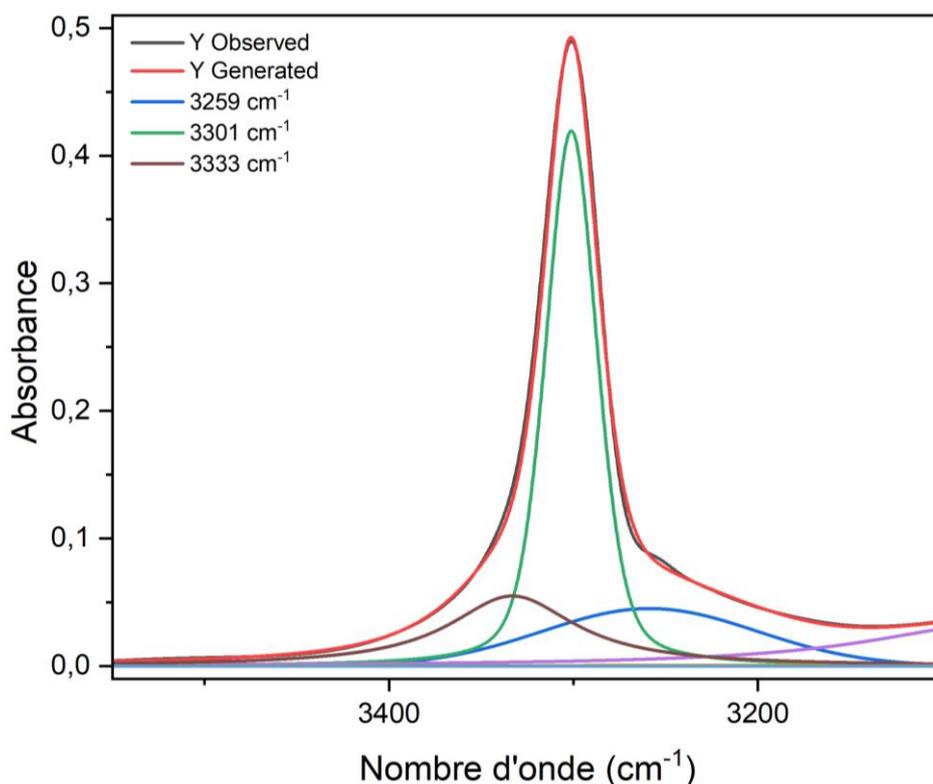


Figure IV-40 : Spectres de déconvolution de la zone 3550 - 3100 cm^{-1} pour des films de PG-AF non irradié.

La composante positionnée à 3301 cm^{-1} est attribuée à l'absorption liée aux vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ dans des feuillets β . Cette raie est plutôt fine ($\Delta\nu = 33 \text{ cm}^{-1}$). Sous faisceaux d'ions, son absorbance diminue lorsque la dose augmente.

La bande à 3333 cm^{-1} est attribuée avant irradiation à des vibrations d'élongation NH ($\nu_{\text{N-H}}$) en conformation *random coils*. En général, lorsque l'ordre structurel des protéines diminue, le nombre d'onde des bandes d'élongation des amides augmente. L'absorbance de la bande à 3333 cm^{-1} augmente au cours de l'irradiation. Ce qui peut être attribué soit à la conversion de feuillets β en *random coils* (Figure IV-42) soit à la présence d'une autre bande créée vers 3333 cm^{-1} qui peut être attribuée à la formation d'amines secondaires.

La comparaison des évolutions des absorbances normalisées des bandes à 3301 cm^{-1} et 3333 cm^{-1} montrent qu'elles sont antisymétriques. La consommation des groupements relatifs à la première semble participer à la formation des groupements liés à la seconde.

L'attribution de la bande à 3258 cm^{-1} n'est pas claire, son intensité évolue très peu sous irradiation.

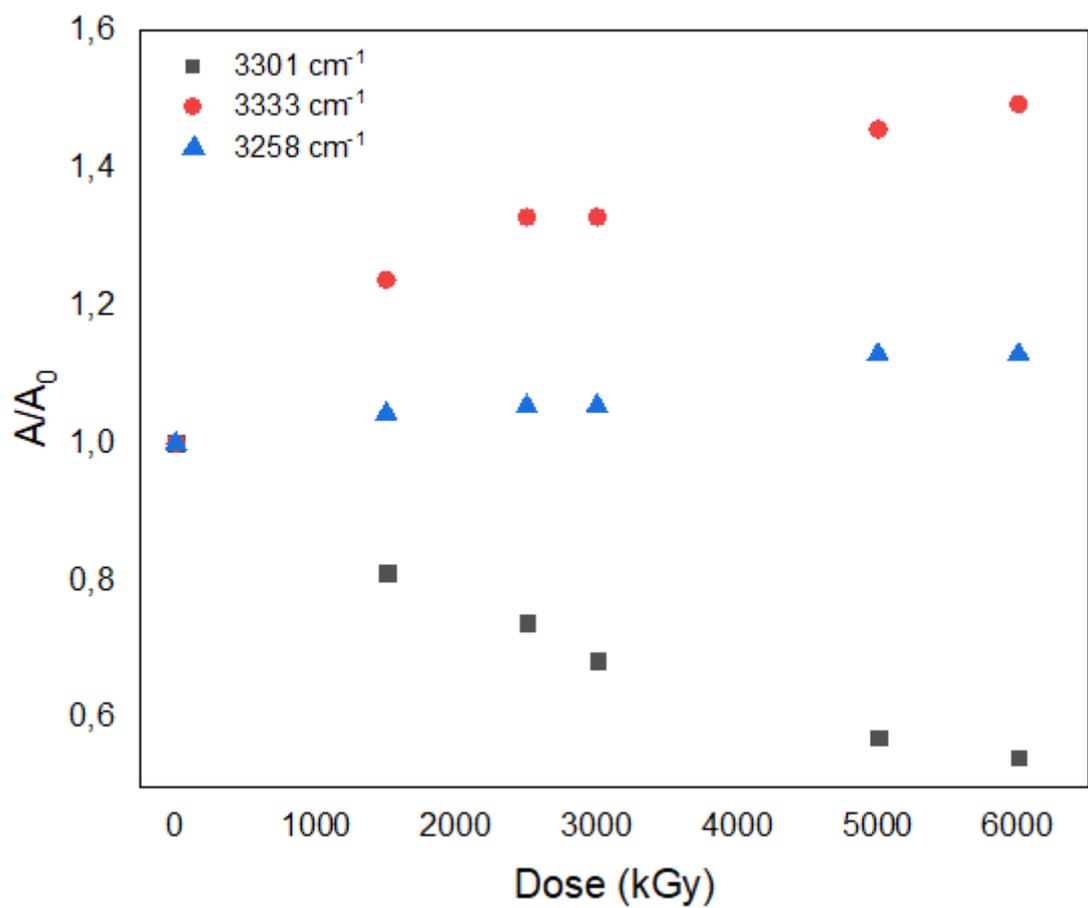


Figure IV-41 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande d'amide A en fonction de la dose (kGy).

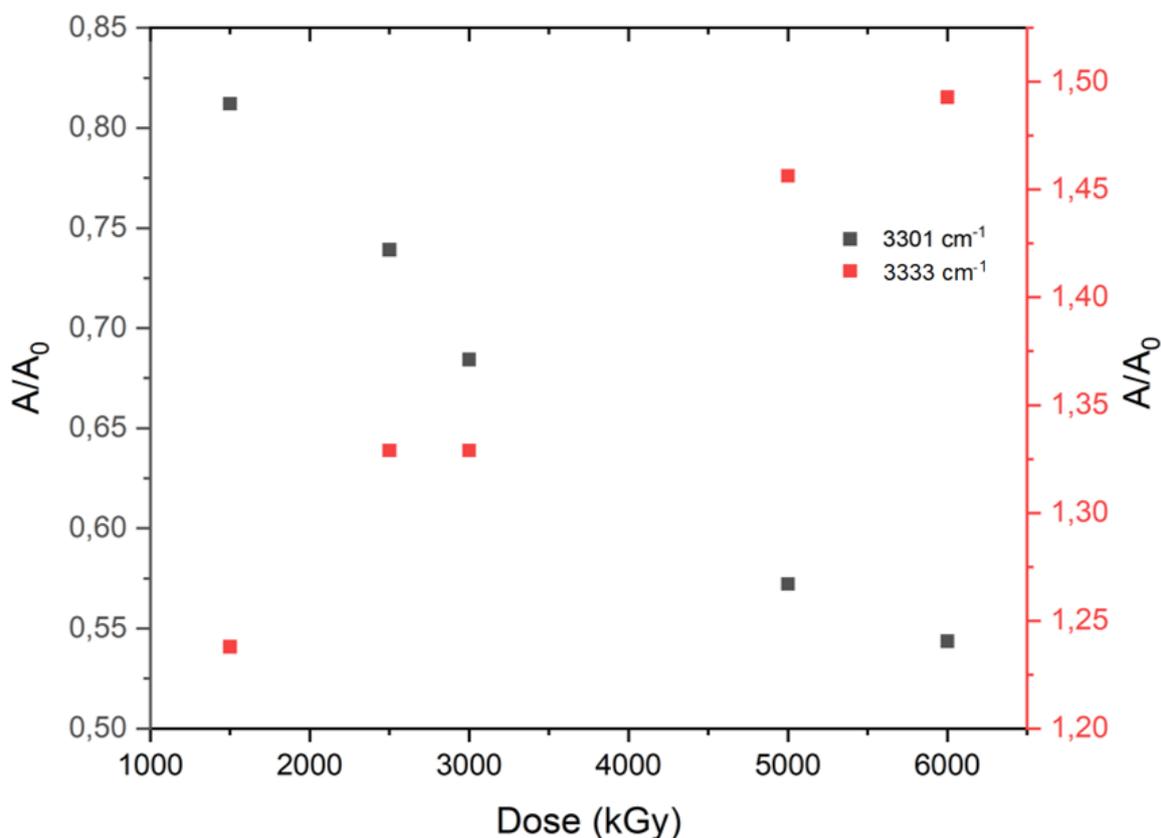


Figure IV-42 : Évolution de l'absorbance normalisée de deux composantes de la bande d'amide A en fonction de la dose (kGy).

Les bandes à 2927 cm^{-1} et 2864 cm^{-1} sont respectivement liées à l'absorption liée aux modes asymétriques et symétriques des vibrations ν_{CH_2} . Leurs absorbances diminuent au cours de l'irradiation ; indiquant la « consommation » des groupements CH_2 . L'absorbance de la bande amide B de la polyglycine positionnée à 3071 cm^{-1} n'évolue pas non plus sous faisceaux d'ions.

4.1.3.2. Région spectrale 1860-1160 cm^{-1}

Cette région est divisée en quatre zones spectrales, la zone amide I (1860-1580 cm^{-1}), la zone amide II (1580-1470 cm^{-1}), la zone des vibrations de déformation symétrique dans le plan de CH_2 (1470-1400 cm^{-1}), et la zone Amide III (1260-1160 cm^{-1}). Lors du traitement mathématique de cette zone, les bandes entre 1400 et 1260 cm^{-1} ont été choisies assez larges pour permettre la convergence de la déconvolution et ne seront pas utilisés dans la suite.

Zone amide I

La bande Amide I représente l'absorption liée aux vibrations d'élongation ($\text{C}=\text{O}$) des carbonyles des liaisons peptidiques. La complexité de ce pic est due au couplage entre deux ou plusieurs modes d'élongation des groupes carbonyle. La déconvolution de la bande Amide I de la polyglycine a révélé qu'elle était composée de six composantes centrées à 1609 cm^{-1} , 1630 cm^{-1} , 1648 cm^{-1} , 1669 cm^{-1} et 1691 cm^{-1} , 1708 cm^{-1} (Figure IV-43).

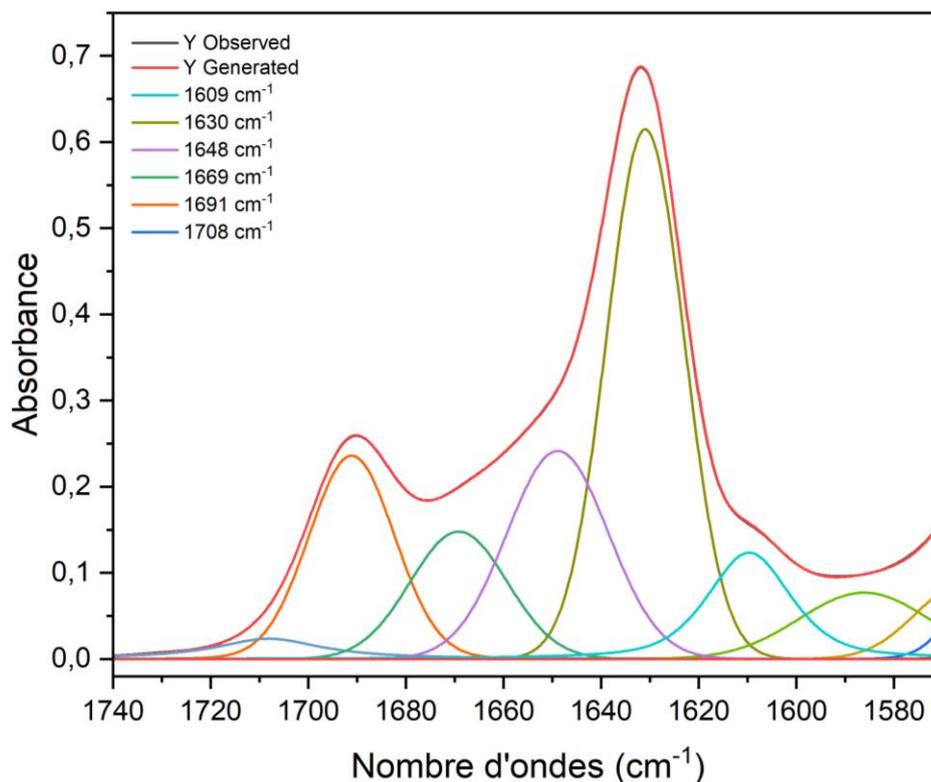


Figure IV-43 : Spectre de déconvolution dans la région 1740 - 1580 cm^{-1} pour des films de PG-AF non irradié

La Figure IV-44 montre l'évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande Amide I en fonction de la dose

Dans la région Amide I, les spectres des films de PG-AF non irradiés possèdent deux composantes principales à 1630 et 1691 cm^{-1} . Ces deux composantes ont été attribuées à l'absorption des $\nu_{\text{C=O}}$ dans les feuillets β (PGI). Après irradiation sous faisceaux d'ions, leurs absorbances diminuent. En parallèle, la composante vers 1669 cm^{-1} , attribuée à l'absorption liée aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ amides en conformation *random coils* augmente. Cette évolution peut être attribuée soit à la conversion de feuillets β en *random coils* (Figure IV-45) soit à la présence d'une autre bande créée vers 1669 cm^{-1} qui peut être attribuée à la formation de fonctions imines, des amides secondaires libres (RCONHR') en phase désordonnée ou des N-alkylamides.

La composante à 1708 cm^{-1} , créée sous irradiation et dont l'intensité augmente avec la dose, peut être attribuée à des vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ de nouveaux groupements carbonyles créés sous irradiation ; très probablement des cétones.

La composante à 1648 cm^{-1} est attribuée à des vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ d'amides dans la conformation en hélice 3_{10} (PGII). L'absorbance de ce pic reste constante au cours de l'irradiation. Le taux total de conformations en hélice ne semble donc pas affecté sous rayonnements.

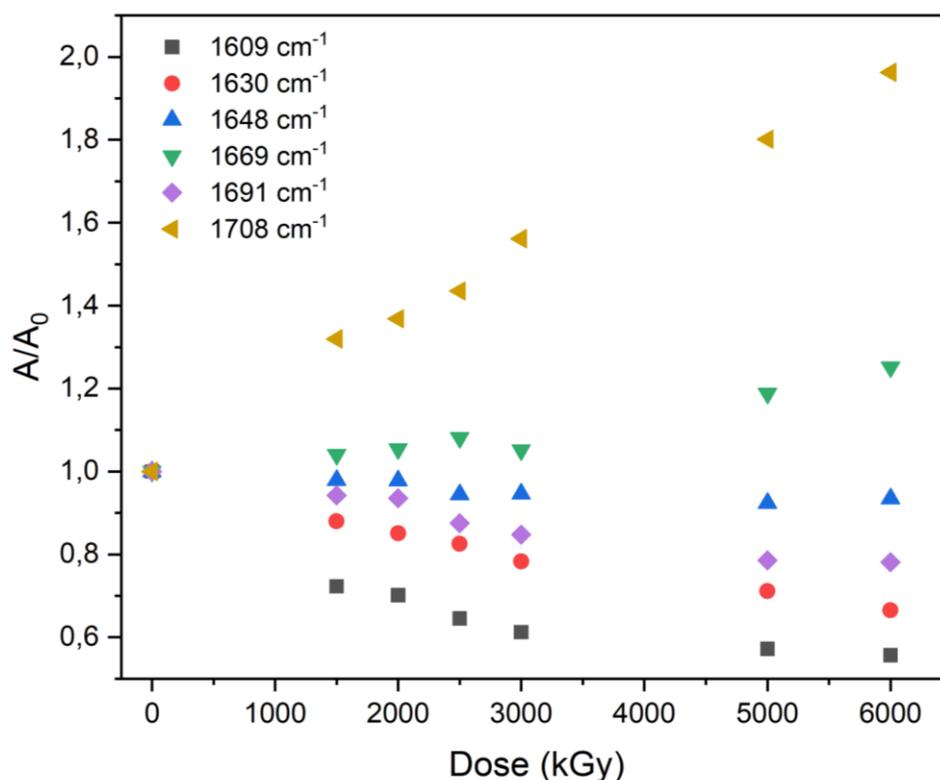


Figure IV-44 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande d'amide I en fonction de la dose (kGy).

La composante à 1609 cm⁻¹ est difficile à attribuer. Le plus probable est qu'elle soit relative à des agrégats de polyglycine²³ de type fibrilles amyloïdes²⁴ (Moran & Zanni, 2014). Son absorbance diminue lorsque la dose augmente.

La diminution des absorbances des raies attribuées aux vibrations $\nu_{C=O}$ des amides dans des feuillets β (PGI) et l'augmentation de l'absorbance de la raie vers 1669 cm⁻¹, attribuée aux vibrations $\nu_{C=O}$ des amides dans des bobines aléatoires (*random coils*) suggèrent une transformation de la conformation des feuillets β en bobines aléatoires (*random coils*) comme le montre la Figure IV-45 ou la formation d'imines. En plus, l'augmentation de l'absorbance du pic vers 1709 cm⁻¹ suggère la création des nouveaux groupements carbonyles comme les cétones.

²³ Les agrégats de protéines sont généralement définis comme de petits complexes oligomériques de conformations protéiques non natives (Kopito, 2000). Les agrégats de protéines peuvent être divisés en trois classes structurales : les agrégats amorphes, les fibrilles amyloïdes et les oligomères.

²⁴ Les fibrilles amyloïdes sont des structures répétitives, riches en feuillets β . Leur grande stabilité thermodynamique et cinétique provient de l'association de plusieurs molécules polypeptidiques dans une structure β croisée. Les fibrilles peuvent être formées soit à partir de protéines nativement repliées, soit à partir de protéines intrinsèquement désordonnées. Ces structures sont organisées à au moins trois niveaux : (1) les brins β sont empilés en feuilles β , (2) les feuilles β interagissent entre elles pour former des protofilaments, et (3) les protofilaments s'empilent ou s'enroulent les uns autour des autres pour former une fibrille.

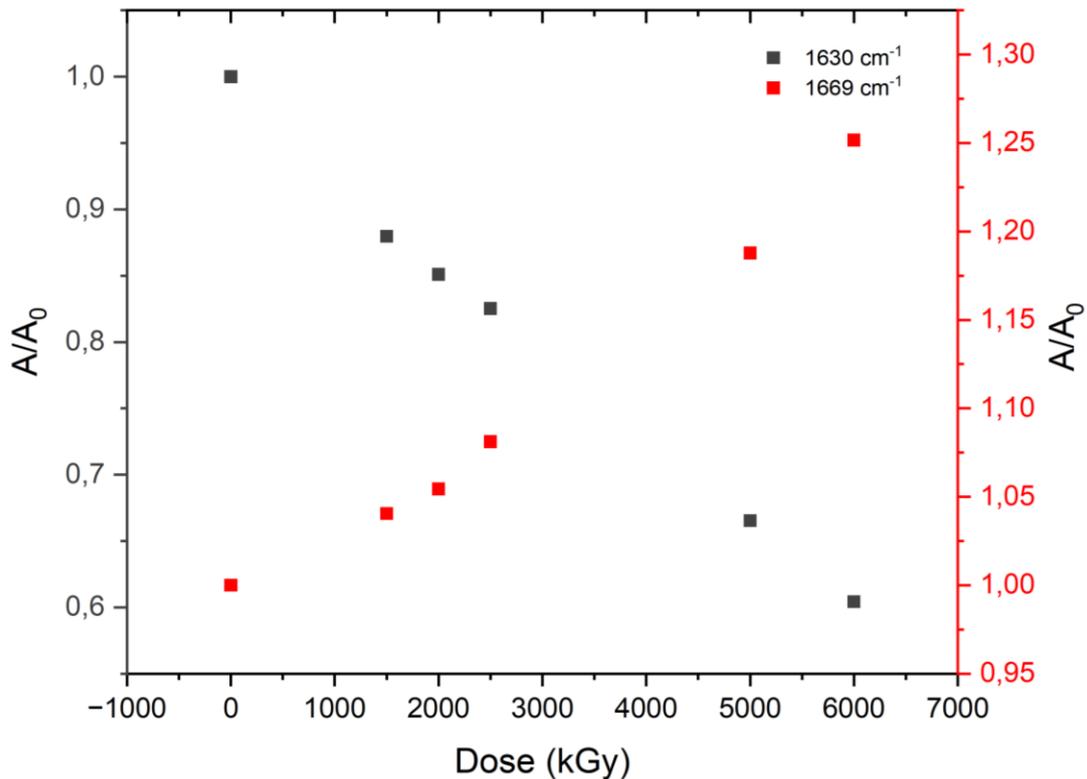


Figure IV-45 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande d'amide I en fonction de la dose (kGy).

Zone Amide II

La bande Amide II est attribuée à l'absorption issue de la combinaison des vibrations de déformation dans le plan de N-H d'amide (60 %) et des vibrations d'élongation C-N (40 %) (Rabotyagova et al., 2008a). La déconvolution de cette bande a révélé l'existence de 4 composantes, centrées à 1516, 1536, 1551 et 1566 cm⁻¹ (Figure IV-46), dont l'évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes est représentée dans la Figure IV-47.

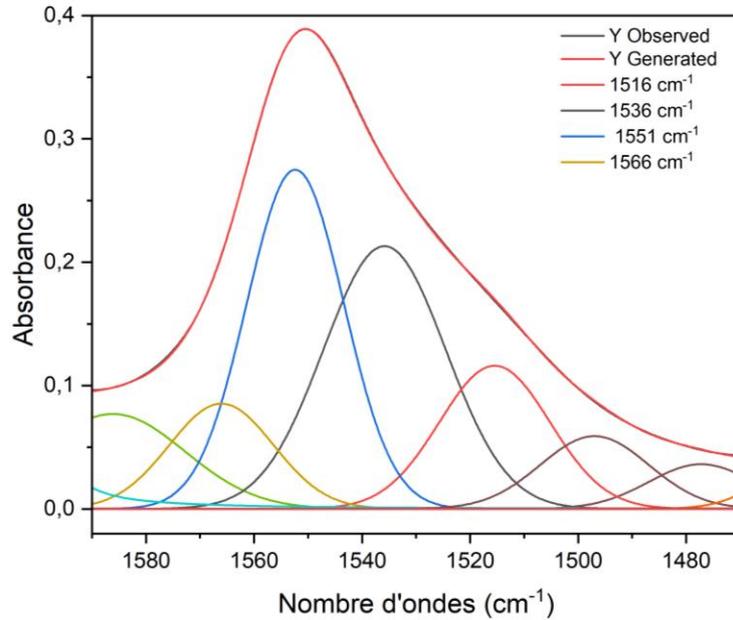


Figure IV-46 : Spectre de déconvolution dans la région 1580 - 1480 cm^{-1} dans les spectres de films de PG-AF non irradiés

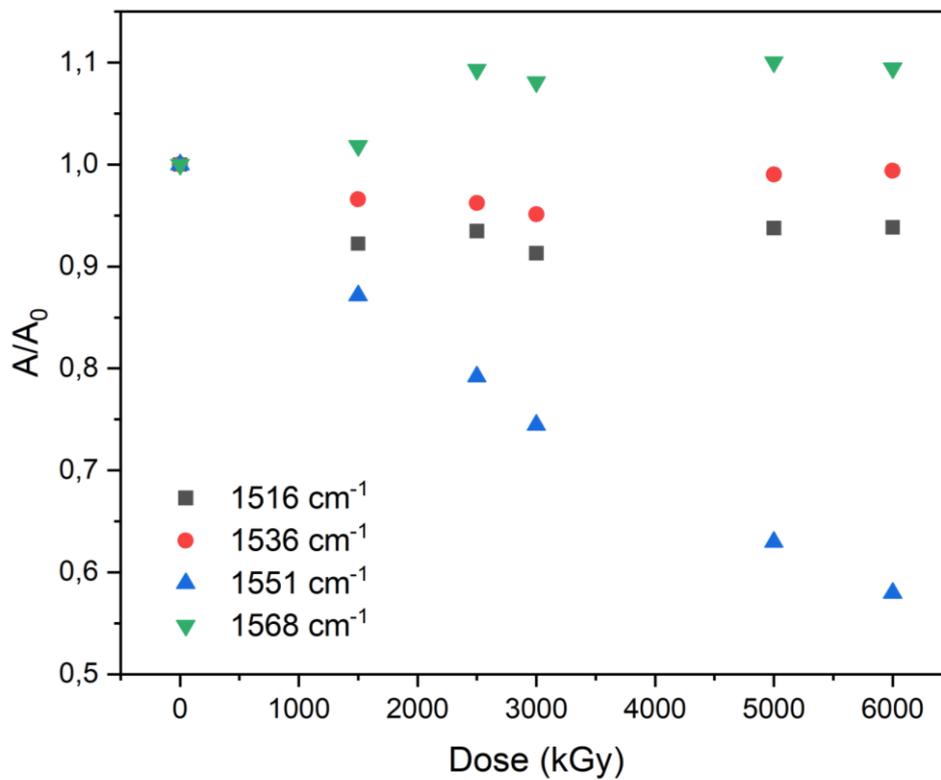


Figure IV-47 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes composantes de la bande d'amide II en fonction de la dose (kGy).

La bande d'absorption Amide II liée aux vibrations des groupements amides dans les feuillets β est attribuée à la composante centrée à 1552 cm^{-1} . L'absorbance de ce pic diminue lorsque la dose augmente.

La composante vers 1535 cm^{-1} est attribuée à la bande d'absorption Amide II liée aux groupements amides dans les hélices 3_{10} . Elle est relativement constante avec la dose.

L'absorbance de la composante vers 1568 cm^{-1} augmente après irradiation. Nous l'avons provisoirement attribuée à des vibrations Amide II dans les *random coils*. L'attribution de cette bande est complexe de par sa composition associant des vibrations d'élongation et des vibrations de déformation dans le plan. La position de cette raie est difficile à anticiper en cas de diminution de l'ordre dans l'agencement des chaînes dans la mesure où la position de la bande d'absorbance relative aux vibrations d'élongation devrait se retrouver aux nombres d'onde plus élevés alors que celle relative aux vibrations de déformations est attendue aux nombres d'onde plus bas.

L'absorbance de la composante vers 1568 cm^{-1} augmente avec la dose. Cette augmentation n'étant pas antiparallèle à la diminution de la bande vers 1551 cm^{-1} , attribuée à la bande Amide II des amides dans les feuillets β , le changement de conformation des groupements amides (feuillelet $\beta \rightarrow$ *random coils*) s'accompagne probablement de ruptures des groupements amides comme indiqué par l'émission de CO.

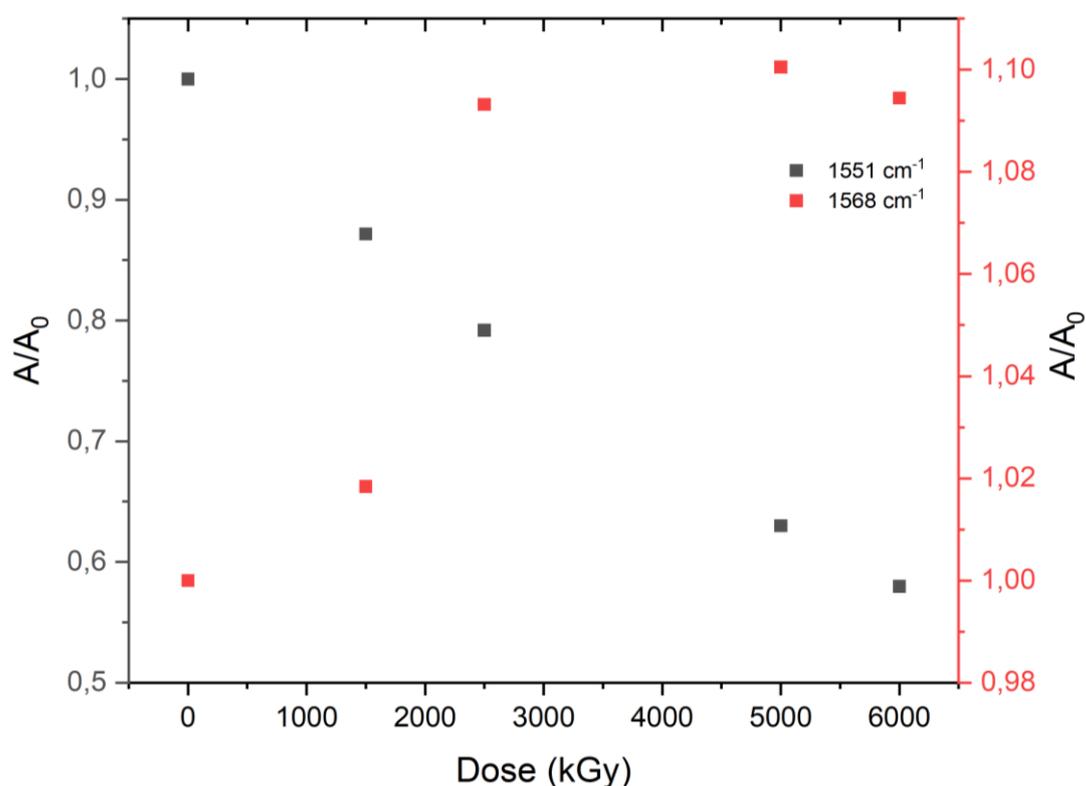


Figure IV-48 : Évolution de l'absorbance normalisée des deux composantes de la bande d'amide II en fonction de la dose (kGy).

4.1.3.3. Conclusion partielle

La déconvolution de certaines parties du spectre IRFT des films de PG avant et après irradiation a permis une meilleure compréhension de l'évolution structurale des différentes conformations présentées dans les films de PG-AF sous irradiation ainsi que la complétion de l'attribution des bandes Amide aux différentes conformations.

Après irradiation, les absorbances des bandes Amide A, I, II relatives aux feuillets β diminuent lorsque la dose augmente alors que celles des mêmes bandes relatives aux hélices 3_{10} restent constantes. Les absorbances des bandes positionnées à 1669 cm^{-1} , 3331 cm^{-1} et 1568 cm^{-1} augmentent sous rayonnements. L'attribution de ce groupe de raies reste incertaine mais les positions des raies orientent vers l'attribution la formation d'amides secondaires :

- soit positionnées en milieu de chaîne dans des *random coils*, ce qui implique une amorphisation radio-induite du PG, comme observé dans d'autres polymères (Balanzat et al., 1994) conduisant à une évolution de la conformation en feuillets β vers une conformation en *random coils*.
- soit positionnées en bouts de chaînes, notamment des N-alkylamides (HCONHR') ou (des imines et des amines secondaires).

Il est important de noter que ces deux hypothèses peuvent coexister.

Tableau IV-9 : Tableau résumant les résultats de la déconvolution des zones d'intérêt des spectres IRFT pour les films de PG-AF irradiés avec des ions $^{22}\text{Ne}^{9+}$.

Position (cm^{-1})	Type de bande	Évolution avec la dose	Conformation attribution /
3301	Amide A	Descendante	Feuillets β
3333	Amide A	Ascendante	Random Coils ou amines II ^{aires}
1630 1690	Amide I	Descendante	Feuillets β
1669	Amide I	Ascendante	Random Coils ou imines
1648	Amide I	Constante	Hélices
1708	$\nu_{\text{C=O}}$	Ascendante	Cétones
1552	Amide II	Descendante	Feuillets β
1535	Amide II	Constante	Hélices
1568	Amide II	Ascendante	Random Coils ?

4.2. Émission gazeuse

Des films de PG-AF ont été irradiés avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ 87,5 MeV/A, (TEL : 2,2 MeV/cm²/mg) dans des ampoules scellées en verre sous atmosphère d'hélium. L'analyse des gaz de radiolyse et leur quantification ont été effectuées et les rendements radiochimiques de H₂, CO, CO₂ et CH₄ sont donnés dans le Tableau IV-6.

Tableau IV-10 : Rendement radiochimie initial en H₂, CO, CO₂ et CH₄. Cas des irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$.

Gaz	G ₂₅₀ (10 ⁻⁷) (mol/J)
	PG-AF (R = 1,23)
H ₂	0,37
CO	0,54
CO ₂	1,33
CH ₄	0,01

5. Effet du ratio des conformations : comparaison PG-TFA / PG-AF

5.1. Sur les défauts macromoléculaires

5.1.1. Évolution des bandes initiales

Les évolutions de l'absorbance normalisée à l'absorbance initiale de plusieurs bandes liées aux vibrations Amides initiales sous irradiation avec des faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ (TEL = 5,5 MeV/mg/cm²) sont présentées dans la Figure IV-49 pour des films de PG-TFA et PG-AF contenant un taux respectif de feuillets β , par rapport aux autres conformations, de 0,75 et 1,23.

L'étude des figures correspondantes (Figure IV-49), dans le domaine de doses communes d'irradiation, montre des évolutions similaires en fonction de la dose pour les bandes concernées. Il faut tout de même noter que pour les films de PG-AF irradiés aux très fortes doses, une tendance à la saturation est visible au-delà de 3-4 MGy.

L'évolution des bandes d'absorption liées au squelette peptidique est fonction de la conformation considérée. Dans les feuillets β , la décroissance des absorbances des bandes liées aux vibrations du squelette peptidique est indépendante du ratio en feuillets β dans le film de PG. Quand ce ratio augmente dans le polymère (PG-TFA \rightarrow PG-AF), la consommation des squelettes peptidiques dans hélices 3_{10} diminue drastiquement (Figure IV-49-5).

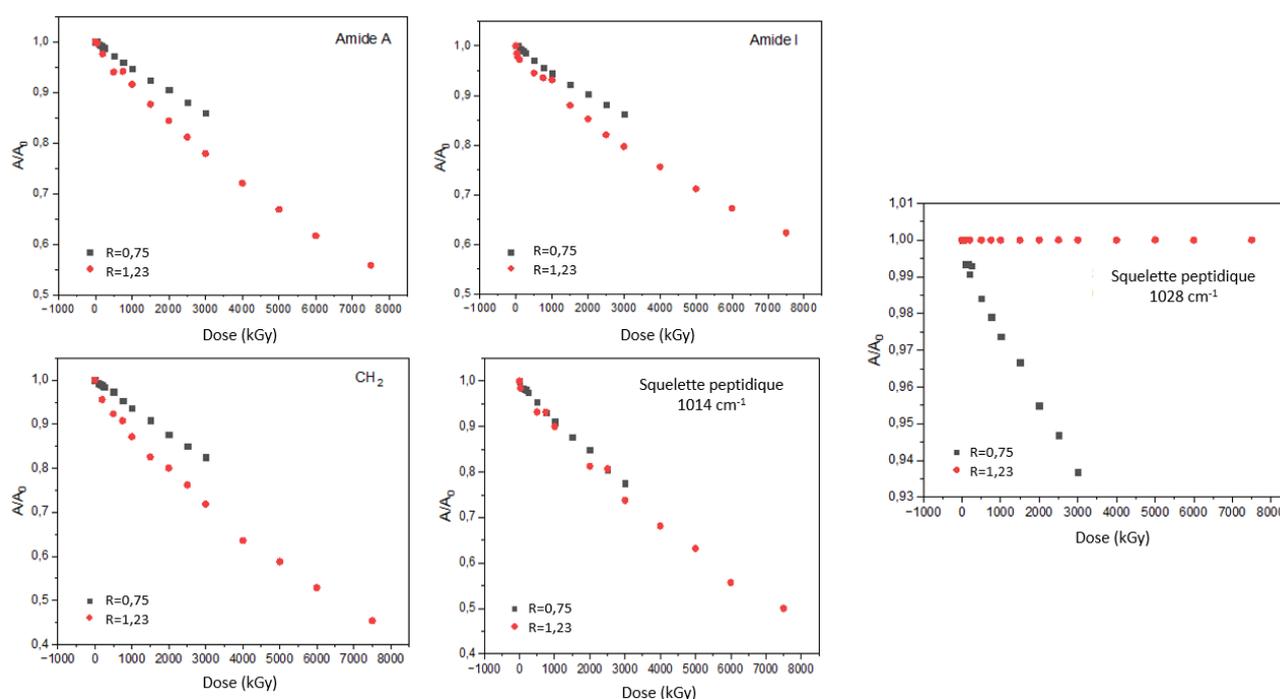


Figure IV-49 : Évolution de l'absorbance normalisée des diverses bandes présentes dans les spectres IRFT des films de PG déposés avec des ratios 0,75 et 1,23 respectivement pour la bande d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), 3) vibration de déformation de CH_2 , squelette peptidique dans des feuillets β (vibration d'élongation de C α -C et C-N) et dans les hélices 3_{10} .

Bien que les courbes présentant l'évolution des absorbances en fonction de la dose soient identiques pour les films de PG-TFA et PG-AF, les rendements de consommation sont différents. Quand le ratio des feuillets β par rapport aux autres conformations augmente, les vitesses de consommations des différents groupements augmentent à l'exception de celle relative au squelette peptidique dans les hélices β qui est identique dans les deux matériaux.

Tableau IV-11 : Tableau montrant l'influence du ratio (0,75 vs 1,23) sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupement	Vibration	G ₀ (mol/J) R=0,75	G ₀ (mol/J) R=1,23
1634	Amide I	ν_{CO}	-1,09.10 ⁻⁶	-1,32.10 ⁻⁶
3300	Amide A	ν_{NH}	-9,9.10 ⁻⁷	-1,48.10 ⁻⁶
1431	CH ₂	δ_{CH_2}	-1,14.10 ⁻⁶	-1,87.10 ⁻⁶
1015	Squelette peptidique - feuillets β	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	-1,52.10 ⁻⁶	-1,63.10 ⁻⁶
1028	Squelette peptidique- hélices 3 ₁₀	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	-4,2.10 ⁻⁷	-----

5.2. Sur l'émission gazeuse

Des films de PG-TFA et PG-AF, dans lesquels le ratio en feuillets β est respectivement de 0,75 et 1,23, ont été irradiés avec des faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺ 87,5 MeV/A, (TEL : 2,2 MeV/cm²/mg) dans des ampoules scellées en verre sous atmosphère d'hélium. L'analyse des gaz de radiolyse et leur quantification ont été effectuées et les rendements radiochimiques de H₂, CO, CO₂ et CH₄ sont donnés dans le Tableau IV-12. D'après le Tableau IV-12, quand le ratio des feuillets β par rapport aux autres diminue, les valeurs de G_{250 kGy} pour H₂, CH₄ et CO₂ demeurent inchangées. Par contre, la valeur de G_{250 kGy} (CO) augmente de 24 %. La valeur plus élevée de G₂₅₀ (CO) provient du supplément créé dans les conformations en hélice et les random coils dont le taux est très réduit dans le PG -AF. En ne considérant que l'évolution du CO en phase gazeuse, la diminution de l'absorbance des bandes Amide I et Amide A devrait suivre la même tendance : une consommation qui diminue lorsque le ratio en feuillets β augmente. Or, c'est l'inverse qui est observé. Il se peut que dans le cas du ratio en feuillets β élevé, la consommation n'aboutit pas exclusivement à des scissions de chaîne mais elle conduit également à la formation des segments amorphes.

Tableau IV-12 : Rendement radiochimie initial en H₂, CO, CO₂ et CH₄. Cas des irradiations avec des faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺.

Gaz	G _{250 kGy} (10 ⁻⁷) (mol/J)	
	PG (R = 1,23) (Solvant: AF)	PG (R = 0,75) (Solvant: TFA)
H ₂	0,37	0,36
CO	0,54	0,67
CO ₂	1,33	1,44
CH ₄	0,01	0,01

5.1. Conclusion partielle

Quel que soit le ratio en conformation en feuillets β par rapport aux autres conformations, les chaînes en feuillets β sont consommées (consommation des bandes Amide A, I, Amide II et squelette peptidique) et celles en conformation en *random coils* augmentent (évolution des composantes des bandes A, I et II). Ceci met en évidence l'amorphisation radio-induite du PG. Cette amorphisation est accompagnée de scissions des chaînes au niveau du squelette peptidique. En parallèle, les valeurs de G_{250 kGy} (H₂), G_{250 kGy} (CO₂) et G_{250 kGy} (CH₄) sont indépendantes du ratio en conformation feuillets β .

L'évolution des chaînes en hélices 3_{10} est dépendante du ratio en conformation en feuillets β . À faible ratio, ces chaînes sont consommées alors qu'à fort ratio, ces chaînes en hélices 3_{10} restent intactes. À faible ratio, le $G_{250 \text{ kGy}}(\text{CO})$ est plus élevé, la valeur la plus élevée de $G_{250 \text{ kGy}}(\text{CO})$ provient du supplément créé dans les chaînes en hélices.

Chapitre V : Poly-DL-alanine et poly-L-proline sous rayonnements ionisants

Le cinquième chapitre sera divisé en deux grandes parties, la première s'intéresse au comportement de la poly-DL-alanine (P-DL-A) sous R.I. et la deuxième concerne la poly-L-proline (P-L-P).

La première partie sera divisée en trois sous-parties, la première présente les résultats issus des irradiations avec des faisceaux induisant des faibles TEL, la deuxième présente l'effet des ions lourds. Dans chacune de sous parties, les défauts macromoléculaires ainsi que l'émission gazeuse seront présentés. L'analyse de l'effet du TEL constitue la troisième sous-partie.

La deuxième partie traitera, en plus des trois sous-parties de la première partie, de l'évolution thermique de la poly-L-proline.

1. Poly-DL-alanine sous rayonnements ionisants

1.1. Irradiation avec des rayonnements ionisants de faibles TEL

1.1.1. Les défauts macromoléculaires

Les échantillons de P-DL-A ont été irradiés sous atmosphère inerte avec des électrons de 1 MeV et analysés en ligne par spectroscopie IRFT. Les spectres obtenus à différentes doses sont regroupés dans les Figure V-1, Figure V-2, Figure V-3 et Figure V-4, pour les régions spectrales $3500-2600\text{ cm}^{-1}$, $2380-2200\text{ cm}^{-1}$, $1800-1300\text{ cm}^{-1}$ et $1350-710\text{ cm}^{-1}$, respectivement.

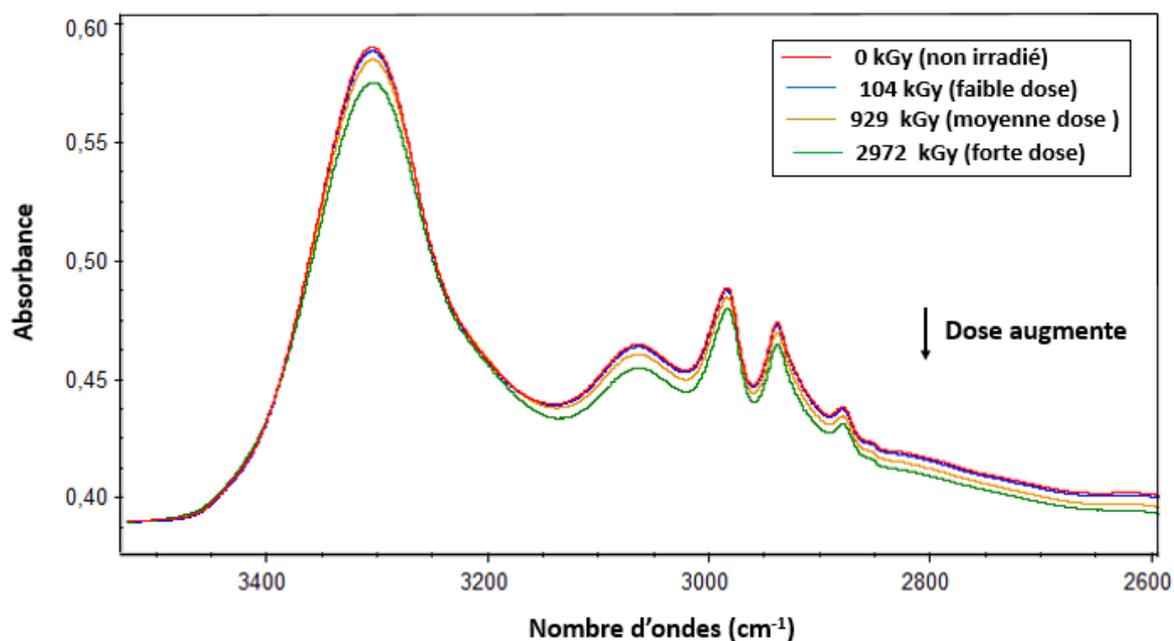


Figure V-1 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région $3500-2600\text{ cm}^{-1}$.

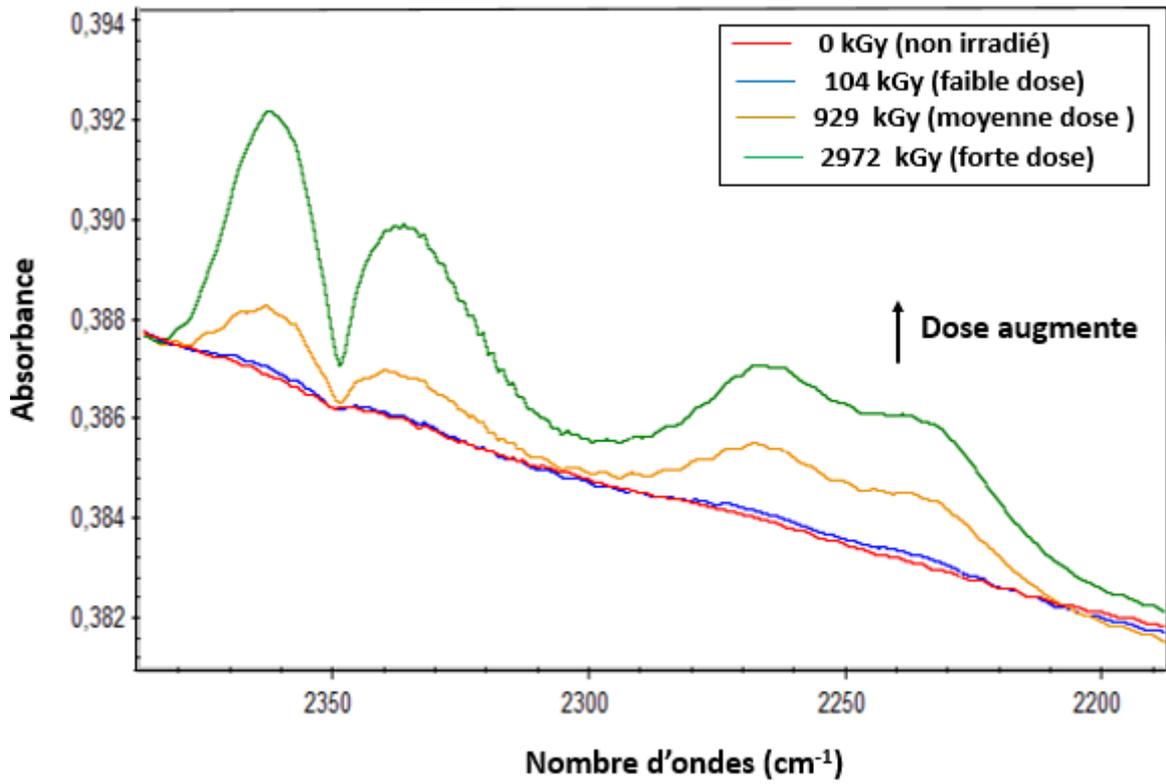


Figure V-2 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 2380-2200 cm^{-1} .

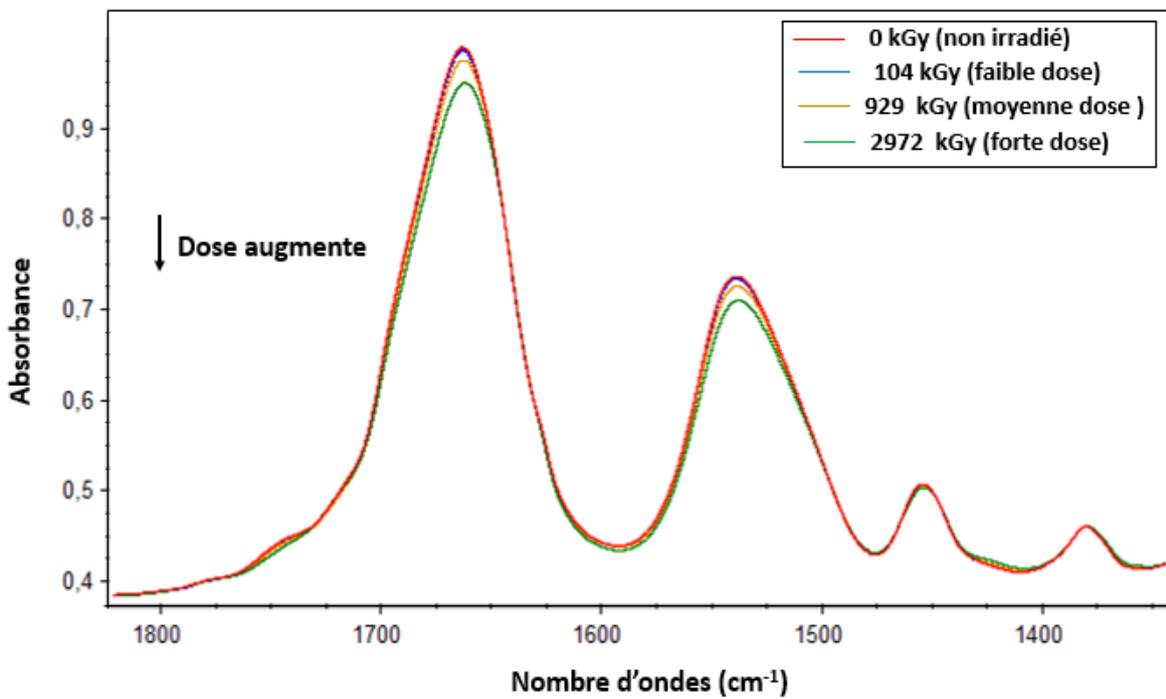


Figure V-3 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 1800-1300 cm^{-1} .

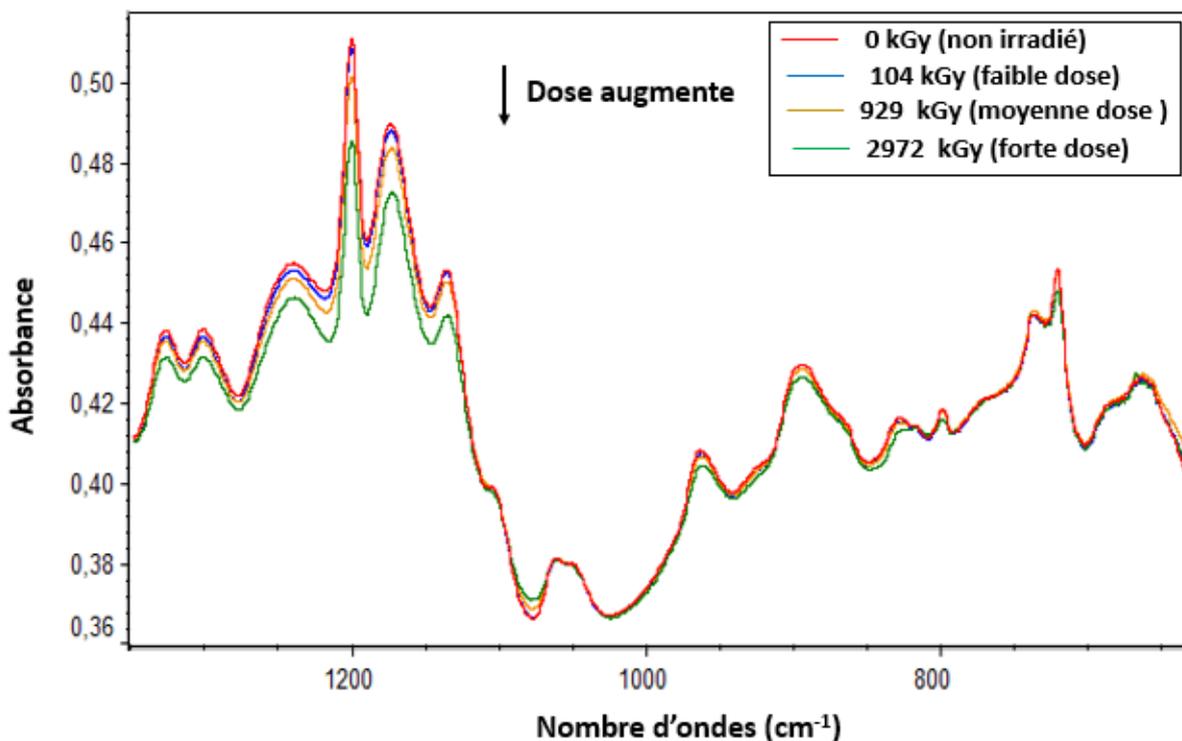


Figure V-4 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (104 kGy), dose moyenne (929 kGy) et forte dose (2972 kGy) dans la région 1350-710 cm^{-1} .

Les modifications observées dans les spectres apparaissent limitées mais il est possible d'extraire qualitativement les évolutions ci-dessous :

- ✓ Diminution des absorbances des bandes initiales.
- ✓ La présence de deux bandes d'absorption doubles, dont l'absorbance augmente avec la dose, dans la zone 2400-2200 cm^{-1} (Figure V-2). Les deux bandes vers 2367/2337 cm^{-1} espacées de 30 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation asymétriques dans le CO_2 gazeux. L'attribution de la bande double dont les maxima sont positionnés à 2264 et 2235 cm^{-1} sera discutée plus loin dans la section 1.1.1.2 de ce chapitre.

Certaines modifications étant trop fines pour être exploitées directement à partir des spectres du film irradié, ceux-ci ont été soustraits du spectre du film avant irradiation. Les spectres de soustraction sont présentés sur les Figure V-5 et Figure V-6 à différentes doses. L'analyse de ces spectres permet de visualiser plus clairement les modifications radio-induites dans les spectres de films de P-DL-A irradiés en atmosphère inerte et difficiles à voir sur les spectres avant soustraction. Deux observations significatives peuvent être faites sur les spectres des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux d'électrons sous atmosphère inerte,

- 1) La diminution de l'absorbance de la majorité des bandes d'absorption présentes dans les spectres IRFT : celles associées à la fonction amide, aux groupes CH et CH_3 , au squelette peptide, y compris la liaison $\text{C}_\alpha\text{-N}$. Cette diminution d'intensité indique la destruction des groupements associés à ces vibrations ou un changement dans leur environnement sous irradiation.
- 2) En plus des bandes visibles dans les spectres globaux dans la région 2500-2000 cm^{-1} , de nouvelles bandes d'absorption, dont les attributions seront discutées dans la section 1.1.1.2, sont présentes dans d'autres régions spectrales.

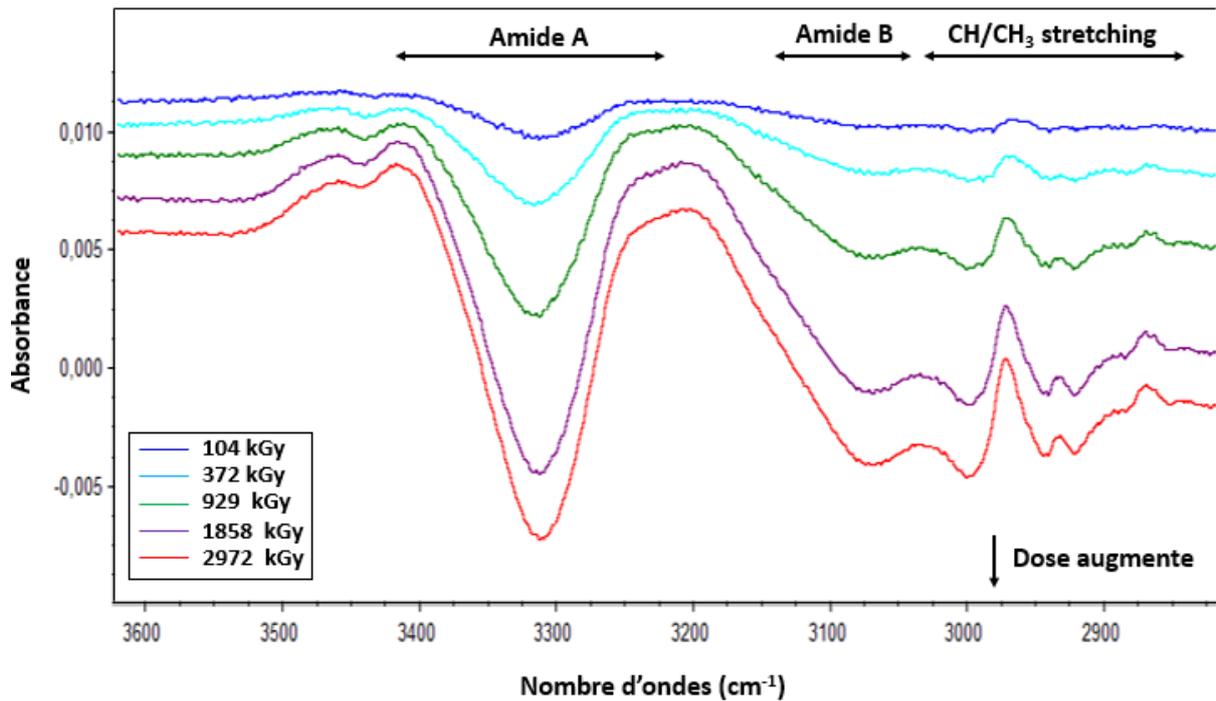


Figure V-5 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 104 kGy → 372 kGy → 929 kGy → 1858 kGy → 2972 kGy. Région 3600-2825 cm^{-1} .

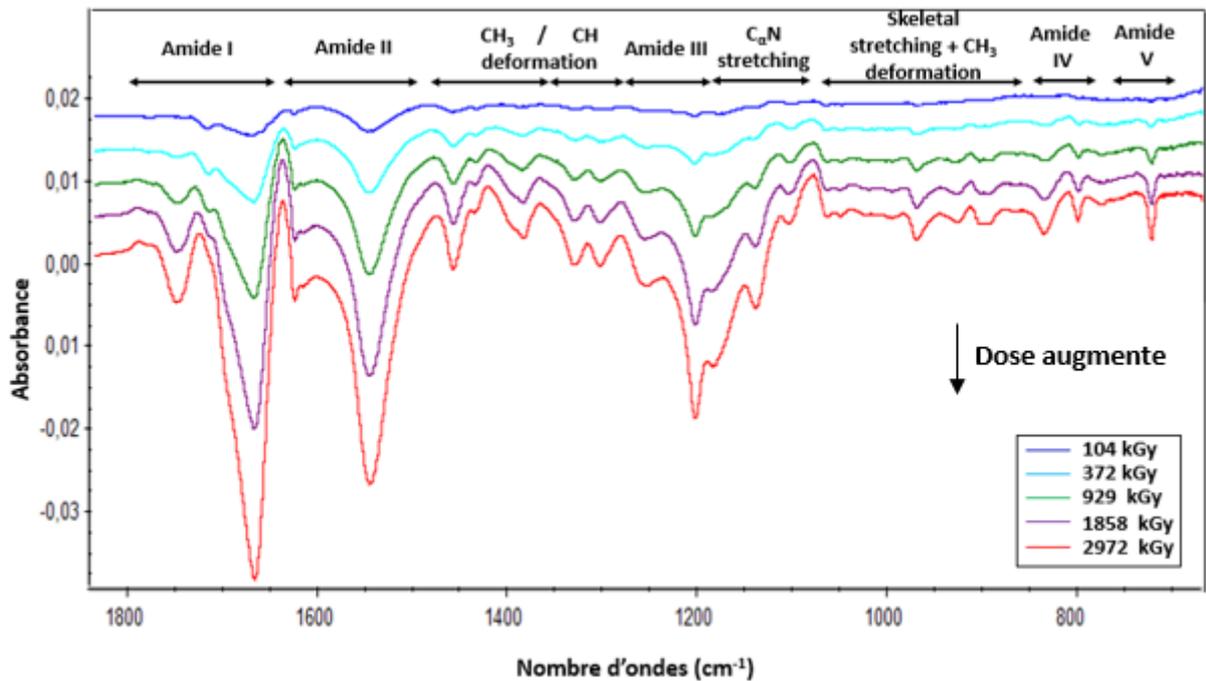


Figure V-6 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 104 kGy → 372 kGy → 929 kGy → 1858 kGy → 2972 kGy. Région 1800-700 cm^{-1} .

