Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-081

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **LLB01 / Laboratoire de Diffusion Neutronique**

2 - Titre du sujet de thèse

Repliement dirigé des protéines par translocation à travers des membranes nanoporeuses.

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière molle et fluides complexes

Sciences du vivant / Biophysique moléculaire

4 - Exposé du sujet

Les protéines sont les molécules fonctionnelles du vivant. Elles sont formées chacune d'un enchaînement d'acides aminés déterminé par le patrimoine génétique de la cellule. Une fois synthétisée cette chaîne doit se replier dans l'espace et acquérir la structure unique propre à son bon fonctionnement. La compréhension de ce repliement est l'un des problèmes fondamentaux de la biologie actuelle. La structure fonctionnelle repliée d'une protéine correspond-elle à un minimum d'énergie? Comment la protéine explore-t-elle l'espace des phases pour trouver ce minimum? Quel est le rôle exact et comment fonctionnent certains acteurs moléculaires comme les chaperons qui semblent parfois indispensables au repliement correct? Les réponses à ces questions constituent un enjeu considérable. Ainsi, le mauvais repliement de certaines proteines est impliqué dans de nombreuses maladies dont les mécanismes sont encore incompris [1]: maladie d'Alzheimer, maladie de Parkinson, encéphalopathie spongiforme... Par ailleurs dans un contexte post-génomique, la production à un niveau industriel de protéines recombinantes (à but thérapeutique par exemple) s'accompagne de la formation de corps d'inclusion, dépôts insolubles de protéines agrégées. Pour obtenir des protéines fonctionnelles, ces corps d'inclusion sont solubilisés au moyen d'agents dénaturants comme l'urée. Se pose alors le problème de leur repliement in vitro.

Face à ces enjeux des moyens considérables sont mis oeuvres, l'exemple le plus frappant est celui du programme "BlueGene" d'IBM qui vise à construire l'ordinateur le plus puissant jamais réalisé, tout spécialement dédié à des simulations du repliement des protéines. Entre 2000-2005, 100 Meuros seront investis par IBM sur ce projet (Cf. http://www.research.ibm.com/ bluegene/index.html).

Nous avons choisi de travailler sur la fibronectine qui est la protéine fonctionnelle majeure de la matrice extracellulaire impliquée dans les processus de cicatrisation, d'angiogénèse et d'invasion cellulaire [2]. C'est une protéine de haute masse moléculaire (500 000 g/mol) constituée d'une cinquantaine de modules, identifiés car résistant à une digestion protéolytique. Ces modules ont chacun une structure globulaire bien déterminée et connue par ailleurs. Grâce à des expériences de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), nous avons pu démontrer [3] sans ambiguïté que la conformation globale de cette protéine en solution est précisément celle d'un chapelet aléatoire de cinquante globules. Quelles sont les conditions propres au repliement d'un tel objet?

Nous avons montré [4] que le dépliement de la fibronectine par l'urée n'est pas réversible et que son repliement dépend de la salinité. Une fois dépliée puis l'agent dénaturant éliminé, la conformation finale de la protéine ramenée à des conditions physico-chimiques physiologiques dépend du chemin parcouru dans le diagramme salinité vs. concentration en urée. Les différentes conformations parfaitement identifiées par DNPA, montrent que la conformation native est celle qui possède la plus forte concentration locale, ce qui laisse supposer que cette forme "native" n'est vraisemblablement pas à l'équilibre thermodynamique. Le principe d'Anfinsen, postulant que le milieu physicochimique et l'information contenue dans la séquence primaire sont suffisants au repliement, ne s'applique pas pour ces grandes protéines. Des associations se produisent au sein d'une même molécule entre domaines éloignés dans la séquence primaire empêchant l'individualisation des domaines structuraux. Pour être correct, leur repliement in vitro doit se dérouler de façon à éviter cette "auto-agrégation". In vivo, c'est le rôle joué par les molécules chaperons et la translocation.

L'idée que nous souhaitons exploiter (D. Lairez, Action Concerté Incitative (ACI) "nanosciences" 2003, projet n°NR00085) part des observations suivantes:

- Lors de leur synthèse in vivo, les protéines se replient au fur et à mesure de l'élongation de la chaine naissante [5].

- Certaines protéines sont à nouveau dépliées puis repliées lors de leur translocation vers un autre compartiment cellulaire [6].

Il est vraisemblable que pour se dérouler correctement, le repliement in vitro de protéines

multidomaines doit être également séquentiel. Notre idée est de diriger in vitro un tel repliement séquentiel en utilisant la translocation. Ceci consiste à faire passer les protéines dénaturées à travers une membrane synthétique poreuse dont la taille des pores est de l'ordre de quelques nanomètres. Le passage de la protéine est facilité par électrophorèse ou par l'application d'une pression favorisant l'écoulement de la solution à travers les pores. En aval, si le milieu est propice à un repliement, celui-ci pourra se produire séquentiellement et ainsi mimer ce qui se passe in vivo.

Des expériences de translocation sur des protéines dépliées de haute masse moléculaire, n'ont jamais été réalisées, ni a fortiori leurs applications au repliement dirigé. La réalisation de notre projet est conditionnée à la maîtrise de plusieurs points.

1) Réalisation de membranes nanoporeuses adaptées en terme de diamètre et densité des pores. Pour cela deux collaborations avec des chimistes sont développées afin d'explorer simultanément deux voies différentes:

- Tapis de nanotubes de carbone alignés imprégnés (collaboration M. Mayne, CEA-DSM-DRECAM-SPAM)

- Polymères irradiés par des ions lourds rapides (collaboration N. Betz, CEA-DSM-DRECAM-LSI)

Au delà de la mise en oeuvre de ces membranes, la mesure précise de leurs caractéristiques est un préalable indispensable à leur utilisation pour notre projet. Sur ce point la DNPA est une technique privilégiée [7].

2) Maîtriser et donc mesurer la vitesse de translocation. Un des points clés est la vitesse de translocation qu'il est nécessaire de contrôler pour qu'elle soit plus lente que le repliement. Dans le cas d'un pore unique, il est possible d'accéder à cette vitesse par la technique dite de "patch clamp". Cette technique est rapidement inutilisable lorsque un grand nombre de pores contribuent au courant. Pour effectuer cette mesure, nous envisageons un marquage de la protéine avant dénaturation au moyen d'un fluorophore. Par microscopie confocale, il est possible d'exciter la fluorescence et donc de visualiser une zone très petite de la membrane comportant un seul pore. A partir du moment où une protéine commence à sortir de ce pore, l'augmentation de la fluorescence permet d'accéder à la vitesse de translocation.