1.1.1.1. Évolution des bandes consommées

L'évolution en fonction de la dose de l'absorbance, normalisée à l'absorbance initiale, des bandes d'absorption d'intérêt est représentée sur la Figure V-7. L'absorbance de la bande liée aux vibrations de déformation CH dans le plan, positionnée à 1330 cm^{-1} , ainsi que celle de la bande liée aux ν_{CO} , positionnée vers 1660 cm^{-1} , présentent une évolution linéaire sur tout l'intervalle de doses étudié tandis que celle liée aux ν_{NH} , positionnée vers 3310 cm^{-1} et celle liée au squelette peptidique vers 1015 cm^{-1} présentent une tendance à la saturation aux fortes doses. Le rendement radiochimique de consommation des groupements CH et CO reste constant alors que celui des autres groupements ou liaisons diminue lorsque la dose augmente.

Les rendements radiochimiques de « consommation » à dose nulle sont présentés dans le Tableau V-1. Les courbes présentant l'évolution de l'absorbance normalisée en fonction de la dose ne se superposant pas, les vitesses de « consommation » de ces groupes sont différentes. Elles évoluent dans l'ordre croissant : $\text{CO} \approx \text{NH} \approx \text{CH}_3 < \text{CH}$. Le fait d'avoir une évolution presque confondue des trois groupements CO, NH, CH_3 indique que le changement d'environnement autour de ces groupements se fait soit selon le même mécanisme soit à partir du même précurseur.

Malgré leurs vitesses de consommation élevée, la concentration des groupements CH n'a diminuée que de 15 % à 3 MGy. Ce qui signifie qu'à cette dose, 85 % des groupements CH sont dans leur configuration initiale.

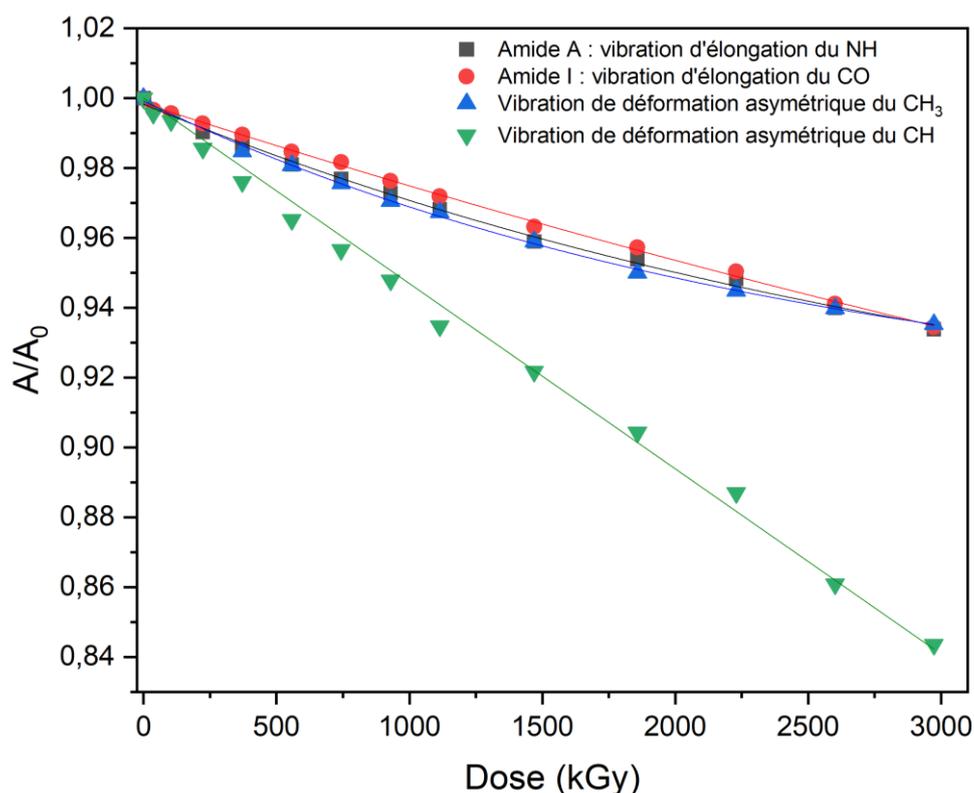


Figure V-7 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (vibration d'élongation de CO), vibration de déformation de CH_3 et de CH respectivement (Cas des irradiations avec des électrons de 1 MeV).

Tableau V-1 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts.

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupe	Vibration	G ₀ (mol/J)
1668	Amide I	ν_{CO}	$-3,5 \cdot 10^{-7}$
3312	Amide A	ν_{NH}	$-4,5 \cdot 10^{-7}$
1456	CH ₃	δ_{CH_3}	$-5,2 \cdot 10^{-7}$
1330	CH	δ_{CH}	$-7,5 \cdot 10^{-7}$

1.1.1.2. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Parallèlement à la consommation des groupements initiaux, différentes nouvelles bandes d'absorption sont observées dans les spectres de soustraction des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux d'électrons. Les Figure V-8, Figure V-10, Figure V-11 et Figure V-12 montrent les diverses régions d'intérêt des spectres de soustraction d'un film (1,7 μm) de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons sous atmosphère inerte. Les nouvelles bandes formées sont positionnées vers 3468-3400 cm⁻¹, 3200 cm⁻¹, 2972 cm⁻¹, 2870 cm⁻¹ (Figure V-8), 2264 cm⁻¹ et 2235 cm⁻¹ (Figure V-10), 1790, 1774, 1725, 1637 cm⁻¹ (Figure V-11), 1475 cm⁻¹, 1422 cm⁻¹, 1440 cm⁻¹, 1366 cm⁻¹, 1370 cm⁻¹ et 1080 cm⁻¹ (Figure V-12).

1.1.1.2.1. Région spectrale 4000-2600 cm⁻¹

Dans cette région spectrale, les nouvelles bandes sont observées à 3468-3400 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ pour le premier groupe, et à 2972 cm⁻¹ et 2870 cm⁻¹ pour le second.

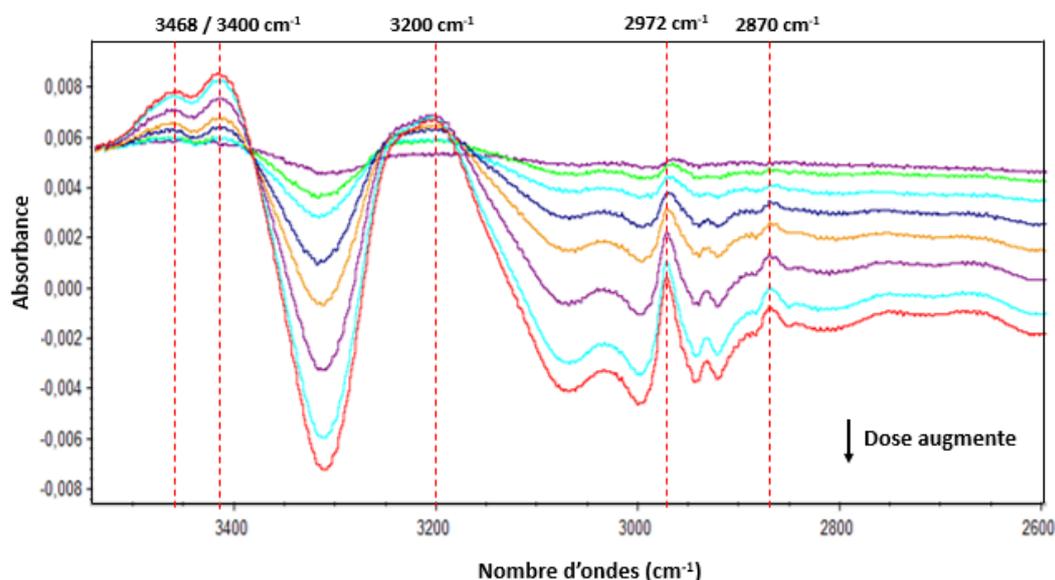


Figure V-8 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 3550 – 2600 cm⁻¹.

Le premier groupe correspond à des absorptions liées soit aux vibrations d'élongation ν_{NH} des NH libres ou liés par LH, soit aux vibrations d'élongation ν_{OH} de O-H acides fortement liés par LH. Pour ces derniers, compte tenu de la position des raies, leurs largeurs devraient être très importantes pour prendre en compte la force des LH associées (Maréchal, 2011). La largeur à mi-hauteur des raies étant assez limitée ici, ces raies sont

attribuées à des vibrations ν_{N-H} amides ou amines ; primaires ou secondaires. La formation d'amines et d'amides secondaires est écartée par la présence d'un doublet dans la zone $3468-3400\text{ cm}^{-1}$, signifiant la présence d'un groupement $-NH_2$, et par l'absence pour les amides d'une bande Amide B autour de $3100-3000\text{ cm}^{-1}$ et de bandes Amides II, III et IV. En effet, aucune bande Amide II n'est formée dans la zone $1480-1575\text{ cm}^{-1}$ (Figure V-12). De plus, les évolutions respectives des bandes Amide I et Amide II dans les spectres de soustraction à différentes doses (Figure V-9) laissent penser que la présence d'une raie Amide II nouvelle à la même position que celles existant initialement est improbable.

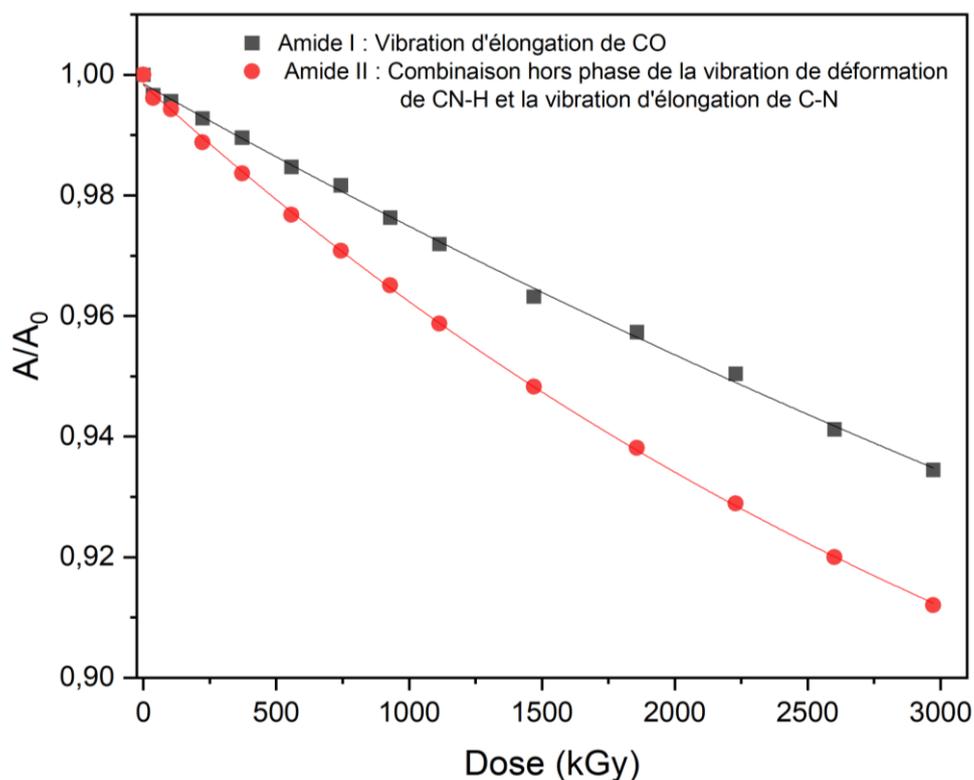


Figure V-9 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes Amide I et II en fonction de la dose

Les amines et les amides primaires sont caractérisés par un doublet entre $3550-3250\text{ cm}^{-1}$ dont les positions des maxima sont espacées de 70 cm^{-1} pour les amines et un doublet entre $3550-3150\text{ cm}^{-1}$ dont les positions des maxima sont espacées de $100-200\text{ cm}^{-1}$ pour les amides. Or, les positions des maxima ici sont espacées de 70 cm^{-1} (Figure V-8) et vérifient la relation (V-1) relative aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques ν_{N-H} dans les amines primaires (Colthup, 2012).

$$\nu_{sym} = 0,98 \times \nu_{asym} \quad (V-1)$$

L'attribution de la raie faible à 3200 cm^{-1} n'est actuellement pas définitive. Elle peut être attribuée à l'overtone de la raie à 1638 cm^{-1} ou à une conformation cis- d'amides secondaires (Parker, 1971).

Les nouvelles bandes vers 2972 et 2870 cm^{-1} (Figure V-8) sont attribuées respectivement à des vibrations d'élongation asymétrique de CH_3 et de CH dans des environnements différents de l'environnement initial dans le film vierge.

1.1.1.2.2. Région spectrale $2400-2100\text{ cm}^{-1}$

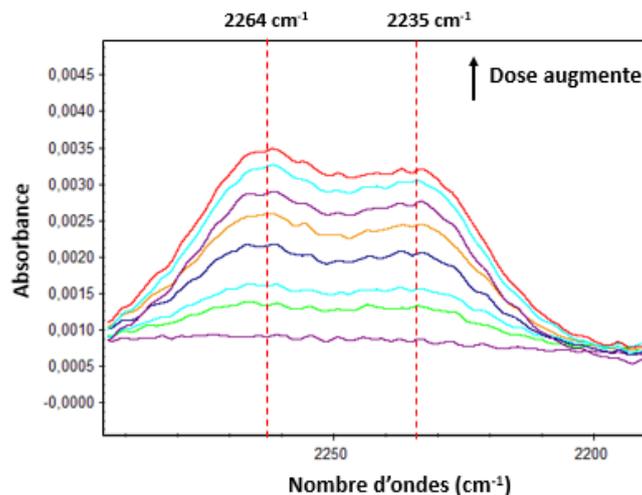


Figure V-10 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 3000 – 2190 cm^{-1}

Deux doublets sont observés entre 2400 et 2100 cm^{-1} . Le premier dont les maxima sont positionnés à 2367 et 2337 cm^{-1} est attribué aux vibrations d'élongation antisymétriques de CO_2 dans l'atmosphère gazeuse. La bande double dont les maxima sont positionnés à 2264 cm^{-1} et 2235 cm^{-1} est présente dans une région spectrale correspondant à l'absorption des vibrations d'élongation liées soit à des triples liaisons, soit à des insaturations cumulées, soit à des ions.

En considérant les groupements formant l'unité répétitive, seules les triples liaisons de type nitriles peuvent être formées. Or, il a été montré dans des systèmes différents de ceux étudiés ici (Ngono-Ravache et al., 2007) que ce type de liaisons ne pouvait être créé qu'en présence d'une forte densité d'ionisation et d'excitation ; ce qui n'est pas le cas pour les irradiations avec des électrons.

Sur la base de ce qui a été observé dans le polyuréthane soumis aux rayonnements ionisants (Dannoux-Papin, 2007), en relation avec la structure des polypeptides, la formation de liaisons cumulées de type isocyanates semble possible aux faibles TEL. La raie double à 2264-2235 cm^{-1} a donc été attribuée aux vibrations d'élongations antisymétriques du groupement isocyanate. Le dédoublement peut provenir soit de groupements $-\text{N}=\text{C}=\text{O}$ formés dans des environnements différents, soit de la présence sous leur forme ionique NCO^- (Solymosi & Rasko, 1980).

1.1.1.2.3. Région spectrale 1900 -1500 cm^{-1}

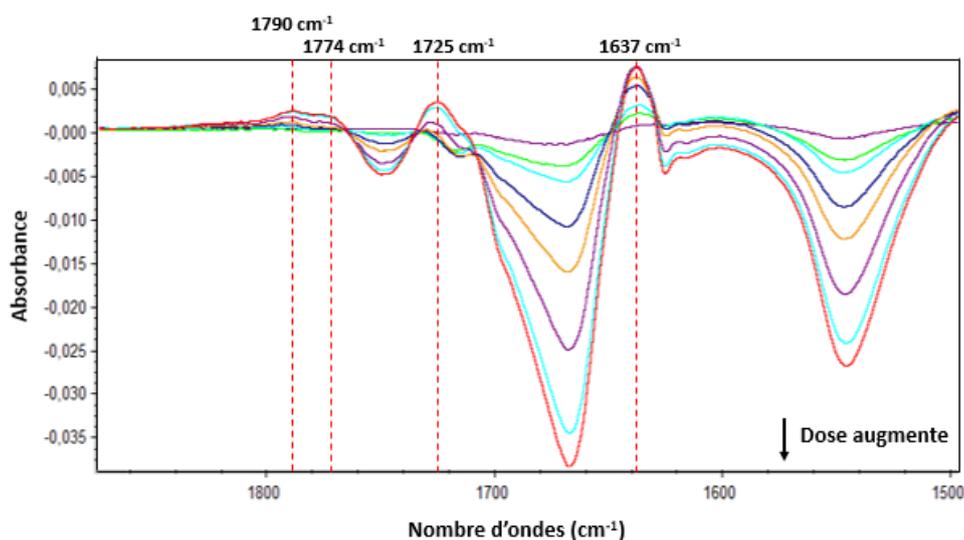


Figure V-11 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 1880 – 1500 cm^{-1}

Dans cette région, quatre nouvelles bandes positionnées à 1790, 1774, 1725 et 1637 cm^{-1} sont créées (Figure V-11). Les trois premières correspondent à des absorptions liées aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ carbonyles hors amides. Les deux premières sont positionnées à des nombres d'onde évoquant des groupements avec des niveaux d'oxydation élevés tels les carbonates, des lactones ou des acides carboxyliques libres. Or, pour ces derniers, la bande d'absorption fine liée aux vibrations $\nu_{\text{O-H}}$, attendue autour de 3500 cm^{-1} est absente. Ces bandes étant de très faibles intensités, nous ne les exploiterons pas outre mesure. La bande d'absorption à 1725 cm^{-1} est plutôt associée à la formation d'une cétone libre. Elle pourrait également être associée aux $\nu_{\text{C=O}}$ aldéhyde liés comme discuté pour les films de PG (chapitre IV).

La bande d'absorption à 1637 cm^{-1} peut être reliée soit aux déformations δ_{NH} associées aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ dans des amides ou aux déformations δ_{NH_2} dans des amines primaires, soit à des vibrations $\nu_{\text{C=N}}$ dans les imines. Cette bande peut également être attribuée à l'absorption liée aux vibrations $\nu_{\text{C=CH}}$ alcènes mais la bande d'absorption caractéristique des oléfines, correspondant aux $\omega_{\text{=CH}}$ dans la région spectrale 1000-800 cm^{-1} est absente. De par son coefficient d'extinction beaucoup plus élevé que celui des $\nu_{\text{C=C}}$, l'absorbance de la bande liée aux $\omega_{\text{=CH}}$ devrait être clairement visible dans nos spectres. Cette absence écarte l'attribution de la raie aux vibrations $\nu_{\text{C=C}}$ alcènes.

1.1.1.2.4. Région spectrale 1500-900 cm^{-1}

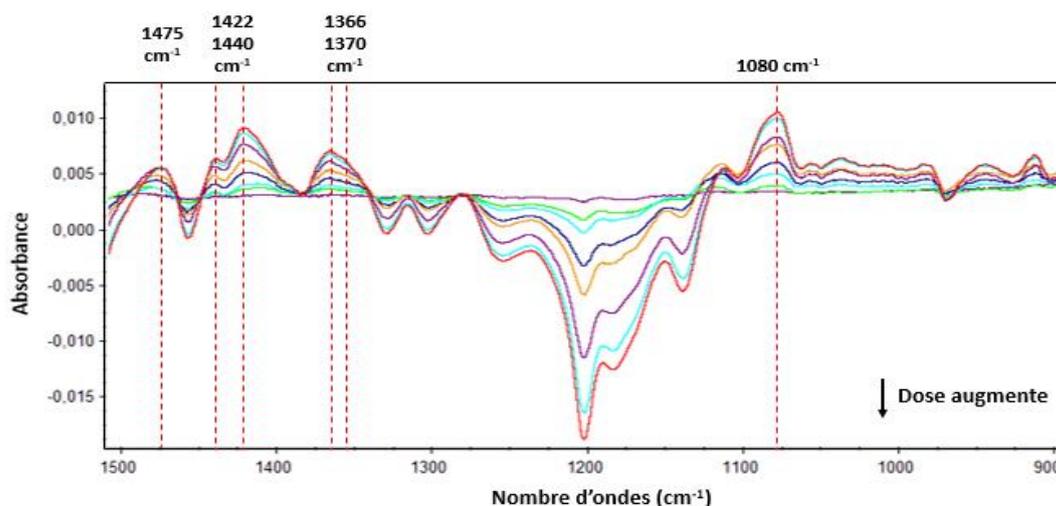


Figure V-12 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 1500 – 900 cm^{-1}

Les bandes positionnées dans cette région spectrale sont associées à l'absorption des vibrations de déformation antisymétriques dans le plan, δ_{CH} , pour les raies entre 1475 et 1366 cm^{-1} et aux vibrations de déformation symétriques dans le plan, δ_{CH} , pour les bandes en-dessous de 1400 cm^{-1} (Figure V-12). Les bandes à 1475 et 1370 cm^{-1} sont attribuées aux groupements $-\text{CH}_3$ et la bande à 1365 cm^{-1} est associée aux CH ; dans des environnements différents des environnements initiaux. La bande vers 1422 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations symétriques des isocyanates. Cette attribution reste cependant une tentative dans la mesure où la bande d'absorption liée aux vibrations d'élongations symétriques de ces liaisons est difficilement visible en IRTF car très faible et parfois absente (Lin-Vien et al., 1991).

La bande vers 1080 cm^{-1} est potentiellement attribuée à des vibrations d'élongation ν_{C-N} .

1.1.1.2.5. Conclusion partielle

➤ Formation d'amines

La formation d'amines est validée par la présence du doublet 3468/3400 cm^{-1} attribué aux vibrations ν_{NH_2} , la bande à 1638 cm^{-1} attribuée aux vibrations δ_{NH_2} et la bande à 1088 cm^{-1} relative aux vibrations ν_{C-N} . Par ailleurs, la variation de la position des bandes d'absorption liées aux vibrations ν_{CH} et δ_{CH} dans CH_3 et CH, de même que les nouvelles raies dans la région d'absorption liées aux vibrations δ_{CH} , valident le changement de l'environnement de ces groupements.

➤ Formation d'isocyanates

En complément de la raie double dont les maxima sont centrés à 2264 et 2235 cm^{-1} , il peut être tentant d'attribuer la raie positionnée à 1422 cm^{-1} à l'absorption liées aux vibrations d'élongations symétriques $\nu_{N=C=O}$. Toutefois, les évolutions en fonction de la dose des absorbances normalisées à l'épaisseur, A/e , des bandes 2263/2234/1422 cm^{-1} étant superposées, et en prenant en compte la différence attendue entre les coefficients ϵ de ces absorptions, il est difficile de maintenir l'attribution de la raie à 1422 cm^{-1} aux isocyanates (Figure V-13).

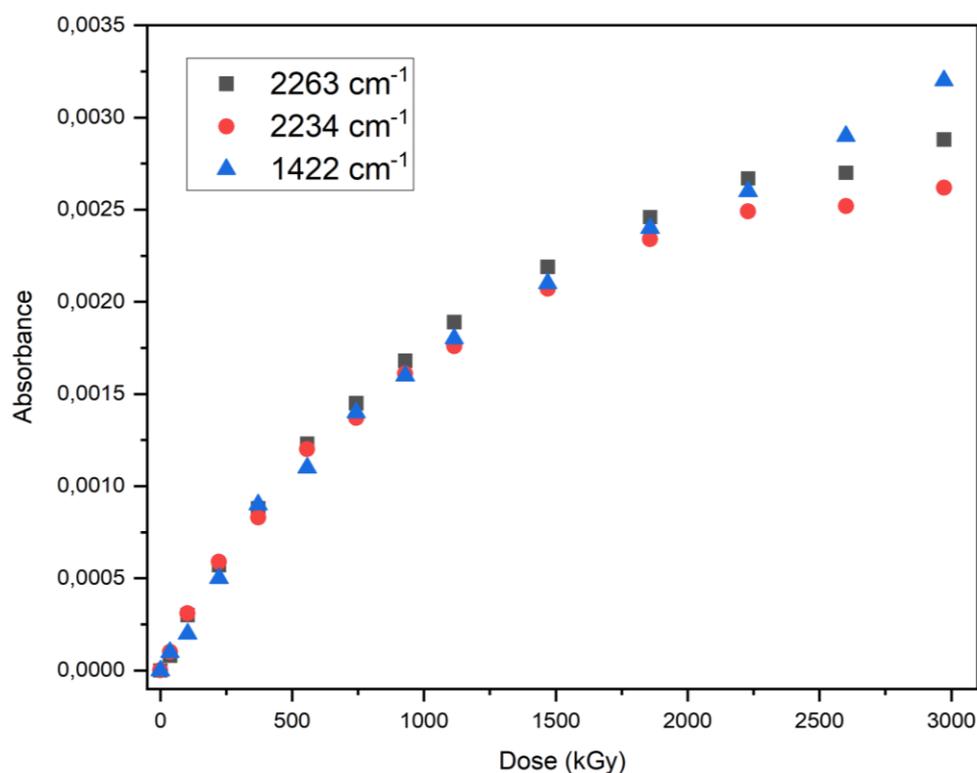


Figure V-13 : Évolution, en fonction de la dose (kGy), de l'absorbance normalisée à l'épaisseur des trois nouvelles bandes d'absorption positionnées à 2263, 2234 et 1422 cm^{-1} dans les spectres IRFT des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux des électrons.

1.1.2. Émission gazeuse

La Figure V-14 montre l'évolution avec la dose de la concentration massique de dihydrogène et de monoxyde de carbone émis à partir de films de P-DL-A irradiés sous atmosphère d'hélium avec des faisceaux d'électrons. Les rendements radiochimiques initiaux sont également reportés dans cette figure. Les deux courbes semblent présenter une tendance à la saturation aux fortes doses, montrant la diminution du rendement radiochimique d'émission gazeuse, au-delà de 800 kGy. Dans le domaine de doses étudiées, la saturation n'est pas atteinte, le rendement devrait donc continuer à diminuer pour des doses supérieures. Comme pour le PG-TFA, l'évolution en fonction de la dose de la concentration en CO_2 n'a pas montré de tendance nette. Les rendements initiaux d'émission de H_2 et CO sont proches.

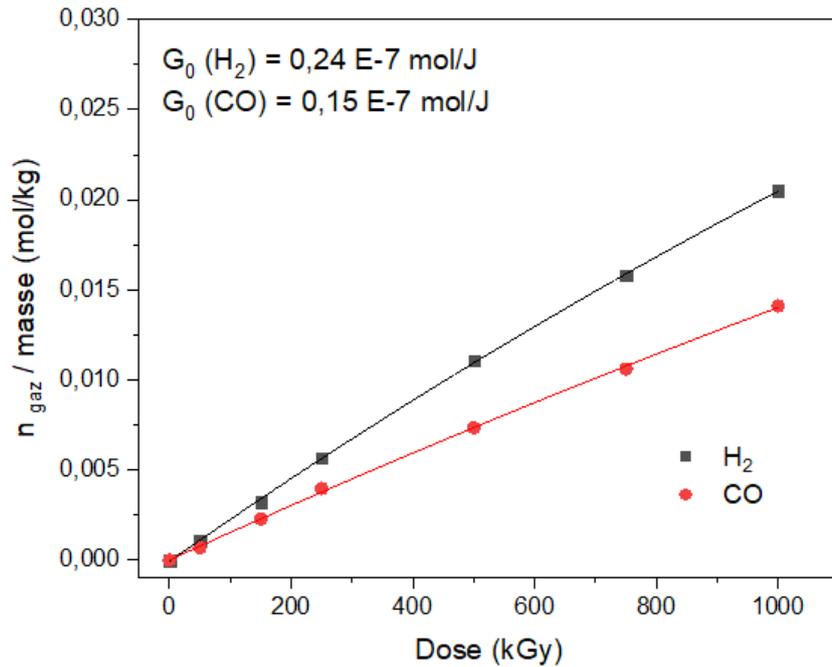


Figure V-14 : Évolution du nombre de mol de H_2 et CO crée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à faible TEL

1.2. Irradiation avec des rayonnements ionisants de forts TEL

1.2.1. Les défauts macromoléculaires

Les Figure V-15, Figure V-16, Figure V-17 et Figure V-18 présentent les spectres IRFT d'un film de P-DL-A irradié, sous faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A, à différents niveaux d'irradiation dans quatre régions spectrales d'intérêt ; respectivement dans les régions $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$, $2380\text{-}2200\text{ cm}^{-1}$, $1800\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ et $1350\text{-}710\text{ cm}^{-1}$.

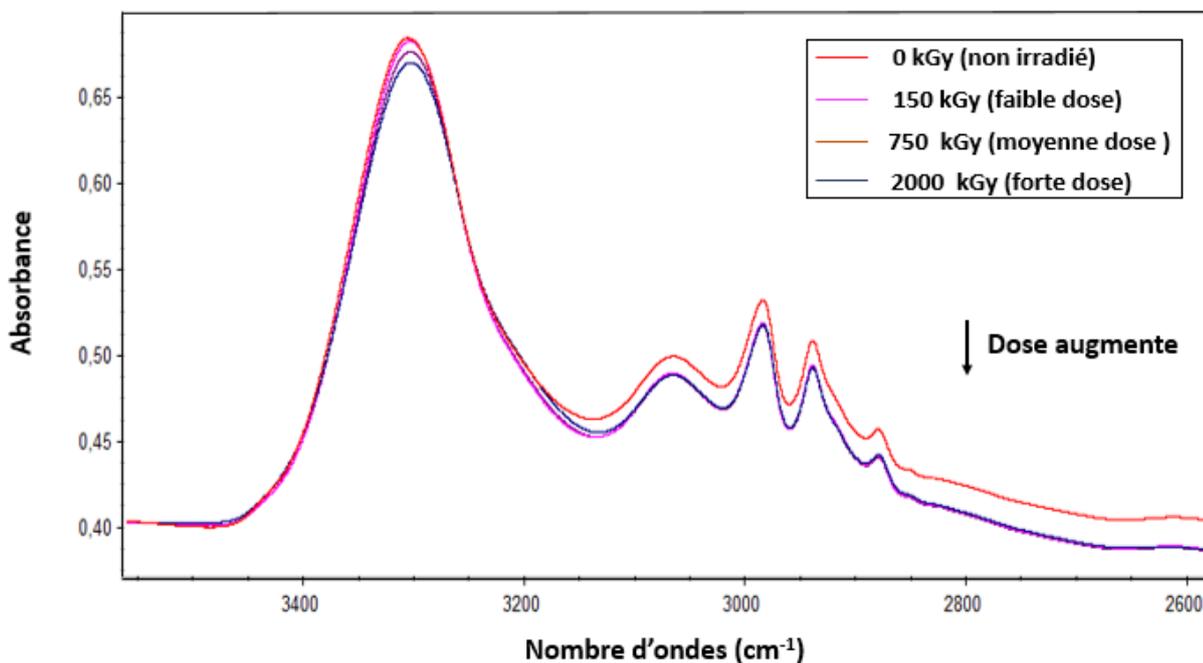


Figure V-15 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région $3500\text{-}2600\text{ cm}^{-1}$.

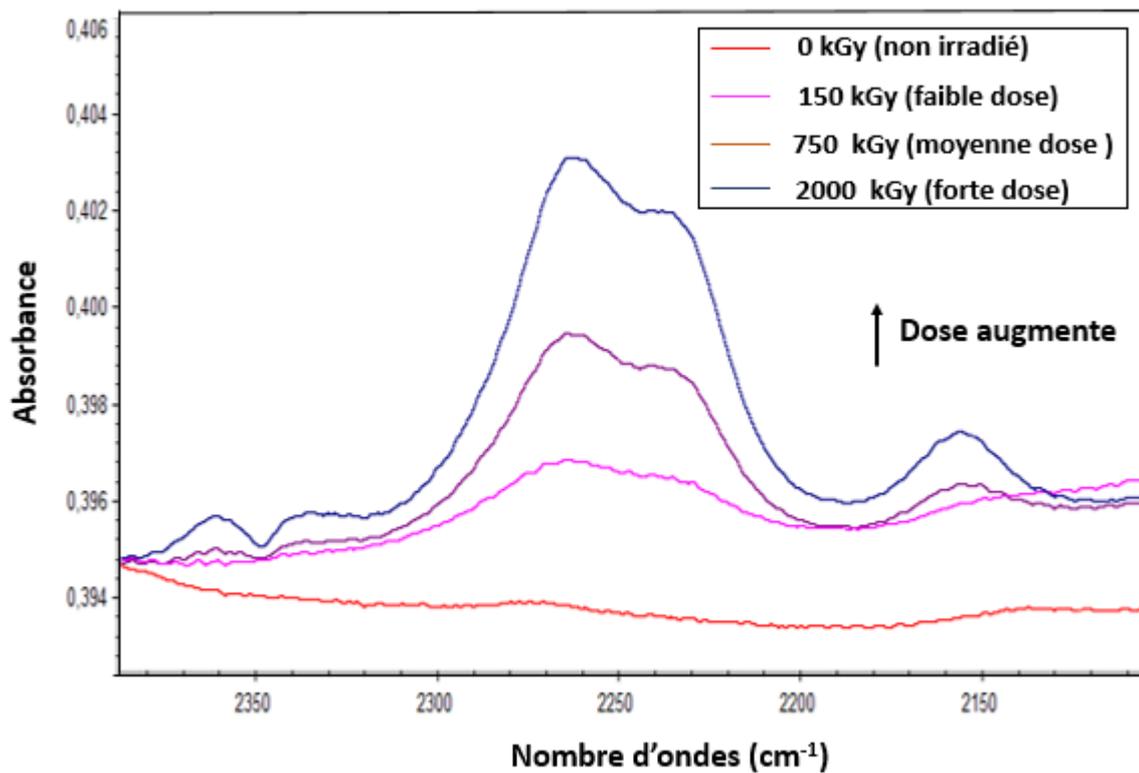


Figure V-16 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 2390-2110 cm^{-1} .

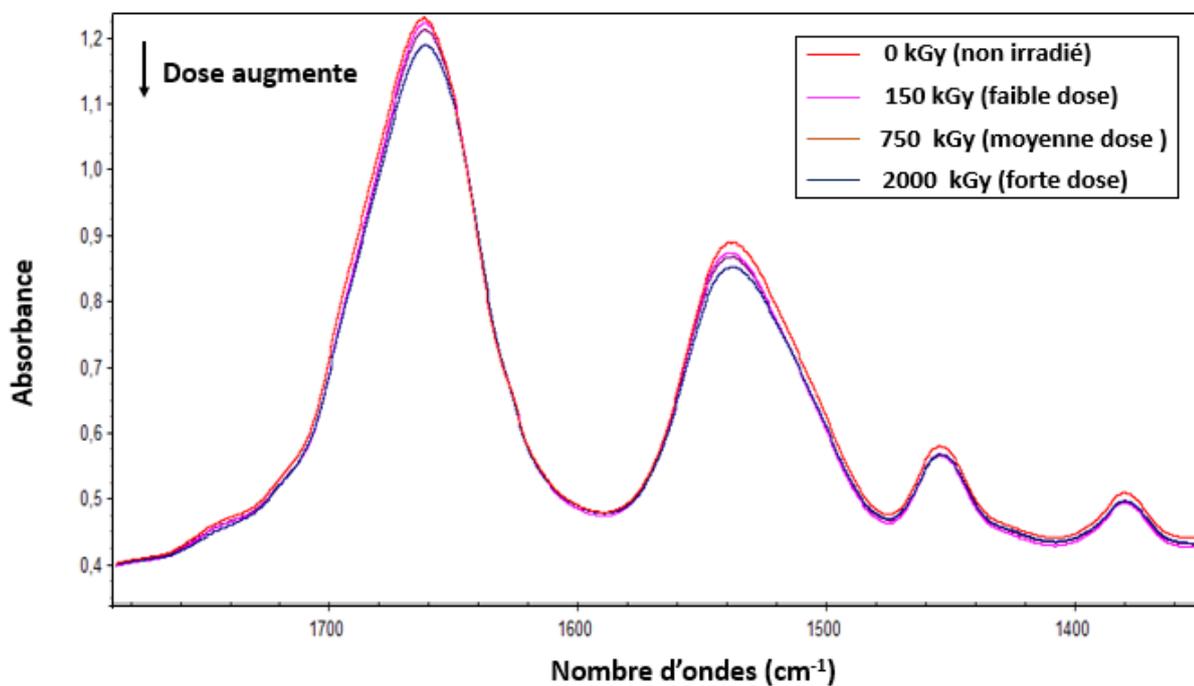


Figure V-17 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 1780-1350 cm^{-1} .

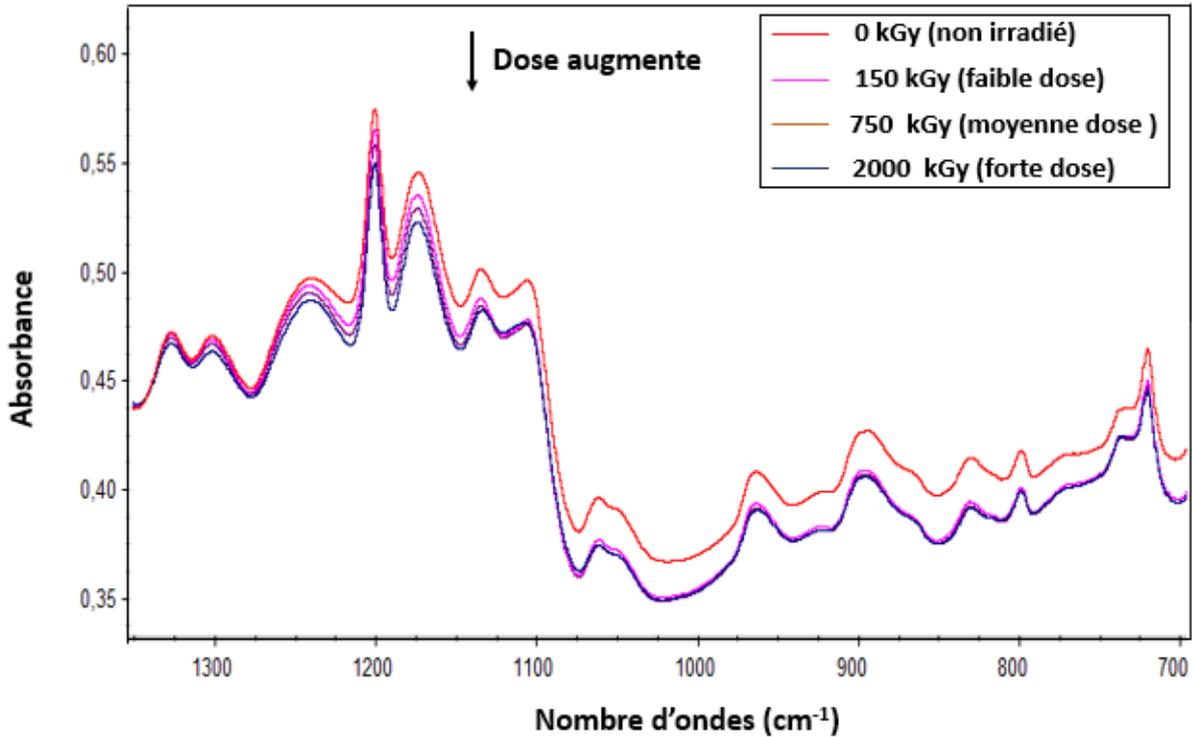


Figure V-18 : Spectres IRFT d'un film de P-DL-A non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 1350-700 cm^{-1} .

Comme observé dans les spectres des films irradiés sous faisceaux d'électrons, deux types d'évolutions sont visibles :

- 1) L'atténuation des intensités de l'intégralité des bandes des spectres IRFT : celles associées à la fonction amide, aux groupes CH et CH₃, au squelette peptidique, y compris la liaison C_α-N ; indiquant un changement d'environnement autour de ces groupements ou leur destruction sous irradiation.
- 2) En plus des bandes visibles dans les spectres globaux dans la région 2500-2000 cm^{-1} , de nouvelles bandes d'absorption, dont les attributions seront discutées plus tard, sont visibles dans d'autres régions spectrales. Une raie spécifique aux irradiations ioniques est visible à 2156 cm^{-1} .

Les spectres IRFT des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A ont montré des modifications semblables à celles observées lors d'irradiations sous faisceaux d'électrons (faibles TEL) et d'autres spécifiques aux forts TEL. Parmi les modifications communes aux deux niveaux de TEL, on retrouve la diminution des absorbances des bandes d'intérêt dans les spectres IRFT et la création de quatre nouvelles bandes d'absorption dans la zone 2400-2200 cm^{-1} , aux mêmes positions que celles observées dans les spectres IRFT à faibles TEL (Figure V-2). Deux d'entre elles (2367 et 2337 cm^{-1}) sont attribués au CO₂ gazeux ayant diffusé dans la cellule d'irradiation et les deux autres (2264/2235 cm^{-1}) sont attribuées aux groupements isocyanates.

Comme pour les irradiations sous faisceaux d'électrons, les spectres des films irradiés ont été soustraits du spectre du film avant irradiation afin d'analyser plus finement les défauts formés dans les films de P-DL-A irradiés sous faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$.

L'analyse des spectres de soustraction a permis de visualiser plus clairement les deux observations significatives résultant de l'irradiation des films de P-DL-A avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ sous atmosphère inerte (Figure V-19, Figure V-20). Il s'agit de :

- ✓ La consommation de l'intégralité des bandes d'absorption d'intérêt associées aux fonctions amide ainsi qu'aux groupes CH et CH₃, au squelette peptidique et aux liaisons C_α-N. Cette décroissance des absorbances indique soit une destruction radio-induite des groupements associés soit un changement de leur environnement.
- ✓ L'apparition de nouvelles bandes d'absorption, outre les quatre bandes déjà observées dans les spectres avant soustraction du spectre vierge.

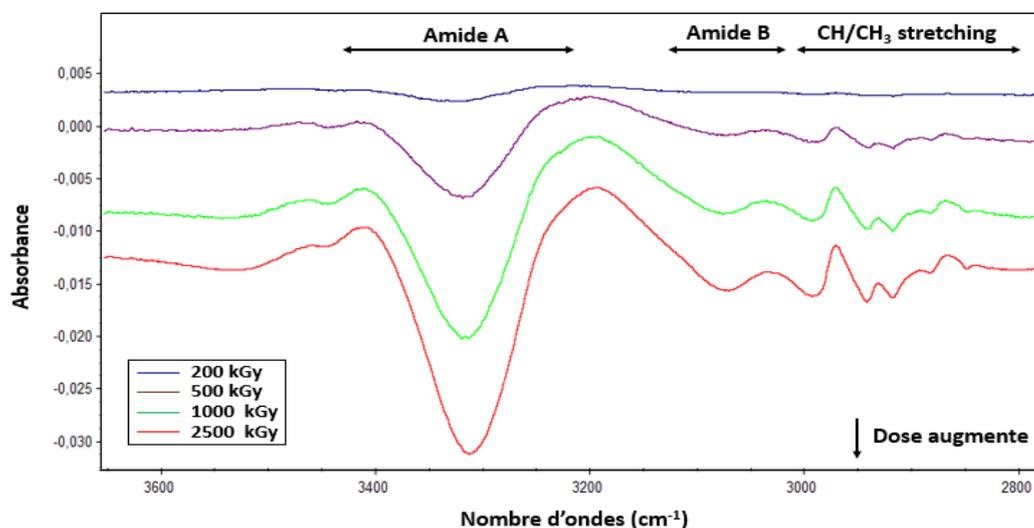


Figure V-19 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy → 500 kGy → 1000 kGy → 2500 kGy. Région : 3600-2800 cm^{-1}

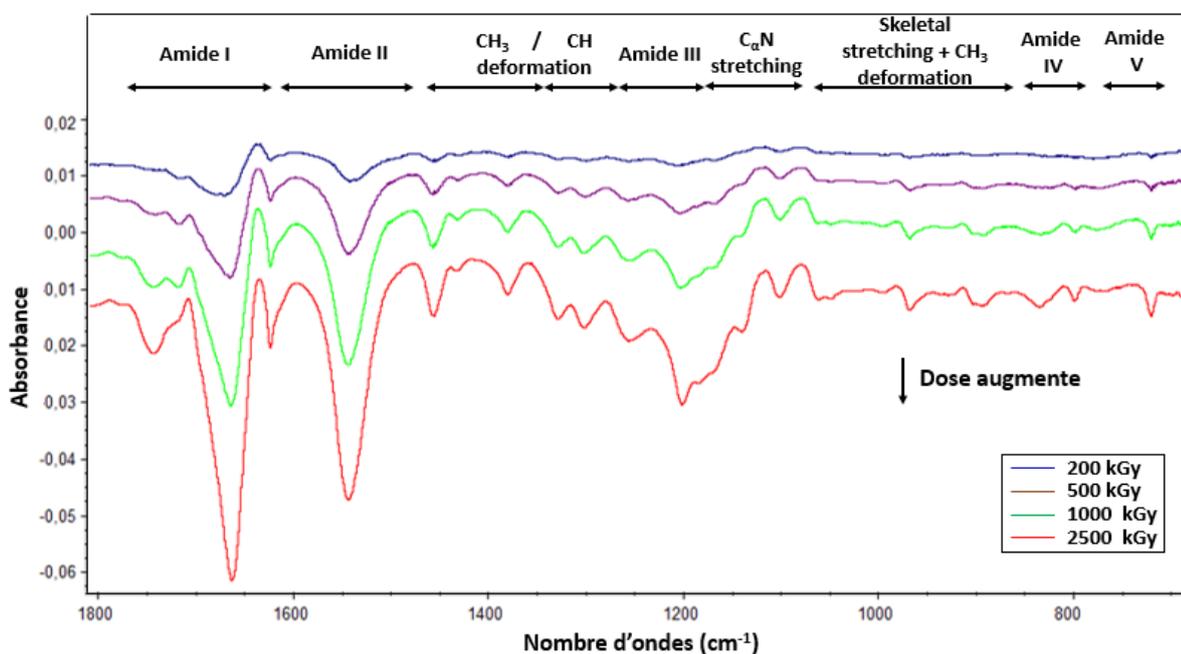


Figure V-20 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 200 kGy → 500 kGy → 1000 kGy → 2500 kGy. Région : 1800-700 cm^{-1} .

1.2.1.1. Évolution des bandes consommées

Les bandes consommées sous faisceaux d'ions $^{22}\text{Ne}^{9+}$ sont identiques à celles observées sous faisceaux d'électrons. Et, comme pour les faisceaux d'électrons, la consommation de la bande d'absorption liée aux

vibrations asymétriques ν_{CH} méthine est la plus rapide (Figure V-21). Contrairement à ce qui a été observé sous faisceaux d'électrons, l'évolution reste linéaire sur tout l'intervalle de doses, pour les quatre bandes. Les vitesses de consommation évoluent dans le même ordre que celui observé à faible TEL : $CO \approx NH \approx CH_3 < CH$. Les rendements radiochimiques de consommation sous faisceaux d'ions sont similaires à ceux obtenus sous faisceaux d'électrons.

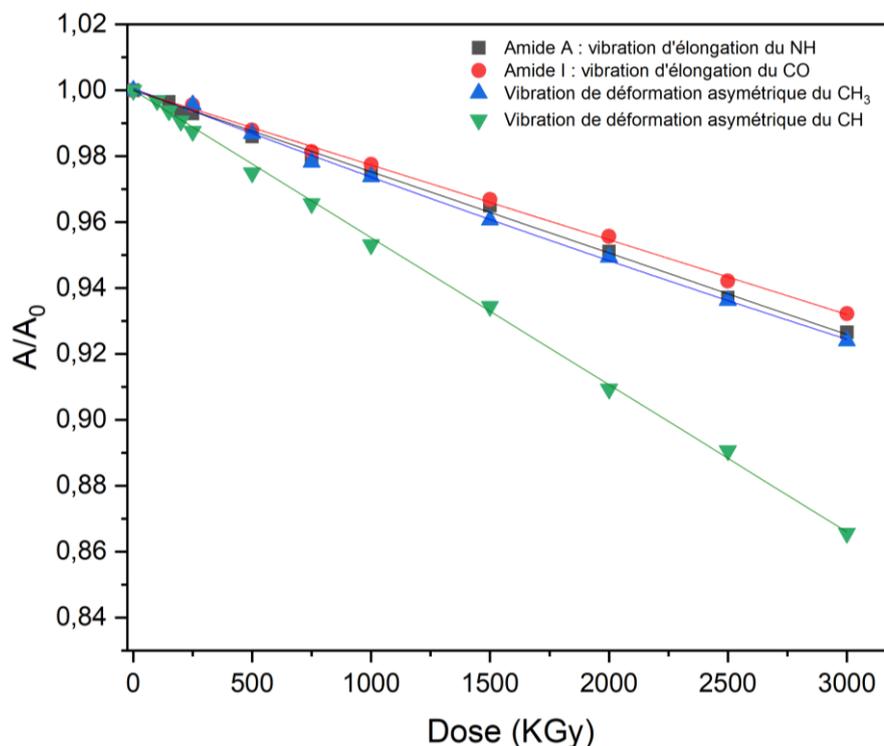


Figure V-21 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'amide A (vibration d'élongation de NH), amide I (principalement de vibration d'élongation de CO), vibration de déformation de CH₃ et de CH respectivement (Cas des irradiations avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺).

Tableau V-2 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupe	Vibration	G ₀ (mol/J)
1668	Amide I	ν_{CO}	-3,2. 10 ⁻⁷
3318	Amide A	ν_{NH}	-3,5. 10 ⁻⁷
1456	CH ₃	δ_{CH_3}	-3,9. 10 ⁻⁷
1330	CH	δ_{CH}	-6,3. 10 ⁻⁷

1.2.1.2. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Parallèlement à la consommation des diverses bandes initiales, de nouvelles bandes d'absorption, sont visibles dans les spectres IRFT des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux ²²Ne⁹⁺ dans les spectres de soustraction. Les différentes régions d'intérêt sont présentées sur les Figure V-22, Figure V-24, Figure V-25 et Figure V-25.

1.2.1.2.1. Région spectrale 4000-2500 cm⁻¹

Dans cette région, les nouvelles bandes sont observées à 3462, 3410, 3195 cm⁻¹ pour le premier groupe et à 2972 et 2872 cm⁻¹ pour le second groupe.

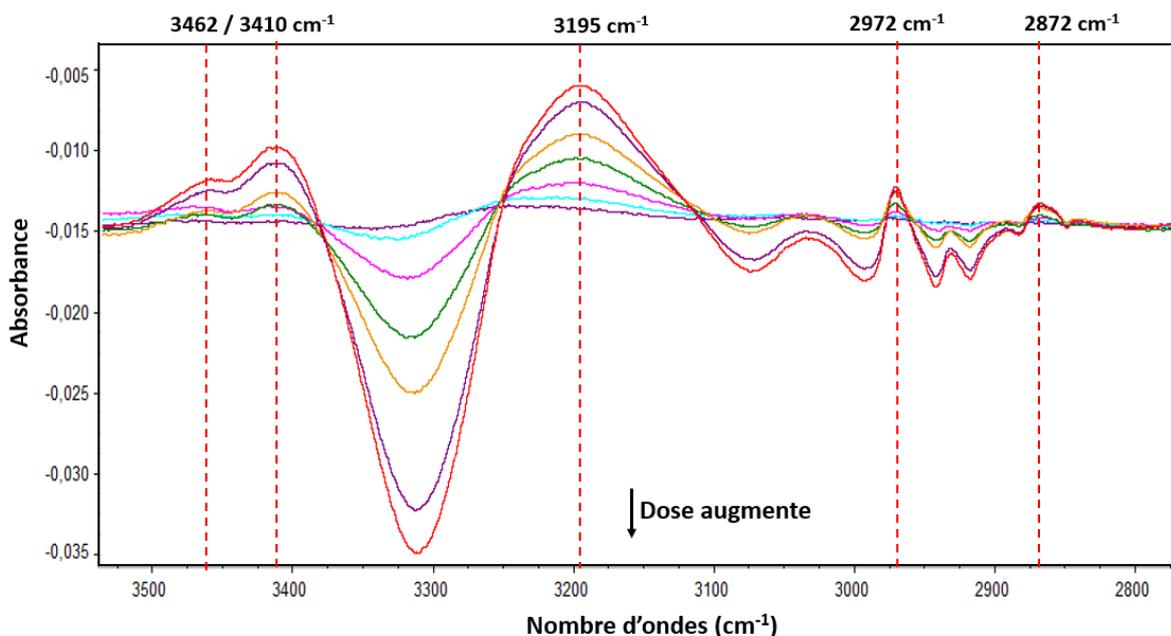


Figure V-22 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : 3520 – 2800 cm^{-1} .

Pour les bandes dont les positions sont identiques à celles présentes dans les spectres de films irradiés sous faisceaux d'électrons, les attributions ne seront pas extensivement discutées dans cette section. Par rapport aux spectres obtenus sous faisceaux d'électrons, la bande d'absorption à 3200 cm^{-1} se distingue par sa largeur et son absorbance plus importantes sous irradiations $^{22}\text{Ne}^{9+}$. Elle apparaît dans la zone d'absorption liée aux vibrations ν_{NH} dans les amides secondaires. Seulement, de par sa position, les groupements correspondants devraient être liés par des LH fortes avec des C=O et la largeur de la bande devrait être plus importante. La largeur à mi-hauteur de la bande à 3200 cm^{-1} est à peine plus importante que celle des raies des amides secondaires initiales. Ceux-ci étant plus souvent en conformation « *trans* », la raie 3200 cm^{-1} observée ici peut être attribuée à la formation d'amides en conformation « *cis* » (Parker, 1971).

Les bandes dans la sous-région 3000-2800 cm^{-1} sont attribuées à l'absorption des vibrations ν_{CH} dans des segments saturés.

1.2.1.2.2. Région spectrale 2350-2100 cm^{-1}

Deux bandes sont observées dans cette zone spectrale : une bande double dont les maxima apparaissent à 2264 et 2235 cm^{-1} et une bande à 2156 cm^{-1} . Les raies du premier groupe ont été attribuées plus haut à la formation d'isocyanates, y compris sous leur forme ionique.

La bande d'absorption à 2156 cm^{-1} présente une largeur proche de celle des raies du premier groupe. Elle peut être attribuée à l'absorption liée aux vibrations d'élongation antisymétriques des cétènes. Une seconde hypothèse serait de l'attribuer aux vibrations d'élongation du monoxyde de carbone, CO, piégé dans le film dont l'épaisseur, de 2,45 μm , est plus importante que celle des films irradiés sous faisceaux d'électrons.

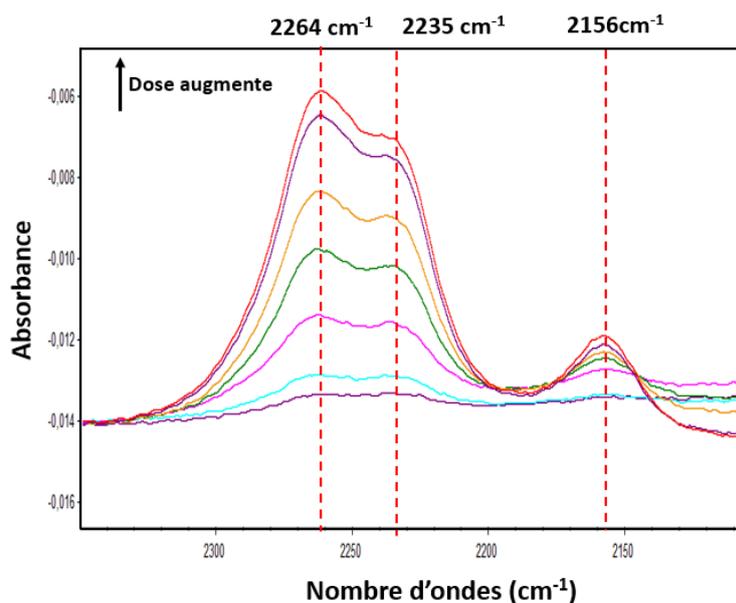


Figure V-23 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : $2350 - 2100\text{ cm}^{-1}$.

1.2.1.2.3. Région spectrale $1830-1500\text{ cm}^{-1}$

La différence majeure observée par rapport aux spectres de soustraction des films irradiés sous faisceaux d'électrons correspond aux absorbances, encore plus faible, des bandes d'absorption positionnées à 1790 et 1774 cm^{-1} .

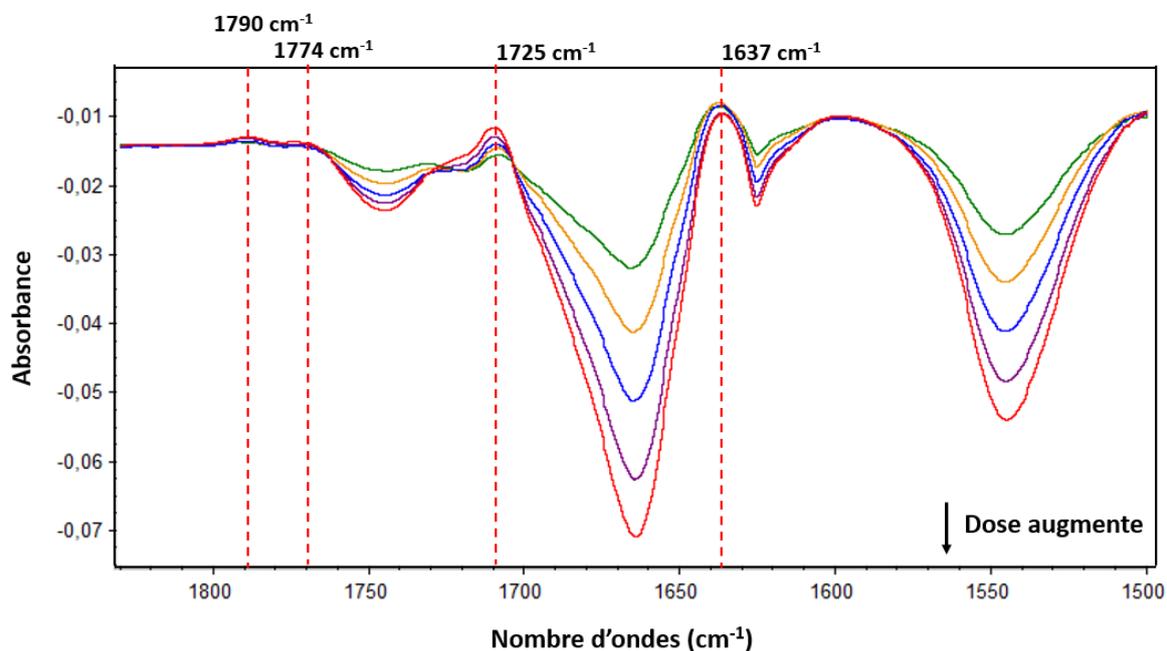


Figure V-24 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre avant irradiation. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente. Région : $1830 - 1500\text{ cm}^{-1}$.

1.2.1.2.4. Région spectrale $1500-1000\text{ cm}^{-1}$

Par rapport aux spectres des films irradiés sous faisceaux d'électrons, seule la bande à 1118 cm^{-1} est spécifique aux irradiations ioniques dans cette région. Elle peut être attribuée à des vibrations d'élongation C=C dans des cétènes (Tidwell, 2005).

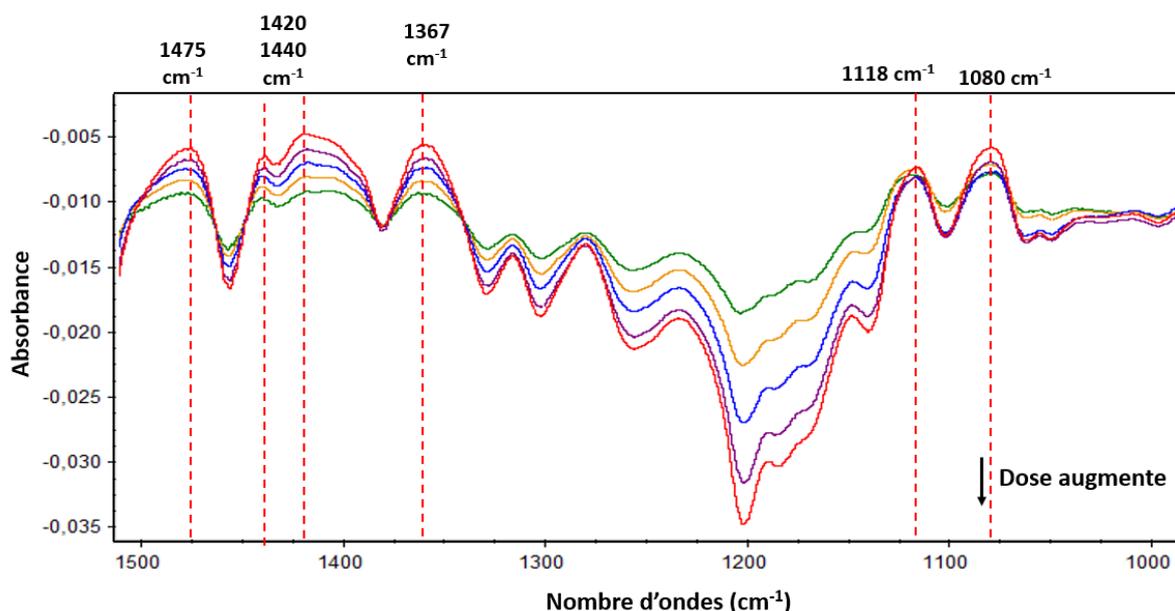


Figure V-25 : Spectres IRTF d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : $1500 - 1000\text{ cm}^{-1}$.

1.2.1.2.5. Conclusion partielle

Sous irradiations avec des faisceaux d'ions $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A, les défauts créés sont semblables à ceux observés sous faisceaux d'électrons à savoir des cétones, des amines et les isocyanates. Les bandes spécifiques sous irradiations ioniques sont les bandes « vers 3195 cm^{-1} , 2156 cm^{-1} et 1121 cm^{-1} . Ces bandes peuvent être associées à des amides en conformation « *cis* », cétènes ou au monoxyde de carbone piégé dans le film.

1.2.2. Émission gazeuse

Cette partie concerne l'émission gazeuse sous irradiations ioniques. Les expériences ayant été réalisées dans des conditions différentes, cette partie sera divisée en trois sous-parties.

La première sous-partie examine l'émission gazeuse d'un film de P-DL-A irradié avec des faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$ de 8,6 MeV/A (TEL de $1,85\text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$). Notons que cette expérimentation a été menée à la fois avec un faisceau de structure temporelle normale (continue) et avec un faisceau « haché »²⁵ sous atmosphère d'argon.

La deuxième sous-partie traite de l'émission gazeuse d'un film de P-DL-A, irradié sous faisceau $^{22}\text{Ne}^{9+}$ 10,4 MeV/A (TEL de $4,3\text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$) sous atmosphère d'hélium.

La troisième sous-partie se concentre sur l'émission gazeuse, impliquant deux types de films de P-DL-A déposés soit à partir d'une solution dans le TFA (P-DL-A-TFA) soit à partir d'une solution dans de l'eau (P-DL-A-H₂O) et irradiés sous faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ de 87,5 MeV/A ($2,27\text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$) sous atmosphère d'hélium.

²⁵ La configuration temporelle du faisceau de carbone pendant cette manip nous a été imposée par le GANIL du fait de la présence d'une autre expérimentation en parallèle de celle-ci qui l'utilise. Le faisceau était structuré par période de 13 s comportant 2,5 s sans ions.

La caractérisation des gaz de radiolyse et leur quantification ont été réalisées *in-situ* grâce à un spectromètre de masse fonctionnant en mode d'analyseur des gaz résiduels, RGA, installé sur le dispositif CIGAL. Dans le cas de l'expérience avec les faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$, les analyses ont été effectuées hors ligne au CEA/LRMO, en utilisant un spectromètre de masse de haute résolution MAT 271. Ces données sont la moyenne des 3 échantillons irradiés dans des ampoules différentes et analysés séparément.

Quelle que soit la méthode d'analyse employée, seuls quatre gaz ont été identifiés : l'hydrogène (H_2), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4). Il convient de noter que la quantification du méthane (CH_4) s'est avérée impossible dans le cas des analyses *in-situ*.

1.2.2.1. Faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$

La Figure V-26 montre l'évolution de la concentration massique de H_2 , CO et CO_2 émis, en fonction de la dose, émise à partir de films de P-DL-A irradiés sous faisceaux continus et « hachés » de $^{12}\text{C}^{5+}$. Les valeurs des rendements radiochimiques à dose nulle y sont également incluses.

Dans le cas du faisceau continu, les évolutions du dihydrogène et du monoxyde de carbone en fonction de la dose sont linéaires alors que celle de CO_2 présente une tendance à la saturation. Dans le cas du faisceau « haché », la courbe du CO_2 présente un profil d'accélération alors que celles de H_2 et CO présentent une évolution linéaire dans le domaine des doses étudiées. Le rendement radiochimique d'émission de CO_2 sous faisceau « haché » est très élevé devant celui du CO et équivalent à celui de H_2 . Par contre, sous faisceau continu, le rapport entre le rendement radiochimique de CO_2 et celui de H_2 ou CO est supérieur à 10. Les rendements de H_2 et CO sont indépendants de la structure temporelle du faisceau.

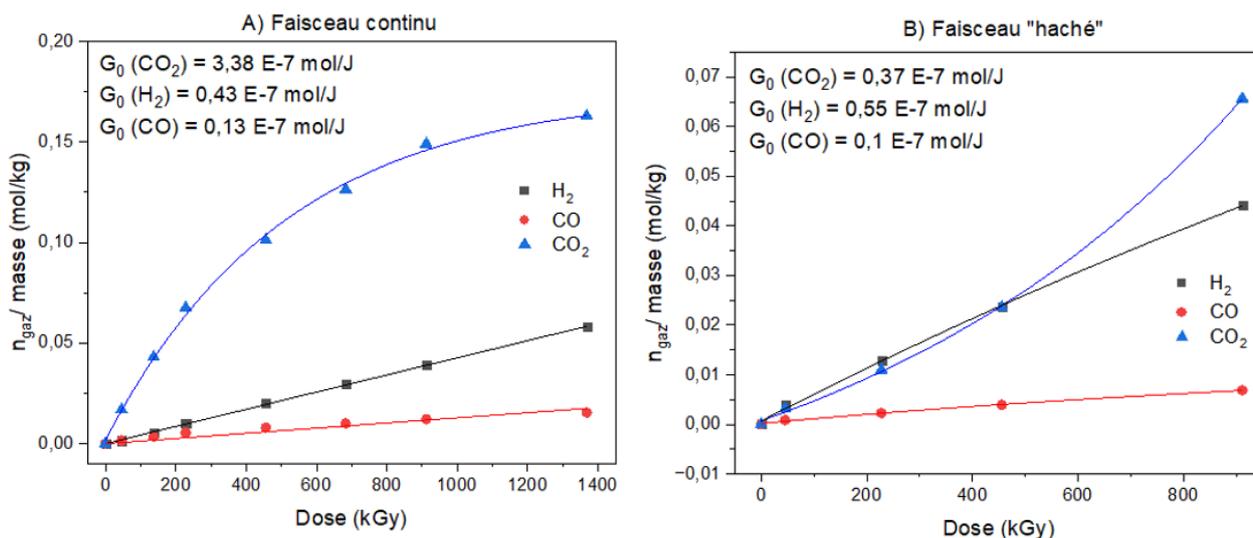


Figure V-26 : Évolution de la concentration massique de H_2 , CO et CO_2 en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations avec du faisceau de carbone continu (A) et « haché » (B).

1.2.2.2. Faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$

La Figure V-27 montre l'évolution de la concentration massique (mol/kg) de H_2 , CO et CO_2 en fonction de la dose (kGy) sous faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$. Les trois courbes présentent une évolution linéaire indiquant un rendement radiochimique constant dans le domaine des doses étudiées. Les rendements radiochimiques des trois gaz analysés sont très proches.

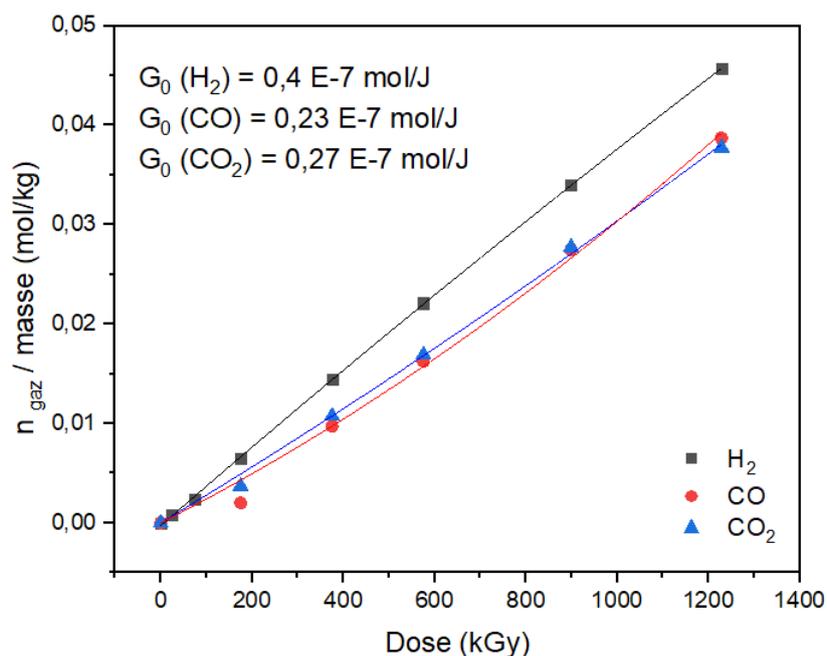


Figure V-27 : Évolution du nombre de moles de H₂, CO et CO₂ créés divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations avec des faisceaux de ²⁰Ne⁹⁺.

1.2.2.3. Faisceaux ³⁶Ar¹⁸⁺

Deux types de films déposés à partir d'une solution de P-DL-A dans l'eau d'une part et dans le TFA d'autre part, contenus dans des ampoules scellées en verre, ont été irradiés avec des faisceaux ³⁶Ar¹⁸⁺ à une dose unique de 250 kGy sous atmosphère d'hélium. Les gaz de radiolyse identifiés sont : H₂, CO, CO₂ et CH₄. Les rendements radiochimiques associés sont donnés dans le Tableau V-3. En utilisant l'eau comme solvant à la place du TFA, le rendement radiochimique de CH₄ a doublé, celui de H₂ a augmenté de 10% et celui du CO₂ de 20% tandis que celui de CO a baissé de 30%. Comme dans le cas du PG-TFA, le rendement d'émission du CO₂ est très élevé devant ceux des autres gaz. Bien que restant faible, le rendement de CH₄ est plus élevé que celui obtenu avec le PG. Ce résultat est attendu car ce dernier est dépourvu de groupement latéral méthyle, contrairement au P-DL-A qui en possède un. La valeur de G_{250 kGy} (CH₄) plus importante par rapport à celle déterminée dans le cas PG provient de la scission des chaînes latérales entre C_α-C_β.

Tableau V-3 : Rendement radiochimie initial en H₂, CO, CO₂ et CH₄. Cas des irradiations avec des faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺.

Gaz	G _{250 kGy} (10 ⁻⁷) (mol/J)	
	Cas des films obtenus à partir d'une solution de P-DL-A dans l'eau	Cas des films déposés à partir d'une solution de P-DL-A dans le TFA
H ₂	0,63	0,53
CO	1,01	1,42
CO ₂	3,67	3,34
CH ₄	0,18	0,09

1.3. Effet du TEL

1.3.1. Effet du TEL sur l'évolution des bandes consommées

Les évolutions de l'absorbance normalisée (A/A_0) des bandes Amide I, Amide A, des bandes liées aux vibrations de déformation symétriques dans le plan δ_{CH} dans CH_3 et CH présentes dans les spectres IRFT des films de P-DL-A irradiés avec des faisceaux d'électrons (TEL = 2.10^{-3} MeV/mg/cm²) d'une part, et des faisceaux de Néon (TEL = 5,5 MeV/mg/cm²) d'autre part, sont présentées dans la Figure V-28.

Les figures montrent que la consommation de ces groupements est légèrement moins rapide à fort TEL qu'à faible TEL, mais équivalente. Les valeurs de G_0 sont regroupées dans le Tableau V-4.

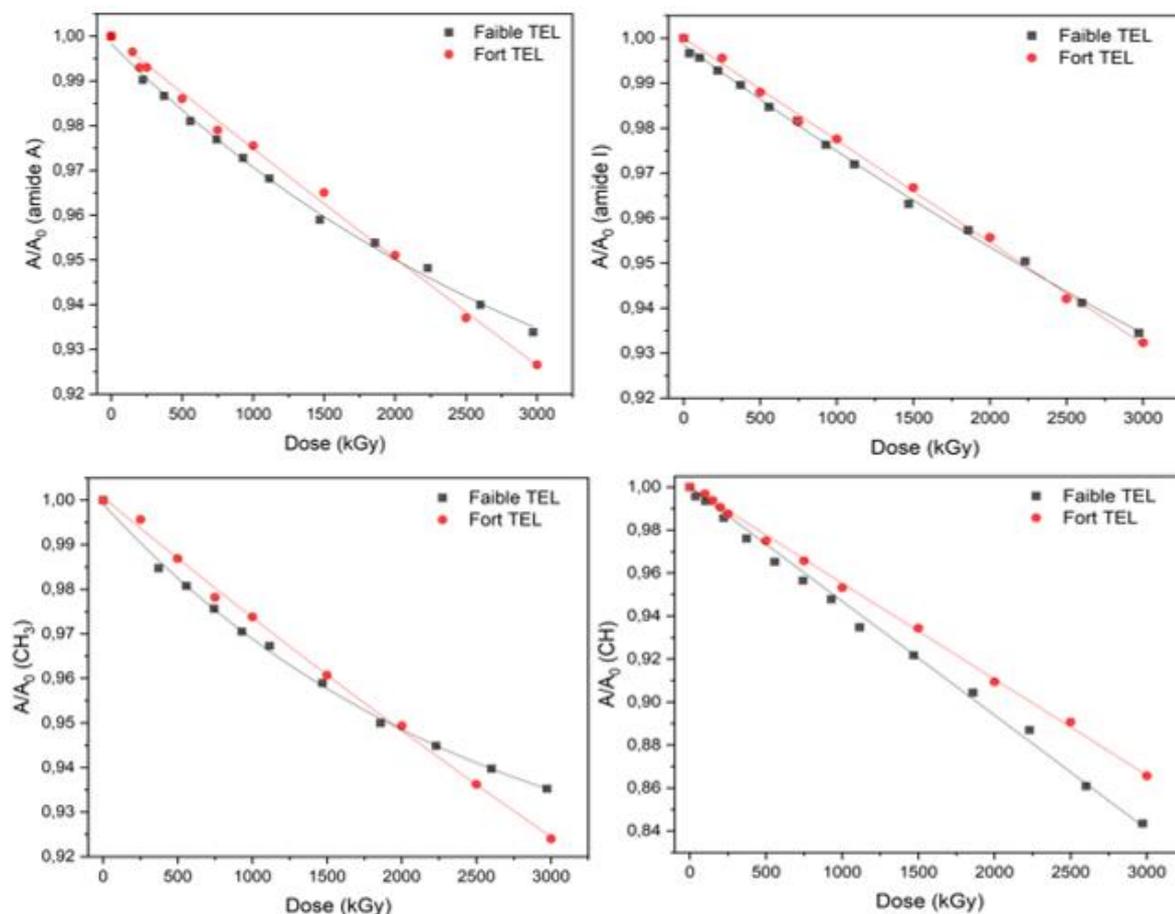


Figure V-28 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes bandes de vibration présentes dans les spectres IRFT de P-DL-A irradié avec des faisceaux d'électrons (faible TEL) et de $^{22}Ne^{9+}$ (fort TEL) respectivement.

Tableau V-4 : Tableau montrant l'influence de TEL sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupement	Vibration	Faible TEL	Fort TEL
			G_0 (mol/J)	G_0 (mol/J)
1668	Amide I	ν_{CO}	$-3,5.10^{-7}$	$-3,2. 10^{-7}$
3312	Amide A	ν_{NH}	$-4,5.10^{-7}$	$-3,5. 10^{-7}$
1456	CH_3	δ_{CH_3}	$-5,2.10^{-7}$	$-3,9. 10^{-7}$
1330	CH	δ_{CH}	$-7,5. 10^{-7}$	$-6,3. 10^{-7}$

Aucune influence notable du TEL n'est observée sur la progression linéaire de la bande d'amide I en fonction de la dose, tout au long de la plage de doses étudiées. L'impact de TEL se manifeste principalement dans les variations de la consommation des bandes caractéristiques de l'amide A, du CH et du CH₃ en fonction de la dose. Les évolutions de l'amide A et du CH₃ présentent des similitudes à des faibles doses, mais divergent vers 2 MGy, avec une saturation notable sous faisceaux d'électrons.

La bande CH, bien que suivant une trajectoire similaire à faibles doses, présente une divergence dès 250 kGy, avec une consommation plus rapide dans le cas des irradiations sous faisceaux d'électrons.

1.3.1. Effet du TEL sur l'émission gazeuse

La Figure V-29 regroupe les rendements radiochimiques obtenus à différents TEL pour H₂, CO et CO₂. Les valeurs obtenues sous faisceaux ¹²C⁵⁺ « haché » n'y sont pas présentées car tant la structure temporelle que le gaz constituant l'atmosphère d'irradiation sont différents (voir section 1.2.2.1).

Il est plus judicieux de comparer entre les trois irradiations effectuées sous faisceaux d'électrons (représentées en orange) sous He, sous faisceaux ¹²C⁵⁺ continu (représentées en vert) sous Ar et sous faisceaux ²⁰Ne⁹⁺ (représentées en jaune) sous He ; analysées en utilisant le même dispositif expérimental (CIGALE).

En ce qui concerne H₂, G₀ (H₂) est multiplié par un facteur de 1,8 quand le TEL augmente de 2 E-3 à 1,85 MeV.cm².mg⁻¹. Il reste cependant constant sous faisceaux ioniques quand le TEL passe de 1,85 à 4,3 MeV.cm².mg⁻¹.

Le rendement radiochimique d'émission de CO évolue différemment. Il est pratiquement constant (diminue de 13 %) lorsque le TEL passe de 2E-3 à 1,85 MeV.cm².mg⁻¹ et double sous faisceaux ioniques lorsque le TEL augmente de 1,85 à 4,3 MeV.cm².mg⁻¹.

Pour CO₂, la valeur obtenue avec les ions ¹²C⁵⁺ semble trop élevée (3,38 E-7 mol/J) pour être comparée à celle obtenue avec des faisceaux de ²⁰Ne⁹⁺ (0,3 E-7 mol/J).

En ce qui concerne l'expérience avec les ions ⁴⁰Ar¹⁸⁺, possédant un TEL intermédiaire entre les deux précédents, elle a été analysée au moyen d'un spectromètre de masse de haute résolution (MAT 271), et les valeurs correspondent au rendement radiochimique des gaz de radiolyse à une dose spécifique de 250 kGy. Le G_{250 kGy} (H₂) est plus élevé que celui identifié à des TEL plus élevé, le G_{250 kGy} (CO) présente un facteur 10 et la valeur de G₂₅₀ (CO₂) est proche de celle obtenue avec faisceaux carbone. La valeur de G_{250 kGy} (CH₄) plus importante par rapport à celle déterminée dans le cas du PG provient de la scission des chaînes latérales entre C_α-C_β.

Il est pertinent de noter que malgré ces conditions expérimentales différentes, le rendement radiochimique d'émission du dihydrogène est proche de celui obtenu sous faisceaux ²²Ne⁹⁺ et ¹²C⁵⁺. Une différence plus importante est observée pour le CO, dont le rendement sous faisceau ⁴⁰Ar¹⁸⁺ correspond à 5 fois celui obtenu sous faisceaux ²²Ne⁹⁺. Une différence d'émission du CO₂ est observée entre les différentes conditions d'irradiations.

Il est difficile d'associer ces différences dans l'émission de CO et CO₂ à un paramètre fixe car les conditions expérimentales telles la méthode d'analyse et le traitement des données associé, la dose appliquée et l'épaisseur des échantillons varient substantiellement entre les deux expériences.

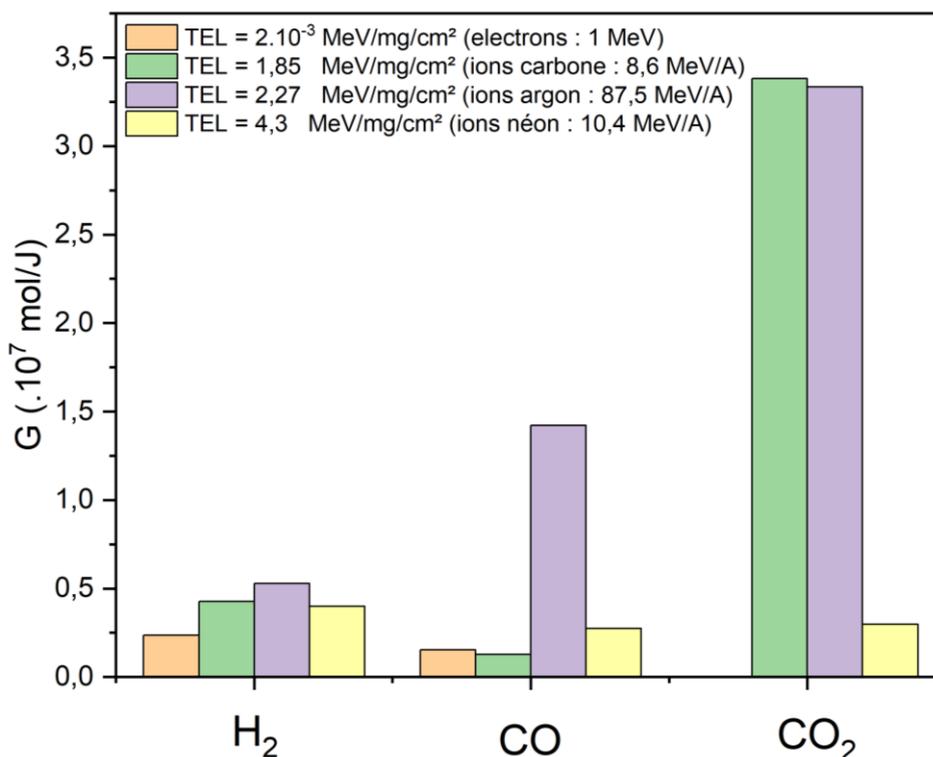


Figure V-29 : Histogramme montrant l'effet de TEL sur les rendements radiochimiques de H₂, CO et CO₂.

1.4. Conclusion partielle

Les films de P-DL-A, de la même manière que ceux du PG, montrent une certaine résistance sous rayonnements, du point de vue de la structure moléculaire. La consommation des groupements méthines, ne représente que 15 % des groupements initiaux à 3 MGy.

L'évolution structurale sous irradiation des films de P-DL-A a été suivie par spectroscopie IRTF. Les analyses des spectres de soustraction ont révélé que les bandes associées à la fonction amide, aux groupes CH et CH₃, au squelette peptidique, y compris la liaison C_α-N, sont consommées dès les plus faibles doses. Ce comportement suggère un changement dans leur environnement du soit à une variation dans la proportion des conformations préexistantes avant l'irradiation, en particulier étant donné que les bandes amides et leur position sont sensibles aux modifications de conformation, soit à une destruction de ces groupements suite à la rupture de liaisons amides et les réorganisations subséquentes.

La destruction des groupements amides a été mise en évidence 1) à partir de l'identification des nouveaux groupements créés semblables à ceux déjà caractérisés dans le cas de la PG comme les cétones et les amines primaires, et 2) à partir du dégagement de CO dont la seule source est une double scission au niveau de la fonction amide. Des groupements spécifiques à la P-DL-A comme les isocyanates ont été identifiés. Parmi les gaz identifiés, nous avons quantifié H₂ provenant principalement du clivage des liaisons CH, et CO₂ provenant principalement de la décarboxylation des bouts de chaînes. L'émission de CH₄ a été identifiée mais n'a pu être quantifiée que dans une seule expérience effectuée à des épaisseurs élevées des films de P-DL-A.

Tableau V-5 : Position et attribution la plus probable des nouvelles bandes formées dans le cas de P-DL-A

Position (cm ⁻¹)	Attribution	Groupement
3468/3400	ν_{NH_2}	NH ₂
1638	δ_{NH_2}	NH ₂
1088	$\nu_{C\alpha N}$	NH ₂
1725	ν_{CO}	RCOR'
2264-2235	ν_{OCN}	O=C=NR
1475 et 1370	δ_{CH_3}	CH ₃
1366	δ_{CH}	CH

Un changement d'environnement autour de CH₃ et de CH a été constaté non seulement à partir de la consommation de ces groupements après irradiation mais aussi par la formation de nouvelles bandes associées à l'absorption des vibrations de déformation antisymétriques dans le plan, δ_{CH} (1475 et 1370 cm⁻¹) attribuées aux vibrations de -CH₃ et aux vibrations de déformation symétriques dans le plan δ_{CH} associée aux CH pour la bande vers 1366 cm⁻¹. L'attribution de la bande vers 1422 cm⁻¹ reste en suspens.

Les films de P-DL-A ont été irradiés sous atmosphère inerte avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A induisant un TEL de 4,21 MeV/cm²/mg et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus faisceaux d'électrons de 1 MeV ayant un TEL de 2E-3 MeV/cm²/mg.

Concernant les défauts macromoléculaires, les spectres IRFT ont montré des modifications semblables à celles observées à faible TEL. Il s'agit notamment de la consommation des bandes liées aux vibrations associées aux fonctions amide, CH et CH₃ et la formation d'en parallèle de nouvelles bandes.

En ce qui concerne les groupes consommés, aucune influence notable de TEL n'est observée sur l'évolution qui reste linéaire en fonction de la dose sur la bande Amide I sous irradiations ioniques. L'impact du TEL se manifeste principalement dans l'évolution de la consommation des bandes caractéristiques de l'amide A, du CH et du CH₃ en fonction de la dose.

En ce qui concerne les groupements créés, les bandes spécifiques aux irradiations à fort TEL peuvent être associées à des amides en conformation « *cis* », aux cétènes ou au monoxyde de carbone piégé dans le film.

Concernant les gaz radio-induits, plusieurs expérimentations ont été menées avec des faisceaux d'ions. Néanmoins, une seule est comparée à celle effectuée sous faisceaux d'électrons puisque les conditions expérimentales sont similaires. Lorsque le TEL augmente de 2E-3 à 4,21 MeV/cm²/mg, les valeurs des rendements de H₂ et de CO augmentent de presque 50 % ; ce qui indique une augmentation de l'efficacité des scissions de chaînes quand on augmente le TEL. Le CO₂ qui était non quantifiable dans le cas des électrons, a un rendement de 0,3E-7 mol/J sous faisceaux ²²Ne⁹⁺. L'augmentation du G₀ de H₂ et de CO quand le TEL augmente est difficilement observée à partir des valeurs de G₀ de consommation des groupements CO et CH₂ (spectroscopie infrarouge moins sensible). Enfin, la consommation de CH et du CO est indépendante du TEL aux faibles doses.

2. Poly-L-proline sous rayonnements ionisants

2.1. Irradiation avec des rayonnements ionisants de faibles TEL

2.1.1. Défauts macromoléculaires

Les films de poly-L-proline (P-L-P) ont été irradiés sous atmosphère inerte avec des électrons de 1 MeV et analysés en ligne par spectroscopie IRFT.

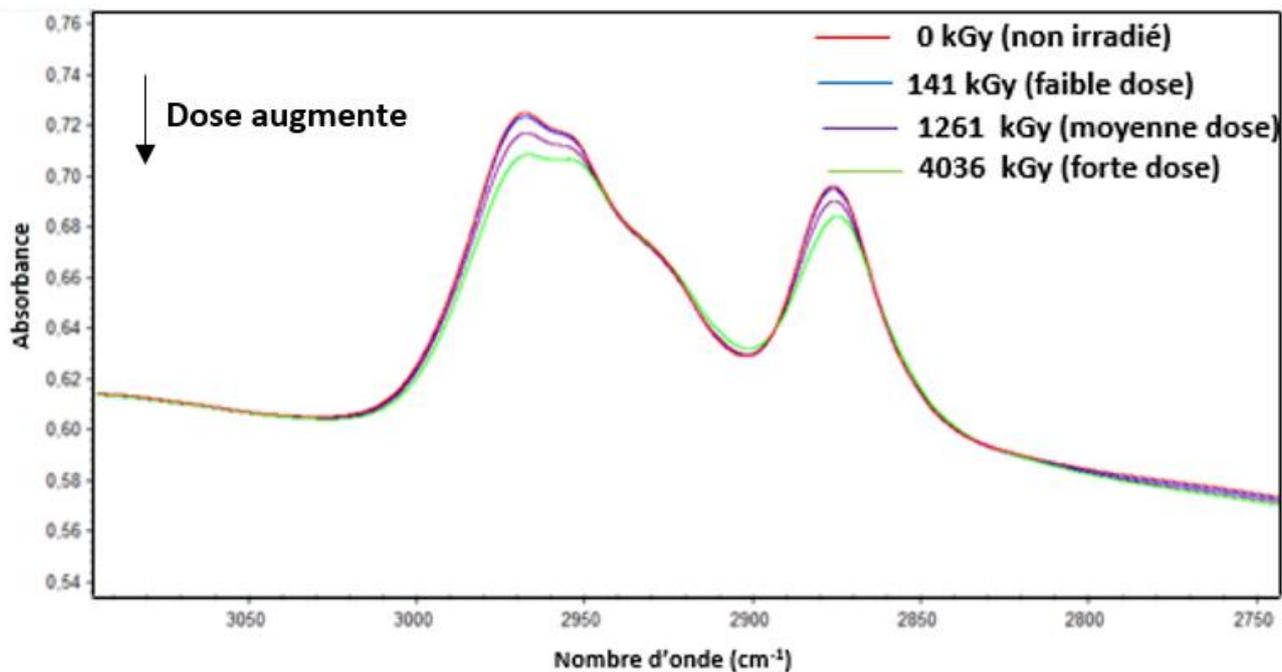


Figure V-30 : Spectre IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV avec une faible dose (141 kGy), dose moyenne (1261 kGy) et forte dose (4036 kGy) dans la région 3090-2750 cm^{-1} .

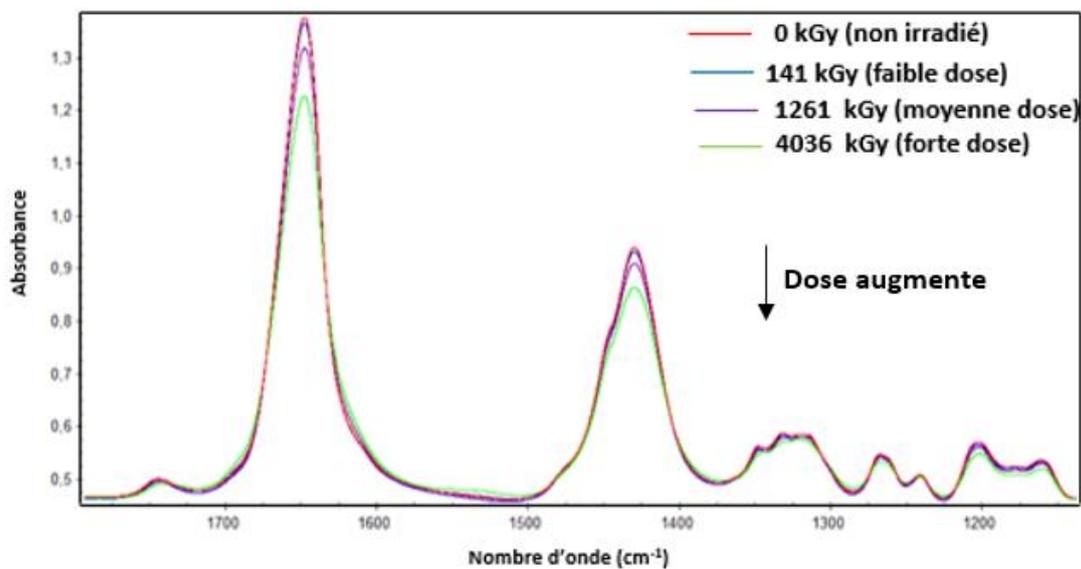


Figure V-31 : Spectres IRTF de films de P-L-P non irradié et irradiés avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV à faible dose (141 kGy), dose moyenne (1261 kGy) et forte dose (4036 kGy) dans la région 1760-1150 cm^{-1} .

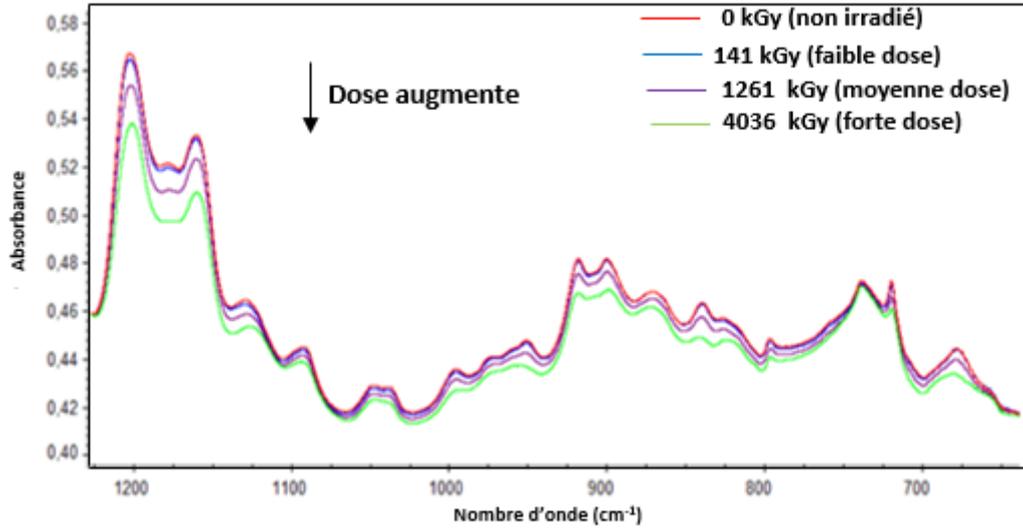


Figure V-32 : Spectres IRTF de films de P-L-P non irradié et irradiés avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV faible dose (141 kGy), dose moyenne (1261 kGy) et forte dose (4036 kGy) dans la région 1220-650 cm^{-1} .

Les Figure V-30, Figure V-31 et Figure V-32 montrent les spectres IRTF d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV à faible dose (141 kGy), à dose moyenne (1261 kGy) et à forte dose (4036 kGy) dans les régions 3090-2750 cm^{-1} , 1760-1150 cm^{-1} et 1220-650 cm^{-1} respectivement. Ces spectres montrent, comme pour les polypeptides précédents, la diminution de l'absorbance de certaines raies initialement présentes dans le spectre du film vierge mais aucune nouvelle raie n'est visible. Les changements induits sous irradiation étant difficiles à étudier directement à partir de ce spectre, nous avons, comme pour les autres polymères, utilisé les spectres de soustraction. Cette approche a permis d'isoler les modifications radio-induites visibles sur le spectre infrarouge (Figure V-33).

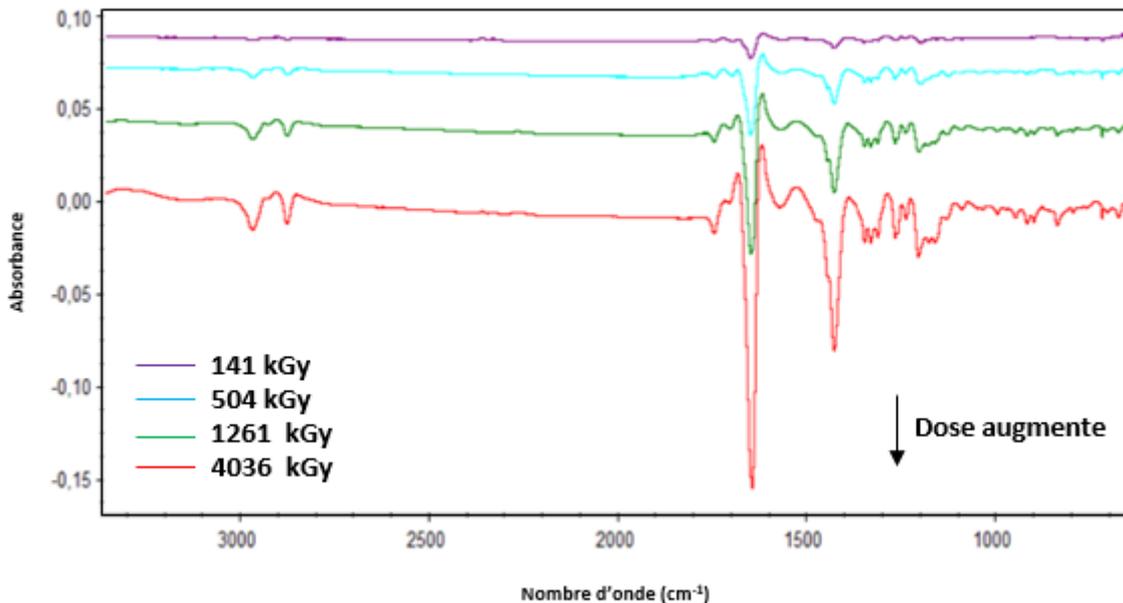


Figure V-33 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation.

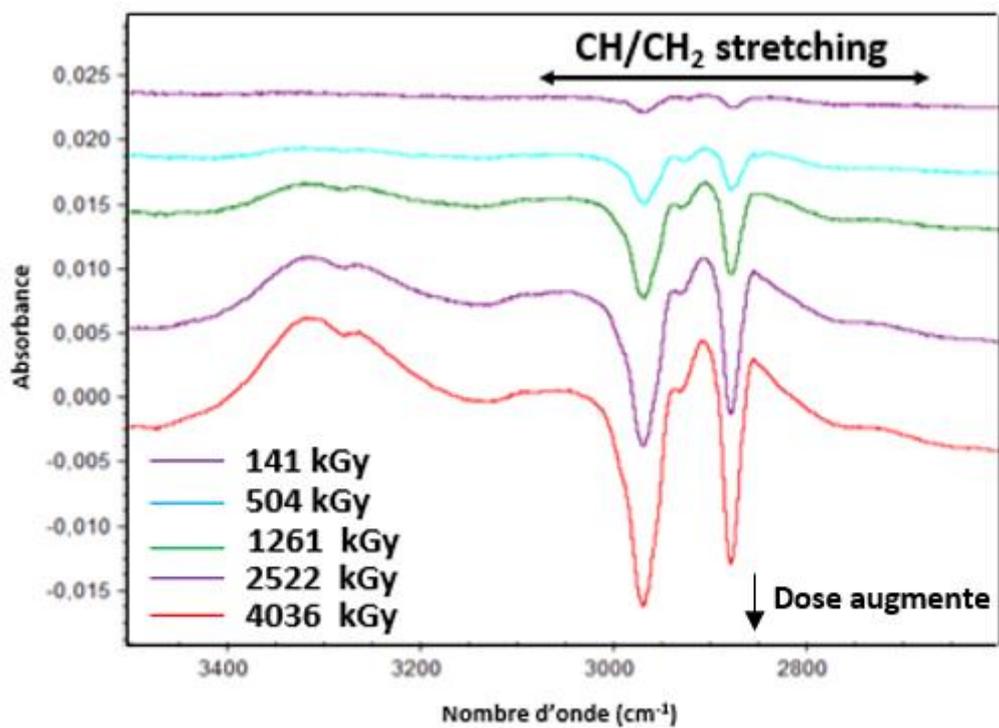


Figure V-34 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 3500-2600 cm^{-1} .

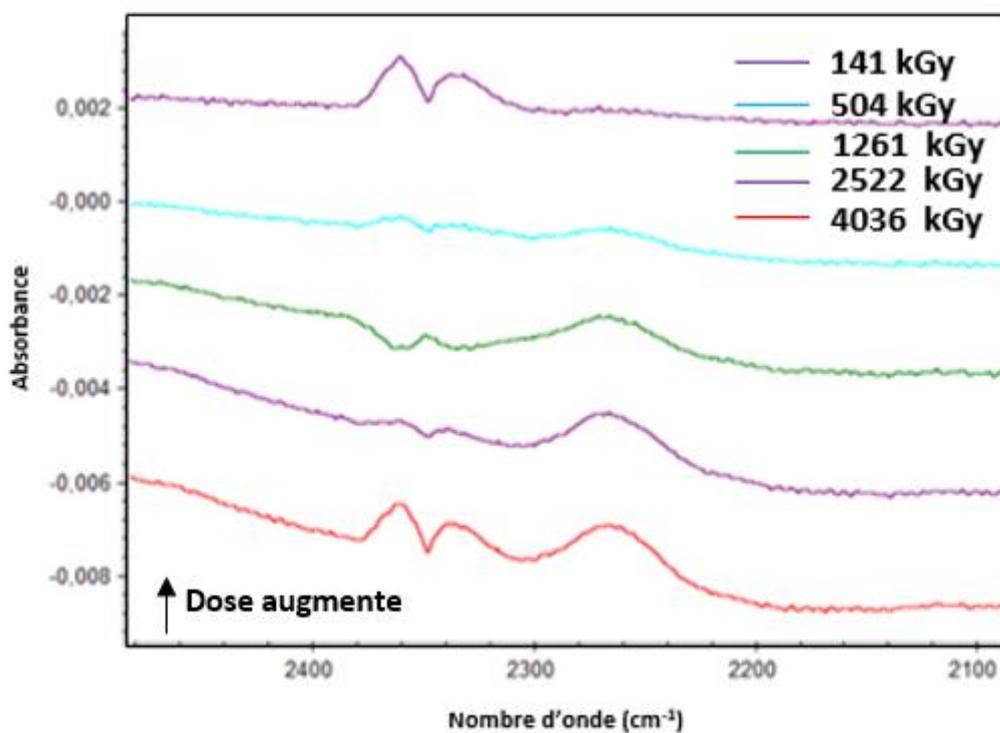


Figure V-35 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 2500-2100 cm^{-1} .

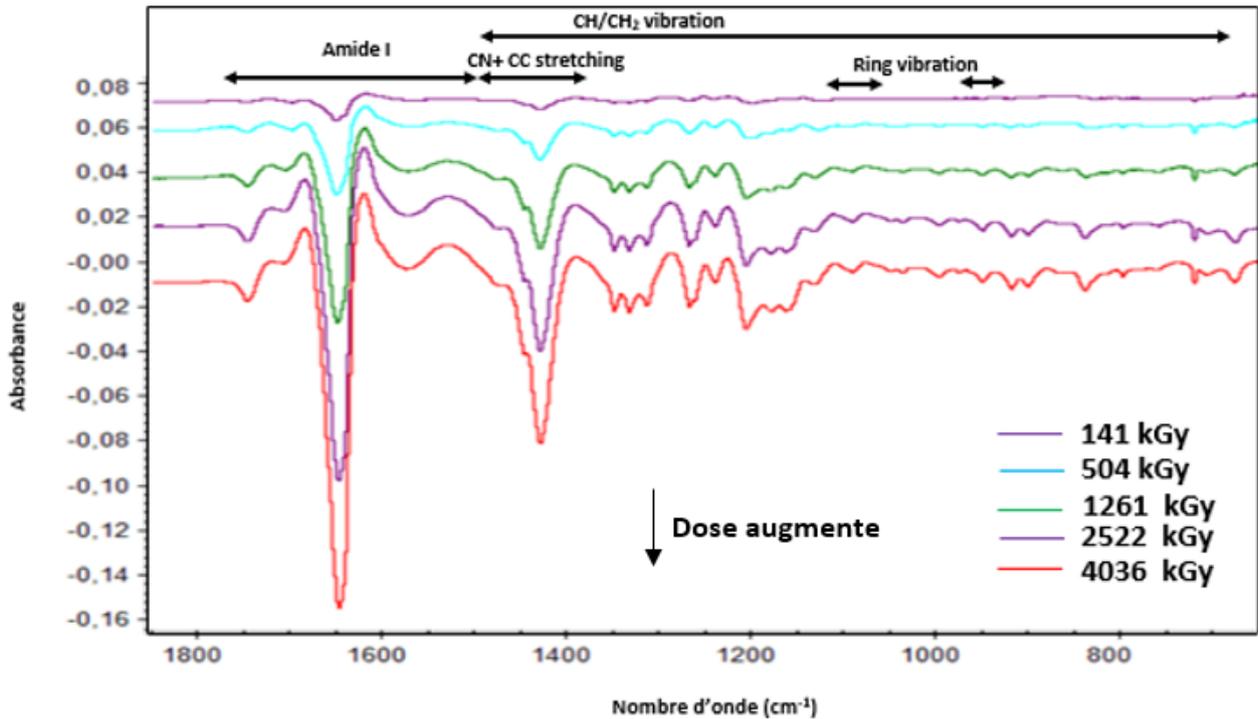


Figure V-36 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 1800-700 cm^{-1} .

L'analyse des évolutions obtenues par soustraction a permis de visualiser plus clairement deux modifications principales relatives à l'irradiation des films de P-L-P avec des faisceaux d'électrons sous atmosphère inerte (Figure V-35 et Figure V-36) :

- 1) La diminution de l'intensité des bandes d'absorption présentes dans le spectre du film vierge : celles associées aux groupes CO, CN+CC, C_αH , CH_2 ainsi que les bandes relatives aux vibrations du cycle pyrrolidine. Cette diminution des absorbances indique soit une destruction des liaisons concernées soit un changement de l'environnement des groupements concernés.
- 2) En parallèle, les spectres après soustraction ont montré l'apparition de nouvelles bandes de vibration. Dans la région 2500 – 2100 cm^{-1} , trois bandes sont apparues après irradiation. Les deux bandes centrées à 2367/2337 cm^{-1} , espacées de 30 cm^{-1} , sont attribuées aux vibrations d'élongations asymétriques des molécules CO_2 en phase gaz ayant diffusé dans le volume de la cellule d'irradiation à partir des films des polymères irradiés. L'évolution de son intensité n'est pas proportionnelle à la dose. Une troisième bande vers 2263 cm^{-1} , dont l'attribution sera discutée avec les autres bandes nouvelles dans la section 2.1.1.2 est également visible.

2.1.1.1. Évolution des bandes consommées

L'évolution de l'absorbance, normalisée à l'absorbance avant irradiation, des bandes d'intérêt a été étudiée en fonction de la dose (Figure V-37).

Quelle que soit la bande d'absorption considérée (Figure V-37), l'absorbance normalisée, A/A_0 , évolue linéairement en fonction de la dose aux faibles doses puis présente une tendance à la saturation aux fortes doses.

Les courbes d'absorbance normalisée ne se superposent pas. Les vitesses de consommation de ces groupes sont donc différentes. Les vitesses de consommation évoluent comme suit en fonction des groupements : $\text{CC}+\text{CN} < \text{C}=\text{O} \approx \text{cycle pyrrolidine} \approx \text{CH}_2 < \text{C}_\alpha\text{-H}$ (Tableau V-6).

L'absorbance de la bande ayant la vitesse de consommation la plus élevée, liée aux vibrations δ_{CH} ne diminue que de l'ordre de 15 % à 3 MGy. Il demeure donc environ 85 % des groupements CH dans leur configuration initiale dans le polymère irradié à 3 MGy.

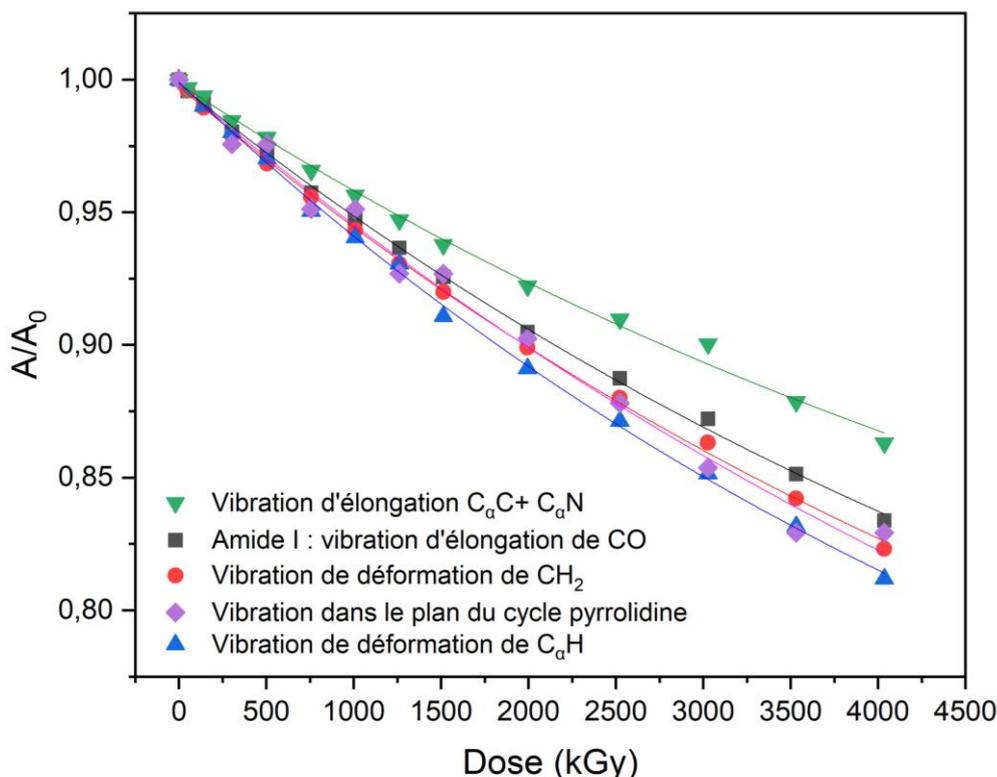


Figure V-37 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes amide I (1645 cm^{-1} : vibration d'élongation de CO), de vibration d'élongation de C_αC et C_αN (1447 cm^{-1}), de vibration de déformation de CH (1334 cm^{-1}) et de CH₂ (1431 cm^{-1}) et la vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (918 cm^{-1}) présentes dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV.

Tableau V-6 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts.

Position de la bande (cm^{-1})	Groupement	Vibration	G ₀ (mol/J)
1447	C-C+-C-N	$\nu_{CN} + \nu_{CC}$	$-4,5 \cdot 10^{-7}$
1644	C=O	ν_{CO}	$-5,5 \cdot 10^{-7}$
918	Cycle pyrrolidine		$-5,8 \cdot 10^{-7}$
1431	CH ₂ (cycle pyrrolidine)	δ_{CH_2}	$-5,9 \cdot 10^{-7}$
1334	C _α -H	$\delta_{C_\alpha H}$	$-6,5 \cdot 10^{-7}$

2.1.1.2. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Les Figure V-38, Figure V-39 et Figure V-40 montrent les diverses régions des spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV après soustraction du spectre du film avant irradiation. L'analyse des spectres de soustraction de films de P-L-P, irradiés sous faisceaux d'électrons en atmosphère

inerte, montre la présence de nouvelles raies dont l'absorbance augmente avec la dose. Ces raies sont analysées dans la suite, en fonction du domaine spectral dans lequel elles apparaissent.

2.1.1.3. Région spectrale 4000-2600 cm^{-1}

Deux groupes de raies sont présents dans cette région, le premier groupe dans la région d'absorption des vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ entre 3460 et 3100 cm^{-1} et le second groupe dans la région d'absorption des vibration $\nu_{\text{C-H}}$ entre 3000 et 2800 cm^{-1} .

Dans la première région spectrale, la structure de la bande correspond à la présence de deux bandes, comme pour la polyaniline. Les positions ainsi que les largeurs des raies composant le doublet indiquent que les groupements correspondant participent à des interactions de type LH. Elles pourraient être associées à des vibrations $\nu_{\text{O-H}}$ acides fortement liés, ou à des vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ dans des amides ou dans des amines secondaires. L'analyse de la région spectrale entre 1900 et 1000 cm^{-1} permettra d'attribuer plus sereinement ces bandes.

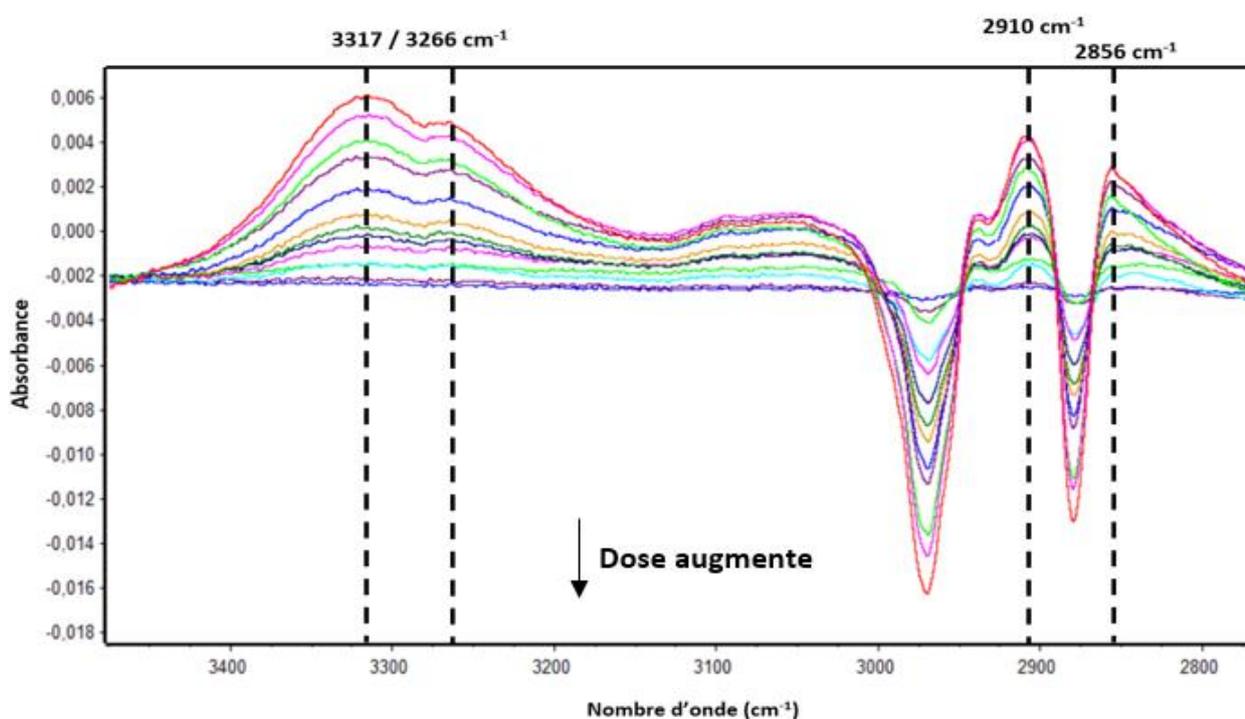


Figure V-38 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 3460 – 2775 cm^{-1}

La seconde région spectrale est associée à l'absorption liée aux vibrations d'élongation symétriques et antisymétriques $\nu_{\text{C-H}}$. L'apparition de deux bandes situées respectivement à 2910 et 2843 cm^{-1} dans la région d'absorption liée aux vibrations correspondant aux groupes CH_2 dans un cycle pyrrolidine, témoigne d'une modification de l'environnement de ces groupes soit par apparition de nouveaux groupements soit par la modification de l'environnement global des cycles concernés, ou les deux processus. La largeur des nouvelles raies fait penser à une convolution de plusieurs raies, toutes associées à des vibrations $\nu_{\text{C-H}}$.

2.1.1.4. Région spectrale 2400 -2100 cm^{-1}

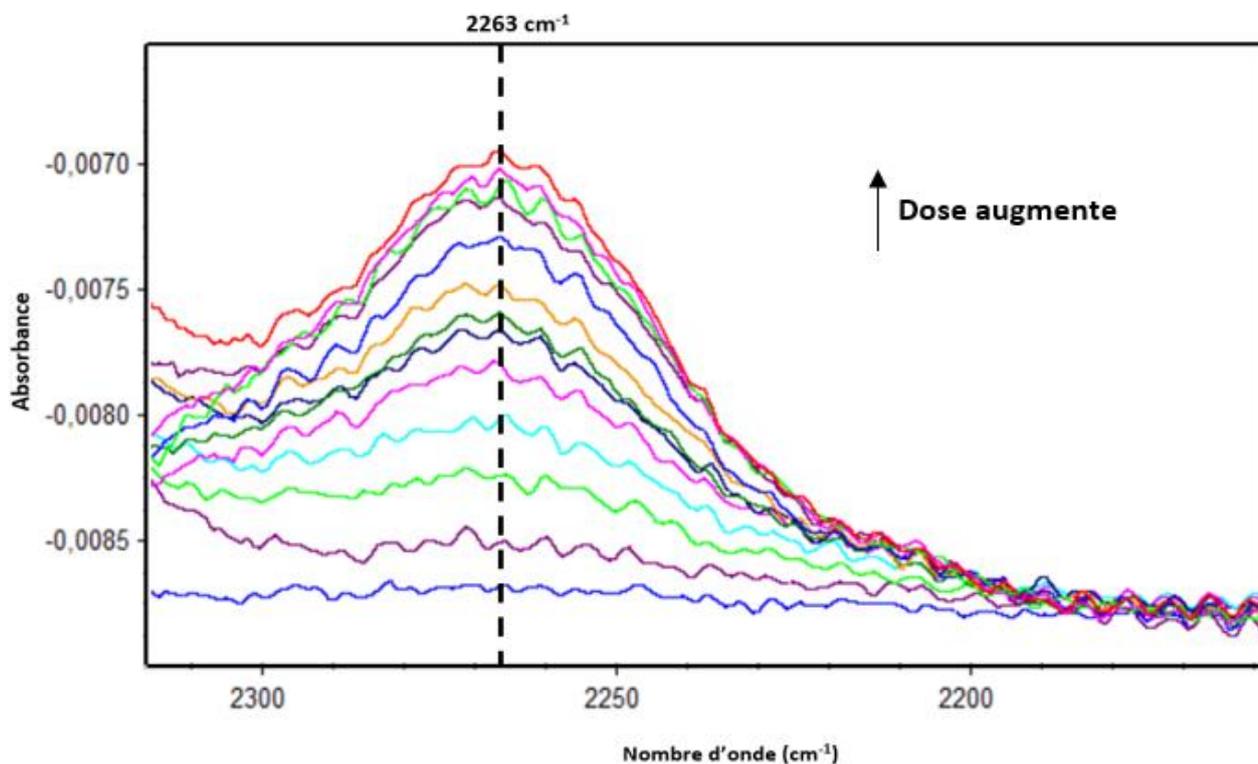


Figure V-39 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 2310 – 2160 cm^{-1}

La bande nouvelle positionnée à 2263 cm^{-1} peut potentiellement être attribuée aux vibrations d'élongation antisymétriques du groupe fonctionnel $\sim\text{N}=\text{C}=\text{O}$. Contrairement à ce qui a été observé dans la P-DL-A, cette raie est unique.

2.1.1.5. Région spectrale 1900 -1000 cm^{-1}

Des nouvelles bandes sont observées à 1720 cm^{-1} , 1686 cm^{-1} , 1623 cm^{-1} dans la région des vibrations $\nu_{\text{C}=\text{O}}$, à 1529 cm^{-1} , 1391 cm^{-1} dans la région des vibrations des déformations dans le plan et à 1289 , 1250 et 1111 - 1070 cm^{-1} dans la région des empreintes digitales.

La bande vers 1725 cm^{-1} est attribuée à des vibrations d'élongation $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ dans les cétones.