3) Evaluer l'efficacité de la translocation en terme de repliement des protéines. Dans le cas de la translocation de protéines et de son application à leur repliement dirigé, il est nécessaire d'évaluer l'efficacité du repliement en caractérisant la conformation des protéines en solution et en vérifiant leur fonctionnement correct (par des tests de biologie cellulaire, collaboration avec le « groupe microenvironnement et comportement cellulaire » de Cergy-Pontoise). La DNPA est une technique de choix pour appréhender la conformation globale d'une protéine en solution. Nombre de protéines et particulièrement les protéines de haute masse moléculaire et multidomaines ne sont pas cristallisables. Ceci est d'autant plus vrai pour des protéines mal repliées qui adoptent plutôt une conformation statistique moyenne. Les études doivent alors être réalisées en solution. Du fait de sa gamme de vecteur de diffusion permettant de sonder la structure de la matière sur des échelles allant de 5 à 500A, du fait de sa sensibilité aux atomes légers comme l'hydrogène, la diffusion de neutrons aux petits angles est une technique privilégiée pour appréhender en détail la conformation moyenne de ces molécules en solution diluée et aborder les problèmes de repliement. Dans le cas de la fibronectine, nous avons pu distinguer sans ambiguïté les conformations native, totalement dépliée et mal repliées de la protéine [4].Ces expériences requièrent l'obtention de grandes quantités de protéine (grande quantité par rapport à la molécule unique étudiée dans le cas des expériences de translocation de l'ADN) et donc l'utilisation de membranes ayant une grande densité de pores (d'où les points 1 et 2).

A plus long terme, la réussite de ce travail laisserait entrevoir des perspectives intéressantes pour la compréhension de la biophysique du repliement d'une protéine. Par exemple, l'introduction in vitro de la notion de compartiment doit permettre l'étude des mécanismes de fonctionnement des molécules chaperons. En effet sans compartiment ces mécanismes ne peuvent être étudiés car les conditions dénaturantes pour ces molécules sont les mêmes que celle de leurs substrats. Une

fonctionnalisation de la surface des membranes peut permettre une fixation des chaperons à la sortie des pores (cf. Sujet de thèse SL-DSM-04-212, N. Betz). Des expériences de DNPA permettant de faire varier le contraste de façon à rendre "invisible" la membrane permettraient l'étude des complexes "chaperons - protéine dépliée".

[1] Dobson C.M., "Protein folding and its links with human disease.", Biochem. Soc. Symp.(2001) 68,1.

[2] Ruoslahti E. "Fibronectin and its receptors." Annu. Rev. Biochem. (1988) 57, 375.

[3] J. Pelta, H. Berry, G. C. Fadda, E. Pauthe, D. Lairez, "Statistical conformation of human plasma fibronectin.", Biochemistry (2000) 39, 5146.

[4] D. Lairez, E. Pauthe,and J. Pelta, "Refolding of a high molecular weight protein: salt effect on collapse.", Biophys. J. (2003) 84, 3904.

[5] J. Frydman, "Folding of newly translated proteins in vivo: the role of molecular chaperones.", Ann. Rev. Biochem. (2001) 70, 603-647.

[6] C.M. Dobson "Protein folding and misfolding", Nature (2003) 426,884-890.

[7] Pepy G, Kuklin A, "An orientation process to study nuclear membranes by small angle neutron scattering.", Nucl. Instrum. Meth. B (2001) 185, 198-203.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **DRECAM/DSM**

Organisme : **CEA-Saclay**

Responsable : **Didier NORMAND**

Raison de la collaboration : Le sujet proposé est développé en collaboration avec G. Zalczer et A. Braslau (SPEC). Deux autres collaborations au sein du DRECAM existent sur ce sujet: 1) élaboration de membranes de nanotubes de carbone alignés: M. Mayne (SPAM). 2) membranes "track etch" fonctionnalisées N. Betz (LSI).

Duree :

Laboratoire : **Laboratoire matériaux polymère aux interfaces.**

Organisme : **Université d'Evry**

Responsable : **Loïc AUVRAY**

Raison de la collaboration : Ce laboratoire a acquis une expérience sur la translocation à travers des pores protéiques (alpha-hémolysine) dans des membranes lipidiques.

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **LAIREZ** Prénom : **Didier**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 326, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 72 31** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **lairez@cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CEA**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **2**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **LAIREZ** Prénom : **Didier**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 326, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 72 31** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **lairez@cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CEA**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **2**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA — Date : /_____/_____/_____/

Didier LAIREZ — Signature :

Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) — Date : /_____/_____/_____/

Didier LAIREZ — Signature :

Chef de Département CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Didier NORMAND — Signature :

Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Yves CARISTAN — Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Nom du Responsable : — Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ☐ Favorable ☐ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-230

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **GDPA / Groupe de Diffusion Petits Angles**

2 - Titre du sujet de thèse

Etude par Diffusion des Neutrons de Nano-objets Magnétiques

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

4 - Exposé du sujet

Le nanomagnétisme est une discipline en plein essor car les propriétés magnétiques changent radicalement lorsque la taille des objets en question devient comparable aux longueurs de corrélations magnétiques. Comprendre ces phénomènes demande une approche nouvelle, entre la description

atomique et la description macroscopique. La transition entre ces deux approches de la réalité s'opèrent pour des objets dont la taille est de l'ordre de 5 à 100 nanomètres (1nm = 10-9 m) L'objet du stage sera, dans un premier temps, d'étudier par diffusion des neutrons polarisés les

propriétés magnétiques de nano-fils magnétiques(1) , de Co ou de Ni, implantés dans des membranes de Silice (SiO2) ou de polycarbonates. La diffusion des neutrons polarisés, sous champ magnétique, permet de déterminer la structure magnétique locale (aimantation individuelle des nanofils) ou les interactions entre nanofils voisins. Combinées à des mesures d'aimantation classiques, ces informations permettent de caractériser le magnétisme statique des nanofils. Dans un deuxième

temps, si le temps le permet, on pourra envisager l'étude des propriétés magnétiques dynamiques par diffusion inélastique des neutrons.