Les bandes positionnées à 1620 , 1529 et 1289 cm^{-1} sont respectivement attribuées à l'absorption liée aux vibrations Amide I, II et III. Parmi ces bandes, certaines auraient pu être associées à d'autres groupes fonctionnels, mais la présence de la bande à 1529 cm^{-1} , spécifique à la vibration amide II permet de confirmer la formation d'un amide secondaire. La bande d'absorption autour de 3300 cm^{-1} , peut par conséquent également être associée aux vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ amides. La position de la bande Amide I suggère que l'amide en question serait sous forme libre ou faiblement lié.

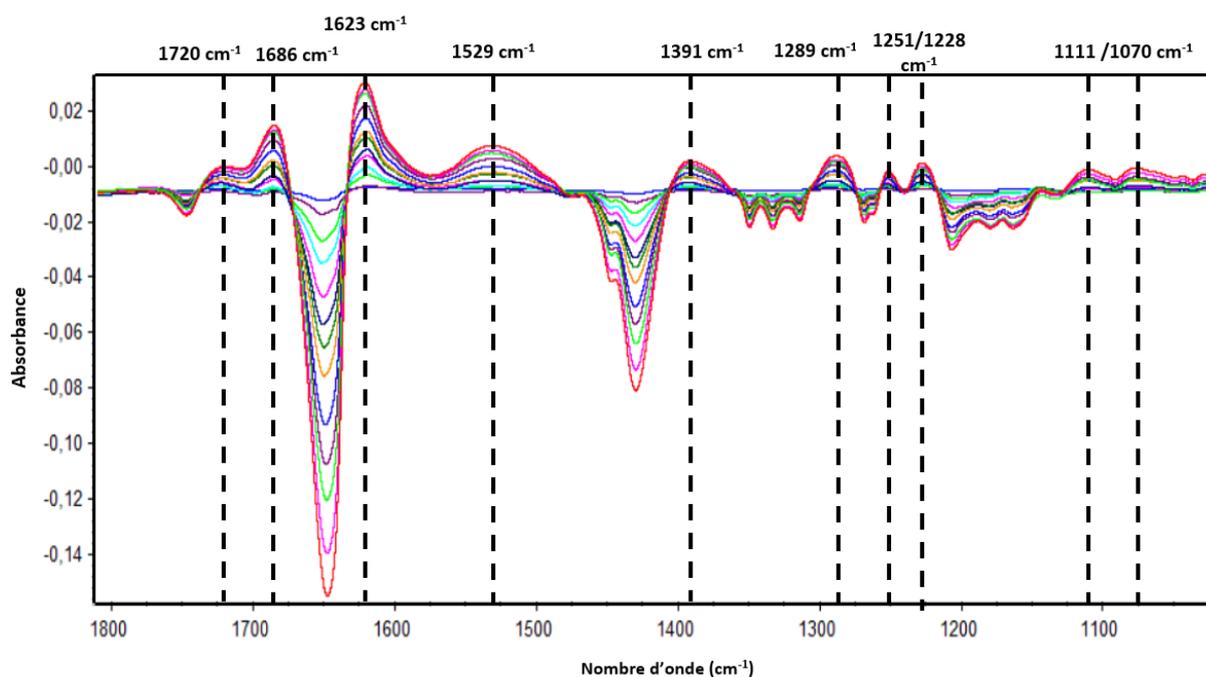


Figure V-40 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux d'électrons après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 1800 – 1020 cm^{-1} .

La bande positionnée vers 1391 cm^{-1} et les deux bandes vers $1251/1228 \text{ cm}^{-1}$ sont potentiellement attribuées à des vibrations δ_{CH_2} et ω_{CH_2} respectivement; dans des environnements différents des environnements initiaux.

Les bandes d'absorption à 3228 cm^{-1} et à 1119 cm^{-1} peuvent être attribuées à des vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ et ($\nu_{\text{C-N-C}}$ et des $\nu_{\text{C-C-N}}$) des amines secondaires.

La bande d'absorption à 1686 cm^{-1} ne peut être associée qu'à des vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ ou $\nu_{\text{C=C}}$. Si l'on considère qu'elle résulte de vibrations $\nu_{\text{C=C}}$, sa position exige qu'elle soit attribuée à des groupes C=C trisubstitués. La formation de tels groupements exige l'apparition d'une bande de faible intensité vers $3050\text{-}2990 \text{ cm}^{-1}$ attribuée à des ν_{CH} ainsi qu'une autre d'intensité moyenne à élevée attribuée à des ω_{CH} entre $840\text{-}790 \text{ cm}^{-1}$. Cette dernière devrait avoir au moins la même intensité que celle observée à 1686 cm^{-1} . Or, l'analyse de nos spectres de soustraction ne révèle aucune bande de ce type dans cette région spectrale (Figure V-36). Par conséquent, cette proposition est à exclure.

En ce qui concerne la deuxième hypothèse, la bande observée à 1686 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ des cétones établissant des liaisons hydrogène, des cétones α , β -insaturées ou des amides libres. Les cétones α , β insaturées semblent moins probables, car aucune bande n'a été attribuée aux vibrations $\nu_{\text{C=C}}$ en raison de l'absence d'une bande associée aux vibrations ω_{CH} . En revanche, les deux autres possibilités méritent d'être envisagées, car rien ne permet d'exclure l'une au profit de l'autre. Dans le cas des cétones liées, leur formation ne nécessite pas d'autres bandes spécifiques. Dans le cas des amides, la complexité des composants des bandes des amides I et II rend cette possibilité plausible.

2.1.1.6. Conclusion partielle

Les spectres IRTF de films P-L-P irradiés sous électrons sous atmosphère d'hélium ou d'azote montrent, à travers la diminution de l'absorbance des raies d'intérêt, une modification globale du matériau. Ces modifications de spectres s'accompagnent de l'apparition de nouvelles raies attribuées à la formation de cétones, d'amides secondaires et potentiellement d'amines secondaires.

➤ Formation des cétones

La présence d'une nouvelle bande vers 1725 cm^{-1} est attribuée à des vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ des cétones.

➤ Formation d'amides secondaires

La formation d'amides secondaires a été proposée suite à la formation des bandes vers $3319/1620/1529$ et 1289 cm^{-1} attribuées respectivement à des vibrations d'amide A, I, II et III. Parmi ces bandes, certaines pourraient initialement être associées à d'autres groupes fonctionnels, mais la présence de la bande à 1529 cm^{-1} a conduit à éliminer toutes les autres possibilités, car cette position est spécifiquement associée à la vibration amide II. Par conséquent, les attributions des autres bandes ont été automatiquement confirmées.

➤ Changement d'environnement autour de $-\text{CH}_2-$

La présence de deux bandes situées respectivement à 2910 et 2843 cm^{-1} au sein de la région correspondant à l'absorption des vibrations $\nu_{\text{C-H}}$ des CH_2 du cycle pyrrolidine, témoigne d'une modification de l'environnement entourant les groupes CH_2 présents dans le film de P-L-P. La nouvelle bande à 1391 cm^{-1} pourrait potentiellement être attribuée aux vibrations de déformation des groupes CH_2 adjacents aux cétones.

➤ Formation d'amines secondaires

La formation d'amines secondaires a été proposée suite à la formation des bandes vers 3228 cm^{-1} et 1119 cm^{-1} attribués à des vibrations $\nu_{\text{N-H}}$ et ($\nu_{\text{C-N-C}}$ et des $\nu_{\text{C-C-N}}$).

La bande observée à 1684 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations $\nu_{\text{C=O}}$ des cétones liées par liaisons hydrogène ou des amides libres.

2.1.2. Émission gazeuse

La Figure V-41 montre l'évolution de la concentration massique de H_2 , CO et CO_2 en fonction de la dose reçue sous faisceaux d'électrons, ainsi que les rendements radiochimiques initiaux des trois gaz. Les valeurs des rendements d'émission de H_2 et de CO sont identiques et celle de CO_2 correspond à la moitié des premières.

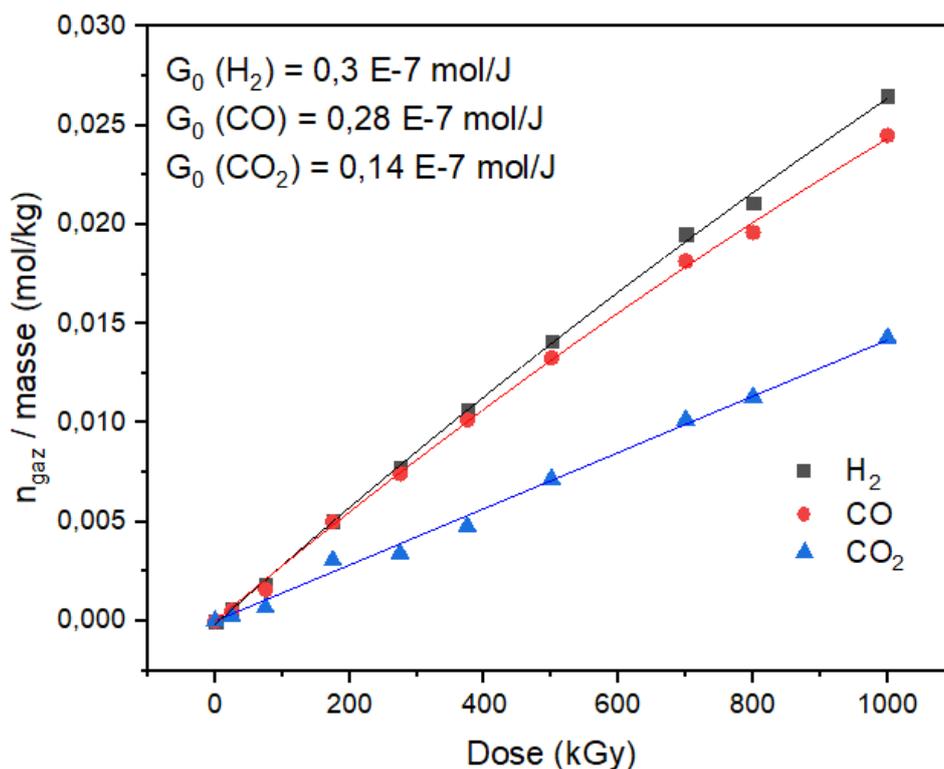


Figure V-41 : Évolution de la concentration massique du H_2 , CO et CO_2 créé (mol/kg). Cas de l'irradiation de P-L-P sous faisceau d'électrons (faible TEL) sous hélium.

2.1.3. Stabilité thermique

Des films de P-L-P ont été irradiés sous rayons γ à un débit de dose de 0,96 kGy/h et aux faibles doses : 25 et 50 kGy. Comme expliqué plus haut, le but de ces irradiations aux faibles doses était d'obtenir une idée des modifications induites aux faibles doses et difficilement visibles par spectroscopie IRTF. L'impact de cette irradiation sur la stabilité thermique des échantillons de P-L-P a été investiguée par le biais de l'analyse thermogravimétrique (ATG).

La Figure V-43 et la Figure V-44 montrent les profils ATG correspondant aux échantillons de P-L-P irradiés à 25 et 50 kGy, respectivement. Dans les deux figures, la courbe dérivée est affichée sur le même graphique. Pour rappel, le thermogramme du matériau vierge ainsi que l'attribution des transformations associées aux températures sont donnés dans la Figure V-42 et le Tableau V-7.

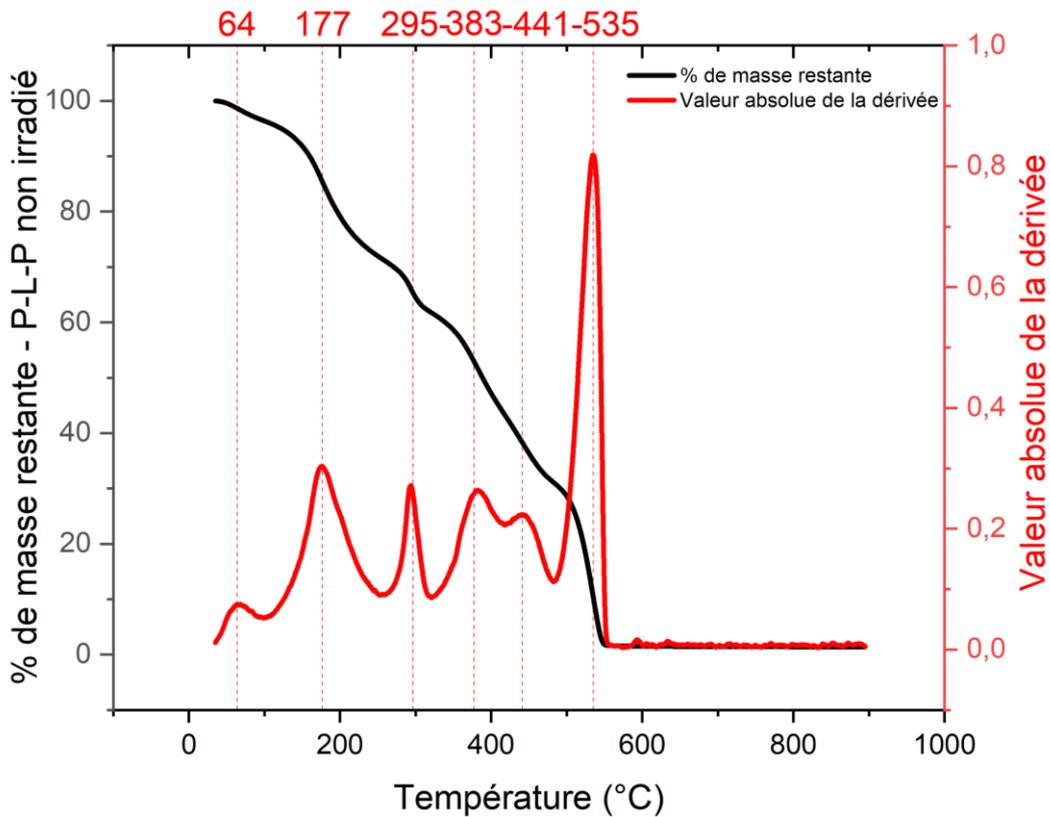


Figure V-42 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets repèrent les maximums de la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P non irradié.

Tableau V-7 : Températures caractéristiques de l'évolution thermique du P-L-P vierge et leurs attributions les plus probables.

Température de la transformation (°C)	Perte de masse (%)	Attribution
64	3%	Perte de l'eau libre
177	25 %	Perte de l'eau liée ??
295	9 %	<u>Dégradation chimique</u> Bout des chaînes Dépolymérisation(polymères → oligomères)
383/441	31 %	<u>Dégradation chimique</u>
535	30 % 2 % de masse restante	Cyclisation Dépolymérisation (polymères → monomères +oligomères) Scission de chaînes

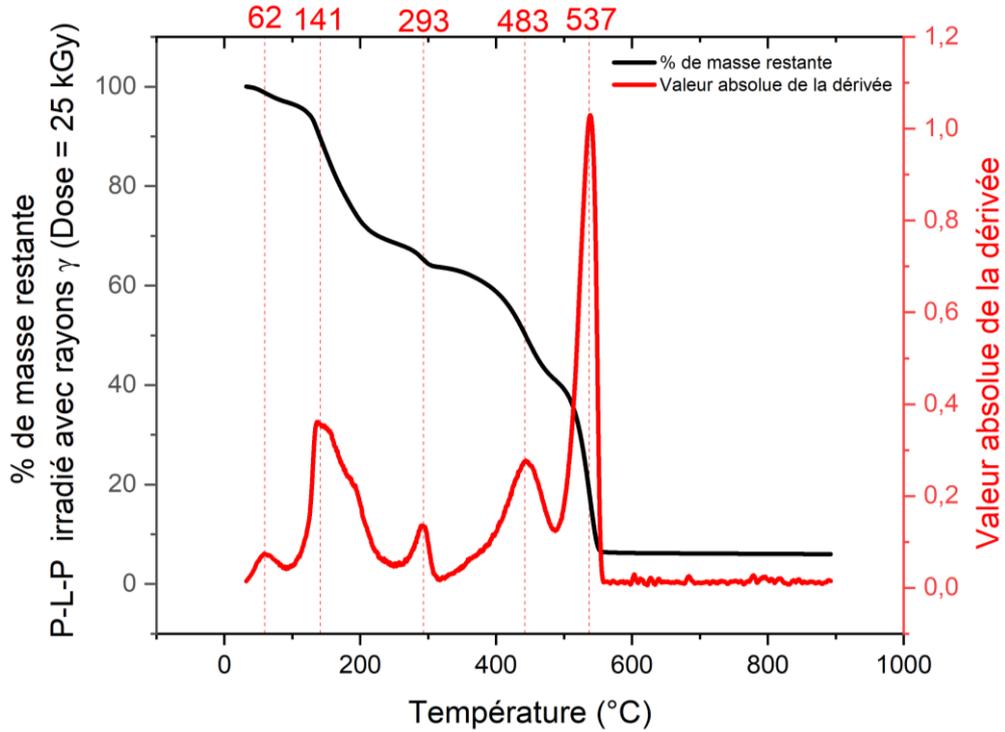


Figure V-43 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P irradié avec des rayons gamma avec une dose de 25 KGy.

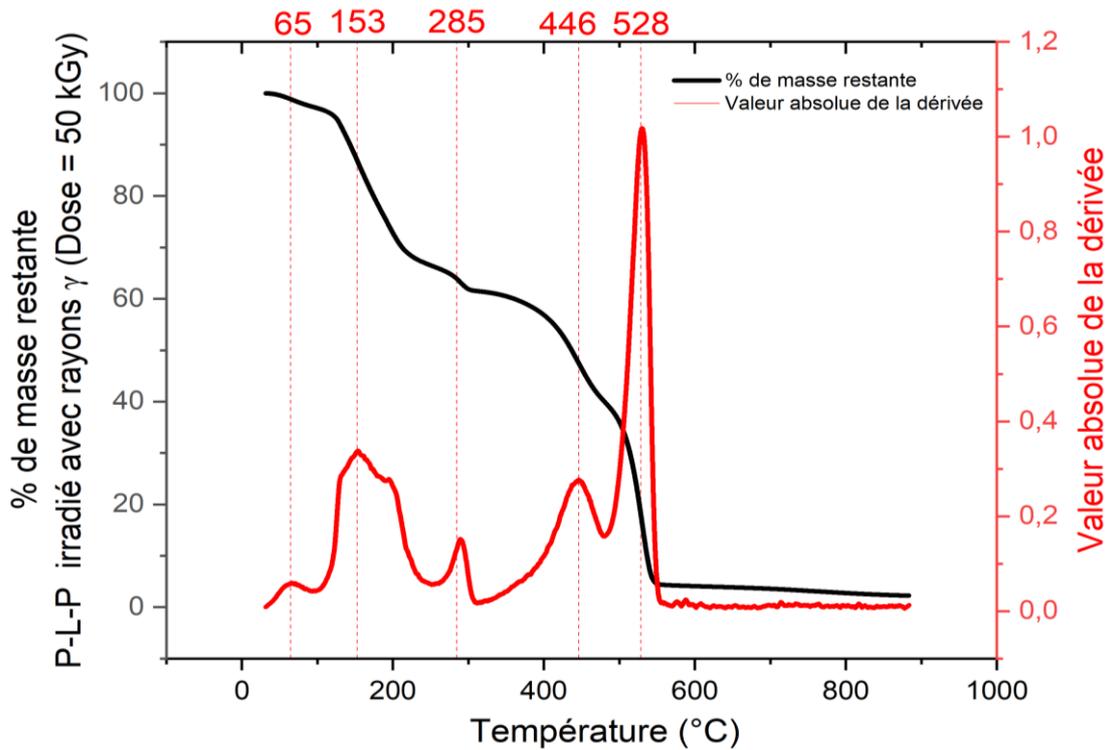


Figure V-44 : En noir, l'évolution du % de masse restante en fonction de la température (°C). En rouge, la courbe de la valeur absolue de la dérivée en fonction de la température (°C). Les droites en tirets pour positionner les pics sur la courbe dérivée. Cas de la poudre de P-L-P irradié avec des rayons gamma avec une dose de 50 kGy.

Tableau V-8: Ttempérature et de perte de masse (%) relié à chaque transformation pour chacun des films non irradié, irradié avec 25 kGy et avec 50 kGy.

Transformation	Non irradié		25 kGy		50 kGy	
	Température (°C)	Perte de masse (%)	Température (°C)	Perte de masse (%)	Température (°C)	Perte de masse (%)
T ₁	64	3	62	3	65	3
T ₂	177	25	141/189	28	153/189	31
T ₃	295	9	293	5	285	5
T ₄	383/441	31	483	23	483	21
T ₅	535	30	537	35	528	35
		98		94		95

L'irradiation aux faibles doses semble ne pas affecter la transformation T₁. La position associée ne fluctue que très légèrement après irradiation et la perte de masse est inchangée. Le niveau d'hydratation surfacique du matériau n'est donc pas changé à ces doses.

La transformation T₂ est modifiée par l'irradiation tant au niveau de la température d'occurrence et la forme du pic associé qu'en ce qui concerne la perte de masse. Le pic correspondant, est symétrique et centré à 177°C pour le film non irradié. Après irradiation, le pic devient asymétrique avec la présence d'un épaulement à environ 189°C. En ce qui concerne la perte de masse, elle passe de 25% à 31% lorsque la dose augmente de 0 et 50 kGy ; soit une augmentation de l'ordre de 25%. Dans le polymère vierge, la transformation T₂ a été attribuée, potentiellement, à la perte de molécules H₂O absorbées. L'épaulement observé peut être du soit à des molécules H₂O liées à des forces différentes avec des nouveaux défauts créés soit à la dégradation thermique dans les domaines contenant des défauts radio-induits. La température élevée (198°C), tend à orienter vers la dégradation dans les domaines modifiés sous irradiation.

En ce qui concerne T₃, les effets de la dose sont visibles sur la température d'occurrence à 50 kGy (diminue de 10°C) alors que la variation de la perte de masse est surtout observable à 25 kGy.

Au cours de la transformation T₄, la bande qui était double avant irradiation, devient simple avec la disparition de la composante à 383 °C qui ne subsiste que sous la forme d'un épaulement dans les thermogrammes des films irradiés. La perte de masse associée diminue lorsque la dose augmente. Les domaines conduisant à cette transformation ont donc disparu pendant l'irradiation. Malheureusement, une attribution spécifique des processus ayant lieu dans cette transformation ne permet pas d'aller plus loin.

La perte de masse associée à la transformation T₅ augmente de l'ordre de 15 % après irradiation à 25 kGy et reste stable entre 25 kGy et 50 kGy. Par contre, la température d'occurrence est inchangée à 25 kGy et diminue de 9°C entre 25 et 50 kGy. La masse restante après le cycle thermique augmente légèrement après irradiation.

2.2. Irradiation avec des rayonnements ionisants de forts TEL

2.2.1. Défauts macromoléculaires

Les Figure V-45, Figure V-46 et Figure V-47 montrent trois régions spectrales de spectres IRTF de films de P-L-P non irradié et irradiés avec des faisceaux ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A dans trois domaines de doses différents : à faible dose (150 kGy), à dose moyenne (750 kGy) et à forte dose (2000 kGy) dans les régions 3100-2750 cm⁻¹, 1775-1225 cm⁻¹ et 1225-625 cm⁻¹ respectivement.

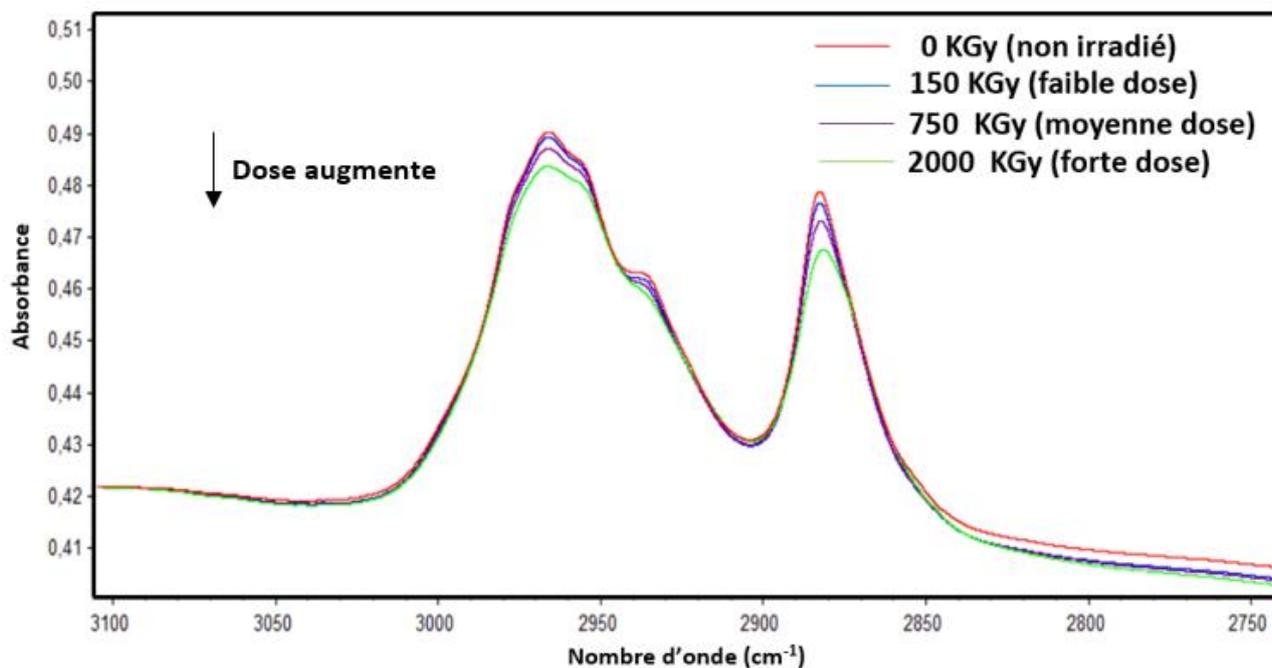


Figure V-45 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 3100-2750 cm^{-1} .

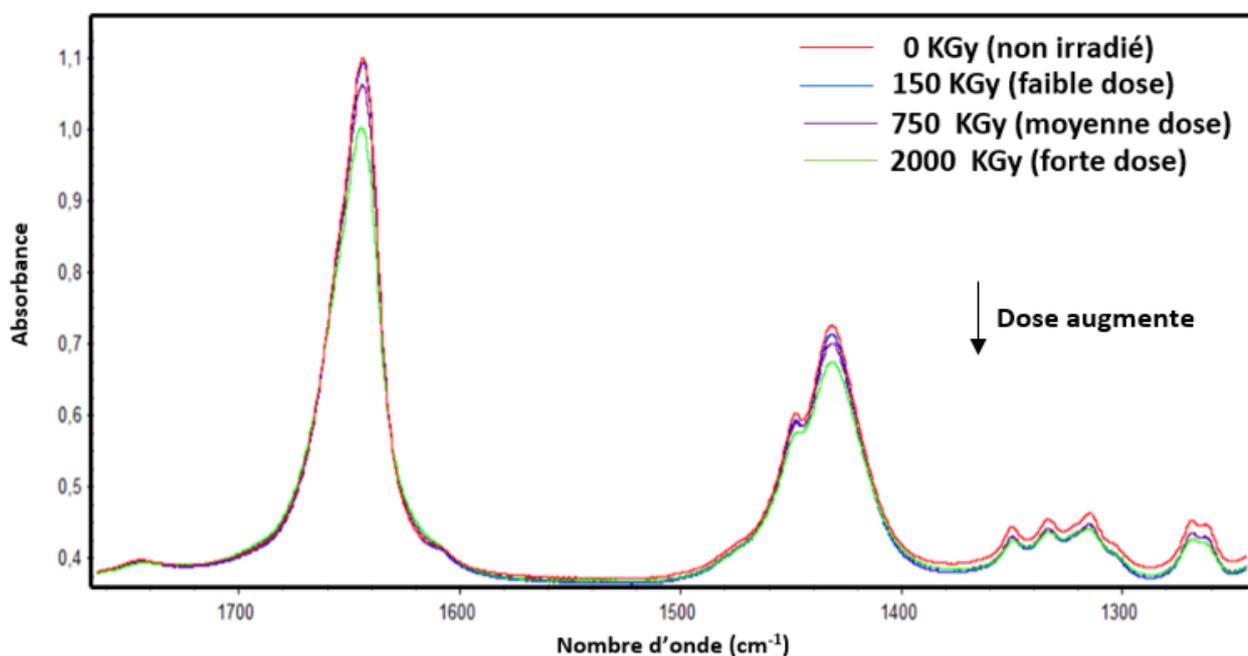


Figure V-46 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 1775-1225 cm^{-1} .

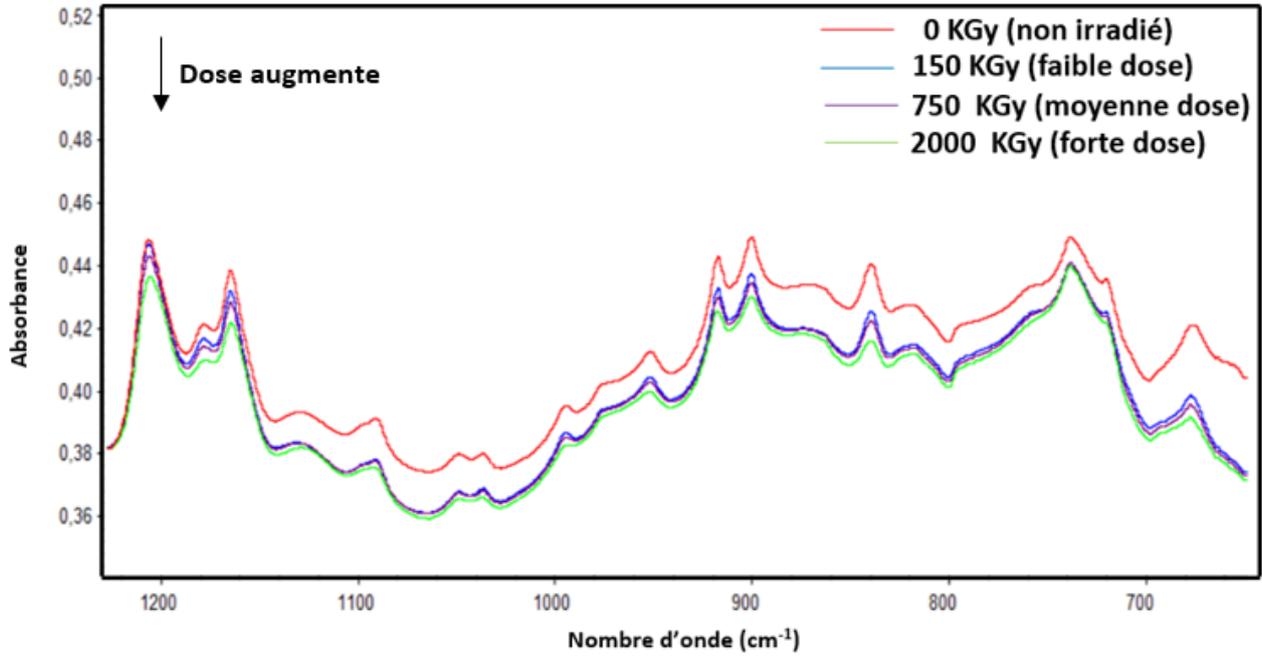


Figure V-47 : Spectres IRFT d'un film de P-L-P non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A avec une faible dose (150 kGy), dose moyenne (750 kGy) et forte dose (2000 kGy) dans la région 1225-650 cm^{-1} .

Les spectres IRTF des films de P-L-P irradiés avec des faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A et sous faisceaux d'électrons montrent des modifications semblables, notamment la diminution des absorbances des bandes d'intérêt dans les spectres IRTF. Les nouvelles bandes formées sont également les mêmes. Les spectres IRTF des films de P-L-P irradiés après soustraction du spectre du film de P-L-P avant irradiation, prises à différentes doses d'irradiation, sont présentés dans la Figure V-48.

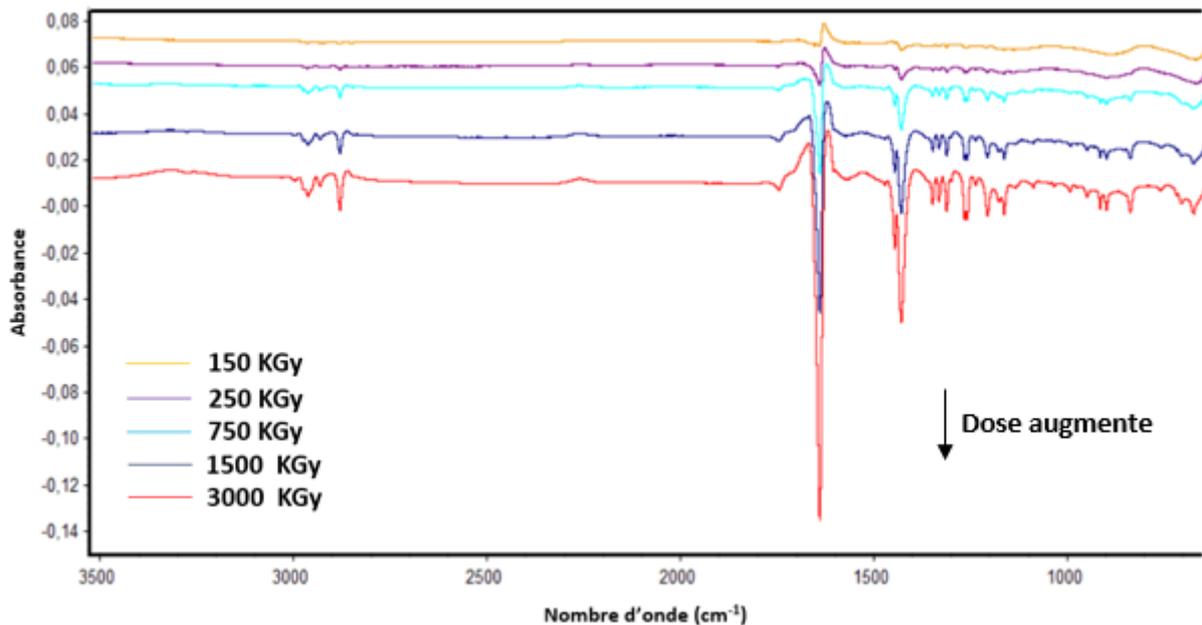


Figure V-48 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. De haut en bas, la dose d'irradiation augmente : 150 kGy \rightarrow 250 kGy \rightarrow 750 kGy \rightarrow 1500 kGy \rightarrow 3000 kGy.

L'analyse des spectres obtenus par soustraction a permis de visualiser plus clairement deux observations

relatives à l'irradiation des films de P-L-P avec des faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ sous atmosphère inerte (Figure V-49, Figure V-50, Figure V-43) :

- 1) L'atténuation de l'absorbance des bandes d'intérêt dans les spectres IRTF : celles associées aux groupes CO, CN+CC, CH, CH₂ ainsi que les bandes relatives aux vibrations du cycle.
- 2) En parallèle, les spectres après soustraction montrent l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dont certaines sont identiques à celles formées sous faisceaux d'électrons, notamment la bande créée vers 2265 cm⁻¹, également observée dans les spectres IRTF du P-L-P irradié avec des rayonnements ionisants de faible TEL.

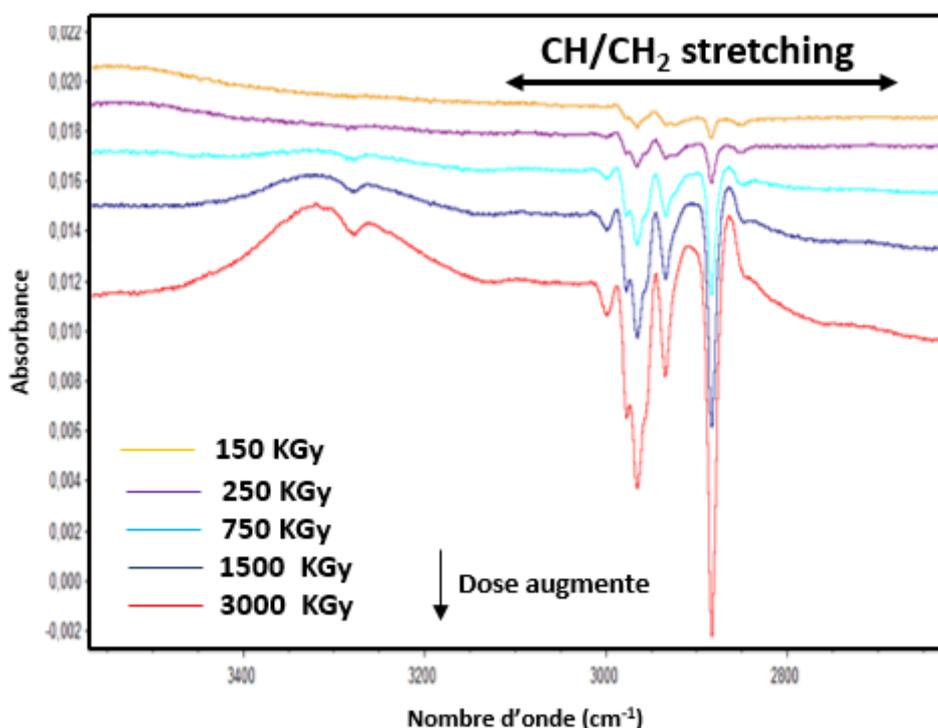


Figure V-49 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 3525-2725 cm⁻¹.

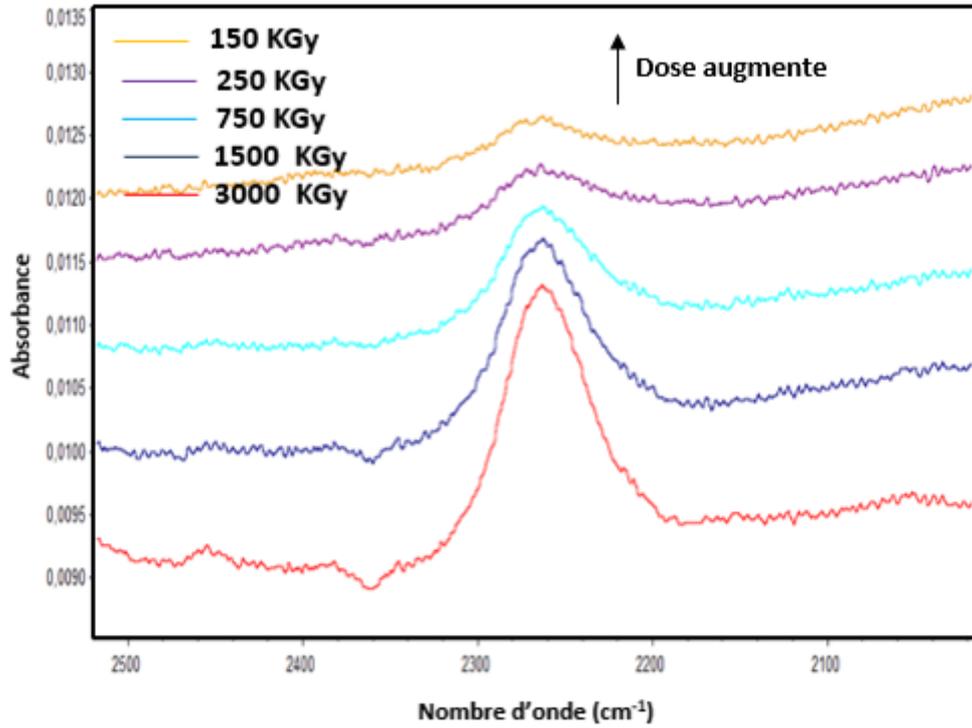


Figure V-50 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 2500-2100 cm^{-1} .

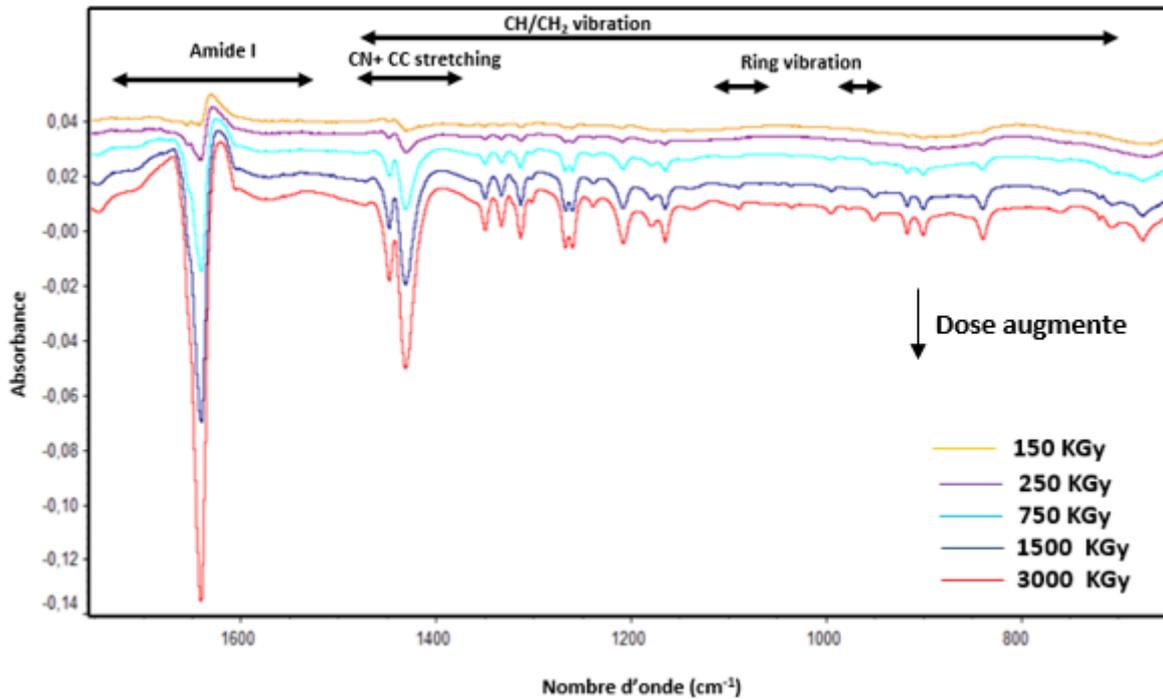


Figure V-51 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région 1750-725 cm^{-1} .

2.2.1.1. Évolution des bandes consommées

L'évolution de l'absorbance normalisée des bandes d'absorption d'intérêt a été étudiée en fonction de la dose (Figure V-52). L'absorbance normalisée, A/A_0 , évolue linéairement en fonction de la dose aux faibles doses et présente une tendance à la saturation aux fortes doses sauf dans le cas de la bande Amide I à 1648 cm^{-1} et celle à 1448 cm^{-1} pour lesquelles les évolutions restent plutôt linéaires. Pour rappel, la bande à 1448 cm^{-1} est associée à la combinaison des vibrations ν_{CC} et ν_{CN} .

Les courbes présentant l'évolution de l'absorbance normalisée ne se superposant pas, les vitesses de consommation de ces groupes sont différentes. Les rendements radiochimiques initiaux, se classent des groupements les moins consommés aux plus consommés selon $C_{\alpha}C+C_{\alpha}N < C_{\alpha}H < C=O < CH_2 < \text{cycle pyrrolidine}$.

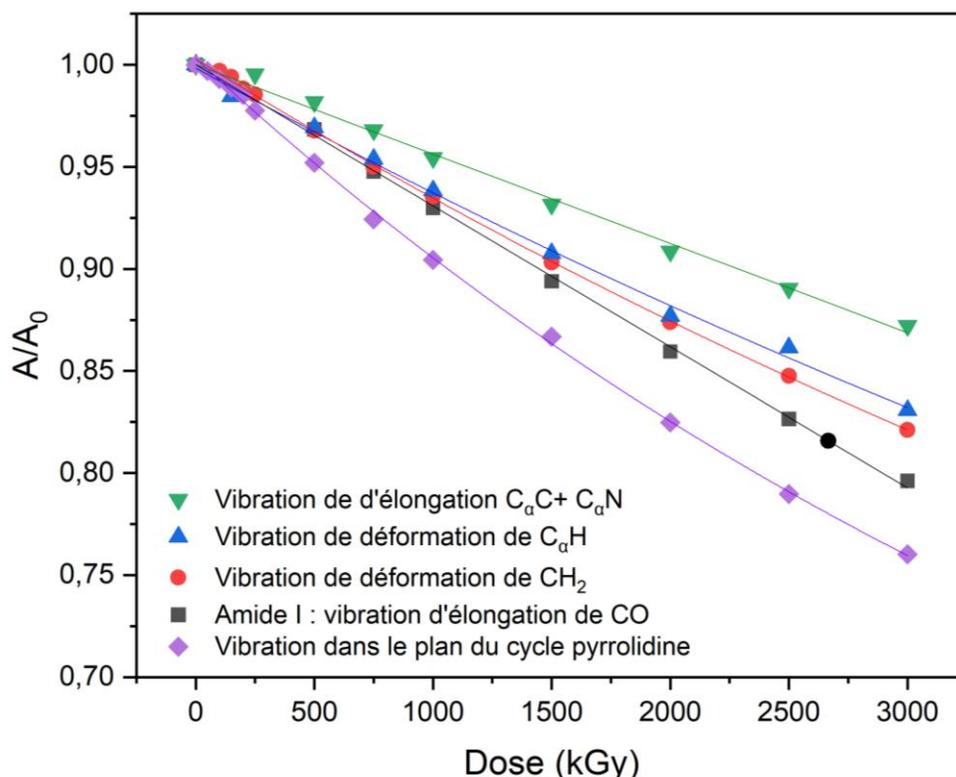


Figure V-52 : Évolution de l'absorbance normalisée des bandes amide I (vibration d'élongation de CO), de vibration d'élongation de CC et CN, de déformation de CH et de CH_2 et dans le plan du cycle pyrrolidine présentes dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradiés avec des faisceaux de néon 7,2 MeV/A).

Tableau V-8 : Tableau montrant les rendements radiochimiques initiaux de consommation des groupes d'intérêts.

Position de la bande (cm^{-1})	Groupement	Vibration	G_0 (mol/J)
1448	CC+CN	$\nu_{C_{\alpha}C} + \nu_{C_{\alpha}N}$	$-4,5 \cdot 10^{-7}$
1334	$C_{\alpha}H$	$\delta_{C_{\alpha}H}$	$-6,4 \cdot 10^{-7}$
1645	CO	ν_{CO}	$-7,1 \cdot 10^{-7}$
1432	CH_2	δ_{CH_2}	$-7,7 \cdot 10^{-7}$
918	Cycle pyrrolidine		$-1,1 \cdot 10^{-6}$

La consommation plus importante du cycle pyrrolidine, comparée à celle des CH₂, s'explique par le fait que toute modification dans l'environnement des groupements formant ce cycle ou sur les liaisons formant ces cycles a un impact sur les vibrations du cycle.

2.2.1.2. Caractérisation des nouveaux groupements créés

Les Figure V-53, Figure V-54 et Figure V-55 montrent les diverses régions des spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié sous faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre du film avant irradiation. Pour les bandes dont les positions sont identiques à celles présentes dans les spectres de films irradiés sous faisceaux d'électrons, les attributions ne seront pas extensivement discutées dans cette section.

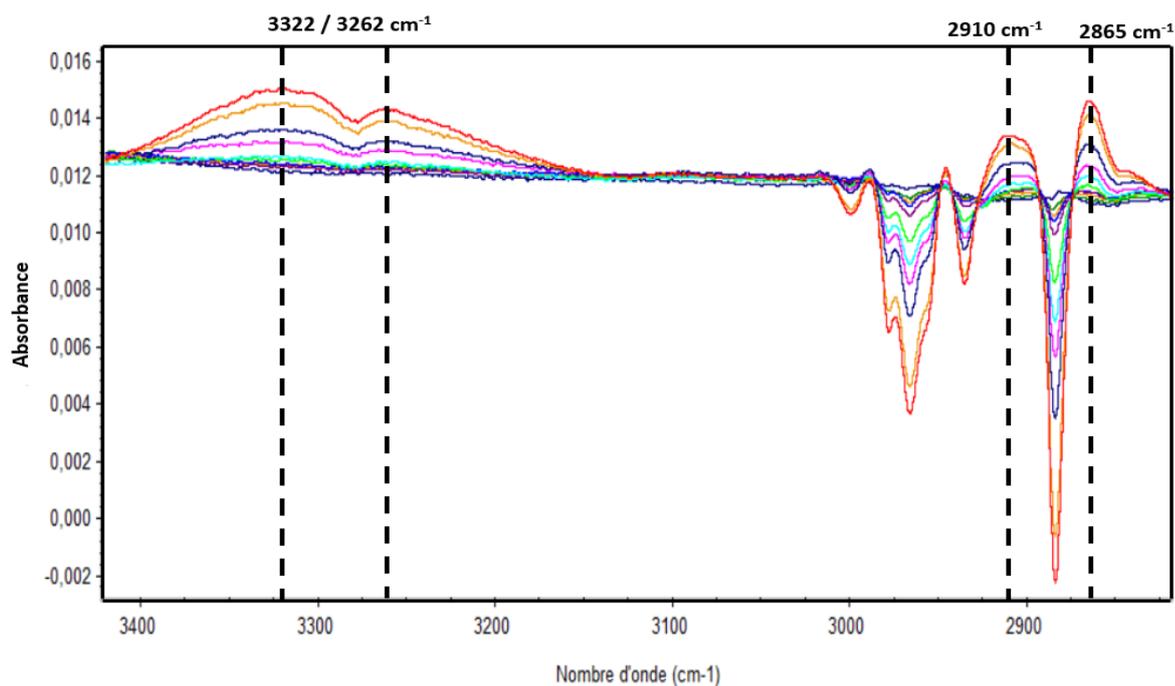


Figure V-53 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 3400 – 2825 cm⁻¹

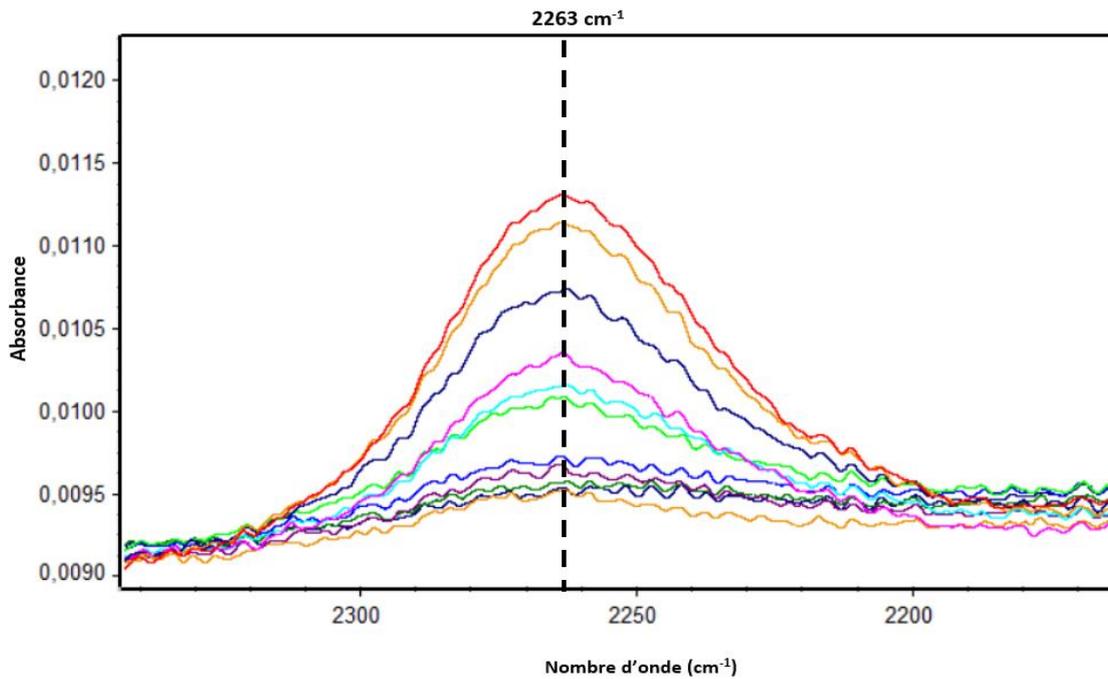


Figure V-54 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 2340 – 2170 cm^{-1}

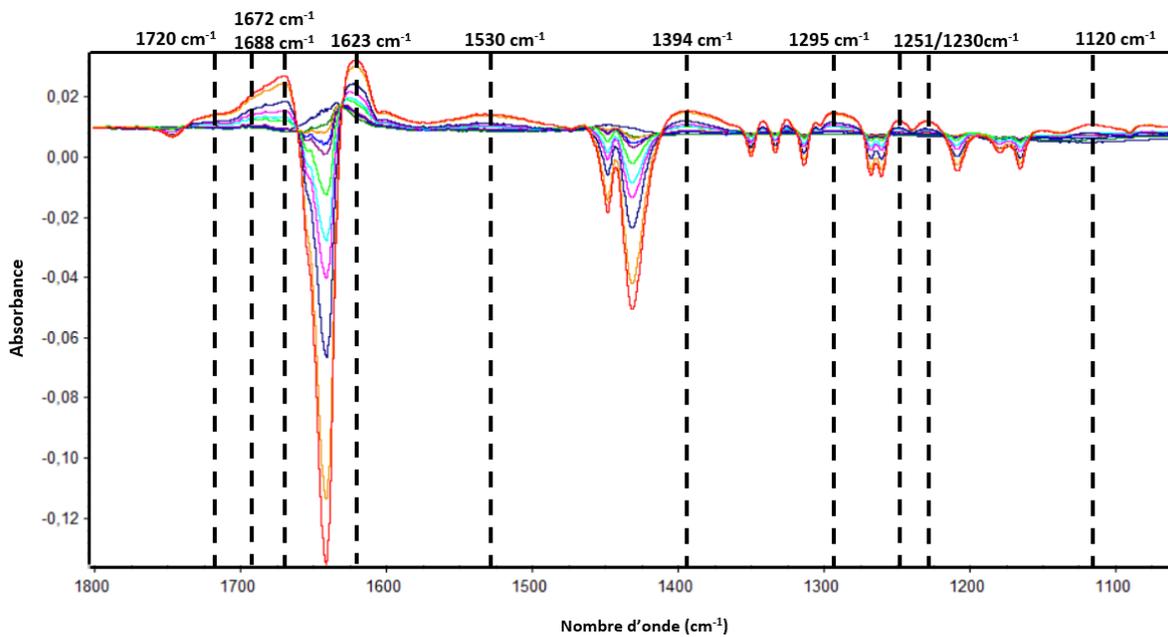


Figure V-55 : Spectres IRTF d'un film de P-L-P irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ après soustraction du spectre du film avant irradiation. Région : 1800 – 1100 cm^{-1}

Semblablement à ce qui a été identifié sous faisceaux d'électrons, la formation de cétones, d'amines, d'isocyanates et d'amides secondaires a été mise en évidence dans le cas des irradiations sous faisceaux ioniques. La seule différence remarquable concerne la bande vers 1688 cm^{-1} qui était symétrique sous irradiations électroniques et paraît dissymétrique sous irradiations ioniques avec une composante vers 1672 cm^{-1} . Comme a été discuté pour l'attribution de la bande vers 1688 cm^{-1} , cette zone est relative aux vibrations $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ spécifiquement soit des cétones conjuguées, soit des amides.

2.2.1. Émission gazeuse

Cette section se concentre sur l'émission gazeuse à partir de films de P-L-P irradiés sous rayonnements ionisants de fort TEL. Ces expériences n'ayant pas été effectuées dans des conditions identiques, la présentation des résultats sera subdivisée en trois sous-parties.

La première sous-partie examine l'émission gazeuse d'un film de P-L-P irradié sous faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$ de 8,6 MeV/A (TEL de 1,85 MeV/cm²/mg). Notons que cette expérience a été menée avec un faisceau présentant une configuration temporelle particulière appelé "faisceau haché"²⁶ et sous atmosphère d'argon.

La deuxième sous-partie traite de l'émission gazeuse d'un film de P-L-P irradié sous faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$ de 10,4 MeV/A (TEL de 4,28 MeV/cm²/mg) sous atmosphère d'hélium.

La troisième sous-partie se concentre sur l'émission gazeuse d'un film de P-L-P irradié sous faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ 87,5 MeV/A (TEL de 2,27 MeV/cm²/mg) sous atmosphère d'hélium.

La caractérisation des gaz de radiolyse et leur quantification a été réalisée *in-situ* en avec le dispositif CIGAL. Toutefois, dans le cas des expériences sous faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$, les analyses ont été effectuées hors ligne au CEA/LRMO en utilisant un spectromètre de masse de haute résolution MAT 271. Ces données sont la moyenne de 3 échantillons irradiés dans des ampoules différentes et analysés séparément.

Quelle que soit la méthode d'analyse employée, seuls quatre gaz ont été identifiés : l'hydrogène (H₂), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂) et le méthane (CH₄). Dans le cas des analyses en ligne, comme pour la polyglycine, la quantification de CH₄ n'a pas été possible à cause d'instabilités dans la réponse du spectromètre de masse.

2.2.1.1. Faisceaux $^{12}\text{C}^{5+}$ « hachés »

La Figure V-56 montre l'évolution de la concentration massique (mol/kg) de H₂, CO et CO₂ en fonction de la dose reçue (kGy) dans le cas des irradiations avec un faisceau d'ions carbone « haché » avec les rendements radiochimiques initiaux des trois gaz. La courbe représentant l'évolution de la concentration en CO₂ en fonction de la dose présente une tendance à l'accélération.

²⁶ La configuration temporelle du faisceau de carbone pendant cette manip nous a été imposée par le GANIL du fait de la présence d'une autre expérimentation en parallèle de celle-ci qui l'utilise. Le faisceau était structuré par période de 13 s comportant 2,5 s sans ions.

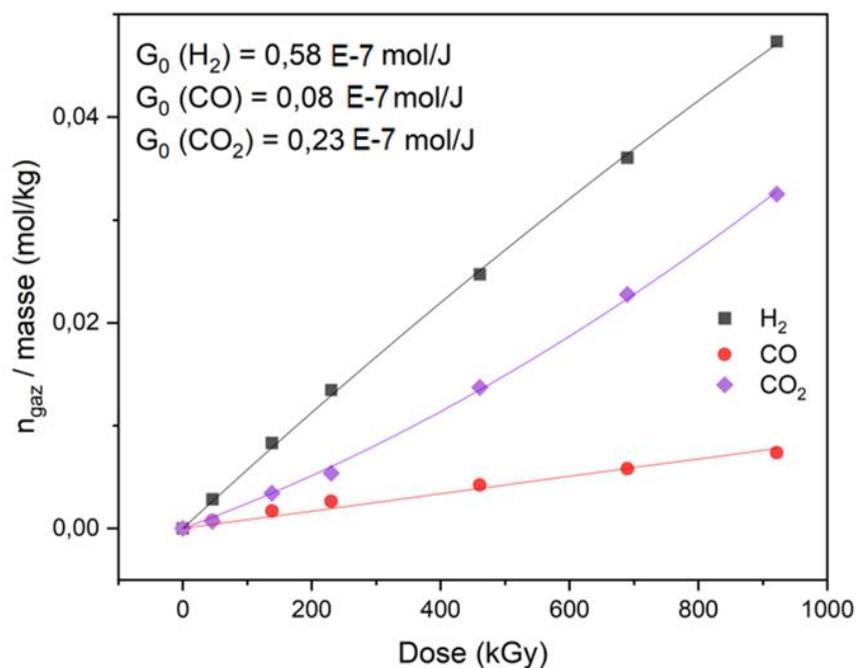


Figure V-56 : Évolution de la concentration massique du H_2 , CO et CO_2 créé (mol/kg). Cas d'une irradiation avec un faisceau de carbone 8,628 MeV/A, TEL = 1,85 MeV/mg/cm² « haché » sous argon.

2.2.1.2. Faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$

La Figure V-57 montre l'évolution de la concentration massique de H_2 , CO et CO_2 en fonction de la dose reçue dans le cas des irradiations sous faisceaux $^{20}\text{Ne}^{9+}$ de 10,4 MeV/A (TEL de 4,3 MeV/mg/cm²). Les courbes présentent une légère tendance à la saturation. Comme observé sous irradiations électroniques, les valeurs des rendements radiochimiques d'émission de H_2 et CO sont identiques et celle de CO_2 ne représente que le cinquième de celle de H_2 .

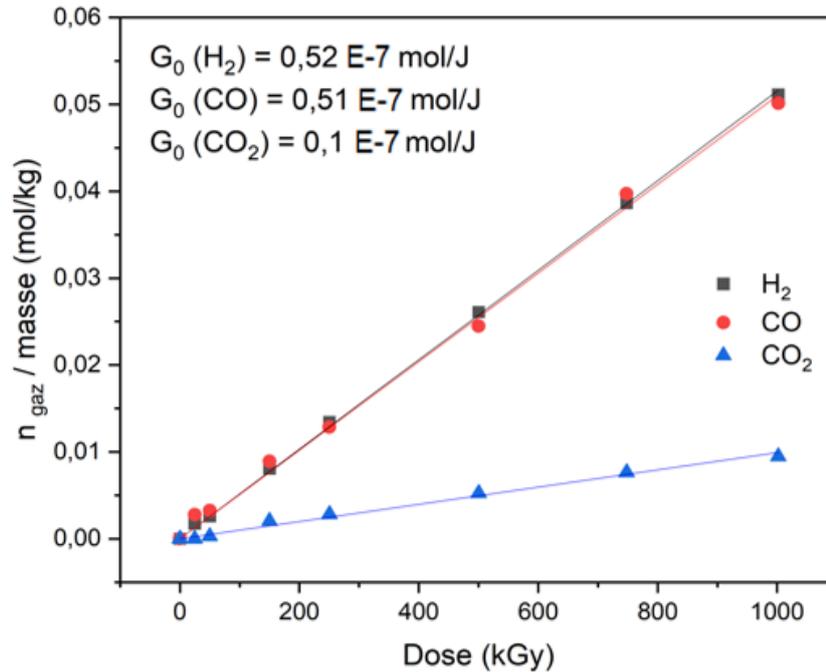


Figure V-57 : Évolution du nombre de mol de H₂, CO et CO₂ créée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas d'une irradiation sous faisceaux de néon 10,39 MeV/A et de TEL = 4,28 MeV/mg/cm² sous hélium.

2.2.1.3. Faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺

Des films de P-L-P ont été irradiés, dans des ampoules scellées en verre, avec des faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺ à une dose unique de 250 kGy sous atmosphère d'hélium. Les gaz de radiolyse identifiés sont : H₂, CO, CO₂ et CH₄. Les rendements radiochimiques associés sont donnés dans le Tableau V-9. Les rendements radiochimiques obtenus au cours de ces irradiations sont très différents de ceux obtenus sous irradiations électroniques et sous faisceaux ²⁰Ne⁹⁺. En particulier, les rendements du monoxyde et du dioxyde de carbone apparaissent très voire trop élevés.

Tableau V-9 : Rendements radiochimiques en H₂, CO et CO₂. Cas des irradiations avec des faisceaux d'argon 87 MeV/A de TEL= 2,27 MeV/mg/cm²

Gaz	G _{250 kGy} (10 ⁷ mol/J)
H ₂	0,74
CO	1,99
CO ₂	2,52
CH ₄	0,03

2.1. Effet du TEL

2.1.1. Effet du TEL sur l'évolution des bandes consommées

Les bandes consommées ou créées sous irradiations ioniques étant identiques à celles observées sous irradiations électroniques, nous ne les rediscuterons pas. Par contre, nous comparerons le rendement initial de consommation G₀ des groupements dont l'absorbance varie entre les deux faisceaux.

Les évolutions des absorbances normalisées, A/A_0 , des bandes consommées dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradiés avec des faisceaux d'électrons et d'ions $^{22}\text{Ne}^{9+}$ sont comparées dans la Figure V-58. Les points expérimentaux ont été ajustés avec des courbes correspondant à la tendance de l'évolution en fonction de la dose. Les valeurs des rendements radiochimiques de « consommation », G_0 , sont regroupées dans le Tableau V-10. La comparaison des rendements radiochimiques à faible et fort TEL (Tableau V-10) montre que, pour la vibration de $\nu_{\text{CC+CN}}$ et de $\delta_{\text{C-H}}$ dans CH, les évolutions sont quasiment identiques aux faibles doses jusqu'à environ 1 MGy. Au-dessus de cette dose, un écart entre les deux évolutions est observé et la vitesse de consommation sous faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ devient plus importante. La vitesse de consommation de la bande d'absorption associée aux vibrations $\delta_{\text{C-H}}$ dans CH_2 sous faisceaux $^{22}\text{Ne}^{9+}$ devient plus rapide devant celle obtenue pour la même bande sous faisceaux d'électrons à partir d'une dose de 0,5 MGy. En fait, ces différences aux fortes doses sont associées à la vitesse à laquelle les rendements radiochimiques de consommation varient en fonction de la dose. Ils diminuent plus vite sous faisceaux d'électrons et la dose de saturation est attendue plus faible sous faisceaux d'électrons. Pour les bandes d'absorption liées aux vibrations ν_{CO} et $\nu_{\text{cycle pyrrolidine}}$, cette différenciation dans la consommation est plutôt observée à partir de 0,2 MGy. Cependant, l'évolution de l'absorbance de la bande liée aux vibrations $\nu_{\text{cycle pyrrolidine}}$ semble plus affectée par la différence de TEL par rapport à ν_{CO} .

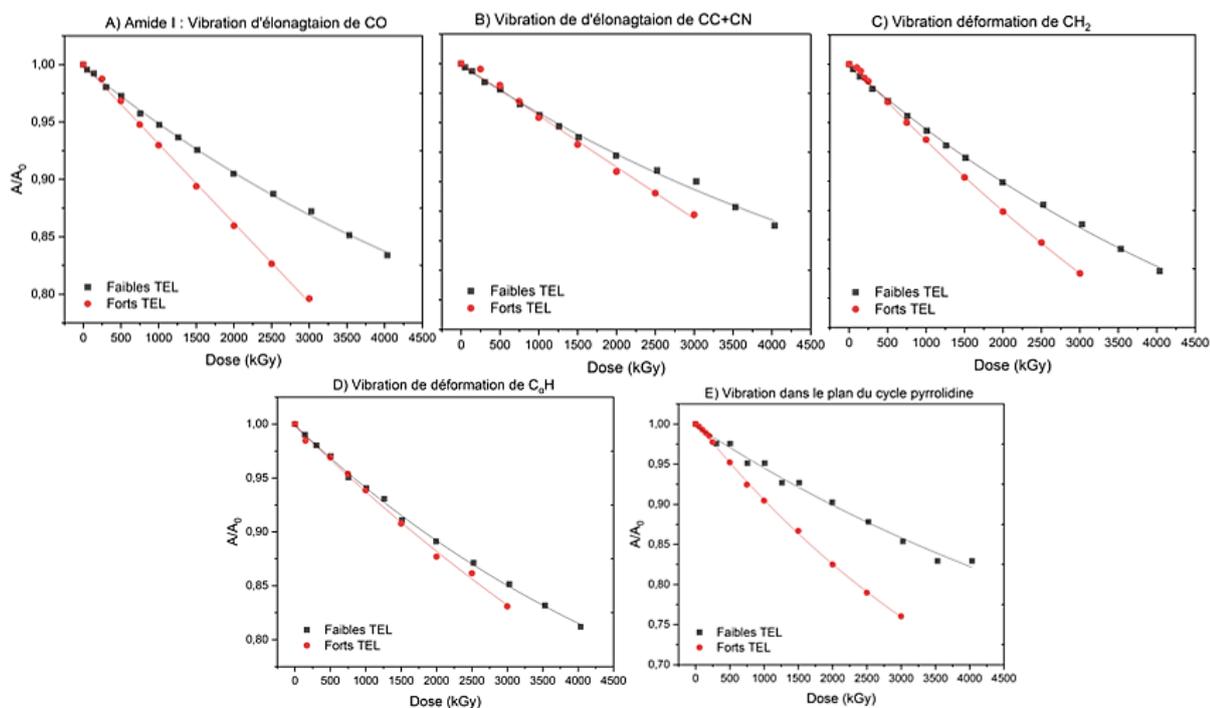


Figure V-58 : Évolution de l'absorbance normalisée des différentes bandes présentes dans les spectres IRFT des films de P-L-P irradiés avec des faisceaux d'électrons (faible TEL) et de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ (fort TEL) respectivement. A) Bandes Amide I, B) Bande de vibration d'élongation de CC+CN, C) Bande de vibration de déformation de C_αH , D) Vibration de déformation de CH_2 et E) Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine.

Tableau V-10 : Tableau montrant l'influence de TEL sur les rendements radiochimiques initiaux de consommation des bandes d'intérêt.

Position de la bande (cm ⁻¹)	Groupement	Vibration	Faible TEL (2E ⁻³ MeV/mg/cm ²)	Fort TEL (5,5 MeV/mg/cm ²)
			G ₀ (mol/J)	G ₀ (mol/J)
1448	CH ₂	δ_{CH_2}	-4,5 .10 ⁻⁷	-4,5.10 ⁻⁷
1648	Amide I	$\nu_{C=O}$	-5,5.10 ⁻⁷	-7,1.10 ⁻⁷
918	Cycle pyrrolidine		-5,8.10 ⁻⁷	-1,13.10 ⁻⁶
1440	C-C+C-N	ν_{CC+CN}	-5,9.10 ⁻⁷	-7,7.10 ⁻⁷
1330	C-H	δ_{CH}	-6,5.10 ⁻⁷	-6,4.10 ⁻⁷

2.1.1. Effet du TEL sur l'émission gazeuse

La Figure v-59 présente l'histogramme montrant l'effet du TEL sur les rendements radiochimiques en H₂, CO et CO₂ pour des films de P-L-P.

Nous avons considéré plus judicieux de comparer les expériences effectuées sous une atmosphère identique. Seules les expériences effectuées sous atmosphère d'hélium sont comparées ici. Il s'agit des expériences analysées en ligne effectuées sous faisceaux d'électrons (représentées en orange) et sous faisceaux ²⁰Ne⁹⁺ (représentées en violet). Quand le TEL augmente, le G₀ de H₂ et de CO sont doublés tandis que celui de G₀ (CO₂) diminue de 30%.

En ce qui concerne les irradiations sous faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺, avec un TEL représentant presque la moitié de celui des faisceaux d'ions ²⁰Ne⁹⁺, elles ont été analysées au moyen d'un spectromètre de masse de haute résolution (MAT 271), et les valeurs correspondent au rendement radiochimique des gaz de radiolyse à une dose spécifique de 250 kGy. Il est pertinent de noter que malgré ces conditions expérimentales différentes, pour l'hydrogène (H₂), le rendement radiochimique (G) trouvé est plus élevé que la plus haute valeur de G obtenu pour le H₂, avec une augmentation de 40 % par rapport à la valeur obtenu avec des faisceaux de ²⁰Ne⁹⁺.

Cependant, pour le monoxyde de carbone (CO), le rendement radiochimique (G) trouvé est 4 fois celui obtenu avec les ions de ²⁰Ne⁹⁺, et pour le dioxyde de carbone (CO₂), est 25 fois plus élevée. Le facteur obtenu pour CO a été déjà trouvé pour la polyalanine, par contre pour le CO₂, le rapport entre les deux semble indiquer un problème lors des mesures de l'émission gazeuse dans les ampoules.

Les conditions expérimentales significativement différentes entre ces deux expérimentations, le méthode d'analyse, le traitement des données et finalement, l'épaisseur des échantillons, avec 2 µm pour les analyses en temps réel et 30 µm pour les analyses hors ligne, ne paraissent pas suffisantes pour expliquer l'écart considérable observé dans les valeurs de G (CO) et G (CO₂). Le risque d'un séchage incomplet des échantillons en ampoules ne doit pas être écarté.

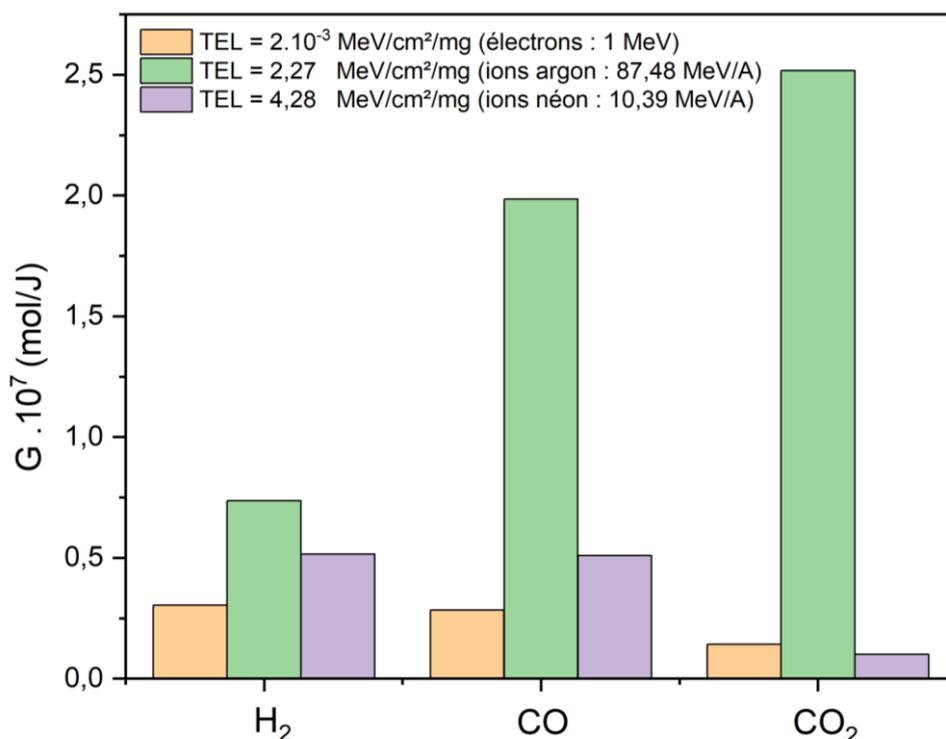


Figure V-59 : Histogramme montrant l'effet du TEL sur les rendements radiochimiques initiaux en H₂, CO et CO₂ pour des films de P-L-P.

2.1. Conclusion partielle

Tout comme les films de PG et de P-DL-A, les films de P-L-P ont montré une certaine résistance sous irradiation. La bande dont l'absorbance évolue le plus rapidement est liée aux vibrations δ_{CH} . La diminution maximale de cette absorbance est de 15 % à 3 MGy. Il demeure donc environ 85 % des groupements CH dans leur configuration initiale dans le polymère irradié à 3 MGy.

L'évolution structurale des films de P-L-P irradiés a également été suivie par spectroscopie IRTF. Les analyses des spectres de soustraction ont également révélé que les bandes associées à la fonction amide, aux groupes CH et CH₂ du cycle pyrrolidine, au squelette peptidique sont consommées dès les plus faibles doses d'irradiation. La consommation peut être associée à plusieurs processus tels qu'une variation dans la proportion des conformations préexistantes avant l'irradiation, en particulier étant donné que les bandes amides et leur position sont sensibles aux modifications de conformation, ou à une destruction de ces groupements suite à la rupture de liaisons amides ou -CH₂-CH₂- du cycle pyrrolidine.

La destruction des groupements amides a été mise en évidence 1) à partir de l'identification des nouveaux groupements comme les cétones, les amides et les amines secondaires et 2) à partir du dégagement de CO dont la seule source possible est une scission au niveau de la fonction amide. Il se peut que des cétones liées par liaison hydrogène ou des amides libres soient également formés. Parmi les gaz identifiés, H₂ provient principalement du clivage des liaisons CH et CO₂ a été lié à la décarboxylation des bouts de chaînes. CH₄ a été identifié mais il n'a pu être quantifié que dans l'unique expérience effectuée avec des épaisseurs élevées de films de P-L-P. La valeur du rendement $G_{250 \text{ kGy}}(\text{CH}_4)$ dans le P-L-P est comprise entre celle du PG qui est dépourvu de chaîne latérale et le P-DL-A dont le méthyle constitue le groupe latéral.

Le Tableau V-11 récapitule la position des nouvelles bandes formées et leur attribution la plus probable.

Tableau V-11 : Position et attribution la plus probable des nouvelles bandes formées dans le cas de P-L-P

Position (cm ⁻¹)	Attribution	Groupement
3319	<i>Amide A</i>	RCONHR'
1620	<i>Amide I</i>	RCONHR'
1529	<i>Amide II</i>	RCONHR'
1289	<i>Amide III</i>	RCONHR'
3228	ν_{NH}	RNHR'
1119	$\nu_{CC} + \nu_{CN}$	RNHR'
1725	ν_{CO}	RCOR'
1686 ± 2	ν_{CO}	RCOR' ou RCONHR'
2910 – 2843	ν_{CH_2}	CH ₂
1391	δ_{CH_2}	CH ₂
1251/1228	ω_{CH_2}	CH ₂

Un changement d'environnement autour de CH₂ et de CH a été constaté non seulement à partir de la consommation de ces groupements après irradiation mais aussi par la formation de nouvelles bandes dans la région spectrale liée absorptions ν_{CH_2} .

Les films de P-L-P ont été irradiés sous atmosphère inerte avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A ayant un TEL de 4,21 MeV/cm²/mg et nous avons comparé les résultats avec ceux obtenus dans le cas des irradiations avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV ayant un TEL 2E-3 MeV/cm²/mg. Le type de modifications macromoléculaires est indépendant du TEL. Il s'agit notamment de la consommation des bandes liées aux vibrations associées aux fonctions amide, CH et CH₂ du cycle pyrrolidine et la formation en parallèle de nouvelles bandes.

En ce qui concerne les groupes consommés, La vitesse de consommation de ν_{CO} et $\nu_{\text{cycle pyrrolidine}}$ devient plus importante à fort TEL à partir de 0,2 MGy. L'écart entre l'évolution de ces bandes entre faible et fort TEL est plus important pour la bande du cycle pyrrolidine. La modification plus importante du cycle sous faisceaux ioniques est reliée à une fragmentation plus importante habituellement observée lorsque le TEL augmente. Le suivi du rapport A/A_0 en fonction de la dose montre par ailleurs que le rendement radiochimique de consommation diminue plus rapidement sous faible TEL que sous fort TEL.

En ce qui concerne les groupements créés, les cétones, les amines, les isocyanates et les amides secondaires sont communs aux deux TELs. Une subtilité réside dans la bande d'absorption vers 1684 cm⁻¹ dont le profil plus complexe à fort TEL, indique la présence d'une variété de groupes carbonyles formés spécifique aux irradiations par ions ayant un fort TEL.

Pour les gaz radio-induits, la comparaison des deux expériences effectuées dans des conditions similaires d'analyse, montre que les valeurs de $G_0(H_2)$ et $G_0(CO)$ augmentent de presque 60 % lorsque le TEL augmente de 2E-3 à 4,21 MeV/ mg /cm². L'augmentation de l'émission de CO indique une augmentation de la rupture au niveau du groupement amide. L'augmentation du $G_0(H_2)$ et de $G_0(CO)$ quand le TEL augmente est difficilement observée à partir des G_0 de consommation des groupements CO, CH et CH₂ par spectroscopie infrarouge car cette technique est moins sensible. En effet, la vitesse de consommation de ν_{CO} ne devient plus importante qu'à partir une dose de 0,2 MGy, celle de δ_{C-H} dans CH₂ à partir d'une dose 0,5 MGy et celle de δ_{C-H} dans CH à partir d'environ 1 MGy.

Chapitre VI : Discussion

Ce chapitre se concentre sur l'analyse et la discussion des résultats préalablement exposés dans les chapitres IV, et V. L'objectif est d'une part de mener une étude comparative entre les différents polypeptides, et d'autre part de confronter ces résultats avec ceux de la littérature sur les polyamides en général, y compris les nylons lorsque c'était adapté, ainsi que sur les homopolypeptides spécifiquement utilisés dans notre étude.

Dans un premier temps, nous examinerons les résultats obtenus sur la polyglycine, qui sert de référence car elle est dépourvue de groupement latéral. Les résultats obtenus aux faibles TEL seront discutés et comparés à ceux d'irradiations ioniques. Ensuite sera évalué l'impact du ratio en conformation en feuillets β afin de comparer, de manière indirecte, la stabilité de différentes structures secondaires.

Dans un second temps, nous évaluerons l'influence de la présence et de la structure de la chaîne latérale et du type de cette dernière sur le comportement des homopolymères étudiés.

1. Polyglycine sous rayonnements ionisants

Sur la base de sa structure, le PG est considéré comme le plus simple polymère de la famille des nylons. D'après la nomenclature de ces derniers, le PG représenterait le nylon 2. Nous avons donc parfois fait une excursion dans l'évolution de ces matériaux pour comprendre l'évolution du PG.

1.1. Irradiation avec des rayonnements ionisants de faible TEL

Comme indiqué dans le chapitre IV, les défauts macromoléculaires étudiés correspondent à la consommation de groupements initiaux et la formation de nouveaux groupements.

1.1.1. Consommation des groupements initiaux

Lorsque des films de PG-TFA sont soumis à des rayonnements ionisants de faible TEL, les absorbances des bandes associées aux vibrations des fonctions amide, du méthylène, et du squelette peptidique, diminuent. En considérant les coefficients d'extinction inchangés sous irradiation, la perte de la structure initiale se limite à 20 % à une dose aussi élevée que 3 MGy.

Le film de PG-TFA est composé de chaînes de polyglycine organisées dans trois structures secondaires : feuillets β , hélices 3_{10} et *random coils* (pas d'organisation à longue distance). Il est donc ardu d'évaluer l'évolution sous irradiation de chacune des structures secondaires présentes dans la polyglycine sans recourir à la déconvolution des spectres. Cependant, certaines bandes d'absorption sont sensibles à la conformation. Le suivi de leur consommation a permis d'avoir une idée sur la stabilité relative des différentes conformations. Ainsi, la « consommation » plus importante de la bande d'absorption liée aux vibrations du squelette peptidique dans les chaînes en feuillets β par rapport à celle de la même bande relative aux squelettes des chaînes en hélices 3_{10} a permis de conclure à une radiosensibilité plus marquée des squelettes des chaînes en feuillets β .

Étant donné que des modifications sur le C_{α} , impliquant l'abstraction des atomes d'hydrogène et les réactions subséquentes, ont également un impact sur les vibrations liées au squelette peptidique, le résultat ci-dessus peut être corrélé à des calculs théoriques qui ont montré une dépendance de la stabilité du radical majeur, porté par le carbone en α de l'azote, aux structures secondaires et tertiaires. Ces variations sont dues aux contraintes exercées sur la géométrie du radical (Rauk & Armstrong, 2000). Dans les protéines ayant majoritairement des chaînes en feuillets β , contenant de la glycine, le proton sur la liaison C_{α} -H est positionné à l'extérieur du feuillet et est donc plus facilement accessible au cours d'une réaction d'abstraction de l'atome d'hydrogène (Rauk & Armstrong, 2000). Ces résultats ont été confirmés plus tard (Lu et al., 2007), grâce à des calculs *ab initio* évaluant la spécificité du site d'abstraction de l'hydrogène en position α de l'atome d'azote en fonction de la conformation (hélice α et feuillet β). Cette étude a démontré que les atomes H_{α} dans l'hélice α sont plus résistants à l'abstraction que ceux situés dans les feuillets β . Sur la base des travaux susmentionnés,

il peut être déduit une stabilité accrue des $C_{\alpha}H_2$ situés dans les hélices α par rapport à ceux situés dans des feuillets β , validant ainsi notre hypothèse. Expérimentalement, cette réaction pourrait être suivie directement à travers la bande d'absorption des vibrations liées au méthylène si leur position dépendait de la structure secondaire ; ce qui n'est pas le cas.

Il demeure cependant difficile de se prononcer sur la stabilité relative du squelette peptidique dans les conformations en *random coils*, car la formation de défauts dans une chaîne en feuillet β ou en hélice α peut conduire à la formation de zones "désordonnées", comme le sont les *random coils*, suite à la création de défauts.

1.1.2. Formation de nouveaux groupements

Parallèlement à la diminution des absorbances des bandes liées aux vibrations des groupes amides, méthylènes et du squelette peptidique sous irradiation, les spectres IR des films de polyglycine révèlent la formation de nouveaux groupements. En accord avec les recherches sur les effets des rayons γ sur des nylons, une complexification importante des défauts radio-induits semble se produire à mesure que la longueur de la chaîne carbonée diminue (Chang & LaVerne, 2002) ; le PG représentant un cas extrême avec seulement deux atomes de carbone dans l'unité répétitive. Malgré la puissance de la spectroscopie IRTF pour l'analyse à l'échelle moléculaire, nous n'ambitionnons pas de qualifier de manière exhaustive tous les défauts créés dans le PG sous irradiation et certaines attributions resteront donc des hypothèses jusqu'aux futures études. Parmi les nouveaux groupements macromoléculaires caractérisés, nous avons identifié des **cétones (RCOR')** et des **amines primaires (RNH₂)**. La formation des cétones et des amines primaires indique une scission préférentielle des liaisons CO-NH, suivant les mécanismes proposés dans la Figure VI-1.

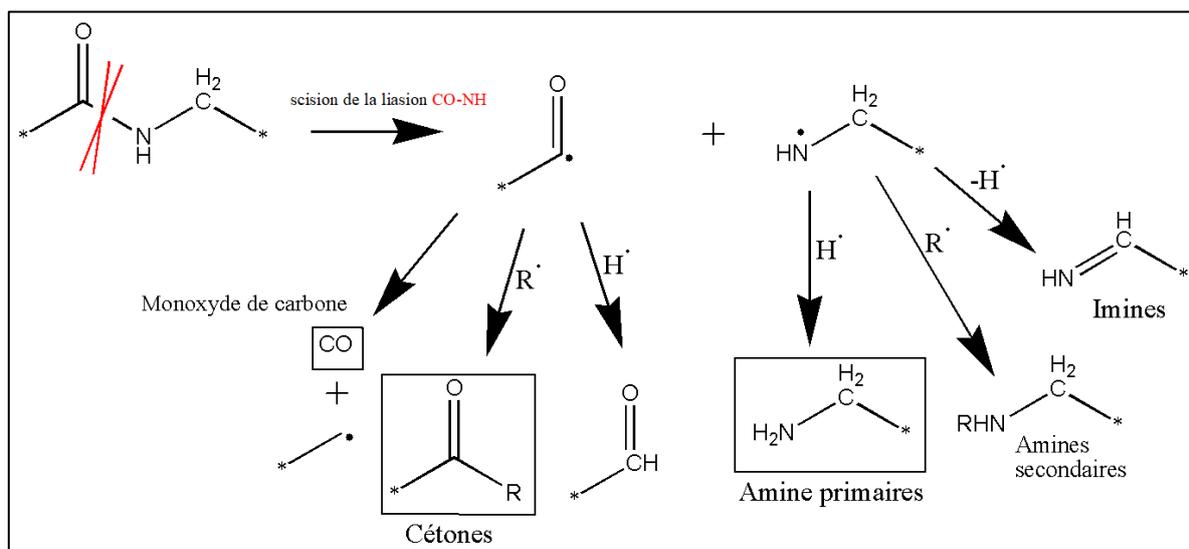


Figure VI-1 : schéma proposant les mécanismes de formations des produits issus de la réorganisation suite à la scission de la liaison CO-NH dans la PG.

La formation de **cétones** est caractérisée par la présence d'une bande d'absorption positionnée à 1710 cm^{-1} ; en dehors de la région typique des bandes Amide I ($1620\text{ cm}^{-1} - 1690\text{ cm}^{-1}$). La formation de ces fonctions indique la rupture de liaisons amides. Une simple scission devrait conduire à la formation d'**aldéhydes**, dont les bandes d'absorption liées aux vibrations $\nu_{C=O}$ sont généralement présentes dans les aldéhydes aliphatiques entre 1740 et 1720 cm^{-1} . La mise en place de LH sur l'atome d'oxygène devrait déplacer la bande d'absorption vers des nombres d'ondes plus faibles. Par conséquent, l'éventualité de la formation d'aldéhydes dans le PG irradié n'est pas à exclure totalement ; bien que le doublet attendu entre $2900-2695\text{ cm}^{-1}$ attribué à la combinaison ν_{CH} et de l'over-tone des r_{CH} soit absent. En effet, cette bande étant une bande d'over-tone et de

combinaison, son coefficient d'absorption molaire devrait être beaucoup plus faible que celui des $\nu_{C=O}$ dont l'intensité, faible, indique des concentrations très faibles.

La formation d'**amines primaires**, tout comme celle des cétones, a précédemment été observée sur une série de nylons soumis à des rayons γ en atmosphère inerte (Chang & LaVerne, 2002).

Deux bandes nécessitent une discussion approfondie en raison de la difficulté à les attribuer : il s'agit de la bande à 1680 et celle à 3365 cm^{-1} .

La bande vers 1680 cm^{-1} peut être associée à des vibrations ν_{CO} dans des **amides secondaires (RCONHR')** ou à des ν_{CN} dans des **imines (RCNR')**. La composante à 3365 cm^{-1} est associée à des vibrations ν_{NH} dans des amides secondaires, si elles se forment, ou dans des **amines secondaires (RNHR')**. Il en résulte deux hypothèses exposées ci-après.

- L'hypothèse 1 envisage la formation d'amines secondaires et d'imines.

La formation d'**amines secondaires** a été proposée comme produit majoritaire de l'évolution des radicaux aminyl ($R-NH\cdot$) lors de la photodégradation du nylon 6 et du nylon 6/6 (Moore, 1963) (Do et al., 1987a). Une telle observation, bien que pertinente, ne peut être directement appliquée à notre étude, compte tenu du processus de dépôt d'énergie des rayonnements UV. En effet, en photochimie, l'énergie est absorbée de manière sélective, dépendant de l'énergie déposée, et l'excitation électronique du groupement absorbant est de loin la conséquence la plus importante de cette absorption ; même si les excitations peuvent être transférées vers d'autres groupements. Ce processus contraste nettement avec celui qui a lieu sous rayonnements ionisants en deux points importants : sous rayonnements ionisants, 1) tant les excitations que les ionisations sont radio-induites, 2) ces espèces sont formées sur la trajectoire des particules ou des rayonnements électromagnétiques et l'énergie est déposée sans spécificité des groupements accepteurs (Schaich & Pryor, 1980).

Les **imines** ont été proposées comme des produits majeurs de la dégradation de la liaison amide dans une étude menée sur plusieurs polyamides, dont la glycine, la polyglycine et le nylon 6, en phase condensée avec des rayonnements UV ou des rayons X mous (Syrstad & Tureček, 2005) (Wilks et al., 2009) (Do et al., 1987a). Le modèle suggéré par (Syrstad & Tureček, 2005) implique la scission de la liaison amide, avec perte de l'atome d'oxygène suivie de la migration de l'atome H de la liaison N vers l'un des deux atomes de carbone voisins. La migration de l'atome de H vers l'atome de C du carbonyle conduit à une imine et la migration vers le C_α du résidu d'acide aminé conduit à un nitrile (Figure VI-2).

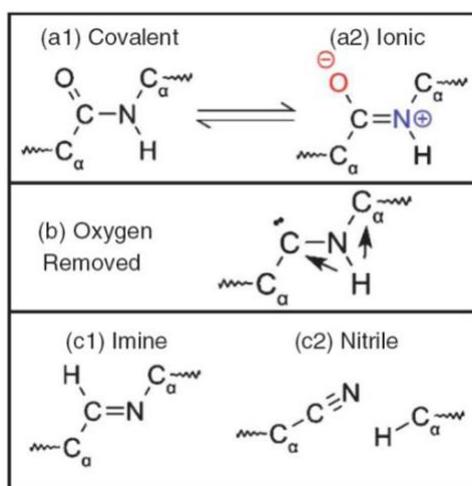


Figure VI-2 : Modèle de décomposition de la liaison amide par des rayonnements ionisants (Johnson et al., 2011).

Bien que ce mécanisme ait été repris par M. Lalande et ses collègues (Lalande et al., 2019) dans leur revue sur les effets directs des rayonnements ionisants sur le collagène, nous ne considérons pas ce mécanisme car il ne

permet pas d'expliquer la formation de composés carbonyles. La présence d'au moins un type de groupements carbonyles a été identifiée de manière constante dans les études sur les polyamides sous rayonnements, y compris dans notre propre étude.

Dans ses travaux, (Do et al., 1987a) proposent un mécanisme conduisant à la formation d'imines ou la formation simultanée d'amides tertiaires et d'imines à travers la mise en place de réticulations. Bien que ce mécanisme souligne l'importance des liaisons hydrogène entre les groupes CO et NH, aucune étude ultérieure n'a validé ce mécanisme spécifique de dégradation.

Suivant le mécanisme que nous proposons, les amines secondaires ainsi que les imines peuvent être formés à partir de la scission des liaisons CO-NH ; à partir du radical aminyle. Toutefois, ce mécanisme conduirait à une imine conjuguée avec le C=O de l'amide. Les bandes d'absorption liées aux vibrations d'élongation des deux groupements conjugués seraient positionnées à des nombres d'onde plus bas que ceux attendus pour ces liaisons ; ce qui n'est pas vraiment le cas ici pour la bande imine.

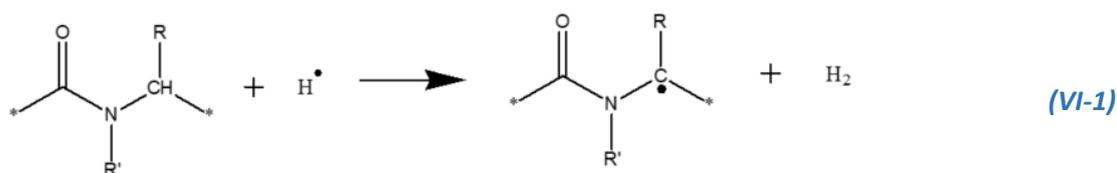
- L'hypothèse 2 envisage la formation d'**amides secondaires**.

L'absence d'une bande d'absorption dans la région spectrale des bandes Amides II a conduit à écarter la probabilité de formation d'amides secondaires nouvelles bien que cette hypothèse soit difficile à rejeter de manière catégorique en raison de la complexité des bandes d'amides et de la présence de multiples composantes sous chacune de ces bandes. Des travaux effectués en photochimie ont proposé un mécanisme de formation basé sur la réaction préférentielle des radicaux aminyles avec des radicaux carbocentrés (Moore, 1963) (Do et al., 1987a) qui pourraient conduire à ces groupements. Néanmoins, sous rayonnements ionisants, une multitude de radicaux peuvent être créés mais seuls les plus stables persistent et en présence d'atomes d'azote, les radicaux les plus stables sont portés par le carbone C α .

La formation d'amides secondaires résulte de la réorganisation des chaînes suite à des scissions des chaînes au niveau des liaisons CO-C α H $_2$ ou C α H $_2$ -NH. La raie nouvelle peut également être due, non pas à la formation d'une fonction amide nouvelle mais à la modification de l'environnement d'un amide préexistant suite à la formation de défauts conduisant à la rupture de l'ordre à grande distance (par exemple par des chaînes en feuillets $\beta \rightarrow random\ coil$). Une telle conversion aura pour effet de décaler toutes les bandes d'amides dans cet environnement vers des nombres d'onde plus élevés s'il s'agit d'une élongation ou plus faibles s'il s'agit d'une vibration de déformation et s'il s'agit d'une bande mixte l'évolution est difficile à prévoir.

1.1.3. Emission gazeuse

La formation de défauts macromoléculaires au sein des chaînes est accompagnée de l'émission de gaz de radiolyse parmi lesquels quatre gaz ont été identifiés (H $_2$, CO, CO $_2$ et CH $_4$). Seuls H $_2$ et CO ont été quantifiés sous irradiation à faible TEL. L'émission de H $_2$ dans cette étude provient principalement de la rupture des liaisons CH, facilitée par la propension des atomes d'hydrogène à d'échapper aux effets de cage à l'état solide. Il est intéressant de noter que la rupture des liaisons C-H nécessiterait des énergies plus élevées que celles requises pour dissocier d'autres liaisons dans un résidu. Le radical secondaire résultant de cette réaction apparaît comme le radical prédominant dans la dégradation des nylons selon la réaction suivante :



La réaction de combinaison entre deux radicaux H $^\bullet$ n'est pas jugée significative pour la production de H $_2$ dans la radiolyse des polymères solides, car la distance relative entre les atomes H est considérée comme

importante (Charlesby, 2016). De plus, cette réaction de combinaison est un processus de second ordre, ne respectant pas la relation linéaire trouvée entre le nombre relatif d'hydrogène et le rendement de H₂ lors des études menées sur une série de nylons (Chang & LaVerne, 2002).

Pour ce qui est de la formation de CO, elle est exclusive à la fonction amide. Cette formation implique soit la rupture initiale de la liaison peptidique CO-NH, comme montré dans la Figure VI-1, soit la rupture initiale de la liaison CO-C_αH₂ et l'évolution des radicaux résultants selon le schéma présenté dans la Figure VI-3. Ce schéma, à la différence du premier, ne peut pas expliquer la formation de cétones et d'amines primaires. Par contre, il permet d'expliquer la formation d'amides secondaires et/ou des N-alkylamides, ; qui ne peuvent pas être différencier par spectroscopie infrarouge.

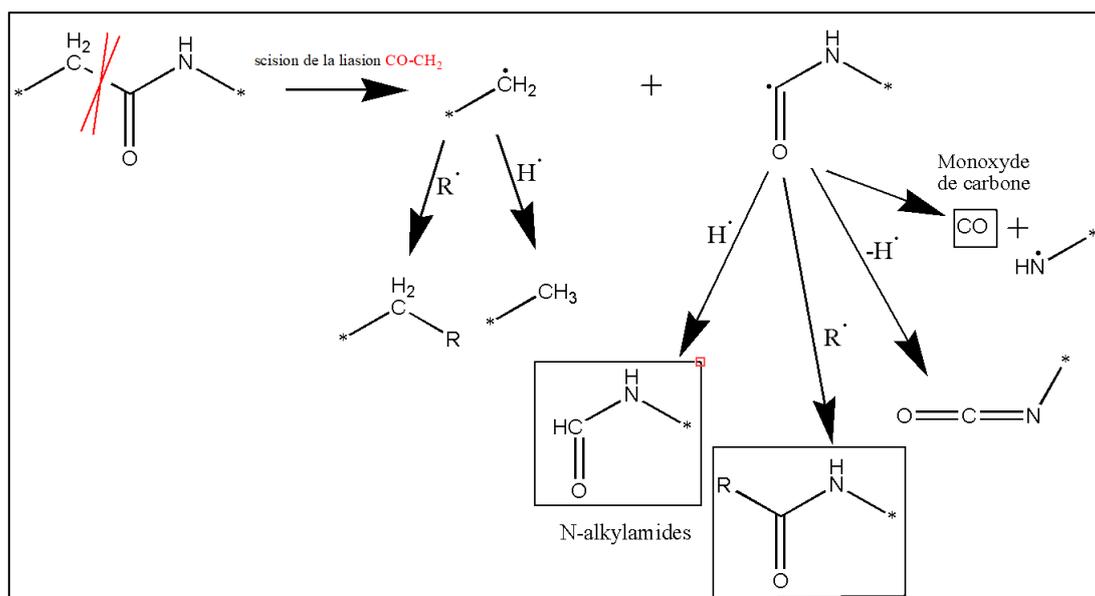


Figure VI-3 : schéma de la scission de la liaison CO-CH₂ dans la PG et les potentielles produits formés

La détection du CH₄ dans cette étude a été rendue difficile en raison de son intensité très faible en spectroscopie de masse, quasiment au niveau de la ligne de base. La formation de méthane dans la polyglycine (PG) n'est pas attendue en raison de l'absence de groupes méthyles aux extrémités de chaîne ou en chaîne latérale.

Quant à la formation du CO₂, nous l'avons attribuée à la scission de bouts de chaînes carboxyles. L'observation d'une nouvelle bande d'absorption correspondant au CO₂ piégé dans le film indique une certaine compatibilité de ce gaz dans le PG-TFA et une diffusion faible. Le rendement initial du CO₂ piégé est de 7,7E-7 mol/J, et est indépendant de l'épaisseur du film irradié.

L'étude de Hill et ses collègues (Hill et al., 1981) sur la polyglycine irradiée sous forme de poudre sous rayons γ à 25°C n'a pas montré de formation de CO₂. La principale différence entre les polyglycines irradiées par (Hill et al., 1981) et les nôtres tient à la dispersité et la longueur des chaînes. Celles-ci sont de 6 kDa dans un polymère presque homodisperse (Hill et al., 1981) et comprises entre 0,5 et 5 kDa dans notre étude. Les films de PG utilisés dans cette thèse contiennent donc des chaînes plus ou moins courtes et donc un nombre de bouts de chaînes important. Cette idée est corroborée par le rendement radiochimique G(CO₂) de 2,1E-7 mol/J obtenu dans des poudres de N-acétylglycine irradiées avec des rayons γ (Garrett et al., 1982) ; soit 4 fois celui obtenu avec le PG-TFA dont les chaînes sont tout de même beaucoup plus longues.

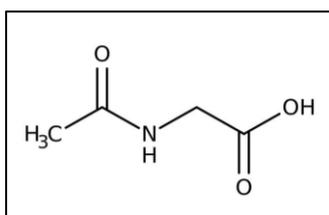


Figure VI-4 : Structure du N-acétylglycine

Sur la base de la structure chimique des unités répétitives, la formation de CO₂ n'est pas réellement attendue dans des polypeptides à chaînes très longues. Dans des polyamides, plus précisément le Nylon 6, soumis aux rayonnements γ sous atmosphère inerte, du CO₂ est créé avec un rendement radiochimique assez faible de 4,1E-9 mol/J (Chang & LaVerne, 2002). Le mécanisme proposé (Figure VI-5) passe par la formation préalable d'un radical alkyloxy dont l'addition sur un radical acyle conduit à la formation de CO₂ par scission de chaîne et formation d'amine primaire. Cette réaction paraît peu vraisemblable et aucune autre étude n'est venue la confirmer.

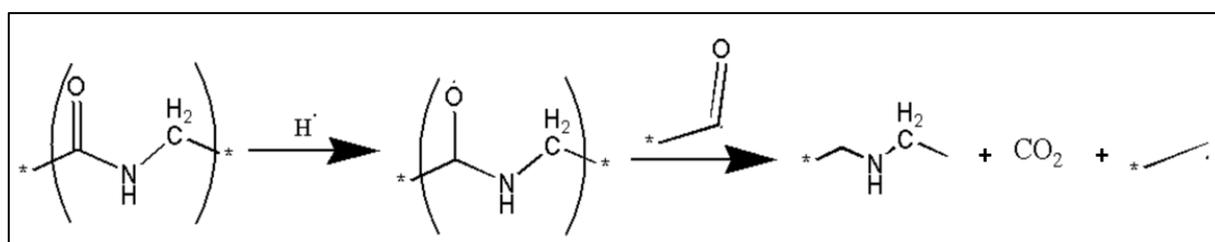


Figure VI-5 : Réaction de formation de CO₂ proposé par (Chang & LaVerne, 2002) lors de leur étude sur les nylons sous rayons γ

La seule étude, visant la caractérisation des gaz de radiolyse dans la polyglycine sous rayonnements ionisants que nous ayons trouvée dans la littérature est celle de (Hill et al., 1981). Malheureusement, les poudres de PG ont été chauffées post-irradiation à 100°C afin d'extraire les produits volatils qui ont été analysés à température ambiante. Cette méthodologie intègre donc une potentielle évolution des radicaux n'ayant pas réagi. Les gaz obtenus sont plus variés et comprennent de l'ammoniac (NH₃, 2,9E-8 mol/J), de l'acétamide (CH₃CONH₂, 3,23E-7 mol/J), de l'acétaldéhyde (CH₃CHO, 4,04E-8 mol/J) ainsi que de H₂, CO et CH₄. Certains de ces produits volatils ont été observés dans notre étude comme H₂, CO et CH₄. Ces derniers sont communs entre nos deux études mais les valeurs des rendements radiochimiques G(H₂) et G(CO) dans l'étude de Hill sont plus élevées et représentent respectivement 1,7 et 2,75 fois celles obtenues dans le présent travail. Elles restent toutefois du même ordre de grandeur, ce qui n'est pas le cas pour CH₄ que nous avons eu le plus grand mal à analyser. Nous attribuons ces différences au chauffage et la possible évolution des radicaux piégés dans le matériau, probablement proche des interfaces cristallites/phase amorphe. Nos spectres ne montrent ni la formation d'amides primaires, ni celle d'ammoniac dans l'atmosphère d'irradiation. En cas de formation d'amides primaires, un doublet serait attendu entre 3550-3150 cm⁻¹, avec des positions de pic espacées de 100-200 cm⁻¹. Cependant, ce doublet est absent dans nos spectres. De plus, la présence d'ammoniac en phase gazeuse se manifesterait par trois zones d'absorption centrées autour de 3300 cm⁻¹ pour les vibrations ν_{N-H} , environ 1630 cm⁻¹ pour les vibrations δ_{N-H} , et une plage correspondant aux rotations empêchées s'étendant de 680 à 1245 cm⁻¹ avec un pic central à 950 cm⁻¹. Dans le cas du gaz piégé dans le film, les positions des bandes d'absorption devraient être très proches des positions centrales mentionnées ci-dessus. Par ailleurs, l'émission de NH₃ n'a été observée que dans des molécules simples possédant des fins de chaînes amine (Do et al., 1987a) (Chang & LaVerne, 2002). Dans le cadre de la présente étude, des films minces de nylon 6 ont également été irradiés sous faisceaux ²²Ne⁹⁺ sous atmosphère d'hélium, sans observer la formation de NH₃. Dans la polyglycine (PG), le ratio d'amines en bouts de chaînes, même dans les chaînes les plus courtes (9 monomères), rend peu probable la formation significative d'ammoniac dans le PG-TFA.

L'auteur (Hill et al., 1981) propose un mécanisme de dégradation radio-induit, présenté dans le chapitre I (Figure I-24), qui est initié par la scission de la liaison C α -N. Ce mécanisme a été reporté comme mécanisme

principal dans plusieurs autres études sur les homopolypeptides (Garrison et al., 1964) (Kempner, 1993) (Garrison, 1980) (Hill et al., 1980). Il est par ailleurs le seul à pouvoir expliquer la formation d'amides primaires (Figure IV-5).

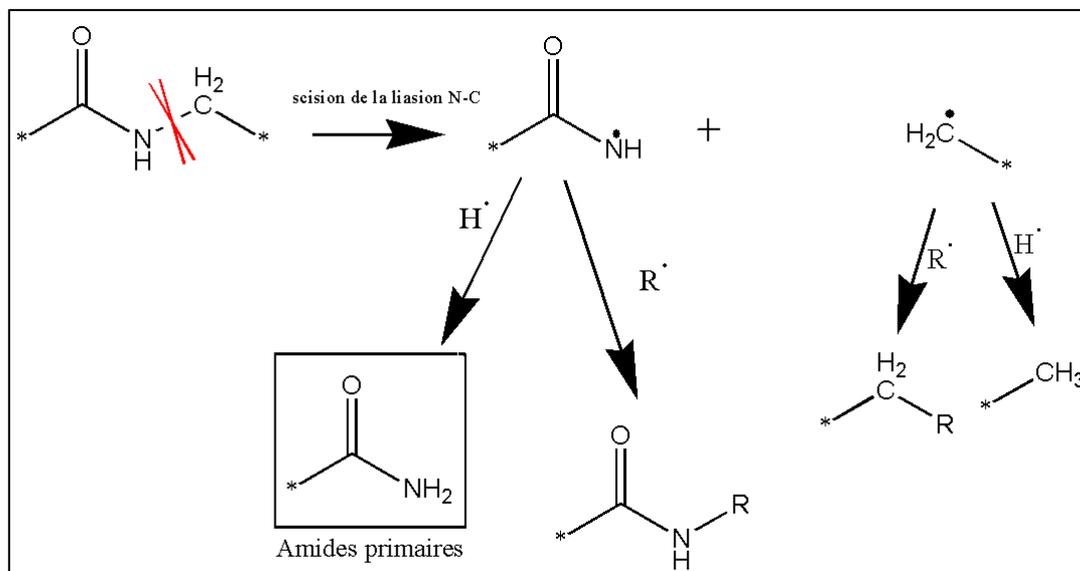


Figure VI-6 : schéma de la scission de la liaison C α -N dans la PG et les potentiels produits formés

En conclusion, nos résultats révèlent que, sous faible TEL, 80 % des chaînes de polyglycine conservent leur structure initiale, tandis que 20 % sont modifiées. Parmi ces 20 %, les chaînes de polyglycine (PG) présentes dans des feuillettes β se révèlent plus sensibles aux rayonnements que celles présentes dans des hélices 3_{10} . Les modifications observées dans ces chaînes résultent soit d'une dégradation suite à la rupture de liaisons CO-NH, expliquant la formation de cétones, d'amines primaires, de dégagement de CO, ainsi que l'hypothèse de la formation d'amines secondaires, soit une modification de l'ordre à grande distance suite à la formation de défauts dans ces chaînes et conduisant à la modification de l'environnement des amides secondaires initiaux et non la formation de nouvelles fonctions amides. Ces résultats mettent en évidence que, contrairement aux observations rapportées dans la littérature, la liaison CO-NH semble être la plus impactée.

1.2. Effet du TEL : irradiations ioniques

Il a été observé que l'effet du TEL semble être plus marqué dans le cas des composés aromatiques que dans celui des composés aliphatiques (Ferry et al., 2008) ou en présence de groupements accepteurs d'énergie.

Lorsque le TEL est augmenté de $2E-3$ à $4,21 \text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$, au niveau des défauts macromoléculaires, la formation des esters, spécifique pour les irradiations à fort TEL, a été identifiée. Au niveau de l'émission gazeuse, l'unique effet notable est une augmentation de $G_0(\text{H}_2)$ et $G_0(\text{CO})$ en fonction de l'augmentation du TEL, suggérant une scission de chaîne plus prononcée lors des irradiations à fort TEL, probablement due à la forte densité d'ionisation et d'excitation induite par les faisceaux d'ions. L'augmentation de l'émission de H_2 lorsque le TEL augmente a déjà été observée dans les polymères contenant des hétéroatomes ou des insaturations (PMMA, PS) (Chang & LaVerne, 2001). Elle a été attribuée par la suite au rôle de piège à énergie que jouent ces groupements (Ferry & Ngono, 2021). L'influence du TEL sur les transferts d'énergie sous irradiation a lieu à deux niveaux. Le premier niveau concerne la « disponibilité » moins importante de ces pièges lorsque l'énergie est déposée de manière hétérogène comme sous faisceaux d'ions (Ventura et al., 2016). Au second niveau, la fragmentation plus élevée apportée par les fortes densités d'excitation et d'ionisation dans la trace, réduit plus rapidement le nombre de ces pièges d'énergie. Il en résulte d'une part l'augmentation des gaz provenant de la fragmentation de ces groupements et d'autre part, l'augmentation de l'émission d'hydrogène.

L'influence du TEL est également visible dans l'évolution en fonction de la dose de la consommation des groupements initiaux. A fort TEL, elles présentent des tendances linéaires, contrairement à celles observées à faible TEL qui montrent une tendance à la saturation. A fort TEL, le rendement de consommation de ces groupements reste constant, au moins jusqu'à une dose de 3 MGy, contrairement à celui à faible TEL, qui commence à diminuer à partir de 1 MGy pour les groupes CO.

1.3. Effet du ratio des conformations sur le comportement de PG sous faisceaux ioniques

L'irradiation des films de polyglycine (PG) avec des rayonnements ionisants de forts TELs mais avec un ratio des chaînes en feuillets β plus élevé, couplée à la déconvolution des différentes régions spectrales, nous a offert la possibilité de suivre spécifiquement l'évolution des chaînes en conformations hélices 3_{10} à partir d'autres bandes que la bande du squelette peptidique. Les résultats de déconvolution se révèlent cohérents avec les informations qu'on peut tirer de l'évolution de la bande du squelette peptidique, révélant que les chaînes en hélices 3_{10} sont consommées à faible ratio en conformation feuillets β ($R=0,75$) et restent intactes à fort ratio en conformation feuillets β ($R=1,23$) ; et donc quand le ratio des autres conformations est faible.

En ce qui concerne les défauts macromoléculaires, l'analyse des spectres de soustraction a permis d'identifier trois bandes à environ 3370, 1708 et 1670 cm^{-1} . Ces trois bandes ont déjà été identifiées dans le PG-TFA contenant un ratio faible en feuillets β . La bande à 1708 cm^{-1} a été attribuée aux vibrations ν_{CO} des cétones, tandis que les bandes à 3370 et 1670 cm^{-1} sont susceptibles d'être attribuées, comme discuté plus haut, à des amides secondaires ou à des amines secondaires et des imines.

La déconvolution des spectres IR des films irradiés a révélé la présence d'une composante dans la bande d'amide II, non visible dans les spectres de soustraction. En considérant sa position, son attribution à des vibrations d'amide II dans des résidus de chaînes (RC) est fortement probable, renforçant l'attribution des bandes à 3370 et 1670 cm^{-1} aux bandes amide A et Amide I d'amides secondaires dans des RC. À faible ratio en hélices 3_{10} , en plus des bandes à 3370, 1708 et 1670 cm^{-1} , des bandes spécifiques aux amines primaires (3412/3365, 1600, 1117 et 1043 cm^{-1}) ont été observées signalant une variété plus importante des composés azotés lorsque le ratio en conformations autres qu'en feuillets β augmente.

En ce qui concerne l'émission gazeuse, les valeurs de G_{250} pour H_2 , CH_4 et CO_2 restent indépendantes du ratio. À faible ratio, la valeur la plus élevée de G_{250} (CO) est attribuée à un supplément créé dans les chaînes en hélices 3_{10} et en *random coils*.

2. Poly-DL-alanine et poly-L-proline sous rayonnements ionisants

L'analyse des spectres de films de P-DL et P-L-P irradiés dans des conditions identiques à celles des films de PG montre des défauts communs et des défauts plus spécifiques. Pour rappel, le P-DL-A, possède un groupe latéral méthyle et ses chaînes sont majoritairement organisées en hélices α . Le P-L-P possède un cycle pyrrolidine partagé entre le squelette et la chaîne latérale et ses chaînes sont majoritairement organisées en conformation en hélices PPII.

2.1. Irradiation avec des rayonnements ionisants de faible TEL

2.1.1. Consommation des groupements initiaux

Lorsque les films de P-DL-A et de P-L-P ont été irradiés sous R.I., comme observé dans les films de PG irradiés, les bandes d'absorption liées aux vibrations associées aux fonctions amide et aux groupements CH/CH_3 (P(DL-A) et CH_2 (P-L-P) ainsi que celles liées au squelette peptidique sont consommées. Cette « consommation » augmente quand la dose augmente et l'évolution est fonction du groupement considéré. Sans avoir déconvolué les spectres et en l'absence d'une bande du squelette sensible aux conformations, il est difficile de juger de l'évolution sous irradiation spécifique à chacune des structures secondaires présentes dans la

poly-DL-alanine en phase solide. Les études précédentes ont été effectuées en milieu solvant, eau ou acide, dans la plupart des cas (Korgaonkar & Joshi, 1968) (Garrison, 1987). Or ces fonctions, de part leur structure chimique, sont très réactives avec des composés ayant un hydrogène labile tels que les alcools, les amines, les acides carboxyliques et l'eau. La formation de doubles liaisons cumulées, comme il existe dans les isocyanates, est généralement attribuée à de fortes densités d'excitation et d'ionisations comme celles existant en cœur de traces sous irradiations ioniques. La formation de ces groupements sous faisceaux d'électrons peut donc être questionnée. Dans la littérature, dans des polymères différents mais dans lesquels le radical conduisant à leur formation peut être créé, la formation d'isocyanate a été proposée. Ainsi, les isocyanates sont parmi les produits de dégradation du polyuréthane (RNHCOOR) sous rayonnement ionisant à faible TEL suite à une scission des liaisons CO-OR (Dannoux-Papin, 2007). Dans la P-DL-A, les isocyanates seraient formées par réorganisation après la scission des liaisons CO-C α H (Figure VI-8).

La deuxième hypothèse a été proposée pour attribuer les deux bandes vers à 2264-2235 cm⁻¹ est la formation des nitriles. En l'absence de fortes densités d'excitations et d'ionisation (Steckenreiter et al., 1997) (Steckenreiter et al., 1999), ces fonctions pourraient être formées à partir d'une simple déshydrogénation d'imines préalablement formés. La courbe présentant l'évolution de leur concentration en fonction de la dose devrait alors présenter une tendance à l'accélération, ou du moins une dose latente, comme habituellement observé pour les produits secondaires. Or, la courbe présente une tendance à la saturation indiquant un produit primaire.

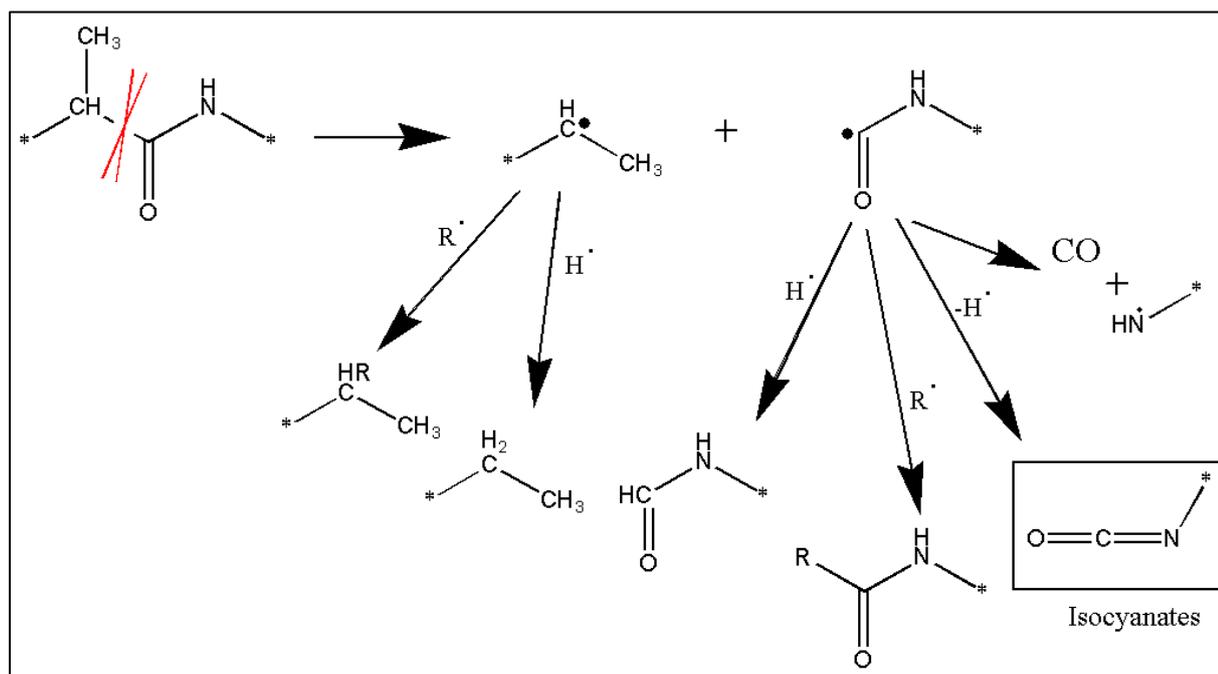


Figure VI-8 : schéma de la scission de la liaison CO-CH dans la P-DL-A et les potentiels produits formés

Dans le contexte de la P-L-P qui ne contient que des amides tertiaires, le premier défaut identifié est la formation d'amides secondaires. Plusieurs chemins réactionnels, impliquant la rupture des liaisons contenant l'atome azote, soit des liaisons N-C α H ou N-CH $_2$ sont possibles. Les schémas réactionnels partant des scissions de ces liaisons, proposés dans les Figure VI-9 et Figure VI-10, conduisent à la formation de cétimines, d'amides secondaires et de produits contenant des >C=C<. La formation d'amides secondaires est confirmée par analyse spectrale, celle des cétimines est probable. Les évidences spectrales permettant de valider la formation des groupes C=C manquent. La bande à 1686 cm⁻¹ est la seule à pouvoir être attribuée à des vibrations $\nu_{C=C}$. La position de cette bande correspondrait à la formation de C=C trisubstitués. La formation de tels groupements exige la présence des vibrations ω_{CH} entre 840-790 cm⁻¹ ayant au moins la même intensité que celle observée

à 1686 cm^{-1} . Or, l'analyse de nos spectres de soustraction ne révèle aucune bande de ce type dans cette région spectrale.