Dans le cadre de ce projet, le ou la stagiaire pourra se familiariser aux techniques de neutronique disponibles au LLB (diffusion aux petits angles et réflectivité notamment) mais aussi à la microscopie

AFM et à la magnétométrie SQUID disponibles sur le site de Saclay. Ce projet s'inscrit dans le cadre d'une collaboration entre divers laboratoires européens. (1) Diamètre : 10-50 nm, Longueur : Jusqu'à quelques micromètres

Techniques utilisées :

Diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA), Réflectivité des neutrons, microscopie à force atomique (AFM), magnétométrie (SQUID)

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **CHABOUSSANT** Prénom : **Gregory**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12, Bat 563, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette**

Téléphone : **0169089651** Télécopie : **0169088261** @mail : **chabouss@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **0**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **0**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **CHABOUSSANT** Prénom : **Gregory**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12, Bat 563, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette**

Téléphone : **0169089651** Télécopie : **0169088261** @mail : **chabouss@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **0**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **0**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA **Gregory CHABOUSSANT**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) **Gregory CHABOUSSANT**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Chef de Département CEA (ou son représentant) **Didier NORMAND**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) **Yves CARISTAN**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Physique de la Région Parisienne - ENS Paris -

Nom du Responsable : **Claude FABRE**

Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-231

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **LLB01 / Laboratoire de Diffusion Neutronique**

2 - Titre du sujet de thèse

Densité de spin dans des composés photomagnétiques à base moléculaire

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Interactions rayonnement-matière

4 - Exposé du sujet

Le magnétisme moléculaire a pris un nouvel essor ces dernières années grâce au développement de composés présentant des propriétés physiques qui peuvent conduire à des applications liées au stockage de l'information et à la commutation optique. Les matériaux à transition de spin sont susceptibles de se présenter sous deux états magnétiques différents et il est possible de commuter d'un état à l'autre par l'action d'une perturbation extérieure. Ainsi, la nature magnétique, optique, électronique de ces systèmes peut être contrôlée aisément par la lumière, la pression ou le champ magnétique. Dans le cas de composés du Fer(II), l'un des états est diamagnétique (S=0) et l'autre paramagnétique (S=2), et la commutation entre les deux états est d'environ une nano-seconde. De plus, ces composés présentent bien souvent un changement de couleur associé au changement d'état de spin. Cette propriété a déjà été utilisée pour réaliser des dispositifs d'affichage thermique. L'intérêt de la diffraction neutronique pour l'étude de tels composés, à l'état fondamental ou à l'état excité, se situe à plusieurs niveaux : - investigation de la structure électronique d'une molécule paramagnétique sans interaction magnétique avec les molécules voisines dans le cristal : la densité de spin expérimentale permet de déterminer la répartition des électrons non appariés sur les orbitales moléculaires ; - mise en évidence des chemins d'interaction indirecte entre centres magnétiques, ions de transition ou/et radical organique, à longue distance, intramoléculaire via un pont organique, ou intermoléculaire via des atomes de la molécule éloignés du centre magnétique ; - meilleure compréhension des mécanismes qui régissent les interactions magnétiques dans ces composés, ce qui permet aux chimistes de définir de nouvelles stratégies pour la synthèse de composés magnétiques à base moléculaire avec une température d'ordre ferromagnétique la plus élevée possible ; - détermination de la nature de l'ordre magnétique, qui peut être photoinduit ; - mise en évidence des transferts électroniques impliqués dans la photoexcitation grâce à la carte de densité de spin dans l'état excité. Les outils expérimentaux mis en oeuvre seront la diffraction de neutrons sur monocristal ou sur poudre pour la structure nucléaire et magnétique, et la diffraction de neutrons polarisés pour la densité de spin. Très récemment, nous avons mis au point un dispositif d'éclairement du cristal in situ sur le diffractomètre à neutrons polarisés du LLB grâce à une fibre optique, afin de le photoexciter et ainsi caractériser l'état magnétique photoinduit. L'étude du complexe [Fe(ptz)6](BF4)2, qui est l'archétype des composés moléculaires à transition de spin a constitué une première quant à la détermination de la densité de spin dans un état excité, et a ainsi démontré la faisabilité de telles études. Le sujet de thèse portera sur des composés magnétiques à base moléculaire à transfert de charge. Pour ces composés, la caractérisation exacte de l'état magnétique excité n'est pas toujours possible par les mesures classiques d'aimantation. La détermination de la densité d'aimantation dans l'état excité, ainsi que dans l'état fondamental, permettra de visualiser la modification de la distribution des moments magnétiques induite par le transfert de charge et ainsi d'obtenir une information directe sur le mécanisme de photoexcitation. Le passage à l'état excité s'accompagne de modifications structurales dues au transfert de charge, qui seront caractérisées par diffraction neutronique. Les composés dont l'étude est envisagée ont en commun la présence d'un ion Mo5+, complexé par des ligands cyanures, qui se photoexcite en Mo4+ avec transfert d'un électron vers un autre atome de la molécule.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **Laboratoire de Magnétisme et d'Optique de Versailles**

Organisme : **CNRS**

Responsable : **François VARRET**

Raison de la collaboration : études complémentaires du photomagnétisme par mesures magnétiques et optiques

Duree : **3 ans**

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **GILLON** Prénom : **Béatrice**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12 , - Bât.563, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 27 91** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **gillon@cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **1**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ?

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **GILLON** Prénom : **Béatrice**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12 , - Bât.563, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 27 91** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **gillon@cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **1**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ?

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA **Béatrice GILLON**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) **Béatrice GILLON**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Chef de Département CEA (ou son représentant) **Didier NORMAND**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) **Yves CARISTAN**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Physique de la Région Parisienne - ENS Paris -

Nom du Responsable : **Claude FABRE**

Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-234

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **LLB01 / Laboratoire de Diffusion Neutronique**

2 - Titre du sujet de thèse

Influence de l environement cytoplasmique sur la diffusion et la stabilité des protéines

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière molle et fluides complexes

Sciences du vivant / Biophysique moléculaire

4 - Exposé du sujet

Le cytoplasme est un environnement complexe composé de protéines et d'objets de natures, de formes et de tailles très différentes. En général, chaque espèce est présente à relativement faible concentration, mais la fraction volumique globale des différents éléments cytoplasmiques peut atteindre #~0.3-0.4. Pour de telle fractions volumiques les interactions protéines-protéines jouent un rôle fondamental puisque que les distances intermoléculaires sont de l'ordre de quelques ~10-20 Å. Ces interactions peuvent être directes (via les potentiels intermoléculaires) ou indirectes (portées par le solvant), souvent appelées hydrodynamiques. Les interactions directes peuvent être spécifiques comme par exemple dans le cas d'hétero-association entre molécules ou durant la formation temporaire de cluster d'enzymes. Mais elles peuvent également être non spécifiques, dans ce cas l'effet du « crowding » est principalement reflété par les effets stériques.