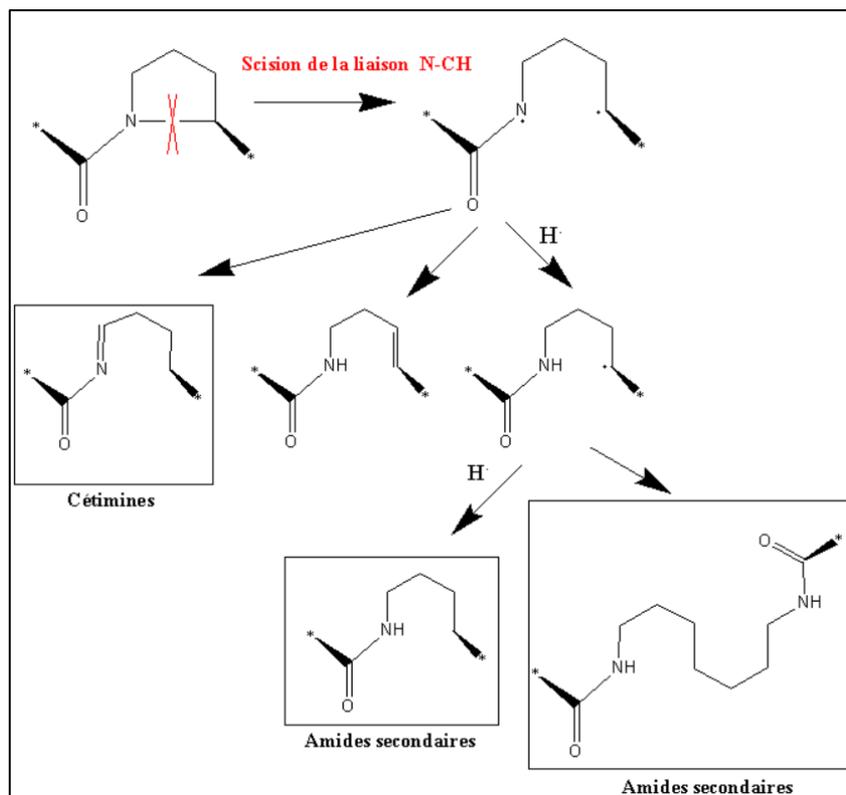


Figure VI-9 : schéma de la scission de la liaison N-CH dans la P-L-P et les potentiels produits formés

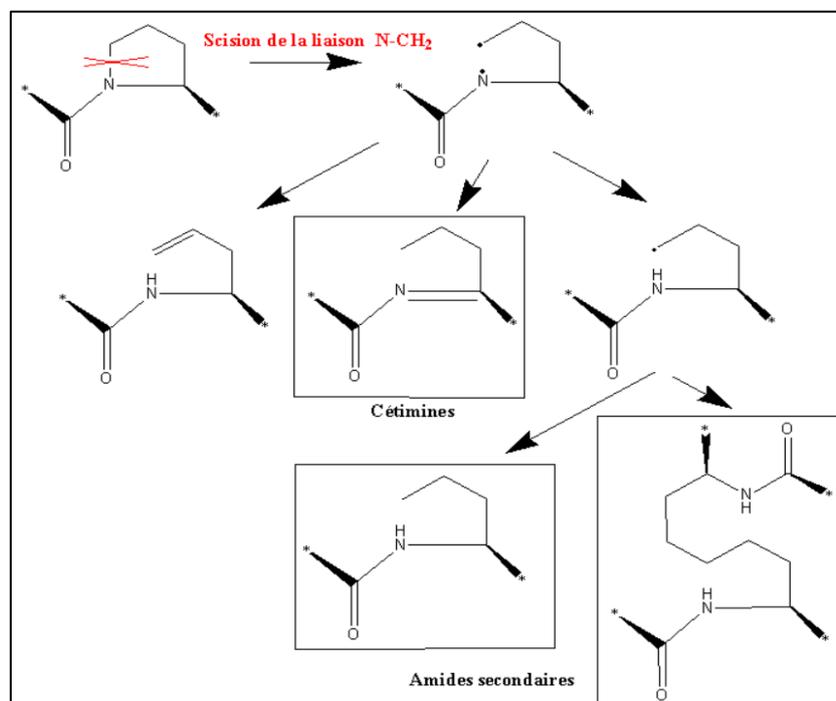


Figure VI-10 : schéma de la scission de la liaison N-CH₂ dans la P-L-P et les potentiels produits formés

L'attribution de la bande à 1686 cm^{-1} reste ouverte. Elle peut être attribuée autant à des cétones conjuguées, à des amides libres ou même des imines. Seules des études complémentaires pourraient permettre de trancher sur ce point.

La formation de cétones et d'amines secondaires indique une scission au niveau de la liaison CO-NH (Figure VI-11).

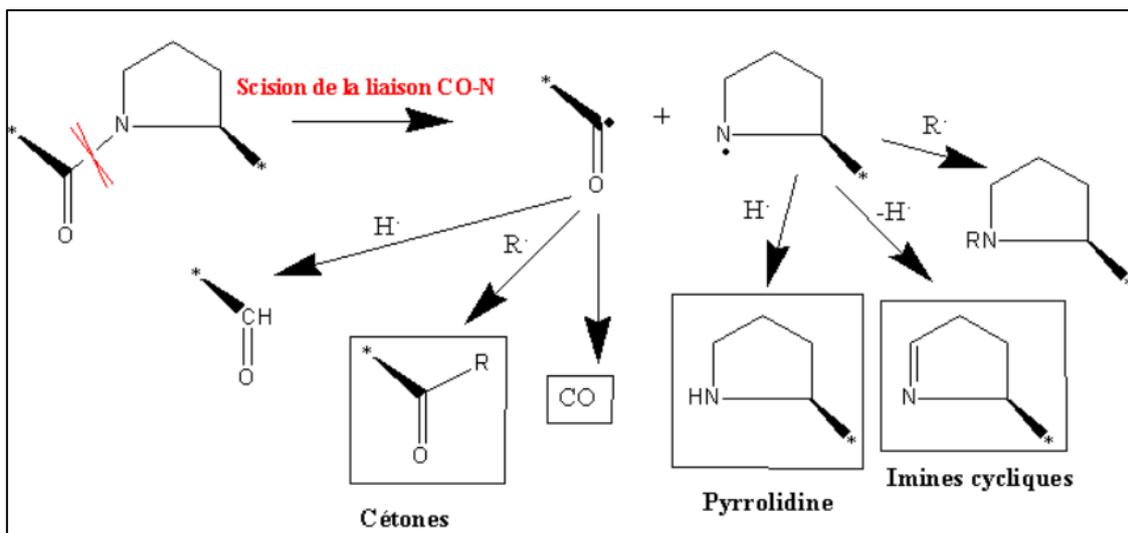


Figure VI-12 : schéma de la scission de la liaison CO-N dans la P-L-P et les potentielles produits formés

2.1.3. Emission gazeuse

Aucune étude visant l'étude du comportement de la polyproline en phase condensée sous rayonnements ionisants n'ayant été trouvée dans la littérature, nous nous sommes orientés vers des études visant des hétérocycles comme les pyrrolidines. Les études en photolyse ont montré le clivage du cycle, l'absence de gaz portant l'atome d'azote et l'émission d'éthylène (Budzikiewicz, 1964) (Reid, 1970). Les études en conditions de radiolyse ont confirmé le clivage du cycle et la formation de gaz insaturés (Berk & Gisser, 1973). Dans notre étude, les principaux gaz radio-induits émis à partir de films de P-DL-A et de P-L-P sous rayonnements ionisants de faible TEL sont H₂, CO, CO₂ et CH₄.

Aucune trace de CO₂ piégé dans les films n'a été identifiée dans les spectres IRFT des films d'épaisseur de 1,6 et 1,7 μm pour la P-DL-A et de 1,9 et 2,3 μm pour la P-L-P. À une épaisseur moins importante (1 μm) du CO₂ piégé a été détecté dans les films de PG en feuillets β. La formation de CO₂ ayant été détectée en phase gazeuse par spectrométrie de masse, lors de l'irradiation de ces films, l'absence de CO₂ piégé est une indication soit de sa faible solubilité soit d'une diffusion très importante dans ces films.

L'analyse de CH₄ par RGA, n'a pas été possible, même dans le P-DL-A dans lequel il est attendu.

Les valeurs de rendements radiochimiques à dose nulle d'émission pour H₂ et CO et les données de la littérature sont regroupées dans le Tableau VI-1.

Tableau VI-1 : Effet de la chaîne latérale sur les G₀ de H₂, CO et CO₂ à faible TEL (comparaison avec (Hill et al., 1981)).

G ₀ (mol/J)	PG	PG (Hill et al., 1981)	P-DL-A	P-L-A (Hill et al., 1981)	P-L-P
H ₂	0,2 E-7	0,33 E-7	0,24 E-7	0,2 E-7	0,29 E-7
CO	0,12 E-7	0,32 E-7	0,15 E-7	0,3 E-7	0,29 E-7
CO ₂					0,15 E-7

L'influence du groupement latéral semble inexistante sur les gaz émis lorsqu'on passe du PG au P-DL-A, tant dans la présente étude que dans celle de Hill. Par contre, dans la présente étude, une différence dans

l'émissions de CO existe entre le PG et le P-L-P avec des rendements d'émission plus importants dans le P-L-P. Le CO étant formé à partir de la rupture de la liaison peptidique, celle-ci semble plus efficace en présence d'un amide tertiaire (d'un cycle, même peu contraint).

Le rendement radiochimique d'émission de H₂ apparaît plus important dans le P-L-P comparé aux deux autres homopolypeptides. Elle est attribuée à la présence d'unités méthylènes dans l'unité répétitive du P-L-P. Cette conclusion est apportée par le tracé de l'évolution de G₀(H₂) en fonction du nombre relatif d'atomes d'hydrogène. Bien que le nombre de polypeptides étudiés soit trop faible pour conclure de manière définitive, les valeurs de G₀(H₂) suivent une évolution linéaire en fonction du nombre relatif d'atomes d'hydrogène dans le monomère. Par ailleurs, cette évolution linéaire a également été reportée dans une série plus large de nylons (Chang & LaVerne, 2002).

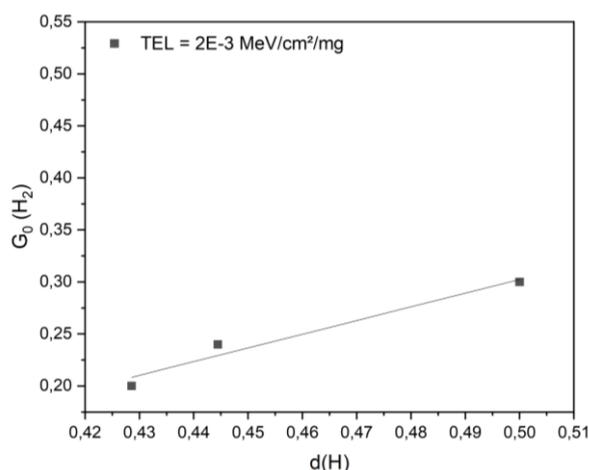


Figure VI-13 : G₀(H₂) en fonction du nombre relatif d'hydrogène (cas des irradiations à faible TEL)

Le rendement radiochimique d'émission de CO en phase gazeuse apparaît également plus important dans le P-L-P comparé aux deux autres homopolypeptides. Dans le P-L-P, il correspond au double de celui analysé dans le P-DL-A.

2.2. Effet du TEL : irradiations ioniques

Les résultats discutés précédemment ont été obtenus en utilisant des rayonnements ionisants de faible TEL. L'influence du fort TEL sur les films de P-DL-A et de P-L-P sera comparé à celui de PG.

Au niveau des défauts macromoléculaires, une bande nouvelle est observée dans les spectres de films de P-DL-A soumis aux faisceaux d'ions. Cette bande d'absorption, positionnée à 2156 cm⁻¹ peut être attribuée soit à des molécules CO piégées dans le film, soit à un groupement cétène (O=C=CR₂). Le cétène est le plus probablement formé à partir de la scission de la liaison CO-NH et une rupture β conduisant à l'émission de CH₄ (Figure VI-7).

Aucune nouvelle bande n'a été observée dans les films de P-L-P irradiés à fort TEL. Par contre, le profil de la bande vers 1684 cm⁻¹ est plus complexe à fort TEL, indiquant une certaine variété dans les groupes carbonyles formés à fort TEL.

En ce qui concerne les gaz de radiolyse, les valeurs des rendements de H₂ et de CO augmentent lorsque le TEL augmente de 2E-3 à 4,21 MeV. mg⁻¹.cm². Dans la P-L-P, le rendement du CO₂ diminue légèrement (30 %). Le Tableau VI-2 récapitule les valeurs de G₀ de H₂, CO et CO₂ obtenus à faible et fort TEL ainsi que les ratios de G₀ entre les irradiations à fort et faible TEL.

Tableau VI-2 : Effet de la chaîne latérale sur les G_0 de H_2 , CO et CO_2 à faible TEL.

G (mol/J)	PG (faible TEL)	PG (fort TEL)	P-DL-A (faible TEL)	P-DL-A (fort TEL)	P-L-P (faible TEL)	P-L-P (fort TEL)
H_2	0,2 E-7	0,38 E-7	0,24 E-7	0,4 E-7	0,29 E-7	0,52 E-7
CO	0,12 E-7	0,18 E-7	0,15 E-7	0,3 E-7	0,29 E-7	0,51 E-7
CO_2		0,11 E-7		0,3 E-7	0,15 E-7	0,1 E-7

$(G_{0\text{-fortTEL}}/G_{0\text{-faibleTEL}})$	PG	P-DL-A	P-L-P
H_2	1,9	1,67	1,7
CO	1,5	2	1,8
CO_2	---	---	0,7

À fort TEL, comme à faible TEL, les rendements initiaux d'émission de l'hydrogène dans les trois homopolypeptides varient linéairement avec le nombre relatif d'atomes d'hydrogène dans un motif d'homopolypeptides.

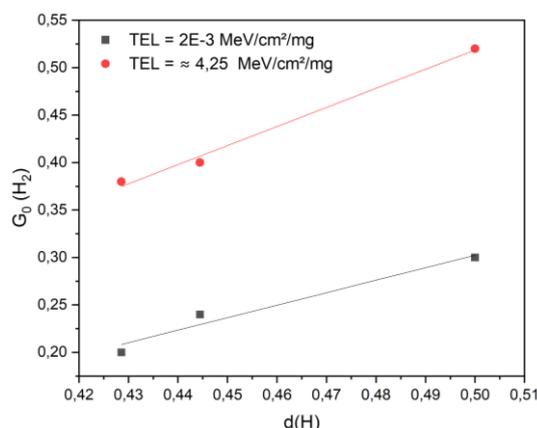


Figure VI-14 : $G_0(H_2)$ en fonction du nombre relatif d'hydrogène dans le cas des irradiations à faible et fort TEL.

Le ratio de G_0 pour CO entre les irradiations à fort et faible TEL montre que l'effet de TEL est identique dans le cas de P-DL-A et P-L-P mais un peu moins important que dans le cas de PG.

Plusieurs autres études ont été effectuées à fort TEL pour déterminer l'émission gazeuse des trois homopolypeptides. Nous n'avons pas discuté dans les résultats, ni ne les avons comparées à ceux obtenus sous ions $^{20}Ne^{9+}$, car elles ont été faites soit dans des conditions temporelles de faisceau très différentes soit dans des conditions expérimentales très différentes. Nous allons toutefois les utiliser dans la suite pour un aperçu sur l'émission de CH_4 (Tableau VI-3).

Tableau VI-3 : Effet de la chaîne latérale sur les G_{250} de CH_4

G_{250} (mol/J)	PG	P-DL-A	P-L-P
CH_4	0,01 E-7	0,09 E-7	0,03 E-7

Dans le cas de la P-L-P, la valeur intermédiaire entre celle obtenue dans le cas de PG et celle obtenue dans le P-DL-A montre que l'élimination de CH_4 suite à une rupture de la chaîne latérale est envisageable dans le cas de la P-L-P mais elle n'est pas aussi favorable que dans le cas de la P-DL-A.

Chapitre VII : Peptides modèles de collagène sous rayonnements ionisants

Ce chapitre regroupe les résultats d'irradiation de deux peptides modèles de collagène (PPG)₁₀ et (POG)₁₀. Les irradiations étant réalisées dans des conditions anaérobiques avec des faisceaux d'ions lourds rapides. L'émission gazeuse n'a pas été identifiée et quantifiée que dans le cas de (PPG)₁₀ en raison du coût élevé de (POG)₁₀, ce qui a restreint nos analyses sur ce modèle de peptide de collagène.

1. (PPG)₁₀

1.1. Défauts macromoléculaires

1.1.1. Région spectrale 3500-2800 cm⁻¹

Comme dans les homopolypeptides, nous avons étudié l'évolution des bandes d'absorption IR dans les régions spectrales les plus importantes.

Le spectre IRFT du film de (PPG)₁₀ irradié avec des faisceaux ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A, à différentes doses, dans la région 3480-3200 cm⁻¹ est représenté dans la Figure VII-1.

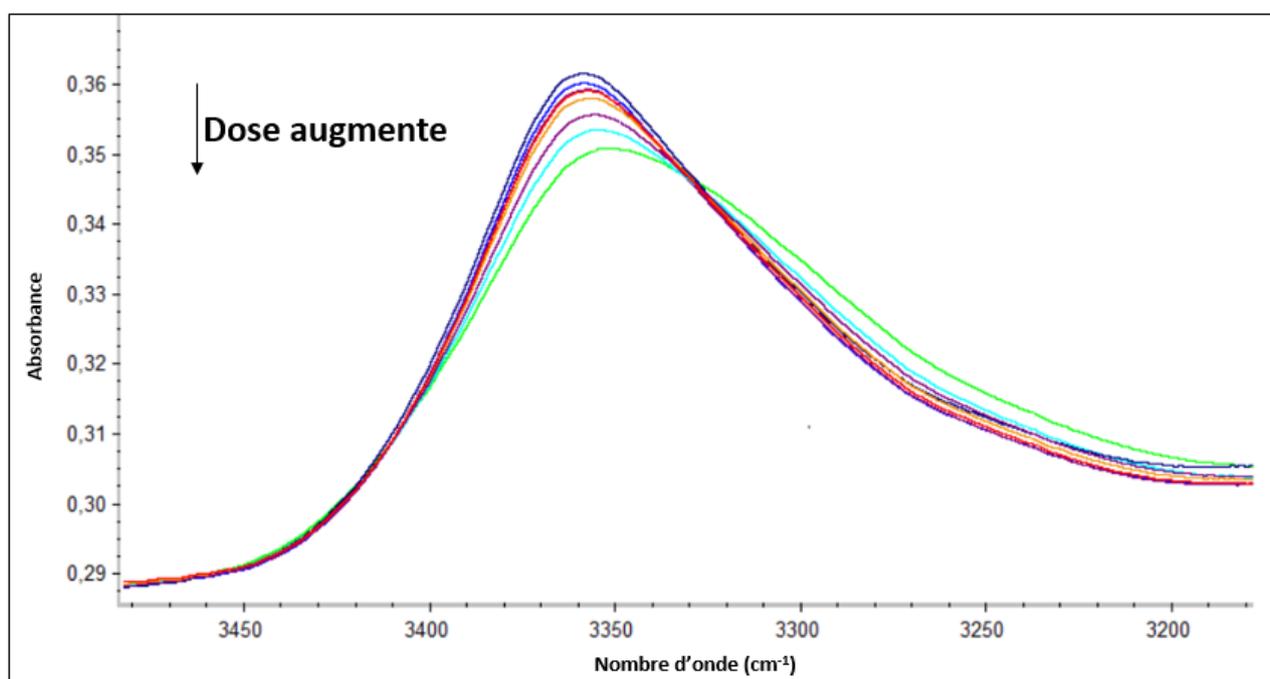


Figure VII-1 : Spectres IRFT d'un film de (PPG)₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A dans la région 3480-3200 cm⁻¹. De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy → 146 kGy → 243 kGy → 487 kGy → 973 kGy → 1460 kGy → 2433 kGy.

Cette région comprend la bande Amide A centrée autour de 3356 cm⁻¹. Sous irradiation, l'intensité de cette bande diminue et sa largeur augmente. Cet élargissement correspond à la présence d'une bande sous forme d'épaulement aux faibles nombres d'onde (3325-3200 cm⁻¹).

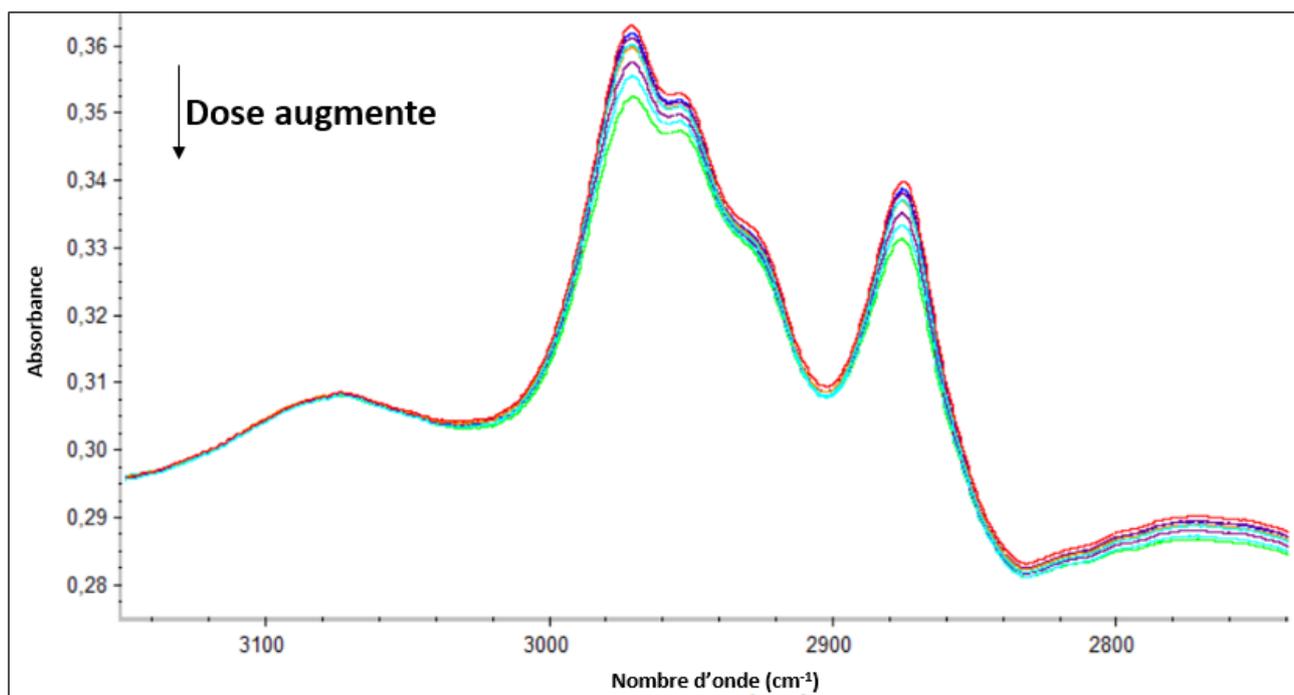


Figure VII-2 : Spectres IRFT d'un film de $(PPG)_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A dans la région 3140-2800 cm^{-1} . De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy \rightarrow 146 kGy \rightarrow 243 kGy \rightarrow 487 kGy \rightarrow 973 kGy \rightarrow 1460 kGy \rightarrow 2433 kGy.

Dans la région spectrale s'étendant de 3140 à 2800 cm^{-1} , la bande Amide B semble inchangée. Les intensités des bandes liées aux vibrations d'élongation asymétriques et symétriques de CH_2 (provenant des résidus proline et glycine) diminuent. Comme déjà discuté plus haut, l'évolution de ces bandes est largement influencée par le comportement des CH_2 contenus dans le résidu proline (Figure VII-3). Sous irradiation, les absorbances des bandes liées aux vibrations d'élongation symétriques et asymétriques des CH_2 diminuent indiquant leur consommation suite à un changement d'environnement autour eux ou la rupture de liaisons C-H.

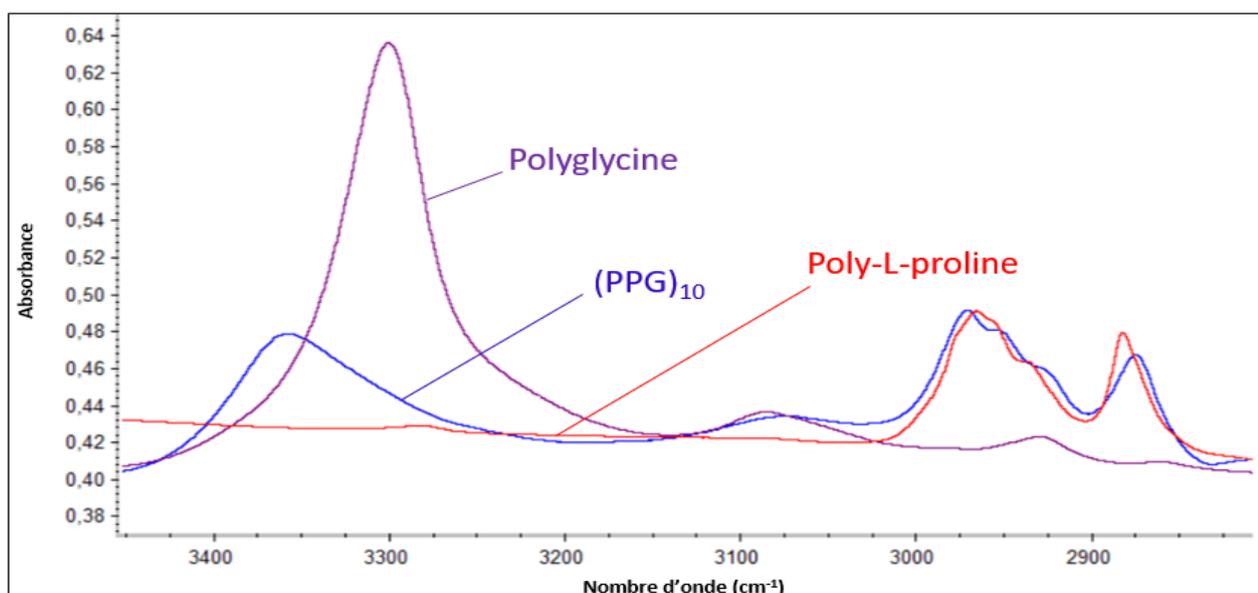


Figure VII-3 : Spectres IRFT d'un film de polyglycine, de poly-L-proline et de $(PPG)_{10}$ respectivement dans la région spectrale 3440 - 2840 cm^{-1} .

Pour mieux visualiser les changements radio-induits, la soustraction par rapport au spectre avant irradiation a été faite et les spectres résultants sont présentés dans la Figure VII-4.

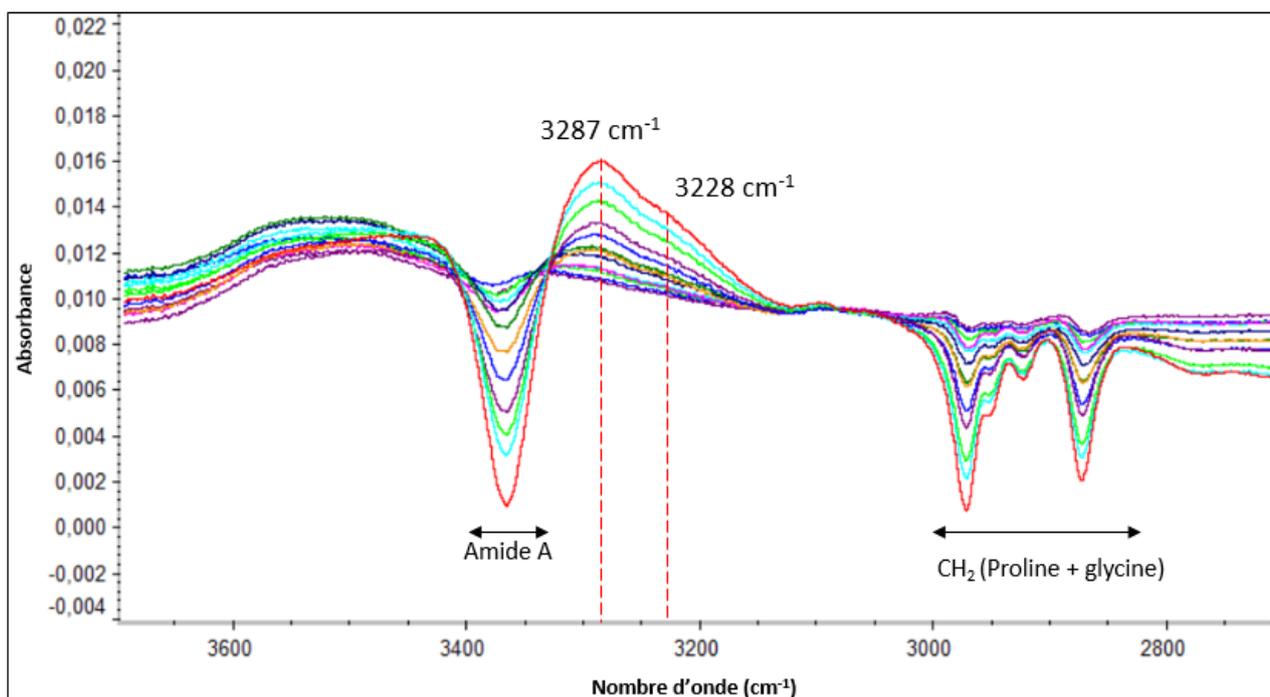


Figure VII-4 : Spectres IRTF d'un film de (PPG)₁₀ irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 3600-2800 cm⁻¹. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy → 97 kGy → 146 kGy → 194 kGy → 243 kGy → 365 kGy → 487 kGy → 730 kGy → 973 kGy → 1216 kGy → 1460 kGy → 1946 kGy.

L'évolution des spectres de soustraction montre à la fois la diminution des intensités des bandes amide A et celles des bandes associées aux vibrations ν_{CH_2} des résidus de proline et de glycine. En parallèle, la formation d'une bande à deux composantes positionnées à 3287 cm⁻¹ et 3228 cm⁻¹ est observée. L'attribution la plus probable pour les composantes de cette bande sera discutée dans la partie 1.1.3.

1.1.2. Région spectrale 2800-2100 cm⁻¹

Dans la région spectrale comprise entre 2800 et 2100 cm⁻¹, dépourvue de bandes avant irradiation, les spectres du film de (PPG)₁₀, soumis à différentes doses d'irradiation avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺, révèlent l'émergence de trois bandes à environ 2340, 2360 et 2249 cm⁻¹. Les bandes à 2340 et 2360 cm⁻¹ sont attribuées à CO₂ dans l'atmosphère de la cellule. L'irradiation ayant été réalisée en présence de deux autres films, aucune preuve de la formation de CO₂ exclusivement dans le (PPG)₁₀ ne peut être apportée en se basant uniquement sur la spectroscopie infrarouge.

Les spectres de soustraction révèlent la présence d'une nouvelle bande à environ 2249 cm⁻¹ après l'irradiation, dont l'intensité augmente lorsque la dose augmente. En raison de sa position, il est probable que cette bande soit attribuée aux vibrations $\nu_{\text{C}\equiv\text{N}}$ des nitriles, ou aux vibrations $\nu_{\text{O}=\text{C}=\text{N}}$ des isocyanates qui se manifestent typiquement dans la plage de 2240-2260 cm⁻¹. L'irradiation ayant eu lieu avec des rayonnements ionisants de fort TEL, les deux hypothèses restent possibles.

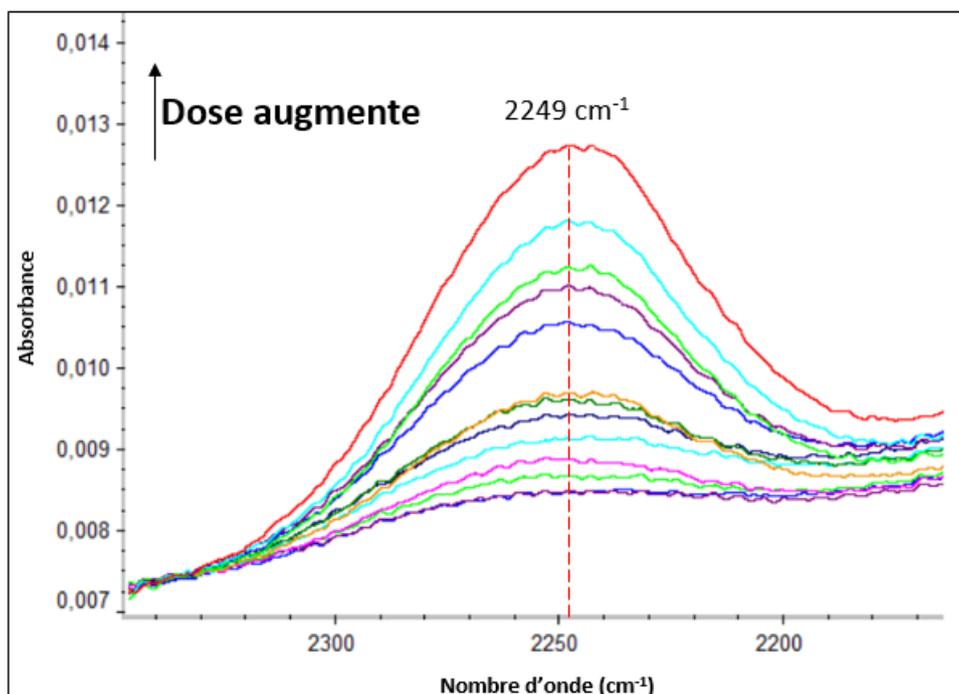


Figure VII-5 : Spectres IRTF d'un film de (PPG)₁₀ irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 2340-2170 cm⁻¹. De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy → 97 kGy → 146 kGy → 194 kGy → 243 kGy → 365 kGy → 487 kGy → 730 kGy → 973 kGy → 1216 kGy → 1460 kGy → 1946 kGy.

1.1.3. Région spectrale 2000-700 cm⁻¹

Les spectres IRFT du film de (PPG)₁₀ irradié avec des faisceaux ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A, à différentes doses, dans la gamme 1750-1500 cm⁻¹ (zone Amide I/ amide II) sont présentés dans la Figure VII-6. Les spectres dans la région spectrale 1500-1140 cm⁻¹ (zone Amide III + CH₂) sont présentés dans la Figure VII-7. Les observations des spectres révèlent que dans la région de l'amide I, l'intensité des trois composantes de la triple hélice diminue lorsque la dose augmente. Il en est de même pour la bande Amide II. Parallèlement, des épaulements apparaissent, deux à environ 1685 cm⁻¹ et 1620 cm⁻¹ dans la région de l'amide I, et un à environ 1520 cm⁻¹ dans la région de l'amide II.

La Figure VII-7 montre la plage entre 1480 et 1140 cm⁻¹. La composante à 1442 cm⁻¹, associée aux vibrations $\nu_{CN} + \delta_{CH_2}$ des groupes CN et CH₂, diminue après irradiation indiquant la consommation des groupements CN et CH₂. De même la composante à 1401 cm⁻¹, dont l'attribution n'est pas claire mais qui est connue pour identifier la présence de la triple hélice (Lazarev et al., 1978) diminue. La persistance de cette bande, même à des doses élevées, indique la persistance de la conformation en triple hélice. Cela suggère que certaines chaînes ont conservé leur structure en triple hélice après avoir été exposées à de fortes doses. En parallèle, dans cette zone, l'irradiation induit l'apparition d'un épaulement autour de 1420 cm⁻¹.

L'intensité de la composante à 1330 cm⁻¹, caractéristique d'un polytripeptide à deux groupes imino (Lazarev et al., 1978), diminue après irradiation, indiquant un changement dans l'ordre de la triple hélice. Les intensités des bandes situées entre 1300-1200 cm⁻¹, relatives aux déformations CH₂ et à l'Amide III, diminuent également lorsque la dose augmente. Il en est de même pour les intensités des bandes positionnées dans la gamme 1200-700 cm⁻¹; qui ne seront pas présentées.

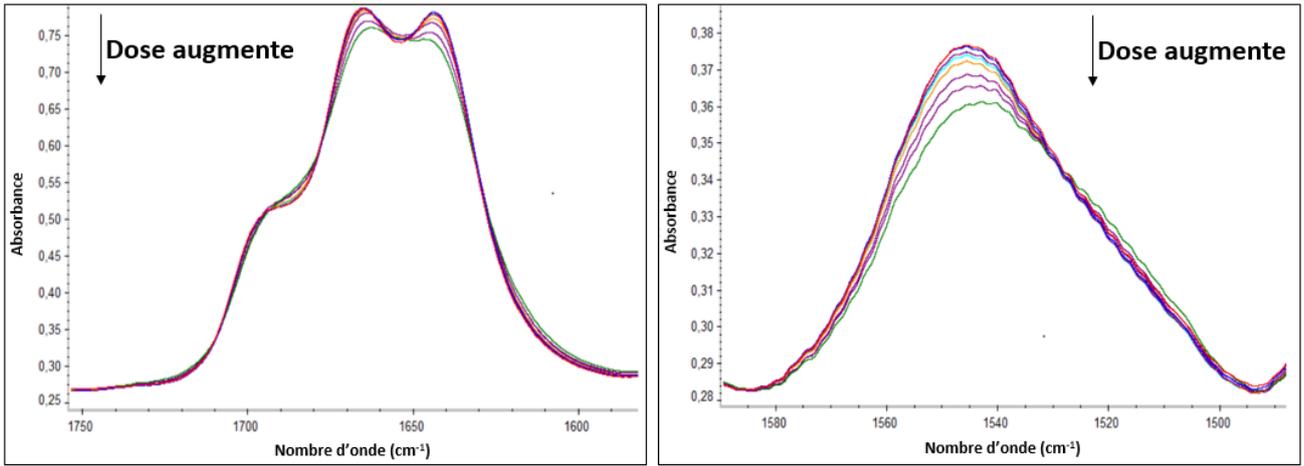


Figure VII-6 : Spectres IRFT d'un film de $(PPG)_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ de 7 MeV/A dans la région 1750-1600 cm^{-1} (à gauche) et dans la région 1580-1500 cm^{-1} (à droite). De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy \rightarrow 146 kGy \rightarrow 243 kGy \rightarrow 487 kGy \rightarrow 973 kGy \rightarrow 1460 kGy \rightarrow 2433 kGy.

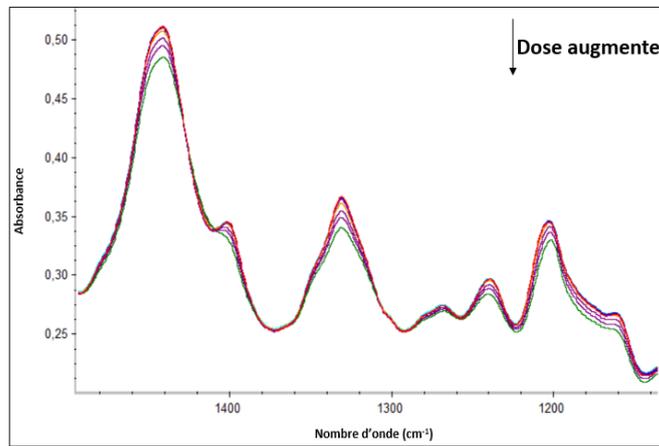


Figure VII-7 : Spectres IRFT d'un film de $(PPG)_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ de 7 MeV/A dans la région 1480-1140 cm^{-1} . De haut en bas, la dose augmente : 24 kGy \rightarrow 146 kGy \rightarrow 243 kGy \rightarrow 487 kGy \rightarrow 973 kGy \rightarrow 1460 kGy \rightarrow 2433 kGy.

Les spectres de soustraction pour les régions spectrales 1800-1225 cm^{-1} et 1220-700 cm^{-1} sont présentés dans la Figure VII-8 et la Figure VII-9, respectivement.

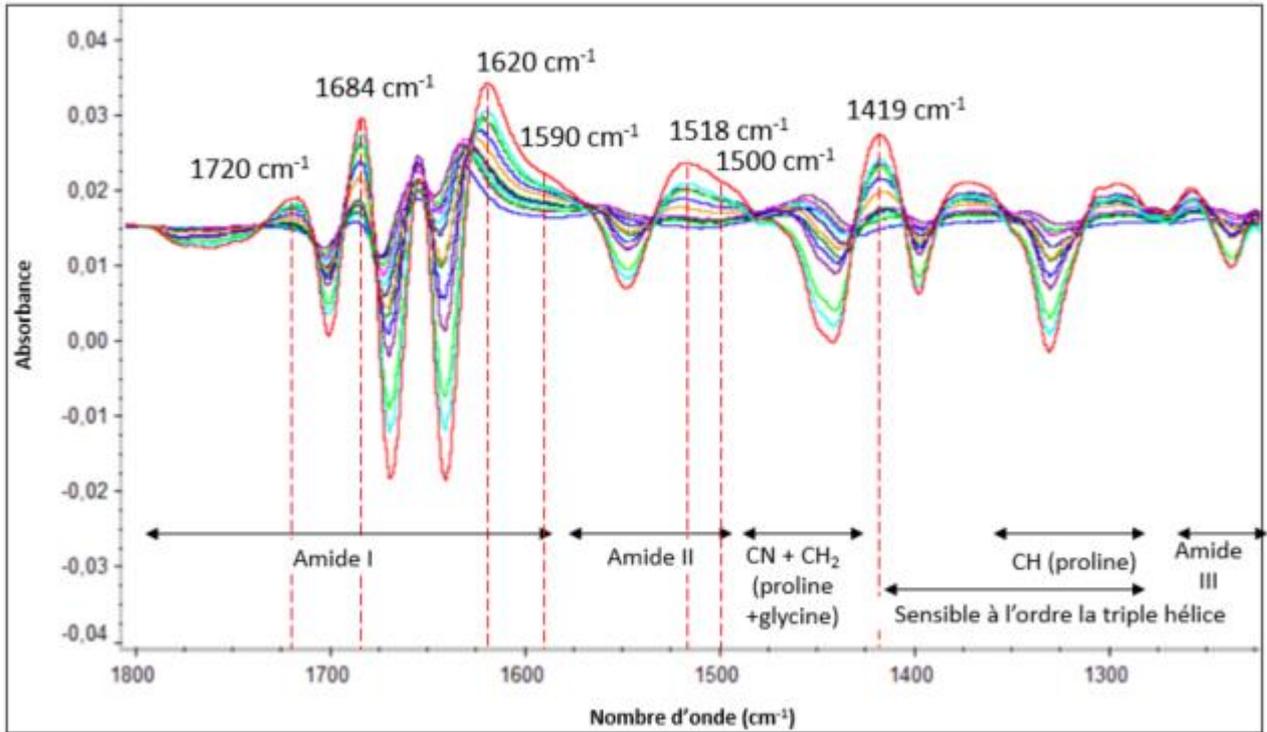


Figure VII-8 : Spectres IRTF d'un film de $(PPG)_{10}$ irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1800- 1225 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy \rightarrow 97 kGy \rightarrow 146 kGy \rightarrow 194 kGy \rightarrow 243 kGy \rightarrow 365 kGy \rightarrow 487 kGy \rightarrow 730 kGy \rightarrow 973 kGy \rightarrow 1216 kGy \rightarrow 1460 kGy \rightarrow 1946 kGy.

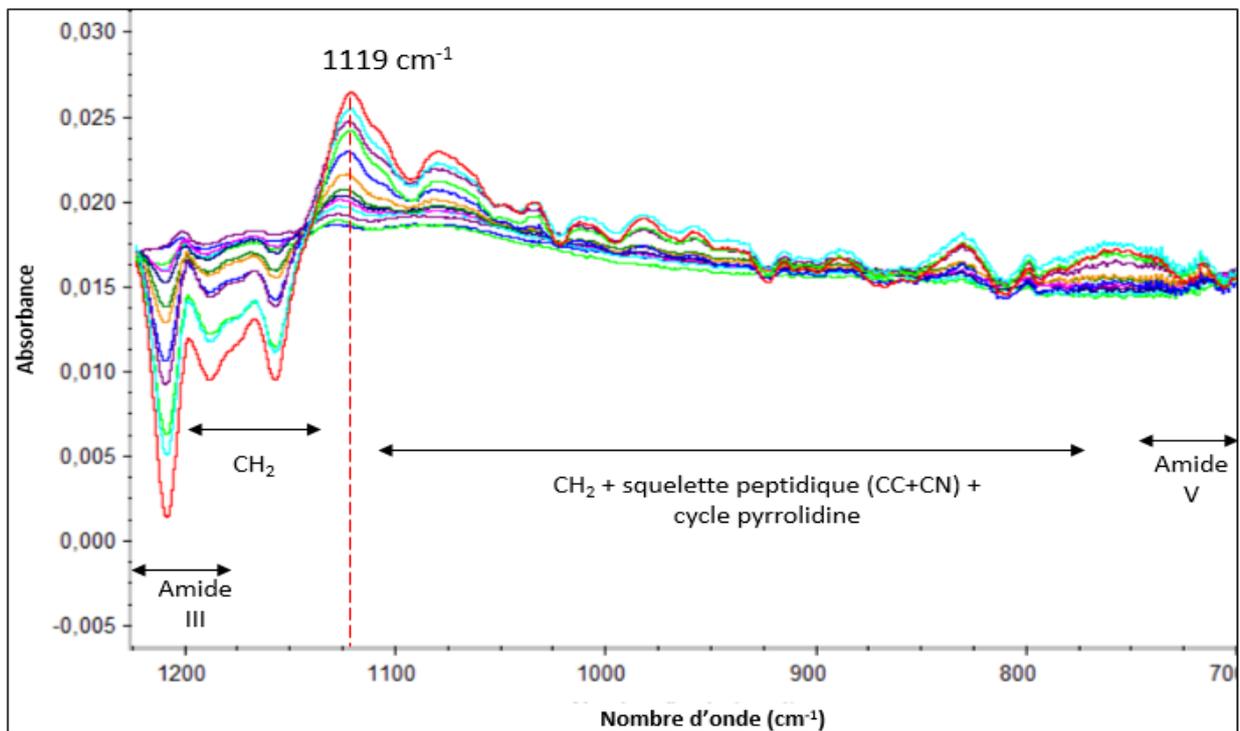


Figure VII-9 : Spectres IRTF d'un film de $(PPG)_{10}$ irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1220- 700 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente : 24 kGy \rightarrow 97 kGy \rightarrow 146 kGy \rightarrow 194 kGy \rightarrow 243 kGy \rightarrow 365 kGy \rightarrow 487 kGy \rightarrow 730 kGy \rightarrow 973 kGy \rightarrow 1216 kGy \rightarrow 1460 kGy \rightarrow 1946 kGy.

L'évolution des spectres de soustraction montre à la fois la diminution des intensités des bandes Amide I, II, III, les bandes des groupements CN, CH₂ des résidus de proline et de glycine, CH (proline), squelette peptidique et ceux du cycle pyrrolidine. En parallèle, ces spectres montrent la formation de bandes vers 1720, 1684, 1620, 1518 (bande large à plusieurs composantes), 1419 cm⁻¹ et 1119 cm⁻¹. Certaines de ces bandes contiennent plusieurs composantes (voir Figure VII-8 et Figure VII-9).

La bande d'absorption à 1720 cm⁻¹ peut être principalement associée à la formation de cétones et pourrait également être liée aux vibrations $\nu_{C=O}$ des aldéhydes liés. Bien que le doublet attendu dans la zone 2870-2695 cm⁻¹ ((Lin-Vien et al., 1991), P123) correspondant à la combinaison ν_{CH} et l'overtone des r_{CH} soit absent.

La bande d'absorption à 1419 cm⁻¹ est plutôt attribuée à des vibrations δ_{CH_2} à proximité des cétones ou des nitriles. Ces deux groupements étant probablement formés sous irradiation.

Les bandes positionnées à 1620 et 1518 cm⁻¹ sont respectivement attribuées à des bandes Amide I et Amide II. Dans la région 3100-3300 cm⁻¹, l'une des deux nouvelles bandes d'absorption, probablement celle à 3287 cm⁻¹, serait par conséquent attribuée à la bande Amide A dans les amides secondaires. En se basant sur l'étude de (Lazarev et al., 1985b) qui a décrit un profil des bandes Amide I avec deux composantes vers 1628 et 1656 cm⁻¹ comme étant un profil d'amide I de Z-(Gly-Pro-Pro)₈-OMe dans un état dénaturé, nous proposons d'attribuer respectivement les positions à 3287, 1620, 1518 cm⁻¹ aux bandes Amide A, Amide I et Amide II dans des chaînes contenues dans des zones désordonnées. La formation d'une composante vers 1656 cm⁻¹ ne pourra pas être visible dans les spectres de soustraction puisqu'elle est superposée à la bande initialement présente dans le spectre non irradié vers 1665 cm⁻¹ dont l'absorbance diminue après irradiation.

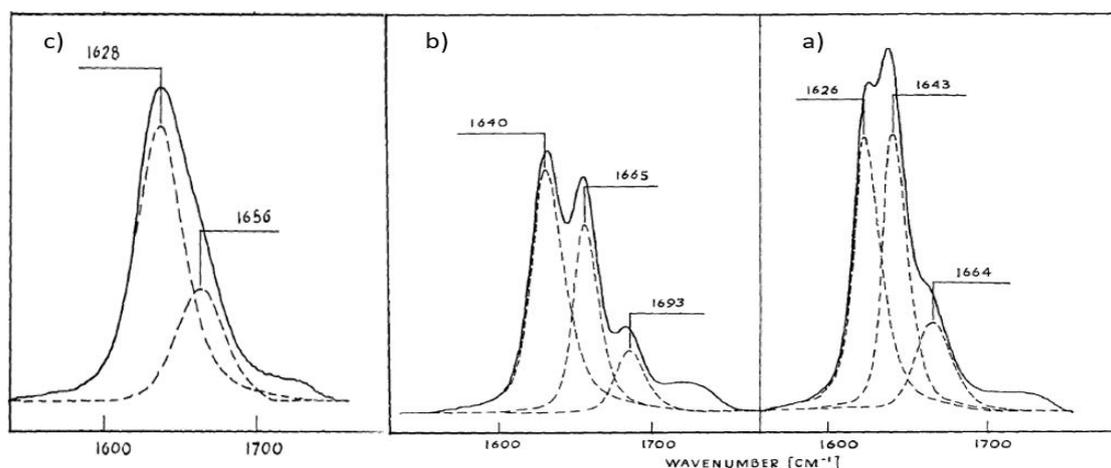


Figure VII-10 : La bande amide I de Z-(Gly-Pro-Pro)₈-OMe a) sous forme de film en présence de vapeurs de D₂O (hydraté) b) sous forme de film en absence de vapeur de D₂O (déshydraté) c) en solution à 80°C (état dénaturé) (Lazarev et al., 1985b).

L'autre bande d'absorption, celle à 3228 cm⁻¹, peut être attribuée aux vibrations ν_{N-H} amines secondaires tout comme elle pourrait être, associée avec la bande à 3287 cm⁻¹, attribuée à des vibrations ν_{N-H} des amines primaires. L'une ou l'autre hypothèse n'est pas à exclure, puisque dans le premier cas, lors de la formation des amines secondaires, une bande attribuée aux vibrations ν_{C-N-C} et ν_{C-C-N} est attendue entre 1146-1132 cm⁻¹. Dans les spectres de soustraction, une bande autour de 1119 cm⁻¹ est identifiée sous irradiation.

Dans le cas de la formation d'une amine primaire, une bande attribuée aux vibrations δ_{NH_2} est attendue entre 1650 et 1590 cm⁻¹ ainsi que deux bandes attribuées à des vibrations ν_{C-N} , l'une intense vers 1080-1140 cm⁻¹ et une autre de plus faible intensité vers 1043-1037 cm⁻¹. Dans les spectres de soustraction, une bande autour de 1590 cm⁻¹ et une bande autour de 1100 cm⁻¹ sont créées sous irradiation. La bande entre 1047-1037 cm⁻¹ n'est certes pas clairement identifiée dans le spectre des films irradiés mais la présence d'une bande à plusieurs composantes entre 1053 et 1092 cm⁻¹, ne peut être exclue.

La bande d'absorption à 1684 cm^{-1} peut résulter de vibrations $\nu_{C=O}$ ou $\nu_{C=C}$, mais l'absence de bandes associées à des vibrations ω_{CH} et $\nu_{C=C}$ dans les spectres de soustraction exclut la possibilité des groupes C=C trisubstitués. La proposition d'attribuer cette bande aux cétones établissant des liaisons hydrogène fortes ou aux amides reste plausible, car aucune preuve définitive ne permet de distinguer l'une de l'autre. Cependant, les cétones α , β -insaturées sont moins probables en raison de l'absence de bandes ω_{CH} des C=C. Dans le cas des amides, la complexité des bandes des amides I et II laisse ouverte la possibilité de cette attribution

1.2. Émission gazeuse

L'émission gazeuse a été étudiée dans le cas de films de $(PPG)_{10}$ irradiés sous atmosphère d'hélium, soit avec des faisceaux d'électrons de 1 MeV (TEL de $2E-3\text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$) soit avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ de 87,5 MeV/A de TEL de $2,2\text{ MeV/cm}^2/\text{mg}$. Dans le premier cas, la caractérisation des gaz de radiolyse et leur quantification a été réalisée en ligne grâce à un spectromètre de masse en mode RGA, installé sur le dispositif CIGALE. Comme indiqué dans le chapitre II, les irradiations avec des faisceaux $^{40}\text{Ar}^{18+}$ sur la ligne haute énergie du GANIL ont été effectuées dans des ampoules scellées et les gaz analysés hors ligne au CEA/LRMO en utilisant un spectromètre de masse de haute résolution MAT 271.

Quelle que soit la méthode d'analyse, seuls quatre gaz ont été identifiés : l'hydrogène (H_2), le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO_2) et le méthane (CH_4) dont la quantification s'est révélée impossible dans le cas des analyses in-situ.

La Figure VII-11 montre l'évolution, en fonction de la dose, de la concentration massique de dihydrogène et du monoxyde de carbone à partir d'un film de $(PPG)_{10}$ de $18,6\text{ }\mu\text{m}$ d'épaisseur irradié sous atmosphère d'hélium avec des faisceaux d'électrons.

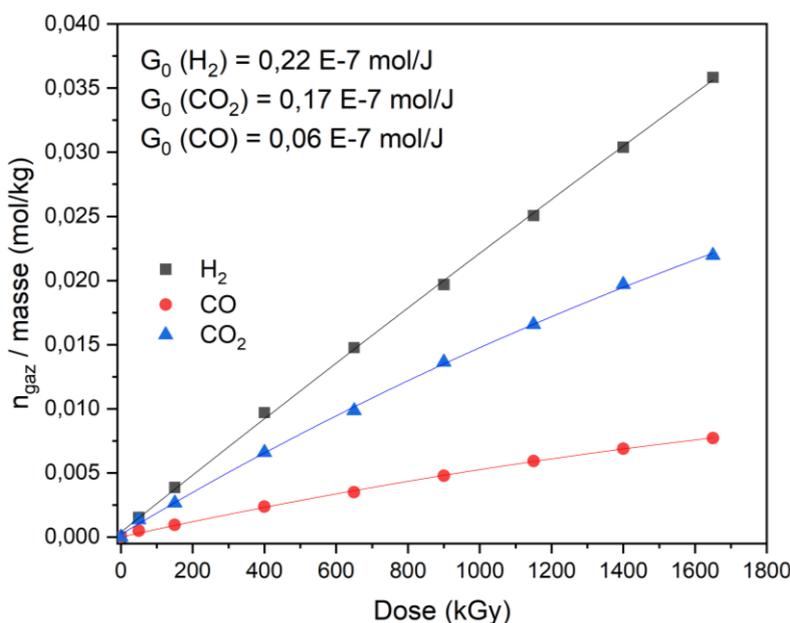


Figure VII-11 : évolution du nombre de mol de H_2 , CO et CO_2 créée divisée par la masse du film en fonction de la dose (kGy). Cas des irradiations à faible TEL

L'évolution de l'émission de H_2 en fonction de la dose reste linéaire alors que celles de CO et CO_2 montrent une tendance à la saturation indicative de la diminution des rendements radiochimiques associés quand la dose augmente. Les valeurs des rendements radiochimiques de H_2 , CO et CO_2 sont également reportées sur le

graphique. Les rendements d'émission de H₂ et de CO₂ sont proches et tous les deux plus élevés que celui du CO.

Dans le cas des irradiations avec des faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺ 87,5 MeV/A (TEL : 2,2 MeV/cm²/mg), l'analyse des gaz de radiolyse et leur quantification ont été effectuées à une dose de 250 kGy et les rendements radiochimiques de H₂, CO, CO₂ et CH₄ sont donnés dans le Tableau VII-1. Ces données représentent la moyenne obtenue à partir de trois échantillons irradiés dans des ampoules différentes et analysés séparément. L'épaisseur moyenne des films irradiés dans les trois ampoules est de 28,6 µm.

Tableau VII-1 : Rendement radiochimie initial en H₂, CO, CO₂ et CH₄. Cas des irradiations avec des faisceaux ⁴⁰Ar¹⁸⁺.

Gaz	G ₂₅₀ (10 ⁻⁷) (mol/J)		
	(PPG) ₁₀	PG- TFA	P-L-P
H ₂	0,82	0,36	0,74
CO	1,58	0,67	1,99
CO ₂	3,29	1,44	2,52
CH ₄	0,026	0,01	0,03

Comme déjà discuté plus haut, en plus du type du rayonnement ionisant utilisé, les conditions expérimentales significativement différentes entre ces deux expérimentations, le méthode d'analyse, le traitement des données et finalement, l'épaisseur des échantillons, avec 2 µm pour les analyses en temps réel et 30 µm pour les analyses hors ligne, sont très probablement à l'origine de l'écart considérable observé dans les valeurs de G (CO) et G (CO₂).

En comparant la valeur de CH₄ avec celle obtenue dans les mêmes conditions expérimentales pour la P-L-P, les valeurs sont très proches (0,03 pour la P-L-P) montrant que les processus d'élimination de CH₄ suite à une modification de la chaîne latérale sont similaires dans le cas de P-L-P et de (PPG)₁₀.

1.1. Discussion et conclusion partielle

Dans les films de (PPG)₁₀ irradiés à des fortes doses, la structure en triple hélice est conservée pour la majorité des chaînes mais une partie des chaînes initiales ou des segments de chaînes sont positionnées dans des environnements où la structure en triple hélice est perdue ou largement perturbée.

Certaines des nouvelles bandes formées dans le (PPG)₁₀ telles la bande attribuée aux cétones (1710-1720 cm⁻¹) dont la position est proche de celle observée dans le P-L-P, la bande positionnée entre 1680-1686 cm⁻¹ et la bande positionnée entre 1110-1119 cm⁻¹ sont communes au PG et le P-L-P. La bande positionnée entre 1680 et 1686 cm⁻¹ a été attribuée à des amides secondaires (bien que la formation d'imines n'ait pas complètement écartée) dans le PG. Cette liaison présente une bande à 1686 cm⁻¹ et 1684 cm⁻¹ dans les spectres de la P-L-P et du (PPG)₁₀.

Des bandes spécifiques aux résidus proline comme celles positionnées vers 1620 et 1520 cm⁻¹ attribuées à la formation d'amides secondaires à partir d'amides tertiaires sont présentes dans les spectres du (PPG)₁₀. De plus, une bande située à 2263 cm⁻¹ dans les spectres de P-L-P et vers 2249 cm⁻¹ dans les spectres de PPG a été attribuée aux vibrations des insaturations cumulées dans des groupes isocyanates. Des doubles bandes présentes dans la zone des absorptions liées aux vibrations ν_{N-H} dans des amides et des amines ont été formées dans les trois homopolypeptides, à des positions différentes, attribués à des amines secondaires et des amides secondaires.

Ces résultats montrent qu'aucune des bandes formées dans les films de (PPG)₁₀ n'est spécifique à la structure en triple hélice. Les positions des nouvelles bandes communes avec les homopolypeptides sont plus proches de celles observées dans la poly-L-proline en conformation PII (chaîne individuelle de la triple hélice) plutôt que de celle de la polyglycine (feuilletés β majoritaires).

Les gaz émis dans les films de (PPG)₁₀ irradiés sous faisceaux d'électrons sont similaires à ceux identifiées dans les homopolypeptides ; soit H₂, CO, CO₂ et CH₄. Les valeurs des rendements d'émission dans les films de (PPG)₁₀ sont situées pour la plupart entre celles du PG et du P-L-P à l'exception de celle de l'hydrogène, celle du CO est plus faible que celles du PG et du P-L-P. Les processus d'élimination de CH₄ sont identiques dans le cas de P-L-P et (PPG)₁₀. Ce gaz est probablement issu des ruptures de liaisons dans le cycle pyrrolidine.

2. (POG)₁₀

2.1. Défauts macromoléculaires

2.1.1. Région spectrale 3500-2800 cm⁻¹

Le spectre IRFT du film de (POG)₁₀ irradié avec des faisceaux ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A, à différentes doses d'irradiations dans les régions 3600-3200 et 3125-2800 cm⁻¹ est représenté dans la Figure VII-12.

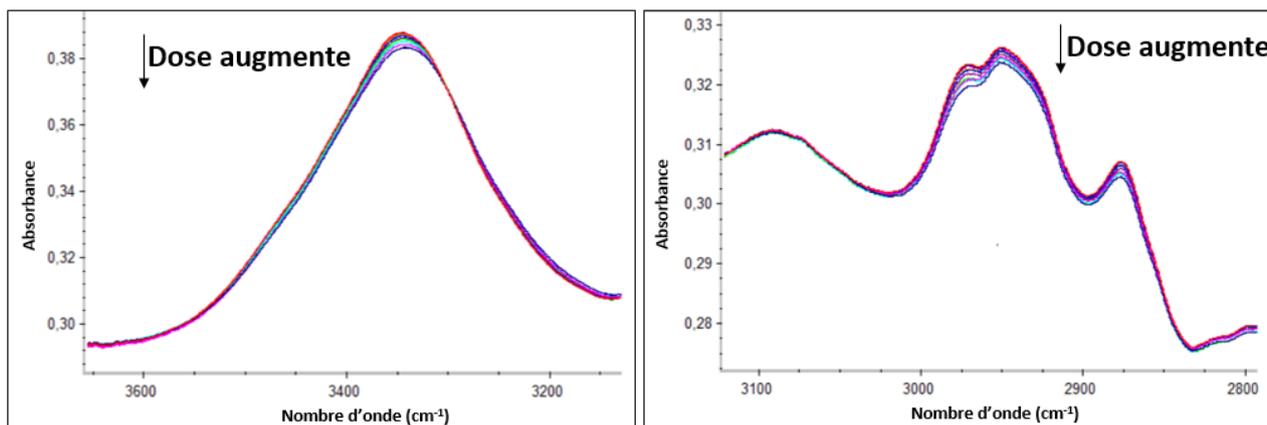


Figure VII-12 : Spectres IRFT d'un film de (POG)₁₀ non irradié, irradié avec des faisceaux de ²²Ne⁹⁺ de 7 MeV/A. À gauche : région 3600-3200 cm⁻¹ et à droite : région 3125-2800 cm⁻¹. De haut en bas, la dose augmente.

La région 3600-3200 cm⁻¹ contient à la fois la bande de l'amide A des résidus de glycine et celles liées aux vibrations ν_{OH} des résidus hydroxyproline. Sous irradiation, la diminution de l'intensité de ce massif ainsi que son élargissement sont observés.

Dans la gamme de 3140 à 2800 cm⁻¹, la bande Amide B semble maintenir son intensité, sa position, ainsi que sa largeur après irradiation. Les intensités des bandes associées aux vibrations ν_{CH₂}, provenant des résidus de glycine, proline et hydroxyproline, diminuent. Comme déjà discuté dans la section 1.1.1, l'évolution des intensités de ces bandes est largement influencée par celles des résidus de proline et d'hydroxyproline car la composante liée à la glycine est nettement minoritaire. Sous irradiation, l'intensité des bandes associées aux vibrations d'élongations symétriques et asymétriques du CH₂ diminuent, indiquant la destruction de ces groupements soit à cause d'un changement d'environnement, soit à cause de la rupture de liaisons CH.

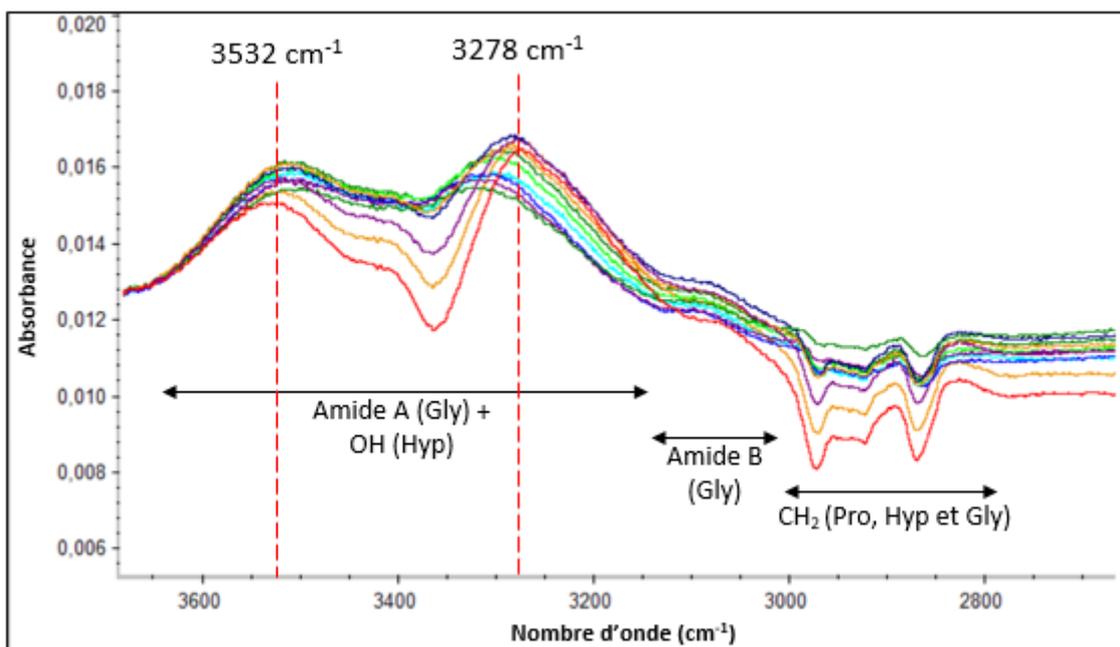


Figure VII-13 : Spectres IRFT d'un film de $(POG)_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A dans la région 3625-2800 cm^{-1} . De haut en bas, la dose augmente.

L'évolution des spectres de soustraction (Figure VII-13) montre à la fois la diminution de l'intensité des bandes Amide A, des bandes ν_{OH} et des bandes liées aux ν_{CH_2} . En parallèle, une bande positionnée à 3532 cm^{-1} et une autre bande large vers 3278 cm^{-1} sont formées. La bande d'absorption à 3532 cm^{-1} est le plus probablement attribuée à des ν_{OH} des acides carboxyliques ou bien des hydroxyles dans d'autres environnements. L'attribution la plus probable de cette bande sera discutée plus tard dans la partie 2.1.3. La bande d'absorption à 3278 cm^{-1} semble être dissymétrique, similaire à celle apparue dans les spectres de $(PPG)_{10}$ irradié, avec deux composantes vers 3287 cm^{-1} et 3228 cm^{-1} . Elle est attribuée à des vibrations ν_{NH} des amines primaires et/ou secondaires.

2.1.2. Région spectrale 2800-2000 cm^{-1}

Dans la région spectrale allant de 2800 à 2000 cm^{-1} , où aucune bande n'était présente avant l'irradiation, les spectres du film de $(POG)_{10}$, irradié à diverses doses avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$, révèlent l'apparition de trois bandes positionnées autour de 2340, 2360 et 2249 cm^{-1} . Les bandes situées à 2340 et 2360 cm^{-1} sont associées au CO_2 gazeux dans la cellule d'irradiation. Les spectres de soustraction (Figure VII-14) mettent en lumière deux bandes distinctes : la première, positionnée vers 2336 cm^{-1} , est attribuée à l'absorption des molécules de CO_2 piégées dans le film de $(POG)_{10}$, tandis que la deuxième, vers 2250 cm^{-1} , est probablement attribuée aux vibrations $\nu_{C=N}$ des nitriles ou aux vibrations $\nu_{O=C=N}$ des isocyanates qui se manifestent typiquement dans la plage de 2240-2260 cm^{-1} . L'irradiation ayant été effectuée avec des rayonnements ionisants de fort TEL, les deux hypothèses restent probables.

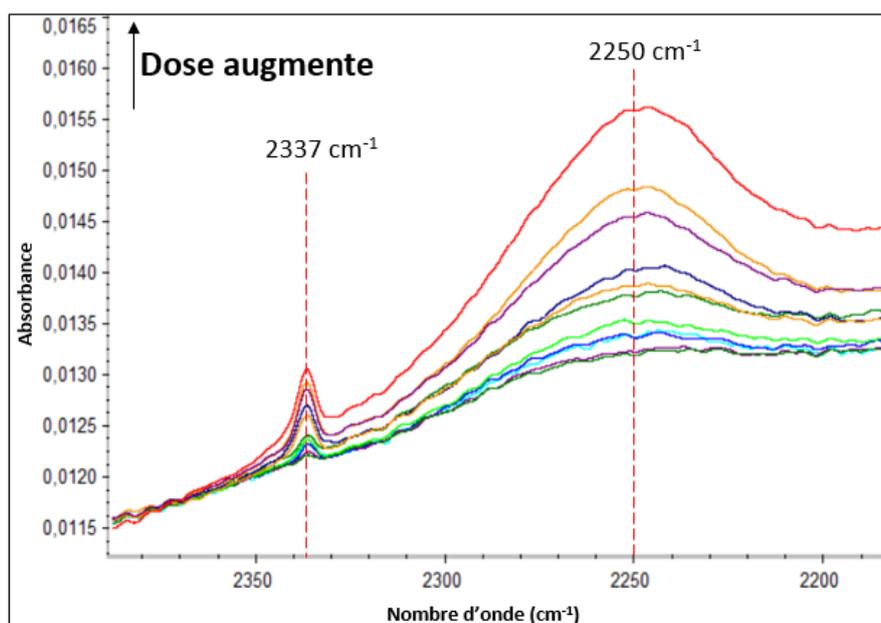


Figure VII-14 : Spectres IRTF d'un film de $(POG)_{10}$ irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 2340-2170 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente.

2.1.3. Région spectrale 2000-700 cm^{-1}

Les spectres IRFT à différentes doses d'irradiation d'un film de $(POG)_{10}$ irradié avec des ions $^{22}Ne^{9+}$ à 7 MeV/A dans les régions 1750-1580 cm^{-1} , 1590-1500 cm^{-1} et 1500-700 cm^{-1} sont présentés dans la Figure VII-15.

La zone 1750-1580 cm^{-1} contient la bande Amide I, la zone 1590-1500 contient la bande Amide II et la zone 1500-700 englobe une série de bandes attribuées à l'ensemble des liaisons présentes dans une séquence (Pro-Hyp-Gly).

La Figure VII-15-A, représentant la bande Amide I dans les spectres de films de $(POG)_{10}$ irradiés, montre que l'intensité de la composante à 1650 cm^{-1} diminue plus rapidement que celle de la composante à 1686 cm^{-1} . De même, dans la zone d'amide II, l'intensité de la composante à 1550 cm^{-1} diminue plus rapidement que celle de la composante à 1530 cm^{-1} . Ces observations laissent penser que les composantes vers 1650 et 1550 cm^{-1} appartiennent à des vibrations d'amides situées dans un environnement différent de celui des amides dont les absorptions sont positionnées à 1686 et 1530 cm^{-1} et que les modifications radio-induites sont plus efficaces dans les chaînes portant le premier groupe d'amides.

De manière similaire à ce qui a été souligné dans le $(PPG)_{10}$, la structure en triple hélice est maintenue à des doses aussi élevées que 2 MGy. Ceci a été mis en évidence à la persistance de la composante vers 1401 cm^{-1} spécifique à la structure en triple hélice.

Les intensités de l'ensemble des bandes présentes dans la zone 1500-700 cm^{-1} diminuent sous irradiation. Parmi ces bandes, la diminution de l'intensité de la bande à 1330 cm^{-1} , caractéristique d'un polytripeptide contenant deux groupes imino, indique un changement dans l'ordre de la triple hélice. En plus, la diminution des intensités des deux bandes vers 1086 et 978 cm^{-1} , spécifiques aux $(POG)_{10}$ indique la consommation des groupements OH et enfin, celle vers 724 cm^{-1} relative aux liaisons ω_{NH} indique leur consommation.

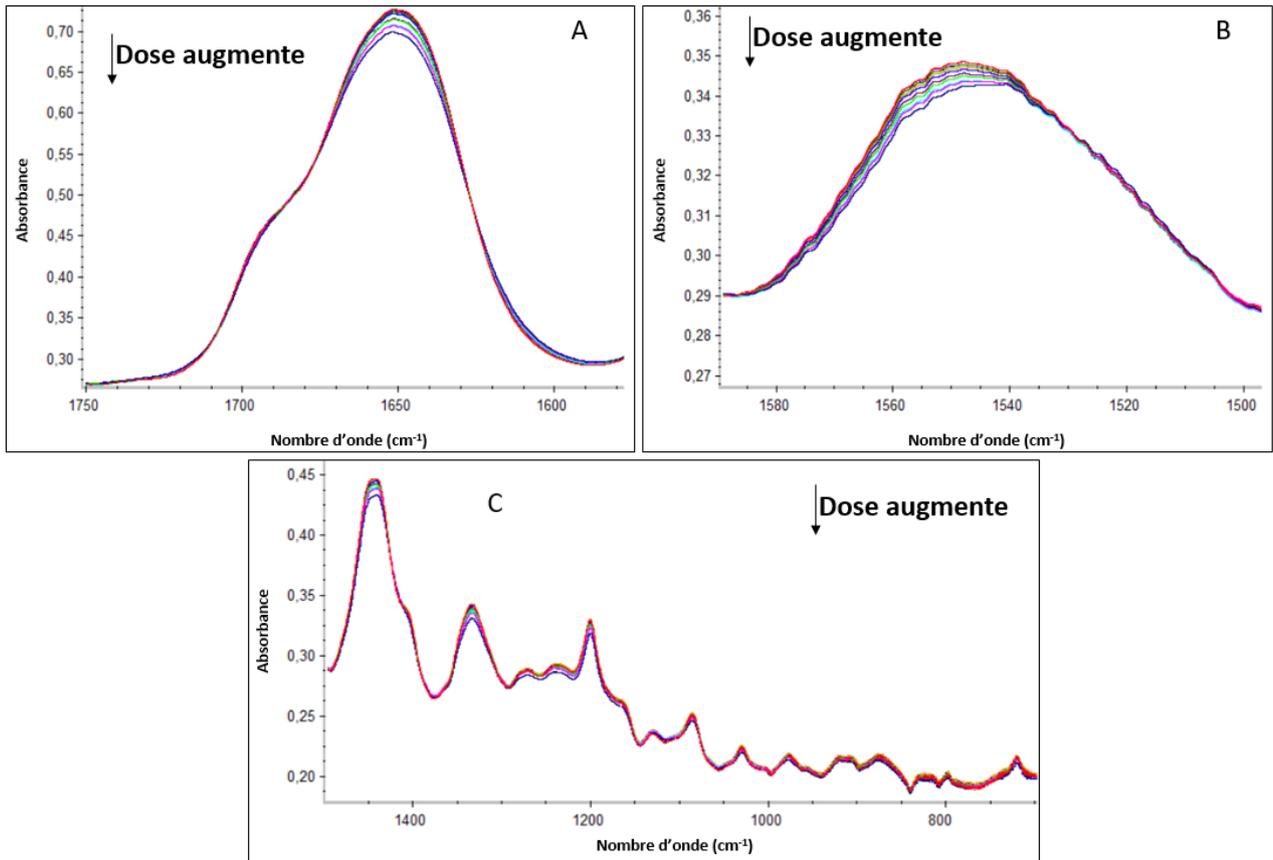


Figure VII-15 : Spectres IRFT d'un film de $(POG)_{10}$ non irradié, irradié avec des faisceaux de $^{22}Ne^{9+}$ de 7 MeV/A : région 1750-1580 cm^{-1} , B : région 1590-1500 cm^{-1} et C : région 1500-700 cm^{-1} . De haut en bas, la dose augmente.

Les spectres de soustraction pour la région spectrale 1800-1310 cm^{-1} et 1300-650 cm^{-1} sont présentés dans la Figure VII-16 et la Figure VII-17, respectivement.

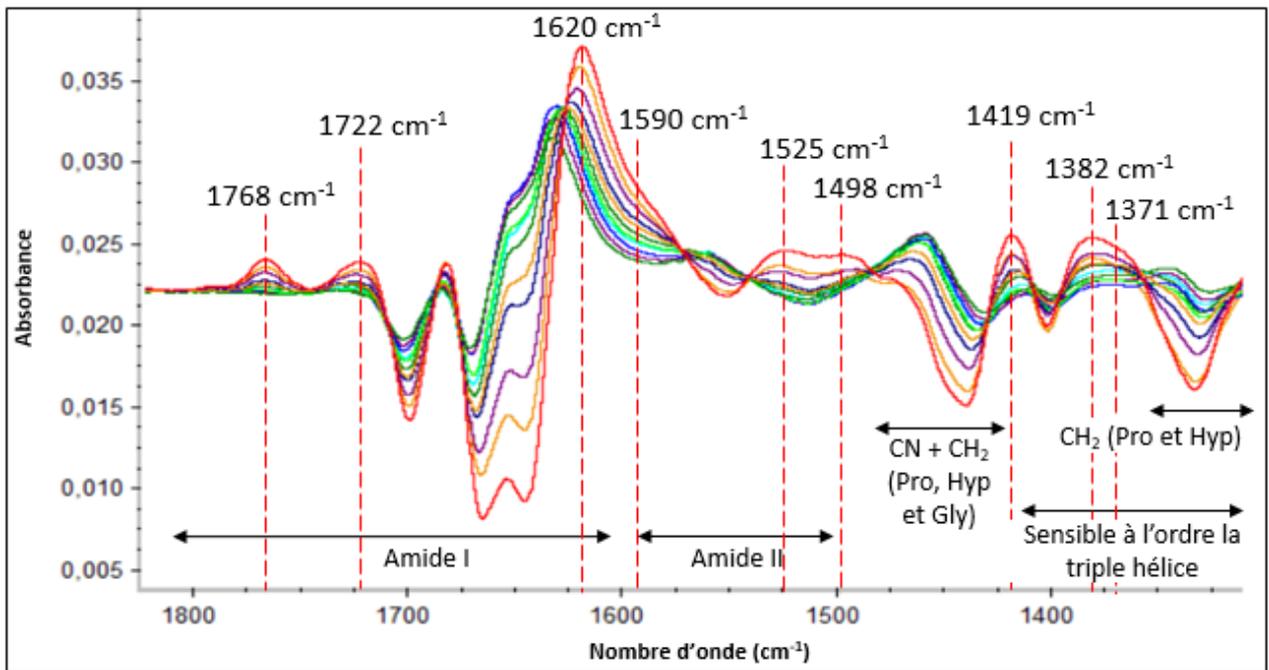


Figure VII-16 : Spectres IRTF d'un film de $(POG)_{10}$ irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1800-1310 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente

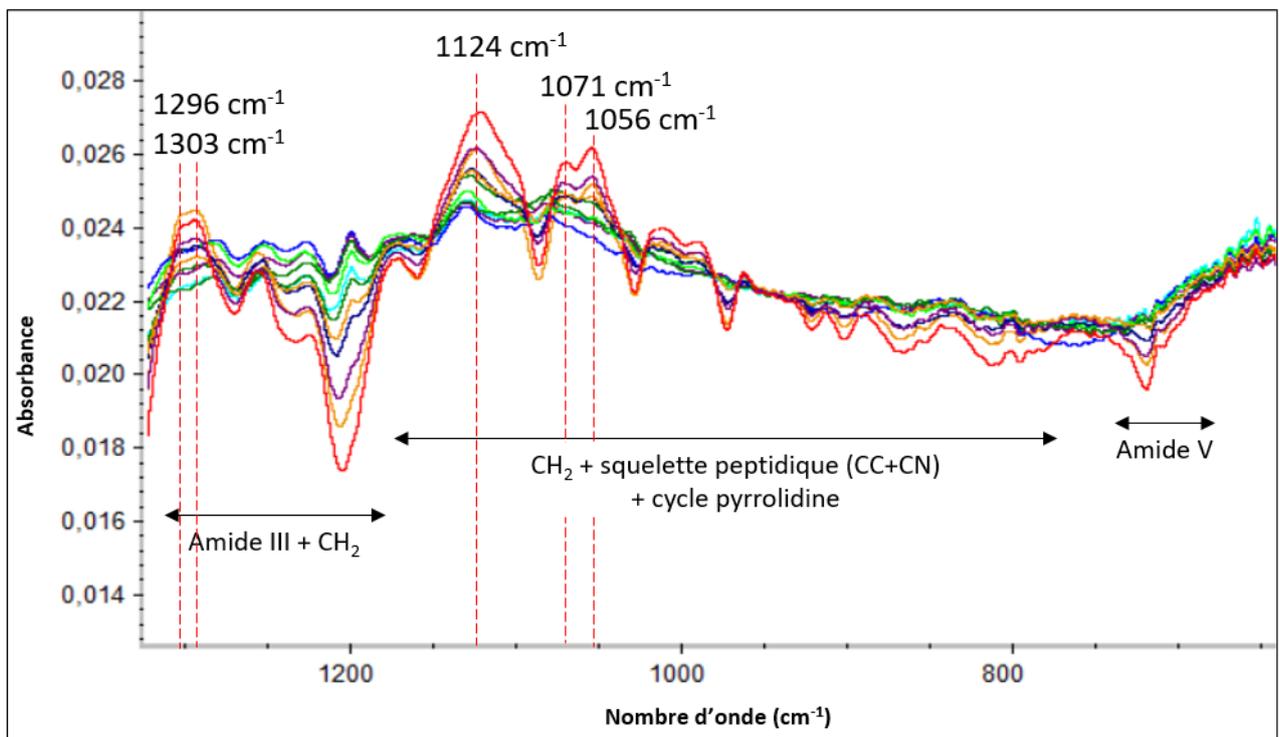


Figure VII-17 : Spectres IRTF d'un film de $(POG)_{10}$ irradié avec des faisceaux de $^{22}\text{Ne}^{9+}$ de 7 MeV/A après soustraction du spectre avant irradiation dans la région 1300-650 cm^{-1} . De bas en haut, la dose d'irradiation augmente

L'évolution des spectres de soustraction montre à la fois la diminution des intensités des bandes Amide I, II, III, des bandes relatives aux groupements CN, CH₂, squelette peptidique et au cycle pyrrolidine. En parallèle, de nouvelles bandes positionnées autour de 1768, 1722, 1620, 1590, 1525, 1498, 1419, 1382, 1371, 1303, 1296, 1124, 1071 et 1056 cm⁻¹ apparaissent. Toutes les bandes formées sous irradiation du (PPG)₁₀, à l'exception de celle située vers 1684 cm⁻¹, ont été identifiées dans les films de (POG)₁₀ irradiés. En plus de ces bandes, des bandes spécifiques au (POG)₁₀ sont présentes à 1768, 1590, 1498, 1382, 1371, 1303, 1296, 1071 et 1056 cm⁻¹.

Trois bandes formées dans la zone 1800-1585 cm⁻¹ vers 1768 cm⁻¹, 1722 cm⁻¹ et 1620 cm⁻¹ sont spécifiques aux vibrations $\nu_{C=O}$ et/ou $\nu_{C=C}$. La bande vers 1620 cm⁻¹ présente une composante vers 1590 cm⁻¹.

La bande d'absorption à 1768 cm⁻¹ semble être associée, compte-tenu de son nombre d'onde, à des groupements avec des niveaux d'oxydation élevés tels que les lactones ou les acides carboxyliques peu liés. Or, une bande vers 3532 cm⁻¹ créée sous irradiation, le plus vraisemblablement attribuée à des ν_{OH} des groupements acides carboxyliques, écarte les deux autres possibilités et par conséquent, la bande vers 1768 cm⁻¹ sera le plus probablement attribuée à des $\nu_{C=O}$ des acides carboxyliques. Ces acides carboxyliques peuvent être formés sous forme de monomères ou dimères. Les régions spectrales des monomères et des dimères d'acides carboxyliques sont reportés dans le Tableau VII-2. Nous n'excluons pas totalement la formation de cétones sur le cycle pyrrolidone par oxydation de l'hydroxyle.

Tableau VII-2 : Régions spectrales des monomères et des dimères d'acides carboxyliques ((Lin-Vien et al., 1991), P315-P316)

Monomère d'acide carboxylique		Dimère d'acide carboxylique	
Vibration	Position (cm ⁻¹)	Vibration	Position (cm ⁻¹)
ν_{O-H}	3580-3500	ν_{O-H}	~ 3300
		Overtones et combinaisons	2700-2500
$\nu_{C=O}$	1800-1740	$\nu_{C=O}$	1740-1680
δ_{O-H}	1380-1280	δ_{O-H}	1440-1395
ν_{C-O}	1190-1075	ν_{C-O}	1315-1280
		τ_{O-H}	960-875

La position de bandes ν_{OH} et $\nu_{C=O}$ ainsi que l'absence des bandes d'overtones et de combinaisons entre 2700-2500 cm⁻¹ et la bande de déformation hors du plan du OH lié entre 960 et 875 cm⁻¹ montrent que ces acides sont plutôt formés sous forme de monomères. Par conséquent, l'apparition d'une bande entre 1380 et 1280 cm⁻¹, attribuée à des vibrations de δ_{O-H} est attendue. Dans cette zone spectrale, trois bandes ont été observées à 1382, 1371 et 1303 cm⁻¹, l'une de ces bandes a été associée aux acides carboxyliques. Enfin, la présence d'une bande à 1071 cm⁻¹, attribuée aux vibrations ν_{C-O} , confirme la formation d'acides carboxyliques. Cette bande est en effet typique de ces acides.

La bande d'absorption à 1722 cm⁻¹ a été déjà identifiée dans le cas de (PPG)₁₀ et attribuée à des $\nu_{C=O}$ des cétones. Il en est de même pour la bande d'absorption à 1419 cm⁻¹ qui est plutôt attribuée à des vibrations δ_{CH_2} en α des cétones ou des nitriles. Ces deux derniers étant probablement formées sous irradiations.

Les bandes positionnées à 1620, 1525 cm⁻¹ sont attribuées respectivement aux bandes Amide I et Amides II présents dans des chaînes en conformation désordonnée. Dans la gamme 3300-3100 cm⁻¹, la bande d'absorption vers 3278 cm⁻¹, serait également associée aux vibrations Amide A. Cette bande étant dissymétrique, elle intègre au moins une autre composante qui peut être attribuée à des vibrations ν_{N-H} amines secondaires puisque dans ce cas, une bande attribuée aux vibrations ν_{C-N-C} et des ν_{C-C-N} est attendue entre 1146-1132 cm⁻¹. Dans les spectres de soustraction, une bande autour de **1124 cm⁻¹** est identifiée sous irradiation.

2.1. Conclusion partielle

Similaire à ce que ça été souligné dans le cas de (PPG)₁₀, la triple hélice semble ne pas être complètement dénaturée même à des doses aussi élevées que 2 MGy. Certaines des nouvelles bandes formées sont communes au (PPG)₁₀ et au (POG)₁₀ notamment celles attribuées à des cétones, des amides secondaires, des isocyanates. La bande vers 1684 cm⁻¹ présente dans le cas de (PPG)₁₀ est absente des spectres de (POG)₁₀. En parallèle, une série de bandes absentes dans les spectres du (PPG)₁₀ sont présentes dans les spectres des films de (POG)₁₀. Elles sont sans doute reliées à l'évolution du cycle pyrrolidine hydroxylé. Ces résultats montrent que l'effet de la présence des molécules de H₂O est important, un résultat attendu étant donné qu'en présence des molécules de H₂O, sous rayonnements, on forme le radical hydroxyle qui est un radical nucléophile et qui a une affinité importante sur les liaisons amides tertiaires. Ces dernières sont plus faciles à oxyder que les liaisons amides secondaires, qui sont formées par tous les autres acides aminés. La liaison amide tertiaire est en effet, un site de clivage préférentiel, en particulier pour les nucléophiles basiques (Schuessler & Schilling, 1984).

Conclusion et perspectives

Le but initial de cette thèse était de comprendre l'effet des irradiations ioniques sur les modifications induites dans la structure du collagène de type II, principale protéine de la matrice extracellulaire du cartilage.

Lors des premières expériences menées sur les fibres de collagène, durant le post-doc de Mme Tagni Gomez-Leduc, plusieurs limitations ont été observées due 1) à la variété des acides aminés qui constituent la chaîne peptidique principale et 2) à la présence de molécules de H₂O structurales dont les bandes d'absorption liées aux vibrations δ_{HOH} se superposent avec les vibrations $\nu_{C=O}$ des fonctions amides. Il en a résulté des résultats très difficiles à analyser. De plus, les données trouvées dans la littérature étaient trop peu nombreuses et parcellaires. Par ailleurs, en majorité, les études concernées ont été effectuées soit avec des rayonnements non ionisants (Kamińska & Sionkowska, 1996) (Torikai & Shibata, 1999) (Sionkowska, 2000) (Sionkowska, 2006) (Rabotyagova et al., 2008b) soit avec des rayonnements ionisants en milieu solvanté et/ou sous atmosphère oxydante (Przybytniak et al., 2019b) (Chipara et al., 2003) (Bowes & Moss, 1962b).

Nous avons changé d'approche et orienté l'étude vers l'analyse en premier lieu de l'évolution d'homopolymères des trois acides aminés majoritaires dans les chaînes de collagène, et en second lieu dans l'étude de l'influence de la structure en triple hélice à travers l'étude de peptides simples habituellement utilisés pour simuler le collagène.

Cette approche avait pour objectifs de comprendre l'effet des rayonnements ionisants sur les chaînes peptidiques qui constituent la structure primaire du collagène et de déterminer l'influence de la structure secondaire du collagène, la triple hélice, sur l'évolution des peptides sous R.I. Pour rappel, cette structure est stabilisée par des LH soit directes, soit intermédiées par des molécules de H₂O, positionnées entre les chaînes.

La méthodologie choisie a consisté à initier une étude systématique, sous rayonnements ionisants et sous atmosphère inerte, de trois homopolypeptides, sélectionnés selon l'abondance de l'acide aminé constitutif dans la composition du collagène (Gauza-Włodarczyk et al., 2017) ; soit la polyglycine, la poly-DL-alanine et la poly-L-proline. L'étude de ces homopolypeptides était destinée à **étudier l'effet des rayonnements ionisants sur les chaînes peptidiques et l'influence de la présence des chaînes latérales et leur type sur le comportement du squelette peptidique sous rayonnements ionisants**. L'étude des deux peptides modèles de collagène (PPG)₁₀ et (POG)₁₀, les plus utilisés pour mimer la structure de collagène, était orientée vers une meilleure compréhension de **l'influence de la structure en triple hélice sur les évolutions des chaînes peptidiques** d'une part et **l'influence de la présence des molécules de H₂O structurales sur l'évolution structurelle de la triple hélice sous rayonnements ionisants** d'autre part.

Cette étude a consisté à étudier l'évolution à l'échelle moléculaire de ces polymères en phase solide (afin d'écarter toute interaction des espèces produites dans le solvant), dans des conditions d'anoxie, sous faisceaux d'électrons ou rayons γ d'une part et sous faisceaux d'ions d'autre part. Le premier groupe de faisceaux conduit à des dépôts d'énergie plus ou moins homogènes à l'échelle nanométrique et sert de référence. Le deuxième groupe permet de définir l'influence des fortes densités d'excitation et d'ionisation sur le comportement radio-induit de ces matériaux.

Quel que soit le polypeptide étudié, nos objectifs étaient d'une part de caractériser les défauts macromoléculaires et d'autre part de caractériser et quantifier l'émission gazeuse. Les défauts macromoléculaires ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge via le dispositif CESIR et les gaz émis ont été identifiés et quantifiés en utilisant un analyseur de gaz résiduels via le dispositif CIGALE. À des doses plus faibles, 25 et 50 kGy, où les modifications radio-induits étaient trop faibles pour une analyse effective en IRTF, certains films de polymères ont été analysés hors ligne par analyse thermogravimétrique (ATG).

L'analyse *in-situ* des gaz de radiolyse grâce au dispositif CIGALE a présenté d'énormes difficultés, notamment dans la quantification de gaz autres que l'hydrogène, comme le CO et le CO₂, nécessitant une série d'étalonnages et d'optimisations. Les résultats obtenus sur le CO₂ ont été très difficiles à valider, sans parler de comprendre. D'autre part, malgré de nombreux essais, ce dispositif s'est révélé limité pour la quantification du CH₄ et de gaz présents sous forme de traces ; soulignant ainsi la nécessité d'approches alternatives pour une analyse complète des émissions gazeuses d'où le recours à des analyses hors ligne par spectrométrie de masse de haute résolution (MAT 271).

Les échantillons ont été irradiés sous forme de films fins déposés sur des substrats de silicium pour l'analyse par IRTF des défauts macromoléculaires et de films plus épais pour des analyses des gaz de radiolyse *ex-situ* par spectroscopie haute résolution (MAT 271). Ces échantillons ont été obtenus par dépôt d'une solution du polypeptide considéré dans de l'acide trifluoroacétique. Les peptides obtenus présentent une structure secondaire majoritaire et des structures secondaires minoritaires. Dans le cas de la polyglycine, le taux de feuillets β a été varié grâce à un changement de solvant (acide formique). Les résultats de cette étude révèlent une dominance sans précédent de la conformation en feuillets β dans les films de PG-AF, contrairement aux travaux antérieurs.

Quel que soit l'homopolypeptide, avec ou sans chaîne latérale, irradié avec un rayonnement ionisant de faible ou de fort TEL, le premier effet commun de l'irradiation observé est la radiostabilité de ces polypeptides. Environ 80-85 % du matériau présente, à des doses aussi élevées que 2-3 MGy, une structure identique à celle du polymère initial. Et environ 20 % des structures initiales sont perdues soit par scission de liaisons autour des liaisons peptidiques, soit par perte de l'ordre à grande distance, suite à la formation de défauts, conduisant à la mise en place d'une structure locale désordonnée de type « *random coils* », soit aux deux processus simultanément. Dans le cadre d'une application en hadronthérapie, les doses concernées sont de plusieurs ordres de grandeurs plus faibles que la dose maximale de 3 MGy appliquée ici, soit 100 000 fois les doses cliniques généralement utilisées en oncologie (une dizaine de Gy), et 60 fois les doses appliquées lors de la stérilisation des polymères (50 kGy) ; les modifications seront donc moins importantes. Toutefois, comme observé au cours de l'étude par ATG, même si la capacité de prise en eau change peu, la rupture des liaisons peptidiques est confirmée y compris à 25 kGy. Elle ne sera donc pas nulle aux doses appliquées en hadronthérapie. La question restante est donc de savoir quel est l'impact biologique de ces modifications.

Le suivi de l'évolution de ces nouvelles structures a montré que certains défauts macromoléculaires sont communs aux forts et faibles TEL et des défauts spécifiques sont formés à fort TEL. La présence de la chaîne latérale et son type ont également une influence sur les défauts formés. En ce qui concerne les gaz de radiolyse, l'influence du TEL se limite à leur rendement radiochimique et donc à l'efficacité de leur d'émission.

Dans le cas de la polyglycine, l'évolution sous irradiation de chacune des structures secondaires présentes a été suivie à travers la bande d'absorption liée aux vibrations du squelette qui est sensible aux conformations. Par contre, dans le cas de P-DL-A et du P-L-P, en l'absence de déconvolution des spectres des films irradiés et en l'absence d'une bande d'absorption du squelette sensible aux conformations, il a été difficile de juger l'évolution spécifique sous irradiation de chacune des structures secondaires présentes dans les films. Par conséquent, seule l'évolution des chaînes en structures secondaires majoritaires a été examinée.

Dans le cas de la **polyglycine**, qui est dépourvue de groupements latéraux et présente un ratio de prédominance des feuillets β par rapport aux hélices 3_{10} de 0,75, les modifications observées à faible TEL, dérivent de la **rupture des liaisons CO-NH** et de la réorganisation des groupements conduisant à la formation de cétones (ou d'aldéhydes), d'amines primaires et le dégagement de CO. Les évolutions confondues du CO et du NH dans les chaînes majoritaires (feuillets β) de la polyglycine, en fonction de la dose, montrent qu'ils sont consommés à la même vitesse sur l'ensemble du domaine de dose étudié. Ceci suggère la scission préférentielle de la liaison CO-NH. Cependant, l'attribution de certaines bandes d'absorption reste à

confirmer. En effet, elles pourraient être liées tant à des amines secondaires et des imines formées par la scission de la liaison CO-NH qu'à des amides secondaires formés après une scission des liaisons CO-CH₂ ou CH₂-NH.

Dans le cas de la **poly-DL-alanine (P-DL-A)**, les analyses spectrales après irradiation à faible TEL révèlent la formation de nouveaux groupements, dont certains présentent des similitudes avec ceux caractérisés dans les films de PG-TFA. Il s'agit de cétones et d'amines primaires. La différence entre la PG-TFA et la poly-DL-alanine est que ces composés semblent moins engagés dans des liaisons hydrogène (LH) que dans le PG. Cette observation soulève l'hypothèse de l'influence de la nature et de la force des LH dans le matériau vierge sur la nature des défauts macromoléculaires observés. Elle s'appuie sur les travaux antérieurs de (A. Gupta, 2005) et (Do et al., 1987b). Les cétones et les amines primaires étant le résultat d'une **scission préférentielle de la liaison CO-NH**. Cette scission explique, en plus de la formation des cétones et des amines primaires, le dégagement du monoxyde de carbone et les évolutions similaires du CO carbonyles et du NH amide dans le P-DL-A. Par ailleurs, dans le cas spécifique de la poly-DL-alanine, des défauts macromoléculaires supplémentaires tels que les isocyanates, absents dans les films de polyglycine (PG) irradiés, ont été identifiés. Bien que des hypothèses telles que la formation de nitriles aient été avancées, des études antérieures sur d'autres polymères suggèrent une difficulté à former ces composés sous des rayonnements ionisants de faible TEL (Steckenreiter et al., 1999), ce qui rend cette attribution incertaine voire impossible. Dans le cas de la P-DL-A, la scission des liaisons **CO-C_αH est importante étant donné qu'elle est la seule à pouvoir expliquer la formation d'isocyanates**.

Dans le cas de la **poly-L-proline (P-L-P)**, qui contient des amides tertiaires dans un cycle pyrrolidine, les **amides secondaires** constituent le premier groupement identifié lors d'irradiations à faible TEL. Leur formation peut résulter d'une scission d'une des liaisons impliquant l'atome d'azote (**N-C_αH ou N-CH₂**), en dehors de la liaison peptidique qui ne conduirait pas à la formation d'amides. Les schémas de scission associés à ces liaisons donnent lieu à des cétones, des amides secondaires et potentiellement des produits contenant des C=C, bien que l'évidence directe de la formation de groupes C=C ne soit pas présente dans nos spectres. La bande observée à 1686 cm⁻¹, généralement attribuée à des vibrations $\nu_{(C=C)}$, dans des alcènes trisubstitués, reste discutable en l'absence des bandes associées aux vibrations ω_{C-H} dans les spectres de soustraction. La formation de cétones et d'amines secondaires suggère une **scission au niveau de la liaison CO-NH**. L'attribution de la bande à 1686 cm⁻¹ reste en suspens même si son attribution à des amides secondaires a été proposée. L'évolution potentielle de la pyrrolidine vers le pyrrole, impliquant la perte de deux molécules de H₂, n'est pas évidente dans nos résultats.

La bande vers 2263 cm⁻¹, commune avec la P-DL-A, est attribuée à des vibrations relatives aux isocyanates. Contrairement à ce qui est observée dans les spectres de films de P-L-P, cette bande est double dans les spectres de films de P-DL-A. Ce dédoublement peut provenir d'isocyanates formés dans des environnements différents ou à la forme ionique du groupement isocyanate.

Quel que soit l'homopolypeptide considéré, les principaux **gaz radio-induits** émis à faible TEL sont le H₂, le CO, le CO₂ et le CH₄. La quantification de ce dernier s'est avérée difficile voire impossible.

L'émission de H₂ dans cette étude provient principalement de la rupture des liaisons CH. Le rendement radiochimique à dose nulle du dihydrogène dans les homopolypeptides varie linéairement en fonction du nombre relatif d'atomes d'hydrogène dans leur structure, indépendamment de la position des groupements portant l'hydrogène. Cette évolution a déjà été observée dans une série assez large de nylons ; sachant que la polyglycine peut être considéré comme le nylon 2.

La **formation de CO** est exclusive à la scission des fonctions amides. Les valeurs des rendements radiochimiques d'émission de CO dans le cas de la polyglycine et la polyalanine sont proches, suggérant que la présence du méthyle en chaîne latérale a peu d'influence sur l'évolution de la liaison peptidique. Ces résultats concordent avec d'autres études démontrant que la présence de méthyl en chaîne latérale a relativement peu d'effet sur le degré de dégradation de la chaîne principale. Cependant, dans le cas de la poly-

L-proline, le rendement d'émission de CO est doublé par rapport celui déterminé dans la PG ou la P-DL-A, indiquant une scission plus importante des liaisons amides tertiaires.

Par ailleurs, **la formation du CO₂** avec des rendements radiochimiques aussi élevés que ceux obtenus dans la présente étude, compte tenu de la structure chimique des unités répétitives dans les homopolymères. Elle a été attribuée à la scission de bouts de chaînes carboxyles. Cependant, en spectrométrie de masse, l'évolution de sa concentration massique dans le cas de la PG et de la P-DL-A en fonction de la dose n'a pas montré de tendance claire et en spectroscopie FTIR, le CO₂ gazeux radio-induit ne peut être attribué à un polymère donné dans la mesure où les trois homopolypeptides étaient irradiés simultanément. Dans le cas de PG, du CO₂ piégé dans le film a été identifié et quantifié. Par ailleurs, aucun CO₂ piégé n'a été détecté dans les films de P-DL-A et de P-L-P, contrairement aux films de PG en feuillets β. Dans ces derniers, soit la diffusion du CO₂ est faible, soit sa solubilité y est forte.

Ces observations révèlent que la rupture de la liaison CO-NH est un phénomène prépondérant dans la dégradation des homopolypeptides, qu'ils soient dotés ou non de chaînes latérales. En présence d'une chaîne latérale, cas de la P-DL-A et de la P-L-P, la scission de la liaison CO-C_αH semble significative. De même, en présence d'un cycle pyrrolidine et d'un amide tertiaire, tel que dans la P-L-P, en plus de la rupture de la liaison CO-NH, les liaisons N-C_αH ou N-CH₂ semblent également être affectées par l'irradiation. Ces résultats sont différents de ceux reportés dans le cas des irradiations sous rayons gamma dans lesquels la scission de la liaison C_α-N est considérée comme principale dans les homopolypeptides (Garrison et al., 1964) (Kempner, 1993) (Garrison, 1980) (Hill et al., 1980). Elle est la seule à pouvoir expliquer la formation d'amides primaires identifiés par ces auteurs et non identifiés dans ce travail.

Lorsque le TEL est augmenté de 2E-3 à 4,21 MeV/cm²/mg, l'effet du TEL sur les défauts macromoléculaires a uniquement été observé dans le cas des films de P-DL-A, avec l'apparition d'une **bande vers 2156 cm⁻¹** pouvant être attribuée soit au **CO piégé dans le film soit à un groupement cétène (O=C=CR₂)**, probablement formé à partir de la scission de la liaison CO-NH.

Dans le cas des films de P-L-P, la présence d'une variété de groupes carbonyles à fort TEL a été identifiée à travers l'élargissement de la bande dans la région des absorptions des vibrations ν_{C=O}. Au niveau des gaz formés, quel que soit l'homopolypeptide, lorsque le TEL est augmenté de 2E-3 à 4,21 MeV/cm²/mg, les valeurs des rendements de H₂ et de CO augmentent. Cette augmentation avec l'augmentation du TEL, suggère une scission de chaîne plus prononcée lors des irradiations à fort TEL, en relation avec la forte densité d'excitation et d'ionisation associée. Dans le cas de la P-L-P, le rendement du CO₂ diminue légèrement (30 %). À fort TEL, comme à faible TEL, **le rendement initial en hydrogène des trois homopolypeptides varient linéairement avec le nombre relatif d'atomes d'hydrogène dans un motif d'homopolypeptides**. Le ratio de G₀ pour CO entre les irradiations à fort et faible TEL montre que l'effet de TEL est identique dans le cas de P-DL-A et P-L-P un peu moins important que dans le cas de PG. Nous avons pu démontrer que dans le cas de la P-L-P, l'élimination de CH₄ suite à une modification de la chaîne latérale est envisagée dans le cas de la P-L-P mais pas aussi favorable que dans le cas de la P-DL-A.

L'analyse par déconvolution des spectres IRTF des films de PG irradiés à fort TEL a permis de suivre **spécifiquement l'évolution des chaînes en hélices 3₁₀**. Il en résulte que leur consommation est plus importante dans les films dans lesquels le ratio des chaînes en feuillets β est plus important. En plus des défauts déjà présentés plus haut, une composante de la bande d'amide II créée sous irradiation a été révélée par la déconvolution, renforçant l'hypothèse de la formation d'amides secondaires dans des résidus de chaînes. À faible ratio des chaînes en feuillets β, des bandes spécifiques aux amines primaires ont également été observées, signalant une diversité de composés azotés en fonction du ratio en feuillets β. En ce qui concerne l'émission gazeuse, les valeurs de G₂₅₀ (H₂), G₂₅₀ (CO₂) et G₂₅₀ (CH₄) restent indépendantes du ratio. La valeur la plus élevée de G₂₅₀ (CO) à faible ratio des chaînes en feuillets β, provient du supplément de CO créé dans les chaînes en hélices et dans les *random coils*.

Notre deuxième objectif était de déterminer l'influence de la structure en triple hélice sur les évolutions des chaînes peptidiques d'une part et **l'influence de la présence des molécules de H₂O structurales sur l'évolution structurale de la triple hélice sous rayonnements ionisants** d'autre part.

Pour étudier l'effet de la triple hélice sur le comportement sous rayonnements ionisants des chaînes peptidiques, des films de (PPG)₁₀ sous la conformation en triple hélice étendue ont été irradiés sous faisceaux ioniques. Même après irradiation aux très fortes doses, 80% des chaînes sont conservées dans la conformation en triple hélice. *Aucune des nouvelles bandes d'absorption observées dans les spectres IR n'est spécifique à la structure en triple hélice. Elles sont corrélées aux acides aminés formant le peptide. Le type de défauts radio-induit est surtout affecté par la structure des acides aminés constitutifs plutôt que par la structure secondaire majoritaire. Les positions des bandes communes formées étaient plus proche de celles formées dans le cas de la poly-L-proline en conformation PPII (chaîne individuelle de la triple hélice) plutôt que de celle de la polyglycine (feuilletts β majoritaire).*

Les gaz émis dans le (PPG)₁₀ sont identiques à ceux émis dans les homopolymères irradiés dans des conditions identiques, soit H₂, CO, CO₂ et CH₄. Le rendement d'hydrogène identifié dans le cas de (PPG)₁₀ est proche de celui de PG, celui de CO est plus faible que celui de la PG et de la P-L-P, celui de CO₂ est très proche de celui identifié dans le cas de P-L-P. La production de CH₄ fait suite à des scissions dans le cycle pyrrolidine dans le P-L-P et le processus est identique dans le (PPG)₁₀.

Pour étudier l'effet de la présence des molécules de **H₂O structurales sur l'évolution structurale de la triple hélice**, des films de (POG)₁₀ sous la conformation en triple hélice étendue ont été irradiés sous faisceaux ioniques. De manière similaire à ce qui a été souligné pour la (PPG)₁₀, la triple hélice semble ne pas être complètement dénaturée à des doses aussi élevées que 2 MGy. La comparaison des spectres IR des deux peptides modèles montre l'existence de défauts communs et celle de défauts spécifiques tels les acides carboxyliques (et/ou d'une cétone positionnée sur le cycle pyrrolidone) dans le (POG)₁₀. Ces résultats éclairent l'influence des molécules H₂O, un résultat attendu étant donné qu'en présence des molécules de H₂O, sous rayonnements, le radical hydroxyle est formé. C'est un radical nucléophile pour lequel les amides tertiaires sont des sites plus réactifs que les amides secondaires (Schuessler & Schilling, 1984).

Nos résultats sur la formation de défauts macromoléculaires dans les peptides modèles de collagène, bien que pertinents, manquent de quantification et certaines attributions restent à parfaire. La suite logique de ce travail est le traitement par déconvolution des spectres des films non irradiés et irradiés afin d'en extraire les évolutions des bandes d'amide. Puisque cette déconvolution est très couteuse en temps, notre équipe est actuellement en train de développer un programme qui va permettre de déconvoluer simultanément plusieurs zones spectrales et d'extraire les résultats numériques. Ce logiciel devrait permettre de gagner un temps précieux et rendre la déconvolution plus usuelle. Dans le cas de la (POG)₁₀, une considération importante est d'effectuer un échange isotopique H/D des atomes d'hydrogène labiles afin de libérer la zone spectrale d'absorption liées aux vibrations $\nu_{C=O}$ amides des bandes d'absorption liées aux vibrations δ_{HOH} .

Certaines des expériences programmées dans le cadre de cette thèse n'ont pas pu être effectuées pour des raisons d'accès aux équipements, soit du fait des pannes ou de la reprogrammation des irradiations qui ont fait prendre beaucoup de retard. Ces expériences concernent le suivi de l'évolution de la cristallinité des échantillons en fonction de la dose déposée, les études thermiques des trois homopolypeptides et des peptides modèles, ainsi quelques analyses ciblées en HPLC ; dans le but d'affiner les mécanismes de création des défauts. Un doute important demeure sur l'émission de CO₂. Nous l'avons attribué à la présence d'un nombre important de bouts de chaînes car les longueurs des chaînes sont courtes dans les polymères étudiés. Il faudra tester cette hypothèse à travers l'étude d'oligomères de tailles différentes et de polymères avec des chaînes très longues et homodisperses comme le polyproline récemment mis en catalogue chez Sigma Aldrich.

Passer des peptides modèles de collagène au collagène de type II, s'annonce complexe du fait de la diversité des acides aminés présents dans le collagène mais également par la présence d'un réseau complexe de LH directes ou intercédées par les molécules H₂O. Dans ce cas, la spectroscopie IRFT trouve ses limites puisque les expériences de Mme Tagni Gomez-Leduc menées sur le collagène de type II après échange isotopique H/D pour dégager le domaine spectral d'intérêt, ont donné quelques résultats intéressants mais globaux. Il en ressort que, quelque soit l'atmosphère dans laquelle il est irradié (différents niveaux d'humidité), le collagène perd les molécules H₂O internes. Ce qui implique la réorganisation des liaisons hydrogène dans la triple hélice. Comme la mise en place ou la destruction d'une liaison hydrogène est corrélée avec le déplacement de la position de la liaison FTIR, il a été difficile de séparer l'altération des LH (nombre et force) de la destruction des groupes amides. Il est donc nécessaire, d'intégrer des méthodes propres à la biologie moléculaire telles que l'électrophorèse sur gel, afin de déterminer ou du moins d'approcher le ratio scissions de chaînes et réticulations ainsi que la taille des fragments formés. L'analyse thermogravimétrique (ATG) peut également fournir des informations sur les variations des quantités d'eau fortement et faiblement liées en fonction de la dose. Enfin la HPLC peut être utile à condition d'en trouver une équipée de colonnes compatibles avec des acides. En parallèle, la reprise en eau en fonction du niveau de dégradation et l'évolution des configurations d'interaction des molécules H₂O absorbées (réseau des LH établies) permettra de mieux comprendre l'effet du réseau des LH impliquées dans la stabilité de la triple hélice du collagène sur son comportement sous irradiation. Afin de se rapprocher des conditions d'irradiations prévalant en radiobiologie, ces analyses devront être effectuées après des irradiations aux faibles doses.

Les résultats de cette thèse ont été obtenus dans des conditions d'irradiation anaérobiques. Irradier en atmosphère inerte s'imposait par la nouveauté de ce sujet et la recherche d'une méthodologique systématique. Cependant, afin de se rapprocher des atmosphères d'utilisation, ces matériaux devront être étudiés en atmosphère oxydante ou humide. Donc, une perspective à ces travaux est de mener une étude systématique qui permet de mieux définir l'effet de l'influence de l'environnement, telles que l'atmosphère oxydante et la présence d'humidité (en atmosphères riches en D₂O). Bref, il reste beaucoup de chemin à parcourir pour que l'évolution du collagène II en conditions d'hadronthérapie soit comprise.

Bibliographie

- Adzhubei, A., Sternberg, M., & Makarov, A. (2013). Polyproline-II Helix in Proteins : Structure and Function. *Journal of molecular biology*, 425. <https://doi.org/10.1016/j.jmb.2013.03.018>
- Arnott, S., Dover, S. D., & Elliott, A. (1967). Structure of β -poly-L-alanine : Refined atomic co-ordinates for an anti-parallel beta-pleated sheet. *Journal of molecular biology*, 30(1), 201-208.
- Astbury, W. T. (1949). Structure of polyglycine. *Nature*, 163(4149), 722-722.
- Balanzat, E., & Bouffard, S. (1992). Basic phenomena of the particle-matter interaction. *Solid State Phenomena*, 30, 7-74.
- Balanzat, E., Bouffard, S., Le Moël, A., & Betz, N. (1994). Physico-chemical modifications induced in polymers by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 91(1), 140-145. [https://doi.org/10.1016/0168-583X\(94\)96204-9](https://doi.org/10.1016/0168-583X(94)96204-9)
- Ballistreri, A., Giuffrida, M., Maravigna, P., & Montaudo, G. (1985a). Direct mass spectrometry of polymers. XII. Thermal fragmentation processes in poly- α -aminoacids. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23(4), 1145-1161.
- Ballistreri, A., Giuffrida, M., Maravigna, P., & Montaudo, G. (1985b). Direct mass spectrometry of polymers. XIII.. Thermal fragmentation processes in copoly- α -amino acids. *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, 23(6), 1731-1747. <https://doi.org/10.1002/pol.1985.170230614>
- Banc, A., Desbat, B., & Cavagnat, D. (2011). Ab initio calculations of proline vibrations with and without water : Consequences on the infrared spectra of proline-rich proteins. *Applied Spectroscopy*, 65(7), 817-819.
- Barth, A. (2000). The infrared absorption of amino acid side chains. *Progress in biophysics and molecular biology*, 74(3-5), 141-173.
- Barth, A. (2007a). Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1767(9), 1073-1101. <https://doi.org/10.1016/j.bbabi.2007.06.004>
- Barth, A. (2007b). Infrared spectroscopy of proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA)-Bioenergetics*, 1767(9), 1073-1101.
- Basiuk, V. A., & Douda, J. (2000). Pyrolysis of poly-glycine and poly-l-alanine : Analysis of less-volatile products by gas chromatography/Fourier transform infrared spectroscopy/mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 55(2), 235-246.
- Bella, J., Brodsky, B., & Berman, H. M. (1995). Hydration structure of a collagen peptide. *Structure (London, England: 1993)*, 3(9), 893-906. [https://doi.org/10.1016/S0969-2126\(01\)00224-6](https://doi.org/10.1016/S0969-2126(01)00224-6)
- Berk, S., & Gisser, H. (1973). Radiation chemistry of nitrogen and sulfur heterocyclics. *Radiation Research*, 56(1), 71-82.
- Berlin, E., Kliman, P. G., Anderson, B. A., & Pallansch, M. J. (1971). Calorimetric measurement of the heat of desorption of water vapor from amorphous and crystalline lactose. *Thermochimica Acta*, 2(2), 143-152.
- Bethe, H. (1930). Zur Theorie des Durchgangs schneller Korpuskularstrahlen durch Materie. *Annalen Der Physik*, 397(3), 325-400. <https://doi.org/10.1002/andp.19303970303>
- Bethe, H. A. (1953). Passage of radiations through matter. *Experimental nuclear physics*.
- Beyler, C. L., & Hirschler, M. M. (2002). Thermal decomposition of polymers. *SFPE handbook of fire protection engineering*, 2(7), 111-131.

- Boon, J. J., & De Leeuw, J. W. (1987). Amino acid sequence information in proteins and complex proteinaceous material revealed by pyrolysis-capillary gas chromatography-low and high resolution mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, *11*, 313-327.
- Bowes, J. H., & Moss, J. A. (1962a). The effect of gamma radiation on collagen. *Radiation research*, *16*(3), 211-223.
- Bowes, J. H., & Moss, J. A. (1962b). The effect of gamma radiation on collagen. *Radiation research*, *16*(3), 211-223.
- Branden, C. I., & Tooze, J. (2012). *Introduction to protein structure*. Garland Science.
- Bretscher, L. E., Jenkins, C. L., Taylor, K. M., DeRider, M. L., & Raines, R. T. (2001). Conformational Stability of Collagen Relies on a Stereoelectronic Effect. *Journal of the American Chemical Society*, *123*(4), 777-778. <https://doi.org/10.1021/ja005542v>
- Brown, L., & Trotter, I. F. (1956). X-ray studies of poly-L-alanine. *Transactions of the Faraday Society*, *52*, 537-548.
- Bryan, M. A., Brauner, J. W., Anderle, G., Flach, C. R., Brodsky, B., & Mendelsohn, R. (2007a). FTIR Studies of Collagen Model Peptides : Complementary Experimental and Simulation Approaches to Conformation and Unfolding. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(25), 7877-7884. <https://doi.org/10.1021/ja0711154i>
- Bryan, M. A., Brauner, J. W., Anderle, G., Flach, C. R., Brodsky, B., & Mendelsohn, R. (2007b). FTIR Studies of Collagen Model Peptides : Complementary Experimental and Simulation Approaches to Conformation and Unfolding. *Journal of the American Chemical Society*, *129*(25), 7877-7884. <https://doi.org/10.1021/ja0711154i>
- Budzikiewicz, H. (1964). Interpretation of mass spectra of organic compounds. (*No Title*). <https://cir.nii.ac.jp/crid/1130282269616971264>
- Caswell, D. S., & Spiro, T. G. (1987). Proline signals in ultraviolet resonance Raman spectra of proteins : Cis-trans isomerism in polyproline and ribonuclease A. *Journal of the American Chemical Society*, *109*(9), 2796-2800. <https://doi.org/10.1021/ja00243a037>
- Chang, Z., & LaVerne, J. A. (2001). The gases produced in gamma and heavy-ion radiolysis of poly (methyl methacrylate). *Radiation Physics and Chemistry*, *62*(1), 19-24.
- Chang, Z., & LaVerne, J. A. (2002). The γ -Radiolysis of Nylons : Molecular Rearrangement and Gas Production. *The Journal of Physical Chemistry B*, *106*(2), 508-514. <https://doi.org/10.1021/jp012698o>
- Chapiro, A. (1962). *Radiation Chemistry of Polymeric Systems*. Interscience Publishers.
- Charlesby, A. (2016). *Atomic Radiation and Polymers : International Series of Monographs on Radiation Effects in Materials*. Elsevier.
- Chipara, M., Romero, J. R., Ignat, M., Constantinescu, B., & Secu, C. (2003). ESR studies on collagen irradiated with protons. *Polymer degradation and stability*, *80*(1), 45-49.
- Chou, D. H., & Morr, C. V. (1979). Protein-water interactions and functional properties. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, *56*(1), A53-A62. <https://doi.org/10.1007/BF02671785>
- Clegg, D. W. (1991). *Irradiation effects on polymers*. Elsevier Applied Science.
- Colthup, N. (2012). *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*. Elsevier. https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=RZSJ_5mkH-YC&oi=fnd&pg=PP1&dq=colthup+introduction&ots=NjXrPeDI3N&sig=a3aaYGST66GltQC26xhJhpOCRM
- Cornishbowden, A. (1984). IUPAC-IUB Joint-Commission-on-Biochemical-Nomenclature (Jcbn)—nomenclature and symbolism for amino-acids and peptides—Recommendations 1983. *Biochem. J*, *219*, 345-373.