Cet environnement peut affecter les propriétés physiques, chimiques ou même biologiques des macromolécules [1][2]. La structure et la réactivité des molécules peuvent être très fortement modifiées par la présence d'agent de confinements inertes.

Un aspect particulièrement intéressant concerne les effets de l'environnement cytoplasmique sur la naturation des protéines et leur stabilité. Habituellement l'étude de ces propriétés se fait in-vitro à très faible concentration. Dans de telle conditions, des petites protéines globulaires mono-chaînes peuvent se déplier puis retrouver leur structure native rapidement, principalement en fonction de la nature du solvant. De tels processus ont été étudiés de manière intensive, car le repliement des protéines est le mécanisme qui permet à une chaîne polypeptidique d'acquérir sa structure native, biologiquement active. Le mauvais repliement des protéines peut avoir des conséquences dramatiques et est impliqué dans un grand nombre de maladies (Kreuzfeld-Jacob, Alzahmeir, diabète de type II ...)

Le dépliement et le repliement des protéines ont été relativement peu étudiés par diffusion de neutrons. La structure des protéines a été étudiée dans les différentes étapes de la dénaturation par agent chimique, par DNPA (Diffusion de Neutrons aux Petits Angles), de la protéine native à la chaîne polypeptidique totalement dépilée[3]. Ces études ont été effectuées à très faibles concentrations afin de minimiser les interactions entre molécules qui perturbent le signal. L'intérêt fondamental de notre outils (diffusion de neutrons) est d'utiliser la différence de longueur de diffusion cohérente en l'hydrogène et sont isotope le deutérium. On peut ainsi étudier la structure et la dynamique d'une molécule deuteriée dans un environnement complexe, en « éteignant » le signal de celui-ci. Ce marquage a l'échelle moléculaire est unique dans les techniques de diffusion pour l'étude des composés organiques et a été à l'origine de nombreuses avancées dans l'étude de la physique des polymères[4][5].

Le but de notre projet est de chercher à mettre en évidence les différences entre les processus de repliement in-vitro ou les protéines sont très diluées et quasiment uniquement entourées par le solvant et le mécanisme in-vivo ou les protéines sont dans un environnement très encombré (crowded).

D'un point de vue théorique, le problème a été étudié par l'introduction du concept de volume exclu [6]. Dans un article récent [7], Minton a utilisé un modèle statistique pour étudier la question. Il a prédit que des cosolutes inertes stabilisaient la structure native des protéines contre la dénaturation, principalement en déstabilisant l'état dénaturé, et que les dimensions de l'état dénaturé diminuaient en augmentant la concentration de cosolute d'une amplitude mesurable expérimentalement.

Ces études vont être réalisées d'abord sur des polypeptides modèles deutériés, puis dans un second temps sur de véritables protéines. Nous étudierons les interactions non spécifiques (directes et hydrodynamiques[8]) par DNPA et spectroscopie à écho de spin de neutrons [9] ainsi que leur effet sur la stabilité et la structure les protéines. Cette étude est menée en collaboration avec un théoricien du NIH : A. Minton.

1- R. J. Ellis, Trends in Biochem. sciences 26 (2001) 597-604.

2- A. P. Minton, The J. of Biol. Chem. 276 (2001) 10577-10580.

3- P.Calmettes et al Biophysical Chemistry 53 (1994) 105-114

4- J.-P. Cotton, B. Farnoux, and G. Janninck, J. Chem. Phys. 57 (1972) 290-293

5- P.-G. de Gennes, Scaling Concepts in Polymer Physics (1979) Cornetll University press

6- Zhou Y. and C. K. Hall, Biopolymers 38 (1996) 273-284.

7- A. P. Minton, Biophysical J. 78 (2000) 101-109.

8- S. Longeville, W. Doster and G. Kaly, Chem. Phys. 292 (2003) 413-424.

9- R. E. Lechner and S. Longeville, Quasi-elastic Neutron Scattering, Neutron Scattering in Biology, Techniques and Applications, Fitter, Jörg; Gutberlet, Thomas; Katsaras, John (Eds.) 2006, XXIV, 558 p.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **Physik department e13**

Organisme : **TU Muenchen**

Responsable : **Wolfgang Doster**

Raison de la collaboration : Tres bonne connaissances des aspects "biologie, Biophysique" et préparation de certains échantillons

Duree : **3**

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **LONGEVILLE** Prénom : **Stéphane**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 321, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01.69.08.75.30** Télécopie : **01.69.08.82.61** @mail : **slongeville@cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CEA**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ?

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ?

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **TEIXEIRA** Prénom : **José**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 327, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01.69.08.66.50** Télécopie : **01.69.08.82.61** @mail : **teix@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **4**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA — Date : /_____/_____/_____/

Stéphane LONGEVILLE — Signature :

Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) — Date : /_____/_____/_____/

José TEIXEIRA — Signature :

Chef de Département CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Didier NORMAND — Signature :

Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Yves CARISTAN — Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Interfaces de la Chimie, de la Physique et de l'Informatique avec la Biologie (INTERBIO) - Paris VI -

Nom du Responsable : **Jean DELETTRE** — Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ☐ Favorable ☐ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-244

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **LLB01 / Laboratoire de Diffusion Neutronique**

2 - Titre du sujet de thèse

Thermoélectricité et intermétalliques à base de cérium

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

4 - Exposé du sujet

Des matériaux très prometteurs pour la conversion thermoélectrique sont les composés dits "fermions lourds" à base de cérium (variation non linéaire du pouvoir thermoélectrique, conductivité thermique réduite sous l'influence de l'état de valence intermédiaire,…). Nous proposons de modifier les propriétés thermoélectriques de ces matériaux en les hydrurant. La caractérisation de leurs propriétés structurales et de leurs structures magnétiques sera faite en utilisant une technique indispensable dans ce domaine des matériaux : la diffraction neutronique.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **ICMCB**

Organisme : **CNRS, UPR 9048**

Responsable : **Claude Delmas**

Raison de la collaboration : Techniques de caractérisation complémentaires

Duree : **3 ans**

Laboratoire : **Laboratoire léon Brillouin**

Organisme : **CEA**

Responsable : **Philippe Mangin**

Raison de la collaboration : idem

Duree : **3 ans**

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **ANDRÉ** Prénom : **Gilles**

Adresse : **LLB, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette**

Téléphone : **+33 01 69 08 60 22** Télécopie : **+33 01 69 08 82 61** @mail : **gandre@cea.fr**

Doctorat : **Autre** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CEA**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **1**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **CHEVALIER** Prénom : **Bernard**

Adresse : **Avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac**

Téléphone : **0540006336** Télécopie : **0540002761** @mail : **chevalie@icmcb.u-bordeaux1.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **UPR 9048**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **17**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **2**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA — Date : /_____/_____/_____/

Gilles ANDRÉ — Signature :

Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) — Date : /_____/_____/_____/

Bernard CHEVALIER — Signature :

Chef de Département CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Didier NORMAND — Signature :

Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Yves CARISTAN — Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Ecole Doctorale des Sciences Chimiques (EDSC) - Bordeaux I -

Nom du Responsable : **Laurent SERVANT** — Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-246

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **LLB01 / Laboratoire de Diffusion Neutronique**

2 - Titre du sujet de thèse

Phénomènes non-linéaires, dynamique et structure des fluides complexes

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière molle et fluides complexes

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

4 - Exposé du sujet

En raison de leur forme complexe, versatile et interactive des molécules impliquées et en dépit de nombreux développements, l'étude de la dynamique et des phénomènes de relaxation de l'état fluidique (fluides complexes, polymères, cristaux liquides, solutions micellaires..) reste fascinante et mystérieuse car de nombreux phénomènes, bien que spectaculaires, restent inexpliqués. Il peut s'agir de relaxations géantes dans les solutions micellaires ou les polymères, de propriétés de renforcement dans les polymères chargés, d'instabilités d'écoulement comme l'instabilité en "peau de requin"... ou encore plus récemment, l'apparition de phases induites (dites phases hors-équilibre) en cisaillant l'état liquide isotrope de fondus de polymères mésomorphes [1]. L'origine de cette spectaculaire phase induite est mystérieuse car elle contredit tous les modèles conventionnels de description des fondus. En effet, il est impossible de prévoir une telle transition sur la base des temps de vie des fluctuations prétransitionnelles, de même qu'il est impossible d'envisager un couplage avec le temps caractéristique des chaînes (temps terminal de type Rouse ou reptation). La phase induite correspond en effet à des temps de relaxation plus grands que ceux décrits dans une approche classique.

Nous avons récemment identifié l'existence de corrélations supra-moléculaires qui persistent loin de toute transition et qui permettent de rendre compte des phénomènes observés [2]. L'identification de ce nouveau mode de relaxation suscite déjà de nouvelles interrogations, en particulier, ses conséquences en relation avec les propriétés macroscopiques. Il est fondamental de pouvoir identifier des paramètres moléculaires à l'origine de la corrélation supra-moléculaire. La mise au point d'un nouveau protocole expérimental en viscoléasticité (brevet CEA) et l'utilisation conjointe par diffusion des neutrons et par observation microscopique seront essentielles au développement de cette recherche thématique qui pourra être idéalement réalisée dans le cadre d'une thèse.

1. C. Pujolle-Robic, L. Noirez, Nature 409 (2001) 167.

2. H. Mendil, P. Baroni, L. Noirez, Focus Point, EPJE 2006.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **MPI für Polymerforschung**

Organisme : **MPI**

Responsable : **Prof. H. Pleiner**

Raison de la collaboration : Approche théorique et conceptualisation des comportements expérimentaux

Duree : **3 ans**

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire : **TA-Instruments**

Organisme : **Industriel**

Responsable :

Raison de la collaboration : Développement d'environnements échantillons dans le cadre de l'exploitation d'un brevet.

Duree : **3 ans**

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **NOIREZ** Prénom : **Laurence**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 314, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 63 00** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **noirez@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **1**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **NOIREZ** Prénom : **Laurence**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 314, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 63 00** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **noirez@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **1**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA **Laurence NOIREZ**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) **Laurence NOIREZ**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Chef de Département CEA (ou son représentant) **Didier NORMAND**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) **Yves CARISTAN**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Physico-Chimie du Sud de Paris - Paris XI -

Nom du Responsable : **Jacques DELAIRE**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-249

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **LLB01 / Laboratoire de Diffusion Neutronique**

2 - Titre du sujet de thèse

Dynamique de spin dans les supraconducteurs dopés aux électrons

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

4 - Exposé du sujet

Contexte scientifique.

Les deux dernières décennies ont vu l'émergence d'un nouveau type de composés supraconducteurs qui a permis de repousser la température limite de supraconductivité au dessus de 100 K. La plupart de ces composés sont obtenus par un dopage résultant de la substitution d'atomes accepteurs d'électrons dans un isolant de Mott antiferromagnétique. Il en résulte une conduction par trous avec apparition d'une phase supraconductrice à basse température.

Toutefois, après la mise en évidence de la supraconductivité à haute température critique dans les composés La2-x Bax CuO4, de type p en 1986,une nouvelle famille a été découverte plus récemment, dont la supraconductivité est induite par un dopage avec des électrons. Bien que présentant une Tc plus faible, ces composés présentent un intérêt fondamental pour compléter la connaissance de ces nouveaux matériaux indispensable à l'invention de nouveaux matériaux supraconducteurs à haute Tc.

Comme les deux familles ont en commun des propriétés structurelles communes, avec des plans CuO2 séparés par des blocs donneurs/accepteurs, on pense que le mécanisme de la supraconductivité est le même dans ces deux types de composés. Bien que leurs diagrammes de phase (x,T) apparaissent assez similaires, des différences notables, en particulier à la jonction des phases AF/supra, ont été mises en évidence. Ces composés présentent donc un intérêt fondamental pour l'élucidation du mécanisme de la supraconductivité dans les cuprates.

L'état de l'art au LLB.

A l'inverse de certains composés de type p, ces composés se sont révélés extrêmement difficile à obtenir sous la forme de monocristaux de taille suffisante pour des études de diffusion inélastique. Grâce à un effort de cristallogenèse important, un groupe japonais d'abord puis un groupe américain viennent de réussir pour la première fois au monde à obtenir des échantillons de taille suffisante. Nous avons entrepris une collaboration avec ces groupes afin de pouvoir réaliser des expériences de diffusion inélastique pour étudier les excitations magnétiques dans la phase métallique (x = 0.15, Tc = 25 K).

Nous avons effectué au LLB une première série d'expérience qui a permis de mettre en évidence que les excitations magnétiques de Nd2-xCex CuO4 sont, comme dans leurs homologues de type p, concentrées autour de la ligne (1/2 1/2 z), et ce à toute température. Par contre une différence notable par rapport aux cuprates de type p est que ces excitations magnétiques apparaissent commensurables à toute énergie, y compris dans la phase supraconductrice. Par ailleurs l'étude du spectre en énergie révèle un spectre beaucoup plus étendu en particulier du coté des basses énergies. Lorsque la température s'abaisse au dessous de Tc, nous avons observé une déformation du spectre avec une diminution de la densité d'état à basse énergie. Finalement aux plus basses températures le spectre montre un gap de spin de 3 meV. Dans une deuxième série d'expériences nous avons étudié l'effet du champ magnétique sur ces excitations.