- Crick, F. H. C., & Rich, A. (1955). Structure of polyglycine II. In *The Excitement of Discovery : Selected Papers of Alexander Rich : A Tribute to Alexander Rich* (p. 101-102). World Scientific.
- Cucos, A., & Budrugaec, P. (2014). Simultaneous TG/DTG–DSC–FTIR characterization of collagen in inert and oxidative atmospheres. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, *115*(3), 2079-2087. <https://doi.org/10.1007/s10973-013-3116-1>
- Dannoux-Papin, A. (2007). *Extrapolation dans le temps des cinétiques de production des produits de dégradation radiolytique : Application à un polyuréthane* [PhD Thesis, Paris 11]. <https://www.theses.fr/2007PA112037>
- De Lozé, C., & Josien, M. L. (1969). Changement de structure de la poly-l-proline à l'état solide par hydratation : Etude par spectrométrie infra-rouge. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, *8*(4), 449-464.
- Do, C. H., Pearce, E. M., Bulkin, B. J., & Reimschuessel, H. K. (1987a). FT–IR spectroscopic study on the photo- and photooxidative degradation of nylons. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *25*(8), 2301-2321. <https://doi.org/10.1002/pola.1987.080250826>
- Do, C. H., Pearce, E. M., Bulkin, B. J., & Reimschuessel, H. K. (1987b). FT–IR spectroscopic study on the photo- and photooxidative degradation of nylons. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, *25*(8), 2301-2321. <https://doi.org/10.1002/pola.1987.080250826>
- Elliott, A. (1954a). Infra-red spectra of polypeptides with small side chains. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *226*(1166), 408-421.
- Elliott, A. (1954b). Infra-red spectra of polypeptides with small side chains. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, *226*(1166), 408-421.
- Elliott, A., & Ambrose, E. J. (1950). Structure of Synthetic Polypeptides. *Nature*, *165*(4206), Article 4206. <https://doi.org/10.1038/165921a0>
- Elliott, A., & Malcolm, B. R. (1956a). Structure and properties of synthetic polypeptides and silk proteins. *Transactions of the Faraday Society*, *52*, 528. <https://doi.org/10.1039/tf9565200528>
- Elliott, A., & Malcolm, B. R. (1956b). Structure and properties of synthetic polypeptides and silk proteins. *Transactions of the Faraday Society*, *52*, 528-536.
- Evans, J. C., & Wahr, J. C. (1959). Thermodynamic and spectroscopic study of pyrrolidine. II. Vibrational spectra and configuration. *The Journal of Chemical Physics*, *31*(3), 655-662.
- Fanconi, B., & Finegold, L. (1975). Vibrational states of the biopolymer polyglycine II : Theory and experiment. *Science*, *190*(4213), 458-460.
- Farhataziz. (1987). *Radiation chemistry : Principles and applications*. VCH Publishers.
- Ferry, M. (2008). *Comportement des verres cyclohexane/benzène et des copolymères éthylène/styrène sous rayonnements ionisants : Transferts d'énergie et d'espèces entre les groupements aliphatiques et aromatiques* [Phdthesis, Université de Caen]. <https://theses.hal.science/tel-00351263>
- Ferry, M., & Ngonon, Y. (2021). Energy transfer in polymers submitted to ionizing radiation : A review. *Radiation Physics and Chemistry*, *180*, 109320.
- Ferry, M., Ngonon-Ravache, Y., Aymes-Chodur, C., Clochard, M. C., Coqueret, X., Cortella, L., Pellizzi, E., Rouif, S., & Esnouf, S. (2016). Ionizing Radiation Effects in Polymers. In *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.02095-6>
- Ferry, M., Ngonon-Ravache, Y., Picq, V., & Balanzat, E. (2008). Irradiation of Atactic Polystyrene : Linear Energy Transfer Effects. *The Journal of Physical Chemistry B*, *112*(35), 10879-10889. <https://doi.org/10.1021/jp801865s>
- Fields, G. B. (2010). Synthesis and biological applications of collagen-model triple-helical peptides. *Organic & biomolecular chemistry*, *8*(6), 1237-1258. <https://doi.org/10.1039/b920670a>

- Firsov, B. (s. d.). *A QUALITATIVE INTERPRETATION OF THE MEAN ELECTRON EXCITATION ENERGY IN ATOMIC COLLISIONS*.
- Fraser, R. D., MacRae, T. P., Miller, A., & Suzuki, E. (1983). Molecular conformation and packing in collagen fibrils. *Journal of Molecular Biology*, *167*(2), 497-521. [https://doi.org/10.1016/s0022-2836\(83\)80347-7](https://doi.org/10.1016/s0022-2836(83)80347-7)
- Frushour, B. G., & Koenig, J. L. (1974). Raman spectroscopic study of mechanically deformed poly-L-alanine. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, *13*(3), 455-474.
- Frushour, B. G., & Koenig, J. L. (1975). Raman spectra of D and L amino acid copolymers. Poly-DL-alanine, poly-DL-leucine, and poly-DL-lysine. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, *14*(2), 363-377.
- Garrett, R. W., Hill, D. J., Ho, S.-Y., O'Donnell, J. H., O'Sullivan, P. W., & Pomery, P. J. (1982). Radiolysis of N-acetyl amino acids as model compounds for radiation degradation of polypeptides. *Radiation Physics and Chemistry* (1977), *20*(5-6), 351-358.
- Garrison, W. M. (1980). *Chemical actions of ionizing radiation on oligopeptide derivatives of glycine in the neutral (Zwitterion) and basic forms*.
<https://escholarship.org/content/qt3qm7z5w0/qt3qm7z5w0.pdf>
- Garrison, W. M. (1987). Reaction mechanisms in the radiolysis of peptides, polypeptides, and proteins. *Chemical Reviews*, *87*(2), 381-398. <https://doi.org/10.1021/cr00078a006>
- Garrison, W. M., Jayko, M. E., & Bennett-Corniea, W. (1964). Radiation-Chemical Oxidation of Peptides in the Solid State. *Science*, *146*(3641), 250-252. <https://doi.org/10.1126/science.146.3641.250>
- Garrison, W. M., Jayko, M. E., Rodgers, M. A., Sokol, H. A., & Bennett-Corniea, W. (1967). *Ionization and excitation in peptide radiolysis*.
- Gauza-Włodarczyk, M., Kubisz, L., & Włodarczyk, D. (2017). Amino acid composition in determination of collagen origin and assessment of physical factors effects. *International Journal of Biological Macromolecules*, *104*, 987-991. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.07.013>
- Georgakilas, A. G. (2015). Bystander and non-targeted effects : A unifying model from ionizing radiation to cancer. In *Cancer letters* (Vol. 356, Numéro 1, p. 3-4). <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/24704295/>
- Gkikas, M., Iatrou, H., Thomaidis, N. S., Alexandridis, P., & Hadjichristidis, N. (2011). Well-Defined Homopolypeptides, Copolypeptides, and Hybrids of Poly(L-proline). *Biomacromolecules*, *12*(6), 2396-2406. <https://doi.org/10.1021/bm200495n>
- Grant, J. D., & Chang, J. Y. (2014). Proton-based stereotactic ablative radiotherapy in early-stage non-small-cell lung cancer. *BioMed research international*, *2014*.
<https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/389048/>
- Gupta, A. (2005). *Improving UV resistance of high strength fibers*.
<https://repository.lib.ncsu.edu/handle/1840.16/1092>
- Gupta, V. D., Singh, R. D., & Dwivedi, A. M. (1973). Vibrational spectra and dispersion curves of poly-L-proline II chain. *Biopolymers*, *12*(6), 1377-1385. <https://doi.org/10.1002/bip.1973.360120613>
- Gupta, V. D., Trevino, S., & Boutin, H. (1968). Vibration spectra of polyglycine. *The Journal of Chemical Physics*, *48*(7), 3008-3015.
- Haberthur, U., & Elias, H. (1971). Polymers from Cyclic Dilactams .1. Homopolymerization of 2,5-Dioxopiperazine. *MAKROMOLEKULARE CHEMIE*, *144*(MAY27), 183-+.
- Hassan, N. M., Matai, Y., Kusumoto, T., Mori, Y., Kanasaki, M., Oda, K., Kitamura, H., Konishi, T., Kodaira, S., Yasuda, N., & Yamauchi, T. (2013). On the mechanism of the sensitization of PADC (poly(allyl diglycol carbonate)) track detectors by carbon dioxide treatment. *Radiation Measurements*, *59*, 23-29. <https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2013.10.008>

- Hawkins, C. L., & Davies, M. J. (2001). Generation and propagation of radical reactions on proteins. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Bioenergetics*, 1504(2-3), 196-219. [https://doi.org/10.1016/S0005-2728\(00\)00252-8](https://doi.org/10.1016/S0005-2728(00)00252-8)
- Hellstrom, S. L. (2007). Basic models of spin coating. *Submitted as coursework for Physics*, 210.
- Heuvel, H. M., & Lind, K. C. J. B. (1970). ESR study of the initial reaction of the photodegradation of nylon 6. *Journal of Polymer Science Part A-2: Polymer Physics*, 8(3), 401-410. <https://doi.org/10.1002/pol.1970.160080306>
- Hidden Analytical : « Quadrupole mass spectrometry concepts », notice technique—Google Search. (s. d.). Consulté 12 septembre 2023, à l'adresse https://www.google.fr/search?q=Hidden+Analytical+%3A+%C2%AB+Quadrupole+mass+spectrometry+concepts+%C2%BB%2C+notice+technique&btnK=Google+Search&bih=722&biw=1442&hl=en&sxsrf=ALiCzsakZl18-8I6ZN21vuKykh5NqP_S4A%3A1673013197630&source=hp&ei=zSe4Y6rPI8GlkdUPiZq56Ao&iflsig=AjIK0e8AAAAAY7g13Z1ci6eA76FsV-__aDlfclyCdeMD&ved=0ahUKEwj6eLqi7P8AhXBUqQEhQINDq0Q4dUDCAg&uact=5&oq=loic.lepluar t%40ensicaen.fr&gs_lcp=Cgdnd3Mtd2I6EAM6BAgjECc6CAguENQCEJECOGUIABCRAjoKCC4QxwEQ0QMQQzoFCAAQgAQ6CwguEIAEEMcBENEDoGQIABBDoggILhCABBDDUAjoHCC4Q1AIQQzoKCC4QgAQQh wIQFDoeCC4QQzoFCC4QgAQ6CAguEIAEEMsBOggiABCABBDDLAToKCC4QgAQQChDLAToECAAQHjoGC AAQHhAKOggiABAE8QCjoGCAAQHhANOGgiABAIEB4QDVAAWJ9FYNFGaABwAHgAgAFkiAGKDZIBB DIOLjGYAQCGAQE&scient=gws-wiz
- Hill, D. J. T., Garrett, R. W., Ho, S. Y., O'Donnell, J. H., O'Sullivan, P. W., & Pomery, P. J. (1981). Radiolysis of model polypeptides in the solid state : Radiation sensitivity and side chain structure. *Radiation Physics and Chemistry (1977)*, 17(3), 163-171. [https://doi.org/10.1016/0146-5724\(81\)90267-3](https://doi.org/10.1016/0146-5724(81)90267-3)
- Hill, D. J. T., Ho, S. Y., O'Donnell, J. H., O'Sullivan, P. W., & Pomery, P. J. (1980). The mechanism of radiation degradation of polypeptides. *Polymer Degradation and Stability*, 3(1), 83-86. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(80\)90010-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(80)90010-5)
- Hill, D. J. T., O'Donnell, J. H., Pomery, P. J., & Whittaker, A. K. (1985). Photolysis of poly(amino acid)s at 77K : An ESR study. *Polymer Degradation and Stability*, 10(1), 15-23. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(85\)90017-5](https://doi.org/10.1016/0141-3910(85)90017-5)
- Hollingsworth, S. A., & Karplus, P. A. (2010). *A fresh look at the Ramachandran plot and the occurrence of standard structures in proteins.*
- Hu, X., Raja, W. K., An, B., Tokareva, O., Cebe, P., & Kaplan, D. L. (2013). Stability of Silk and Collagen Protein Materials in Space. *Scientific Reports*, 3(1), 3428. <https://doi.org/10.1038/srep03428>
- Huang, M., Lv, S., & Zhou, C. (2013). Thermal decomposition kinetics of glycine in nitrogen atmosphere. *Thermochimica Acta*, 552, 60-64. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.11.006>
- Hulmes, D. J. S. (2008). Collagen Diversity, Synthesis and Assembly. In P. Fratzl (Éd.), *Collagen : Structure and Mechanics* (p. 15-47). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-0-387-73906-9_2
- Isemura, T., Ikeda, S., Tokiwa, F., & Noguchi, J. (1961). Studies on Long Chain Alkyl Amides of Water-soluble Poly- α -amino Acids. I. Amphipathic Properties of Poly-DL-alanine Dodecylamide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 34(9), 1236-1242.
- Itoh, K., Ikeda, A., Iwamoto, T., & Nishizawa, S. (2011). DFT calculation analysis of terahertz time-domain spectra of polyalanines. *Journal of Molecular Structure*, 1006(1-3), 52-58.
- Itoh, K., Nakahara, T., Shimanouchi, T., Oya, M., Uno, K., & Iwakura, Y. (1968). Far-infrared spectra of polyalanines with α -helical and β -form structures. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 6(12), 1759-1766.

- Jariashvili, K., Madhan, B., Brodsky, B., Kuchava, A., Namicheishvili, L., & Metreveli, N. (2012a). Uv damage of collagen : Insights from model collagen peptides. *Biopolymers*, 97(3), 189-198.
<https://doi.org/10.1002/bip.21725>
- Jariashvili, K., Madhan, B., Brodsky, B., Kuchava, A., Namicheishvili, L., & Metreveli, N. (2012b). UV damage of collagen : Insights from model collagen peptides. *Biopolymers*, 97(3), 189-198.
- Jennifer, N., & Chêne, P. (2022, août 20). *Clarification on the Fascial helix*.
<https://www.Revue.Sdo.Osteo4pattes.Eu>
<https://www.revue.sdo.oste4pattes.eu/spip.php?article2772>
- Jevremovic, T. (2009). *Nuclear Principles in Engineering*. Springer US. <https://doi.org/10.1007/978-0-387-85608-7>
- Joffre, H., & Pages, L. (1968). *Coefficients d'atténuation massique et d'absorption massique en énergie pour les photons de 10 KeV à 10 MeV*. Commis. Energ. At. Cent. Etud. <https://cds.cern.ch/record/130722>
- Johnson, P. S., Cook, P. L., Liu, X., Yang, W., Bai, Y., Abbott, N. L., & Himpfel, F. J. (2011). Universal mechanism for breaking amide bonds by ionizing radiation. *The Journal of chemical physics*, 135(4).
<https://pubs.aip.org/aip/jcp/article/135/4/044702/72704>
- Johnston, N., & Krimm, S. (1971). An infrared study of unordered poly-l-proline in CaCl₂ solutions. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 10(12), 2597-2605.
- Kamińska, A., & Sionkowska, A. (1996). Effect of UV radiation on the infrared spectra of collagen. *Polymer Degradation and Stability*, 51(1), 19-26. [https://doi.org/10.1016/0141-3910\(95\)00159-X](https://doi.org/10.1016/0141-3910(95)00159-X)
- Katagai, R., & Shimoyama, J.-I. (1969). The viscosity change of poly-dl-alanine in aqueous solution. *Die Makromolekulare Chemie: Macromolecular Chemistry and Physics*, 127(1), 282-285.
- Kawahara, K., Nishi, Y., Nakamura, S., Uchiyama, S., Nishiuchi, Y., Nakazawa, T., Ohkubo, T., & Kobayashi, Y. (2005). Effect of hydration on the stability of the collagen-like triple-helical structure of [4(R)-hydroxyprolyl-4(R)-hydroxyprolylglycine]₁₀. *Biochemistry*, 44(48), 15812-15822.
<https://doi.org/10.1021/bi051619m>
- Kempner, E. S. (1993). Damage to proteins due to the direct action of ionizing radiation. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 26(1), 27-48. <https://doi.org/10.1017/S0033583500003954>
- Koide, T. (2005). Triple Helical Collagen-Like Peptides : Engineering and Applications in Matrix Biology. *Connective Tissue Research*, 46(3), 131-141. <https://doi.org/10.1080/03008200591008518>
- Kopito, R. R. (2000). Aggresomes, inclusion bodies and protein aggregation. *Trends in cell biology*, 10(12), 524-530.
- Korgaonkar, K. S., & Joshi, S. V. (1968). Gamma Irradiation Studies with Synthetic Polyamino Acids : Studies with Poly-L-Tyrosine and Poly-DL-Alanine Using Monolayer Technique. *Radiation Research*, 35(1), 213. <https://doi.org/10.2307/3572446>
- Kornacka, E. M., Przybytniak, G., & Zimek, Z. (2018). Radicals initiated by gamma-rays in collagen and its main components. *Radiation Physics and Chemistry*, 142, 4-8.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2017.03.034>
- Kotch, F. W., Guzei, I. A., & Raines, R. T. (2008). Stabilization of the collagen triple helix by O-methylation of hydroxyproline residues. *Journal of the American Chemical Society*, 130(10), 2952-2953.
<https://doi.org/10.1021/ja800225k>
- Krimm, S., & Bandekar, J. (1986a). Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins. *Advances in protein chemistry*, 38, 181-364.
- Krimm, S., & Bandekar, J. (1986b). Vibrational spectroscopy and conformation of peptides, polypeptides, and proteins. *Advances in Protein Chemistry*, 38, 181-364. [https://doi.org/10.1016/s0065-3233\(08\)60528-8](https://doi.org/10.1016/s0065-3233(08)60528-8)

- Krimm, S., & Kuroiwa, K. (1968). Low temperature infrared spectra of polyglycines and C—H... O—C hydrogen bonding in polyglycine II. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 6(3), 401-407.
- Kumar, V. (2021, avril 15). Proteins : Definition, Roles, Functions and Structure. *Microbiology Notes*. <https://microbiologynotes.org/proteins-definition-roles-functions-and-structure/>
- Kuntz, I. D. (1971). Hydration of macromolecules. III. Hydration of polypeptides. *Journal of the American Chemical Society*, 93(2), 514-516. <https://doi.org/10.1021/ja00731a036>
- Lalande, M. (2018a). *Processus induits par l'irradiation de modèles peptidiques de la triple hélice du collagène en phase gazeuse* [PhD Thesis]. Normandie Université.
- Lalande, M. (2018b). *Processus induits par l'irradiation de modèles peptidiques de la triple hélice du collagène en phase gazeuse* [PhD Thesis, Normandie Université]. <https://theses.hal.science/tel-01997606/>
- Lalande, M. (2018c). *Processus induits par l'irradiation de modèles peptidiques de la triple hélice du collagène en phase gazeuse* [PhD Thesis, Normandie Université]. <https://theses.hal.science/tel-01997606/>
- Lalande, M., Abdelmouleh, M., Ryszka, M., Vizcaino, V., Rangama, J., Méry, A., Durantel, F., Schlathölter, T., & Pouilly, J.-C. (2018). Irradiation of isolated collagen mimetic peptides by x rays and carbon ions at the Bragg-peak energy. *Physical Review A*, 98(6), 062701.
- Lalande, M., Schwob, L., Vizcaino, V., Chirot, F., Dugourd, P., Schlathölter, T., & Pouilly, J. (2019). Direct Radiation Effects on the Structure and Stability of Collagen and Other Proteins. *ChemBioChem*, 20(24), 2972-2980. <https://doi.org/10.1002/cbic.201900202>
- L'Annunziata, M. (2003). Nuclear Radiation, Its Interaction with Matter and Radioisotope Decay. *Handbook of Radioactivity Analysis*, 1-121. <https://doi.org/10.1016/B978-012436603-9/50006-5>
- Lara, P. C., López-Peñalver, J. J., de Araújo Farias, V., Ruiz-Ruiz, M. C., Oliver, F. J., & de Almodóvar, J. M. R. (2015). Direct and bystander radiation effects : A biophysical model and clinical perspectives. *Cancer letters*, 356(1), 5-16.
- Lazarev, Y. A., Grishkovsky, B. A., & Khromova, T. B. (1985a). Amide I band of IR spectrum and structure of collagen and related polypeptides. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 24(8), 1449-1478.
- Lazarev, Yu. A., Grishkovsky, B. A., & Khromova, T. B. (1985b). Amide I band of IR spectrum and structure of collagen and related polypeptides. *Biopolymers*, 24(8), 1449-1478. <https://doi.org/10.1002/bip.360240804>
- Lazarev, Yu. A., Grishkovsky, B. A., & Khromova, T. B. (1985c). Amide I band of IR spectrum and structure of collagen and related polypeptides. *Biopolymers*, 24(8), 1449-1478. <https://doi.org/10.1002/bip.360240804>
- Lazarev, Yu. A., Lazareva, A. V., Shibnev, V. A., & Esipova, N. G. (1978). Infrared spectra and structure of synthetic polytripeptides. *Biopolymers*, 17(5), 1197-1214. <https://doi.org/10.1002/bip.1978.360170508>
- Leclerc, G., Pireaux, J. J., Caudano, R., Hönings, C., & Höcker, H. (1994). High resolution electron energy loss spectroscopy investigation of molecular conformation at the surface of poly(amino acid)s films. *The Journal of Chemical Physics*, 101(1), 781-787. <https://doi.org/10.1063/1.468133>
- Lee, S.-H., & Krimm, S. (1998). *Ab initio-based vibrational analysis of α -poly(L-alanine)*. <http://deepblue.lib.umich.edu/handle/2027.42/37875>
- Li, L., & Lubman, D. M. (1989). Resonant two-photon ionization for the identification of thermal decomposition products in the laser desorption of small peptides. *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, 3(1), 12-16. <https://doi.org/10.1002/rcm.1290030107>

- Lin, R.-J., Jang, S., Kim, H., Wu, C.-C., & Li, F.-Y. (2013). Site Specificity on OH α -H Abstraction Reaction for a Zwitterionic β -Hairpin Peptide in Aqueous Solution : A Theoretical Investigation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 117(3), 771-783. <https://doi.org/10.1021/jp308879r>
- Lindhard, J., Scharff, M., & Schiøtt, H. E. (1963). *Range concepts and heavy ion ranges* (Vol. 33). Munksgaard Copenhagen.
- Lin-Vien, D., Colthup, N. B., Fateley, W. G., & Grasselli, J. G. (1991). *The handbook of infrared and Raman characteristic frequencies of organic molecules*. Elsevier.
<https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=bYWNSi6abvwC&oi=fnd&pg=PP1&dq=Lin-Vien&ots=yidx6Gu5p4&sig=SJwpRIFqL56KvyOSHpf3lxYugcg>
- Lotz, B. (1974). Crystal structure of polyglycine I. *Journal of Molecular Biology*, 87(2), 169-180.
- Lu, H., Li, F., & Lin, S. H. (2007). Site specificity of α -H abstraction reaction among secondary structure motif—An *ab initio* study. *Journal of Computational Chemistry*, 28(4), 783-794.
<https://doi.org/10.1002/jcc.20605>
- Maréchal, Y. (2011). The molecular structure of liquid water delivered by absorption spectroscopy in the whole IR region completed with thermodynamics data. *Journal of Molecular Structure*, 1004(1-3), 146-155.
- Marques, R. (2018, juillet 11). *Otimização de Métodos GC-FID & Desenvolvimento de um Método FTIR, Complementar à Análise Sensorial*.
<https://www.semanticscholar.org/paper/Otimiza%C3%A7%C3%A3o-de-M%C3%A9todos-GC-FID-%26-Desenvolvimento-de-%C3%A0-Marques/66ed8fcfedc25858ec03363d7c3cb8bf840f52d6>
- Merritt Jr, C., & Robertson, D. H. (1967). The analysis of proteins, peptides and amino acids by pyrolysis-gas chromatography and mass spectrometry. *Journal of Chromatographic Science*, 5(2), 96-98.
- Miller, E. J., & Matukas, V. J. (1969). CHICK CARTILAGE COLLAGEN : A NEW TYPE OF α 1 CHAIN NOT PRESENT IN BONE OR SKIN OF THE SPECIES. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 64(4), 1264-1268.
- Miyazawa, T., & Blout, E. R. (1961). The Infrared Spectra of Polypeptides in Various Conformations : Amide I and II Bands1. *Journal of the American Chemical Society*, 83(3), 712-719.
<https://doi.org/10.1021/ja01464a042>
- Miyazawa, T., Masuda, Y., & Fukushima, K. (1962). Chain conformation and amide V band of polypeptides. *Journal of Polymer Science*, 62(174), S62-S64.
- Mizuno, K., Hayashi, T., Peyton, D. H., & Bächinger, H. P. (2004). Hydroxylation-induced Stabilization of the Collagen Triple Helix : ACETYL-(GLYCYL-4(R)-HYDROXYPROLYL-4(R)-HYDROXYPROLYL)10-NH2 FORMS A HIGHLY STABLE TRIPLE HELIX *. *Journal of Biological Chemistry*, 279(36), 38072-38078.
<https://doi.org/10.1074/jbc.M402953200>
- Moldoveanu, S. C. (2010). Chapter 18 Pyrolysis of Amino Acids and Small Peptides. In *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* (Vol. 28, p. 527-578). Elsevier.
[https://doi.org/10.1016/S0167-9244\(09\)02818-2](https://doi.org/10.1016/S0167-9244(09)02818-2)
- Moore, R. F. (1963). The photochemical degradation of polyamides and related model N-alkylamides. *Polymer*, 4, 493-513.
- Moran, S. D., & Zanni, M. T. (2014). How to Get Insight into Amyloid Structure and Formation from Infrared Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 5(11), 1984-1993.
<https://doi.org/10.1021/jz500794d>
- Morishima, H., & Hatano, H. (1975). Electron Paramagnetic Resonance of Several Polyamino Acids Gamma-Irradiated at 77 K (Special Issue on Physical, Chemical and Biological Effects of Gamma Radiation, XV). *Bulletin of the Institute for Chemical Research, Kyoto University*, 53(1), 15-22.

- Mozumder, A., & Magee, J. L. (1966). Model of tracks of ionizing radiations for radical reaction mechanisms. *Radiation Research*, 28(2), 203-214.
- Munson, T. O., & Fetterolf, D. D. (1987). Evidence for the formation of 2, 4-imidazolidinediones and pyrrolidino [1, 2a]-3, 6-piperazinediones in human hair pyrolyzate by pyrolysis-gas chromatography-mass spectrometry-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 11, 15-24.
- Munson, T. O., & Vick, J. (1985). Comparison of human hair by pyrolysis-capillary column gas chromatography and gas chromatography-mass spectrometry. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 8, 493-501.
- Muyonga, J. H., Cole, C. G. B., & Duodu, K. G. (2004). Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopic study of acid soluble collagen and gelatin from skins and bones of young and adult Nile perch (*Lates niloticus*). *Food Chemistry*, 86(3), 325-332. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2003.09.038>
- Ngono-Ravache, Y., Corbin, D., Gaté, C., Mélot, M., & Balanzat, E. (2007). Alkyne Creation in Aliphatic Polymers : Influence of Side Groups. *The Journal of Physical Chemistry B*, 111(11), 2813-2819. <https://doi.org/10.1021/jp063570f>
- Nicholas Tsoulfanidis, Sheldon Landsberger. (2021). *Measurement and Detection of Radiation* (5^e éd.). CRC Press. <https://doi.org/10.1201/9781003009849>
- Nomura, S., Hiltner, A., Lando, J. B., & Baer, E. (1977). Interaction of water with native collagen. *Biopolymers*, 16(2), 231-246. <https://doi.org/10.1002/bip.1977.360160202>
- Onishi, A., Thomas, P. S., Stuart, B. H., Guerbois, J. P., & Forbes, S. (2007). TG-MS characterisation of pig bone in an inert atmosphere. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 88(2), 405-409. <https://doi.org/10.1007/s10973-006-8135-8>
- Parker, F. S. (1971). Amides and Amines. In F. S. Parker (Éd.), *Applications of Infrared Spectroscopy in Biochemistry, Biology, and Medicine* (p. 165-172). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4684-1872-9_8
- Payne, K. J., & Veis, A. (1988). Fourier transform ir spectroscopy of collagen and gelatin solutions : Deconvolution of the amide I band for conformational studies. *Biopolymers*, 27(11), 1749-1760. <https://doi.org/10.1002/bip.360271105>
- Prise, K. M., & O'sullivan, J. M. (2009). Radiation-induced bystander signalling in cancer therapy. *Nature Reviews Cancer*, 9(5), 351-360.
- Przybytniak, G., Sadłowski, J., Dąbrowska, M., & Zimek, Z. (2019a). Radicals initiated by gamma rays in selected amino acids and collagen. *Nukleonika*, 64(1), 11-17.
- Przybytniak, G., Sadłowski, J., Dąbrowska, M., & Zimek, Z. (2019b). Radicals initiated by gamma rays in selected amino acids and collagen. *Nukleonika*, 64(1), 11-17.
- Rabolt, J. F., Moore, W. H., & Krimm, S. (1977). Vibrational Analysis of Peptides, Polypeptides, and Proteins. 3. α -Poly(L-alanine). *Macromolecules*, 10(5), 1065-1074. <https://doi.org/10.1021/ma60059a034>
- Rabotyagova, O. S., Cebe, P., & Kaplan, D. L. (2008a). Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation. *Materials Science and Engineering: C*, 28(8), 1420-1429. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2008.03.012>
- Rabotyagova, O. S., Cebe, P., & Kaplan, D. L. (2008b). Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation. *Materials Science and Engineering: C*, 28(8), 1420-1429.
- Rabotyagova, O. S., Cebe, P., & Kaplan, D. L. (2008c). Collagen structural hierarchy and susceptibility to degradation by ultraviolet radiation. *Materials Science and Engineering: C*, 28(8), 1420-1429.
- Rahali, R., Lebius, H., Benyagoub, A., Gardes, E., Guillous, S., Monnet, I., Sall, M., Chauvat, M. P., Marie, D., & Grygiel, C. (2023). SrTiO₃ surface micro-structuring with swift heavy ions in grazing incidence geometry. *Materialia*, 27, 101696.

- Ramachandran, G. N., & Ramakrishnan, C. (1976). Molecular Structure. In G. N. Ramachandran & A. H. Reddi (Éds.), *Biochemistry of Collagen* (p. 45-84). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-4602-0_2
- Ramakrishnan, C., & Ramachandran, G. N. (1965). Stereochemical criteria for polypeptide and protein chain conformations : II. Allowed conformations for a pair of peptide units. *Biophysical journal*, 5(6), 909-933.
- Rauk, A., & Armstrong, D. A. (2000). Influence of β -Sheet Structure on the Susceptibility of Proteins to Backbone Oxidative Damage : Preference for α C-Centered Radical Formation at Glycine Residues of Antiparallel β -Sheets. *Journal of the American Chemical Society*, 122(17), 4185-4192. <https://doi.org/10.1021/ja9939688>
- Reid, S. T. (1970). The photochemistry of heterocycles. In *Advances in Heterocyclic Chemistry* (Vol. 11, p. 1-121). Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0065272508607746>
- Rich, A., & Crick, F. H. (1961). The molecular structure of collagen. *Journal of Molecular Biology*, 3, 483-506. [https://doi.org/10.1016/s0022-2836\(61\)80016-8](https://doi.org/10.1016/s0022-2836(61)80016-8)
- Rullier-Albenque, F. (1993). Note technique SESI n 126. *Vieillessement des polymères sous irradiation*.
- Salado, D. (2016). *Development of platinum based nanoparticles to enhance cancer cell killing by gamma rays and carbon ion radiation*.
- Sasisekharan, V. (1959). Structure of poly-l-proline. II. *Acta Crystallographica*, 12(11), 897-903.
- Schaberg, A., Wroblowski, R., & Goertz, R. (2018). Comparative study of the thermal decomposition behaviour of different amino acids and peptides. *Journal of Physics: Conference Series*, 1107, 032013. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1107/3/032013>
- Schaffer, M. A., Marchildon, E. K., McAULEY, K. B., & Cunningham, M. F. (2000). Thermal Nonoxidative Degradation of Nylon 6,6. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 40(4), 233-272. <https://doi.org/10.1081/MC-100102398>
- Schaich, K. M., & Pryor, W. A. (1980). Free radical initiation in proteins and amino acids by ionizing and ultraviolet radiations and lipid oxidation — part II : Ultraviolet radiation and photolysis. *C R C Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 13(2), 131-159. <https://doi.org/10.1080/10408398009527287>
- Schuessler, H., & Schilling, K. (1984). Oxygen Effect in the Radiolysis of Proteins : Part 2 Bovine Serum Albumin. *International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine*, 45(3), 267-281. <https://doi.org/10.1080/09553008414550381>
- Schwob, L., Lalande, M., Rangama, J., Egorov, D., Hoekstra, R., Pandey, R., Eden, S., Schlathölter, T., Vizcaino, V., & Pouilly, J.-C. (2017). Single-photon absorption of isolated collagen mimetic peptides and triple-helix models in the VUV-X energy range. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(28), 18321-18329.
- Sheikh, L. (2015). *Study of novel nanomagnetic hydroxyapatite as a potent biomedical System*. <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.1349.2963>
- Shinada, N. (2019). *Détection, caractérisation et comparaison des interactions protéine—Ligand*.
- Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009a). Collagen structure and stability. *Annual Review of Biochemistry*, 78, 929-958. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>
- Shoulders, M. D., & Raines, R. T. (2009b). Collagen structure and stability. *Annual Review of Biochemistry*, 78, 929-958. <https://doi.org/10.1146/annurev.biochem.77.032207.120833>
- Sionkowska, A. (2000). Modification of collagen films by ultraviolet irradiation. *Polymer Degradation and Stability*, 68(2), 147-151.
- Sionkowska, A. (2006). Effects of solar radiation on collagen and chitosan films. *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*, 82(1), 9-15. <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2005.08.003>

- Smith, A. J., Ali, F. I., & Soldatov, D. V. (2014). Glycine homopeptides : The effect of the chain length on the crystal structure and solid state reactivity. *CrystEngComm*, 16(31), 7196-7208. <https://doi.org/10.1039/C4CE00630E>
- Smith, G. G., Reddy, G. S., & Boon, J. J. (1988). Gas chromatographic–mass spectrometric analysis of the Curie-point pyrolysis products of some dipeptides and their diketopiperazine. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 2, 203-211.
- Solymosi, F., & Rasko, J. (1980). An infrared study on the formation of isocyanate in the NO+ CO reaction on supported Ir catalyst. *Journal of Catalysis*, 63(1), 217-225.
- Spectrométrie de masse. (2023). In *Wikipédia*. https://fr.wikipedia.org/w/index.php?title=Spectrom%C3%A9trie_de_masse&oldid=207355608
- Spinks, J. W. T., & Woods, R. J. (1990). *An Introduction to Radiation Chemistry*. Wiley.
- Srivastava, R. B., & Gupta, V. D. (1972). Chain conformation in poly-DL-alanine. *Chemical Physics Letters*, 13(6), 628-630.
- Stani, C., Vaccari, L., Mitri, E., & Birarda, G. (2020). FTIR investigation of the secondary structure of type I collagen : New insight into the amide III band. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 229, 118006. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2019.118006>
- Steckenreiter, T., Balanzat, E., Fuess, H., & Trautmann, C. (1997). Chemical modifications of PET induced by swift heavy ions. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 131(1), 159-166. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(97\)00364-9](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(97)00364-9)
- Steckenreiter, T., Balanzat, E., Fuess, H., & Trautmann, C. (1999). Pyrolytic effects induced by energetic ions in polymers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 151(1), 161-168. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(99\)00093-2](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(99)00093-2)
- Steinberg, I. Z., Harrington, W. F., Berger, A., Sela, M., & Katchalski, E. (1960). The configurational changes of poly-L-proline in solution. *Journal of the American Chemical Society*, 82(20), 5263-5279.
- Susi, H. (1972). [22] Infrared spectroscopy—Conformation. In *Methods in enzymology* (Vol. 26, p. 455-472). Elsevier. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0076687972260244>
- Susi, H., Ard, J. S., & Carroll, R. J. (1971). The infrared spectrum and water binding of collagen as a function of relative humidity. *Biopolymers*, 10(9), 1597-1604. <https://doi.org/10.1002/bip.360100913>
- Suzuki, S., Iwashita, Y., Shimanouchi, T., & Tsuboi, M. (1966). Infrared spectra of isotopic polyglycines. *Biopolymers: Original Research on Biomolecules*, 4(3), 337-350.
- Swenson, C. A., & Formanek, R. (1967). Infrared study of poly-L-proline in aqueous solution. *The Journal of Physical Chemistry*, 71(12), 4073-4077. <https://doi.org/10.1021/j100871a053>
- Syrstad, E. A., & Tureček, F. (2005). Toward a general mechanism of electron capture dissociation. *Journal of the American Society for Mass Spectrometry*, 16, 208-224.
- Taga, K., Sowa, M. G., Wang, J., Etori, H., Yoshida, T., Okabayashi, H., & Mantsch, H. H. (1997). FT-IR spectra of glycine oligomers. *Vibrational Spectroscopy*, 14(1), 143-146. [https://doi.org/10.1016/S0924-2031\(96\)00061-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2031(96)00061-6)
- Tidwell, T. T. (2005). *Ketenes*. John Wiley & Sons. [https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=UL_HEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tidwell,+T.+T.++\(2006\).%C2%A0Ketenes.+John+Wiley+%26+Sons.&ots=xfILaWjjo3&sig=kMCNnQB3nUa7trUE0eq_x11S7MA](https://books.google.com/books?hl=en&lr=&id=UL_HEAAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Tidwell,+T.+T.++(2006).%C2%A0Ketenes.+John+Wiley+%26+Sons.&ots=xfILaWjjo3&sig=kMCNnQB3nUa7trUE0eq_x11S7MA)
- Torikai, A., & Shibata, H. (1999). Effect of ultraviolet radiation on photodegradation of collagen. *Journal of Applied Polymer Science*, 73(7), 1259-1265. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-4628\(19990815\)73:7<1259::AID-APP20>3.0.CO;2-#](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4628(19990815)73:7<1259::AID-APP20>3.0.CO;2-#)

- Vanhalle, M., Corneillie, S., Smet, M., Van Puyvelde, P., & Goderis, B. (2016). Poly(alanine) : Structure and Stability of the D and L -Enantiomers. *Biomacromolecules*, 17(1), 183-191. <https://doi.org/10.1021/acs.biomac.5b01301>
- Ventura, A. (2013a). *Polymères sous rayonnements ionisants : Étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation* [PhD Thesis]. Université de Caen.
- Ventura, A. (2013b). *Polymères sous rayonnements ionisants : Étude des transferts d'énergie vers les défauts d'irradiation* [PhD Thesis, Université de Caen]. <https://theses.hal.science/tel-00950232/>
- Ventura, A., Ngono-Ravache, Y., Marie, H., Levavasseur-Marie, D., Legay, R., Dauvois, V., Chenal, T., Visseaux, M., & Balanzat, E. (2016). Hydrogen Emission and Macromolecular Radiation-Induced Defects in Polyethylene Irradiated under an Inert Atmosphere : The Role of Energy Transfers toward *trans* -Vinylene Unsaturations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120(39), 10367-10380. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b04503>
- Vignoli Muniz, G. S., Agnihotri, A. N., Augé, B., Mejía, C., Martinez, R., Rothard, H., Domaracka, A., & Boduch, P. (2022). Radiolysis of Cytosine at Cryogenic Temperatures by Swift Heavy Ion Bombardments. *ACS Earth and Space Chemistry*, 6(9), 2149-2157. <https://doi.org/10.1021/acsearthspacechem.2c00036>
- Vinci, A. (2013). *Etude et développement d'une méthode de recherche pour les sources de contamination chimique des pompes à vide entre les équipements de EUV* [PhD Thesis]. Université de Grenoble.
- Voorhees, K. J., Zhang, W., Hendricker, A. D., & Murugaverl, B. (1994). An investigation of the pyrolysis of oligopeptides by curie-point pyrolysis—Tandem mass spectrometry. *Journal of analytical and applied pyrolysis*, 30(1), 1-16.
- Vynios, D. H. (2014). Metabolism of cartilage proteoglycans in health and disease. *BioMed Research International*, 2014. <https://www.hindawi.com/journals/bmri/2014/452315/>
- Waligórski, M. P. R., Hamm, R. N., & Katz, R. (1986). The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water. *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part D. Nuclear Tracks and Radiation Measurements*, 11(6), 309-319. [https://doi.org/10.1016/1359-0189\(86\)90057-9](https://doi.org/10.1016/1359-0189(86)90057-9)
- Waligórski, R., M. P. R. ; Hamm, R. N. ; Katz. (1986). *The radial distribution of dose around the path of a heavy ion in liquid water.*
- Walton, A. G., Rippon, W. B., & Koenig, J. L. (1970). Raman spectroscopy of proline oligomers and poly-L-proline. *Journal of the American Chemical Society*, 92(25), 7455-7459. <https://doi.org/10.1021/ja00728a034>
- Wilks, R. G., MacNaughton, J. B., Kraatz, H.-B., Regier, T., Blyth, R. I. R., & Moewes, A. (2009). Comparative Theoretical and Experimental Study of the Radiation-Induced Decomposition of Glycine. *The Journal of Physical Chemistry A*, 113(18), 5360-5366. <https://doi.org/10.1021/jp900794v>
- Ziegler, J. F., & Biersack, J. P. (1985). The Stopping and Range of Ions in Matter. In D. A. Bromley (Éd.), *Treatise on Heavy-Ion Science : Volume 6 : Astrophysics, Chemistry, and Condensed Matter* (p. 93-129). Springer US. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8103-1_3

Annexe

Caractérisation structurale d'un film du collagène de type II par spectroscopie infrarouge

Les Figure VII-19 et Figure VII-20 représentent les différentes régions du spectre d'un film de collagène de type II déposé à partir d'une solution dans l'acide acétique à 0,1 M. Le Tableau VII-3 regroupe les attributions des raies d'absorption qui y sont présentes.

Les paramètres responsables de la structure fine de la bande d'absorption IR Amide I dans les polytripeptides à triple hélice sont également présents dans la protéine native. Cependant, la situation dans les collagènes natifs est beaucoup plus compliquée que dans les peptides modèles à cause du squelette polypeptidique, à cause du nombre élevé de type de carbonyles et la variété des acides aminés conduisant à des caractéristiques spectrales différentes.

La bande Amide I dans le spectre du collagène de type I a été déconvoluée par différents auteurs (Payne & Veis, 1988) (Rabotyagova et al., 2008c) (Stani et al., 2020) en 3 à 6 composantes, fonction de l'état du collagène (liquide, solide) ou de la méthode d'échantillonnage (film, pastilles de KBr).

La composante vers 1660 cm^{-1} est attribuée à la structure en triple hélice native connue du collagène. Cette composante décrit le réseau de liaisons d'hydrogène impliquant le groupe carbonyle au niveau du résidu X ($C_x = O_x$) et le groupe peptidique NH du Gly suivant sur une chaîne α adjacente. Augmenter la température (entre 40 et 50 °C) entraîne la diminution de l'intensité de cette composante au détriment de celle vers 1630 cm^{-1} ce qui a motivé son attribution par (Payne & Veis, 1988) à des vibrations de carbonyles des résidus X à l'état dénaturé engagés dans des liaisons hydrogène intermédiées par des molécules H_2O . Avant dénaturation, cette composante représente principalement les groupes carbonyles de l'hydroxyproline et d'autres acides aminés impliqués dans les liaisons d'hydrogène intermédiées par les molécules H_2O à l'état natif. Le ratio entre les intensités de ces deux composantes dépend du pourcentage des groupes imino par rapport aux autres acides aminés du collagène (Lazarev et al., 1985c).

La composante vers 1640 cm^{-1} dans le spectre du collagène natif à l'état liquide (Stani et al., 2020) est liée aux groupes carbonyles de Gly et des acides aminés les moins alcalins. Cette composante a été observée dans les spectres de collagène à l'état solide (film) vers 1646 cm^{-1} et a été attribuée aux vibrations $\nu_{C=O}$ dans les chaînes de collagène dénaturé (Rabotyagova et al., 2008c).

La composante vers 1690 cm^{-1} , dans des études en état solide, a été attribuée à des hélices de collagène agrégées (Rabotyagova et al., 2008c) puisqu'elle disparaît avec l'hydratation du collagène ou de la gélatine (Rabotyagova et al., 2008c) (Muyonga et al., 2004).

Deux composantes vers 1610 et 1715 cm^{-1} ont été attribués à des contributions des chaînes latérales d'acides aminés notamment ceux contenant des acides carboxyliques dans leurs chaînes latérales comme l'acide glutamique et aspartique (Figure VII-18). La position de bande d'absorption à 1610 cm^{-1} semble toutefois trop basse même pour des acides aussi fortement liés que dans les dimères d'acides (Lin-Vien et al., 1991). Sa position correspondrait à celle des bandes d'absorption liées aux vibrations $\nu_{C=C}$ conjuguées comme celles rencontrées dans les cycles benzéniques (Lin-Vien et al., 1991). Dans les films de Coll II, ces groupements sont présents dans les résidus de phénylalanine, de tryptophanes ou de tyrosine (Figure VII-18).

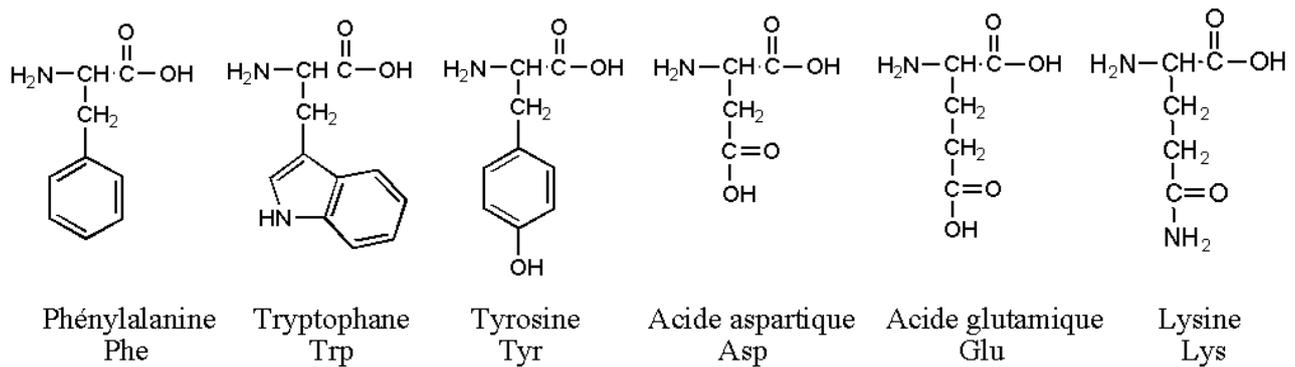


Figure VII-18 : Structure chimique de la phénylalanine, la tryptophane et la tyrosine, l'acide aspartique, l'acide glutamique et la lysine.

La composante vers 1674 cm^{-1} n'a été observée que dans les spectres de collagène à l'état solide et a été attribuée aux spires des télépeptides C et N dans le collagène.

L'interprétation de la bande Amide I du spectre infrarouge a toujours été limitée par l'absorption intense des vibrations ν_{HOH} des molécules H_2O liées, autour de $1645\text{-}1640\text{ cm}^{-1}$, qui se superpose à la bande d'amide I de la triple hélice, entravant son identification précise.

La bande d'amide II est moins sensible que la bande Amide I. De plus, la bande amide II est fortement affectée par le chevauchement avec certaines autres bandes caractéristiques des chaînes latérales d'acides aminés, telles que la tyrosine, l'asparagine et la glutamine. Cette bande a été déconvoluée en 4 composantes : 1549 , 1530 et 1565 cm^{-1} (Rabotyagova et al., 2008c). La composante vers 1549 cm^{-1} est liée à la triple hélice du collagène tandis que celle vers 1530 cm^{-1} est associée la structure désordonnée du collagène. Les groupes carboxylates des acides glutamiques et aspartiques contribuent à un pic à 1565 cm^{-1} et les vibrations de lysine à un pic vers 1515 cm^{-1} .

La bande d'amide III malgré sa faible intensité, environ un cinquième de celle de la bande Amide I, est également très sensible à la structure secondaire de la protéine. En outre, elle n'est pas affectée par les bandes d'absorption relatives aux vibrations de la molécule H_2O . Elle a été déconvoluée en 5 composantes, 1202 , 1225 , 1240 , 1268 et 1285 cm^{-1} (Stani et al., 2020), qui ont été attribuées, en se basant sur une corrélation 2D avec l'amide I. La composante vers 1240 cm^{-1} est en corrélation avec la composante de la bande d'amide I attribuée à des groupes carbonyles des résidus d'acides aminés en position X liés via des LH avec le groupement NH de Gly dans la triple hélice. La composante vers 1285 cm^{-1} est liée à la composante d'amide I vers 1690 cm^{-1} . La composante vers 1268 cm^{-1} peut être attribuée à l'état dénaturé dans la mesure où elle est corrélée à la composante vers 1630 cm^{-1} . La composante 1202 cm^{-1} est corrélée à la bande vers 1610 cm^{-1} . Finalement, la composante vers 1225 cm^{-1} n'a pas pu être attribuée par les auteurs.

La bande Amide I dans le spectre d'un film de collagène de type II obtenu par spin coating est centrée à 1666 cm^{-1} avec un épaulement clairement visible vers 1640 cm^{-1} . La composante vers 1666 cm^{-1} est attribuée à la structure en triple hélice. Le déplacement de 6 cm^{-1} par rapport à la position usuellement citée dans la littérature peut être due à la nature du collagène (composition en acides aminés) différente dans cette étude (collagène de type II) par rapport à celle de la littérature (collagène de type I). La position de l'amide A vers 3335 cm^{-1} , la présence d'une composante de cette bande, potentiellement attribuée à des molécules H_2O structurales liées par LH ou à des vibrations ν_{OH} des groupements hydroxyles de l'hydroxyproline, ainsi que les positions de l'amide I (1666 cm^{-1}), l'amide II (1542 cm^{-1}) et l'amide III (1231 cm^{-1}) montrent que le film de collagène obtenu garde la structure en triple hélice même après déshydratation (étuvage) à température ambiante.

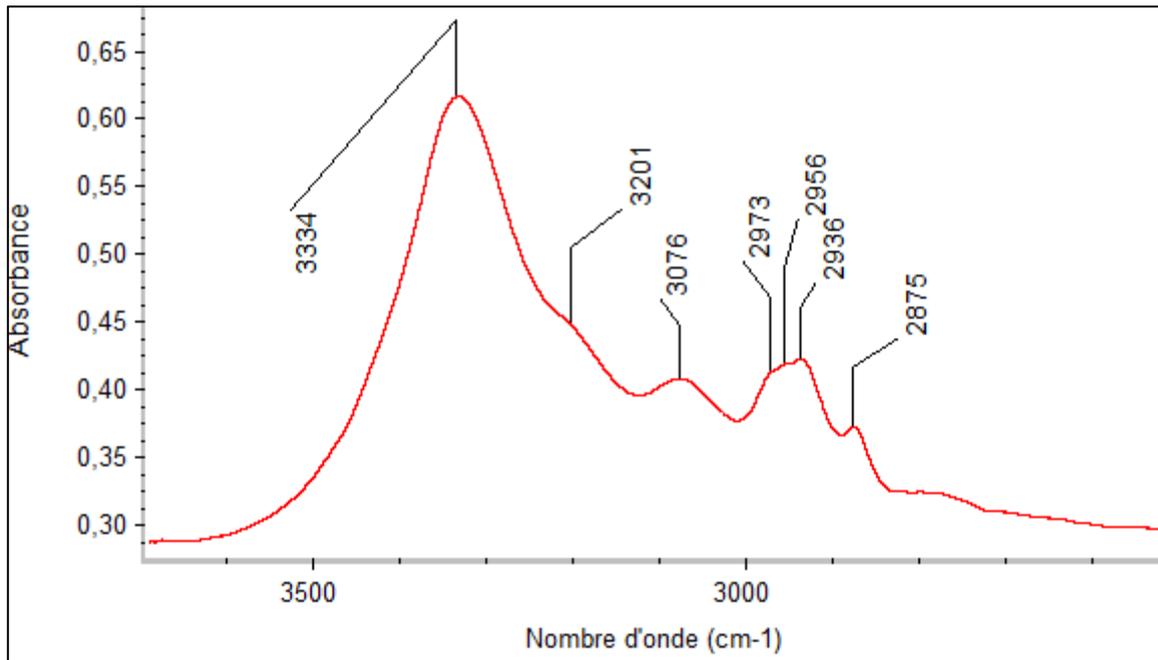


Figure VII-19 : Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de collagène de type II dans l'acide acétique 0,1 M dans la région 3600-2400 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium.

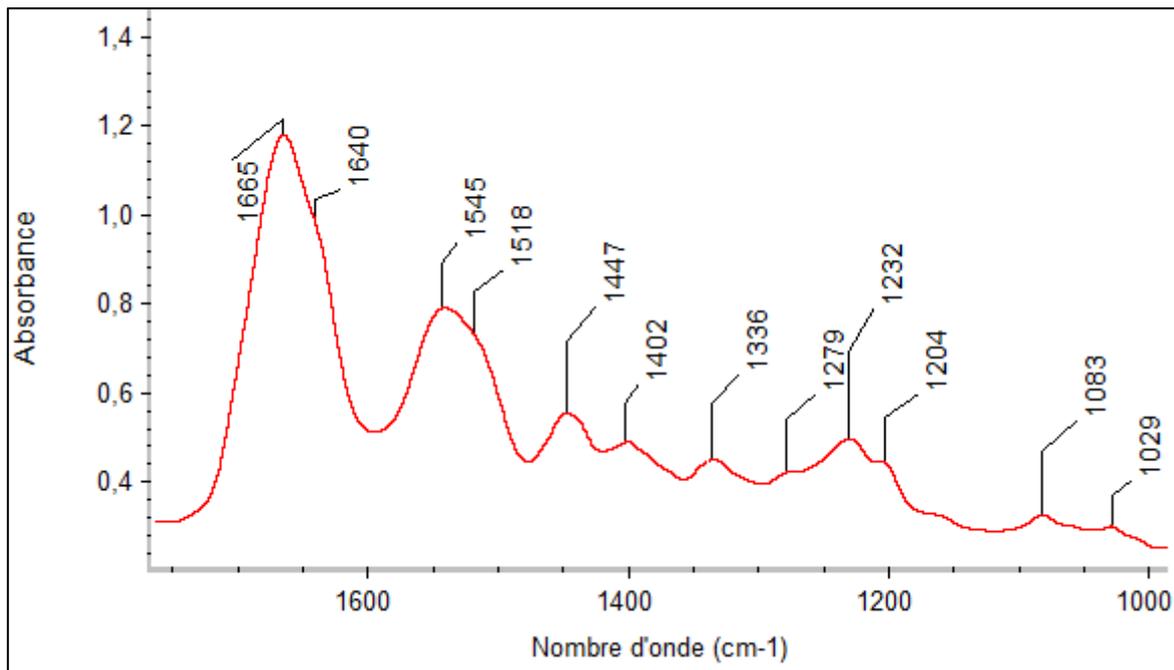


Figure VII-20: Spectre IRFT d'un film déposé à partir d'une solution de collagène de type II dans l'acide acétique 0,1 M dans la région 1750-1000 cm^{-1} après soustraction du spectre du substrat de silicium

Tableau VII-3 : Attributions des raies d'absorption du spectre infrarouge du collagène de type II préparée à partir d'une solution d'acide acétique 0,1 M. ν : vibration d'élongation ; δ : vibration de déformation symétrique dans le plan (bending), ω : vibration de déformation symétrique hors du plan (wagging), r : vibration de déformation antisymétrique dans le plan (rocking) et τ : vibration de déformation antisymétrique hors le plan (twisting).

Position (cm ⁻¹)	Vibration	Groupe ment	Commentaire
3436	ν_{OH}	OH (eau intermoléculaire)	Molécules H ₂ O liées
3335	ν_{NH}	Vibrations d'élongations NH d'amide	Liés par liaisons hydrogène intramoléculaires
3075		Overtone de la bande d'amide II (Amide B)	
2974 2956 2935	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation asymétrique de CH ₂ (résidu de proline + glycine principalement) Dans le Coll II, il ya les CH ₃ de la glycine et les CH ₂ dans les chaînes latérales des autres acides aminés.
2873	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration d'élongation symétrique de CH ₂ (résidu de proline + glycine principalement)
1666	$\nu_{CO} + \delta_{C-N-H}$	Liaison peptidique (Amide I)	Vibration d'élongation de C=O combinée à la vibration de déformation dans le plan de la liaison C-N-H
1542	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$	Liaison peptidique (Amide II)	Combinaison hors de phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
1447	ν_{CN}, δ_{CH_2}	Liaison peptidique	Vibration d'élongation de CN du cycle pyrrolidine + Vibration de déformation symétrique dans le plan de CH ₂ (bending) dans les résidu s de proline et de glycine
1335			La composante vers 1330 cm ⁻¹ est considéré comme caractéristique d'un polytripeptide avec deux groupes imino (sa largeur à mi- hauteur et son intensité dépendent de l'ordre de l'hélice)
1278 1231 1201	$\delta_{C-N-H} + \nu_{C-N}$	Liaison peptidique (Amide III)	Combinaison en phase de la vibration de déformation de l'angle C-N-H et de la vibration d'élongation de C-N
1160	δ_{CH_2}	CH ₂	Vibration de déformation antisymétrique hors du plan de CH ₂ (twisting)
1083			Vibration dans le plan du cycle pyrrolidine (ring mode in plane) (résidu s de proline)
1031	$\nu_{C-N} + \nu_{C-C}$	Squelette peptidique	Vibration d'élongation des liaisons CN et CC

Résumé

Le collagène, la protéine la plus abondante chez les mammifères, constitue principalement la matrice extracellulaire du cartilage et est essentiel pour ses propriétés mécaniques, grâce à sa structure en triple hélice caractéristique. Dans le contexte de l'hadronthérapie, les effets des rayonnements ionisants sur le collagène de type II ont été examinés en caractérisant les défauts macromoléculaires et les émissions gazeuses radio-induites en utilisant des polymères de substitution, notamment des homopolymères des acides aminés principaux du collagène (polyglycine, poly-DL-alanine et poly-L-proline) ainsi que des peptides modèles à triple hélice.

L'irradiation des homopolypeptides, avec ou sans chaînes latérales, a révélé une remarquable stabilité à la radiation, avec environ 20 % des structures altérées, augmentant la proportion en chaînes en *random coils* et des ruptures de chaînes. En l'absence de chaînes latérales, comme la polyglycine, la rupture de la liaison CO-NH est fréquente, tandis qu'en présence de chaînes latérales, telles que la poly-DL-alanine et la poly-L-proline, la rupture de la liaison CO-C α H semble significative, expliquant la formation d'isocyanates. De plus, dans le cas de la poly-L-proline, les liaisons N-C α H ou N-CH $_2$ semblent également être affectées par l'irradiation. Ces résultats diffèrent des observations faites lors de l'irradiation gamma, où la rupture de la liaison C α -N est considérée comme principale dans les homopolypeptides. Les gaz identifiés étaient H $_2$, CO, CO $_2$ et CH $_4$, et l'effet du transfert d'énergie linéique (TEL) a été observé avec des rendements accrus en H $_2$ et CO lorsque le TEL est élevé, ainsi que des bandes IR spécifiques aux irradiations à fort TEL.

L'irradiation des peptides modèles de collagène, (PPG) $_{10}$ et (POG) $_{10}$, a révélé des nouvelles bandes d'absorption qui ne sont pas spécifiques à la structure en triple hélice, mais plutôt liées aux acides aminés constitutifs du peptide. Les résultats obtenus sur le (POG) $_{10}$ soulignent l'impact des molécules d'eau et la présence de l'hydroxyproline, avec la formation du radical hydroxyle.

Mots-clés

Collagène, triple hélice, rayonnements ionisants, phase condensée, homopolypeptides, peptides à triple hélice, structures secondaires, spectroscopie infrarouge, spectrométrie de masse

Abstract

Collagen, the most abundant protein in mammals, primarily forms the extracellular matrix of cartilage and is essential for its mechanical properties, owing to its characteristic triple helix structure. In the context of hadron therapy, the effects of ionizing radiation on type II collagen have been examined by characterizing macromolecular defects and radiation-induced gas emissions using substitute polymers, including homopolymers of major collagen amino acids (polyglycine, poly-DL-alanine, and poly-L-proline) as well as triple helix model peptides.

Irradiation of homopolypeptides, with or without side chains, revealed remarkable radiation stability, with approximately 20% of altered structures, increasing the proportion of chains in random coils and chain scission. In the absence of side chains, such as polyglycine, CO-NH bond scission is frequent, while in the presence of side chains, such as poly-DL-alanine and poly-L-proline, CO-C α H bond scission seems significant, explaining isocyanate formation. Additionally, in the case of poly-L-proline, N-C α H or N-CH $_2$ bonds also appear affected by irradiation. These results differ from observations during gamma irradiation, where C α -N bond scission is considered primary in homopolypeptides. Identified gases were H $_2$, CO, CO $_2$, and CH $_4$, and the effect of linear energy transfer (LET) was observed with increased yields of H $_2$ and CO when LET is high, along with IR bands specific to high-LET irradiation.

Irradiation of collagen model peptides, (PPG) $_{10}$ and (POG) $_{10}$, revealed new absorption bands not specific to the triple helix structure, but rather correlated with constitutive amino acids of the peptide. Results obtained on (POG) $_{10}$ highlighted the impact of water molecules and the presence of hydroxyproline, with the formation of the hydroxyl radical.

Keywords

Collagen, triple helix, ionizing radiation, condensed phase, homopolypeptides, triple helix peptides, secondary structures, infrared spectroscopy, mass spectrometry.