Globalement les résultats que nous avons obtenus sur ces matériaux sont à la pointe des études dans ce domaine.

Le projet.

Le sujet proposé est la continuation cette étude L'objectif est de mesurer les excitations de spin de ces composés en fonction du taux de dopage et du champ magnétique (étude en collaboration avec un groupe de Stanford). La technique expérimentale principale est la diffusion inélastique des neutrons sur spectromètre 3-axes. Les premières expériences réalisées au laboratoire ont permis de montrer la bonne adéquation des spectromètres 3-axes du LLB à cette étude. Certaines de ces expériences pourront être effectuées à l'ILL, et des expériences complémentaires de caractérisation physique (conductivité optique, susceptibilité magnétique) sont aussi envisagées.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **Institute of Material Research**

Organisme : **University of Sendai**

Responsable : **Kazuyoshi Yamada**

Raison de la collaboration : Elaboration des échantillons, participation aux expériences.

Duree :

Laboratoire : **Department of Physics**

Organisme : **University of Stanford**

Responsable : **Martin Greven**

Raison de la collaboration : Elaboration des échantillons, mesures sous champ magnétique

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **PETITGRAND** Prénom : **Daniel**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12, - Bât.563, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 48 32** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **petitg@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **2**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **PETITGRAND** Prénom : **Daniel**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12, - Bât.563, CEA/Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 48 32** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **petitg@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **2**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA — Date : /_____/_____/_____/

Daniel PETITGRAND — Signature :

Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) — Date : /_____/_____/_____/

Daniel PETITGRAND — Signature :

Chef de Département CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Didier NORMAND — Signature :

Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Yves CARISTAN — Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Physique de la Région Parisienne - ENS Paris -

Nom du Responsable : **Claude FABRE** — Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ☐ Favorable ☐ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-252

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **GDPA / Groupe de Diffusion Petits Angles**

2 - Titre du sujet de thèse

Stabilisation d'emulsions pour l'amélioration du transport des pétroles bruts

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière molle et fluides complexes

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

4 - Exposé du sujet

La connaissance des mécanismes de stabilisation des émulsions est primordiale d'un point de vue industriel en particulier dans l'industrie pétrolière pour le transport des pétroles bruts lourds. Nous avons développé en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole (IFP, Rueil-Malmaison) une étude visant à décrire les structures en volume des émulsions eau-huile stabilisées par des molécules d'asphaltènes (constituants polaires des pétroles bruts) par des mesures de Diffusion de Neutrons Aux Petits Angles.

Nous souhaitons poursuivre et étendre ce travail par une approche en réflectivité de neutrons, technique permettant de déterminer la structure d'objets au voisinage d'une interface. L'interface considérée sera une interface oxyde de silicium-huile permettant de simuler l'interface eau-huile. Le degré d'hydrophobicité du silicium, initialement très hydrophile pour 'mimer' la phase aqueuse, sera modifiée via des processus chimiques simples de silanisation afin d'étudier finement l'effet de la polarité de la phase aqueuse sur l'absorption des asphaltènes. Nous étudierons les modifications de l'interface (épaisseur, composition) en en fonction de la taille des agrégats d'asphaltènes. Par ailleurs, la géométrie de l'expérience nous permettra d'étudier l'influence d'un additif, de type polyxyloxane, sur la structuration des molécules d'asphaltènes dans l'interface. L'ajout d'un tel additif peut mener à des phénomènes de « cassage » de l'émulsion et ne peut donc pas être étudié directement en volume.

Nous envisageons également le remplacement des agrégats d'aphaltènes par des nanoparticules de silice tensioactives (nanoparticules de type 'pickering' [1]). La surface de telles particules est modifiée chimiquement afin de les rendre partiellement hydrophobes et donc tensioactives. Elles peuvent alors servir d'émulsifiant. Nous étudierons dans ce cas les modifications de l'interface en fonction de la taille des billes et de la balance hydrophile/hydrophobe, que nous ferons varier par le greffage chimique de différents organosilanes.

[1] Pickering, S. U. J. Chem. Soc., 1907, 91, 2001.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire : **Fluides complexes**

Organisme : **Institut français du pétrole**

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire : **Fluides complexes**

Organisme : **Institut français du pétrole**

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **JESTIN** Prénom : **Jacques**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 317, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 67 73** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **jjestin@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CNRS**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ?

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ?

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : Prénom :

Adresse : **,**

Téléphone : Télécopie : @mail :

Doctorat : Habilitation à diriger des recherches :

Organisme de rattachement :

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ?

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ?

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA **Jacques JESTIN**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié)	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Chef de Département CEA (ou son représentant) **Didier NORMAND**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) **Yves CARISTAN**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Nom du Responsable :	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

Avis : ☐ Favorable ☐ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-256

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **GDPA / Groupe de Diffusion Petits Angles**

2 - Titre du sujet de thèse

Renforcement mécanique et structure des chaînes dans les nanocomposites polymères- particules

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière molle et fluides complexes

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Interactions rayonnement-matière

4 - Exposé du sujet

Renforcement mécanique, structure et dynamique des chaînes dans les nanocomposites polymère-silice.

Introduction.

Le renforcement mécanique des polymères est évidemment de grande importance pratique et industrielle (industrie des plastiques et du pneumatique). Il pose également des problèmes de science fondamentale, et de synthèse de nouveaux matériaux. Il s'effectue souvent par inclusion dans le polymère de particules solides (charges) sous une forme très dispersée, pour laquelle l'échelle du nanomètre est déterminante. L'hypothèse, ancienne, de l'importance d'un « réseau de charges » formé par la connexion d'amas de particules, est renforcée par les travaux récents, dont ceux de notre groupe sur des nanoparticules de silice incluses dans des latex (J. Oberdisse et al, Réf.1). Il reste que les interactions à l'interface polymère particules sont sans doute importantes aussi dans ces mécanismes de renforcement.. Parmi les phénomènes interfaciaux, le ralentissement de la dynamique des chaînes « confinées » à la surface des billes est souvent invoqué comme un facteur d'augmentation de la connectivité des amas et d'un réarrangement permettant une grande dispersion d'énergie (donc un bon renforcement).

Ces effets ont été discutés en particulier, et nous prendrons cet exemple, dans le cadre de l' « effet Payne ». Lorsque l'on soumet un échantillon à une déformation alternative, on peut extraire du couple mesuré un module élastique. Il apparaît que pour des amplitudes de déformation croissante, ce module diminue fortement. Une première origine peut être la destruction progressive du « réseau de charge ». L'examen du réarrangement des contacts entre amas peut être utile à la prise en compte de cette contribution. Une deuxième origine peut être le « rajeunissement » de la couche de polymère (parfois appelée vitreuse) sous l'effet des déplacements créés par la déformation (2). L'examen de la mobilité des chaînes est donc utile pour mieux comprendre cette deuxième contribution. La diffusion élastique et inélastique de neutrons permet des mesures précises de ces réarrangements statique et dynamique.

Pour un meilleur contrôle, à la fois du réseau de charge et de l'interface polymère charge, nous avons développé le greffage de polymère à la surface de nanoparticules de silice. Ces systèmes greffés serviront de base à la formation et l'étude du renforcement des films nanocomposites.

Déroulement expérimental de la thèse.

En pratique la démarche de cette thèse serait la suivante :

La synthèse de nanoparticules de silice greffées est maintenant suffisamment maîtrisée, grâce au travail de thèse d'A. El Harrak (3, 4). L'on peut obtenir, en partant de billes d'environ 10nm de diamètre , le greffage de chaînes de polyméthylAcrylobutyle (PMABu) ou de polystyrène (PS), de masses entre 10 000 et 100 000 (100 à 1000 unités répétitives) avec une densité effective de 0.1 à 1 /nm2. Ces particules restent à l'état dispersé dans le solvant pendant et à l'issue de la synthèse. Elles y forment des amas, éventuellement petits, qui sont dispersables dans une matrice du même polymère. On peut faire de ce mélange particules greffées - matrice de polymère des films (épaisseur env. 0.5 mm), qui seront le système principalement étudié au cours de cette thèse.

Une première caractérisation incontournable sera évidemment celle des propriétés mécaniques de ces films; nous disposons d'une machine de traction, ainsi que d'un rhéomètre performant (Rhéométrics ARES). Nous maintiendrons une collaboration avec l'INSA-Lyon pour des mesures à très faible déformation (susceptible de détruire le moins possible le réseau de charges). L'évolution de la réponse mécanique sera étudiée en particulier en faisant varier la taille des agrégats via le greffage (densité de greffage, longueur des chaînes).

En parallèle du suivi rhéologique, la caractérisation structurale des films de nanocomposites sera effectuée par Diffusion statique de Neutrons aux Petits Angles (DNPA). L'accent sera mis sur la

description fine de la dispersion des charges au sein de la matrice de polymère (nature, taille et structure des agrégats) et de l'évolution de cette dispersion en fonction du greffage. Nous envisageons également de développer dans le cadre de cette thèse, les expériences de Rhéo-DNPA qui permettent de suivre la diffusion anisotrope sous étirement. Ces expériences permettront de suivre « in-situ » les réorganisations du réseau de charge en fonction de la déformation. Elles permettent également de suivre la déformation des chaînes à l'interface ou dans la matrice, grâce au marquage isotopique des chaînes (en particulier les cahaînes greffées, via des synthèse à partir de monomère deutérié).

Dans une seconde partie, ce travail sera centré sur l'étude de la dynamique des chaînes à l'interface polymère-charge. La technique envisagée est la diffusion inélastique des neutrons pour laquelle des mesures de spin écho et de temps de vol permettent de sonder plusieurs échelles de temps. Il sera nécessaire d'étudier dans un premier temps les particules greffées seules au préalable à l'étude du système particules greffées-matrice de polymère. Ces expériences seront effectuées en collaboration avec S. Longeville (spectromètre d'écho de spin MUSE » et J.-M. Zanotti (spectromètre de temps de vol MIBEMOL) au LLB. Nous effectuons actuellement, avec eux, des mesures préliminaires.

Dans tous les cas, le couplage et la complémentarité avec d'autres techniques que la diffusion de neutrons est tout à fait envisageable et souhaitable. On peut citer par exemple la microscopie électronique(par exemple avec le Centre de Microscopie Electronique de l'E.P.F. de Lausanne) et la RMN (équipe de P. Sotta et D. Long au LPS). D'autre part, en fonction de l'état d'avancement des travaux, on pourra faire évoluer le système en étudiant d'autres polymères que ceux cités (pour le greffage et/ou comme matrice) et on pourra également changer la nature de la charge pour exploiter de nouvelles propriétés (particules magnétiques).

Références.

1. J. Oberdisse, Macromolecules 35 (25), 9441, 2002

2. J. Berriot, H. Montes, F. Lequeux, D/ Long, P. Sotta, Macromolecules 35 (26), 9756, 2002.

3. A. El Harrak, G. Carrot, J. Oberdisse, J. Jestin, F. Boué, soumis à Polymer, 2004.

4 G. Carrot, M. Manuszak, B. Charleux, J.P. Vairon, J. Polym.Sci.A, 39, 4294, 2001.

Collaborations :

Rhodia Silice, Centre de Recherche d'Aubervilliers.

P.Sotta, D. Long, Laboratoire de Physique du Solide, Orsay.

INSA Lyon, J. Cavaillé, JF Gérard

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree : **3 ans**

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **JESTIN** Prénom : **Jacques**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 317, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 67 73** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **jjestin@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CNRS**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ?

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ?

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **BOUE** Prénom : **François**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 306, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **01 69 08 62 10** Télécopie : **01 69 08 82 61** @mail : **boue@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **CNRS**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **10**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **1**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA — Date : /_____/_____/_____/

Jacques JESTIN — Signature :

Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) — Date : /_____/_____/_____/

François BOUE — Signature :

Chef de Département CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Didier NORMAND — Signature :

Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Yves CARISTAN — Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Physico-Chimie du Sud de Paris - Paris XI -

Nom du Responsable : **Jacques DELAIRE** — Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-265

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **GIM / Groupe Interfaces et Matériaux**

2 - Titre du sujet de thèse

Analyse multiéchelle de l'état microstructural et mécanique d'un alliage à mémoire de forme cuivreux par diffraction des neutrons

3 - Thématique de Recherche

Sciences pour l'ingénieur / Matériaux et applications

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière ultra-divisée, physico-chimie des matériaux

4 - Exposé du sujet

Analyse multiéchelle de l'état microstructural et mécanique d'un alliage à mémoire de forme cuivreux par diffraction des neutrons

L'effet mémoire de forme a été découvert en 1932 par CHANG et READ sur un alliage or-cadmium. Cet effet fut ensuite observé en 1938 sur un alliage de cuivre-zinc, puis en 1963 l'effet mémoire a été mis en évidence sur un alliage de nickel-titane. C'est alors que les premières applications industrielles sont apparues, par exemple, le manchon d'accouplement Raychem pour les avions F-14 en 1967. Depuis, ces matériaux ont trouvé des applications dans de nombreux domaines industriels comme l'aéronautique, le biomédical, l'automobile, l'habillement… Ils y assurent de multiples fonctions. L'utilisation industrielle de ces matériaux a nécessité de surmonter de nombreuses difficultés au niveau de la mise en œuvre de cette nouvelle technologie au cours des années 70 et 80. Pendant cette période, divers travaux scientifiques ont été menés afin de mettre au point de nouvelles classes d'alliages (Nickel-Titane, Cuivreux et Ferreux), de déterminer les phénomènes de fatigue et de vieillissement… L'expérience acquise au cours de ces années permet désormais de réaliser des dispositifs fiables [1-2].

Les alliages à mémoire de forme (AMF) subissent une transformation de phase (de type martensitique) qui conduit à un changement de forme macroscopique suite à une modification de température. Ce changement de phase est caractérisé par une faible variation de volume et un cisaillement important selon un plan cristallin et une direction cristalline bien définis; différentes variantes d'orientations équivalentes sont formées, afin de minimiser l'énergie d'interaction entre la martensite formée et l'austénite encore présente; La transformation s'accompagne d'un phénomène d'hystérésis (phénomène d'irréversibilité), d'un dégagement de chaleur (transition exothermique) et d'une absorption de chaleur (transition endothermique).

Les premiers AMF développés étaient à base de Ni-Ti. Différents éléments d'addition permettent d'améliorer les caractéristiques (cuivre, fer, chrome, manganèse, aluminium, or, palladium). Les AMF cuivreux sont moins coûteux que les alliages Ni-Ti ; ils possèdent de très bonne conductivité thermique et électrique, ils peuvent servir de capteur et/ ou d'actionneur.

Les évolutions microstructurales dues à l'effet thermique des AMF cuivreux sont étudiées par divers auteurs [3-7]. Cependant, peu études ont été menées sur l'évolution de la microstructure due à l'effet mécanique. Pourtant, tout procédé d'élaboration des AMF cuivreux peut induire également un changement de phases [1,2,8]. Il en résulte un état mécanique résiduel caractérisé en particulier par la présence des contraintes internes qui influencent fortement la microstructure et les propriétés d'utilisation de ces AMF [9-10].

Il est donc indispensable d'étudier finement la microstructure, au sens large du terme, à l'échelle microscopique et/ou mésoscopique (changement de phases, texture cristallographique, densité des défauts cristallins et énergie stockée) en même temps que l'état mécanique à l'échelle macroscopique (déformation et contraintes résiduelles). Actuellement, la technique de diffraction des neutrons permettra d'analyser en volume:

- la structure cristalline des phases présentes dans les matériaux ,

- la texture cristallographique

- la densité des défauts cristallins et la quantité de l'énergie stockée par orientations cristallographiques

- le niveau et la distribution des déformations élastiques et des contraintes résiduelles

La diffraction des neutrons permet également de suivre l'évolution, in-situ, de l'état microstructural et mécanique des AMF cuivreux sous chargement mécanique connu grâce à une plate forme conçue exclusivement au LLB et réalisé depuis le printemps 2005. Les suivis in-situ dans une machine de traction adaptée au berceau d'Euler des diffractomètres, nous permettent de

déterminer, en fonction de la charge, la variation des proportions relatives des phases, l'évolution de la densité des défauts (à l'échelle microscopique), la variation de texture de chacune des phases, et la loi de comportement (relation contrainte et déformation) macroscopique.

Un alliage cuivreux de type Cu-Al-Zn-Mn sera utilisé dans cette étude. Après une étude bibliographique complète, la première partie expérimentale sera d'essayer de décrire l'état microstructural et mécanique du matériau de base à différentes échelles d'observation en relation avec le procédé d'élaboration et de mise en forme du matériau pour éclaircir le rôle de la microstructure et des contraintes résiduelles sur les propriétés mécaniques initiales du matériau ; ce thème a été peu étudié jusqu'à présent bien qu'il soit très important pour les propriétés d'utilisation du matériau.

La deuxième partie de l'étude portera sur les analyses multiéchelles du matériau in-situ sous chargement mécanique. L'objectif sera de déterminer le rôle des efforts mécaniques extérieurs sur l'évolution de la microstructure, du niveau et de la distribution des déformations et des contraintes relativement à la phase en fonction des chargements. Cette partie d'étude n'a été réalisée que partiellement. En effet, des études sous chargement in-situ ont été effectuées pour suivre uniquement soit le changement de phase soit l'évolution des déformations [11,12]. Le comportement observé sous charge en traction sera comparé avec celui observé après déformation en laminage.

Le thésard aura en charge la préparation des échantillons, la réalisation des mesures de diffraction des neutrons sur les deux spectromètres « Matériaux » du LLB que sont 6T1 et G5.2. Une partie non négligeable du travail sera consacrée au traitement des données qui inclut une phase de mise au point. Il pourra selon les besoins de l'étude être amené à réaliser des observations par Microscopie Electronique à Balayage couplée à la technique d'Electron Back-Scattered Diffraction permettant l'obtention des orientations cristallographique à l'échelle locale.

[1] E. PATOOR, M. BERVEILLER, Technologie des alliages à mémoire de forme, Hermès, 1994.

[2] T.W. DUERIG, K.N. MELTON, D. STÖCKEL, C.M. WAYMAN, Engineering aspects of shape memory alloys, Butterworth-Heinemann, 1990.

[3] H. WARLIMONT, L. DELAEY, Prog. Mater. Sci., 18 (1974) p.1

[4] M. AHLERS, Prog. Mater. Sci, 30 (1986) p.135

[5] A. PLANES, E. VIVES, T. CASTAN, Phy. Rev. B, 44 (1991) p.6715

[6] M. AHLERS, J. Phys: Condens. Matter., 5 (1993) p.8129

[7] L. MANOSA, M. JURADO, A. GONZALEZ-COMAS, E. OBRADO, A. PLANES, J. ZARESTKY, C. STASSIS, R. ROMERO, A. SOMOZA, M. MORIN, Acta Mater., 46 (1998) p.1045

[8] K. OTSUKA, C.M. WAYMAN, Shape Memory Alloys, eds. By K. Otsuka and C.M. Wayman, Cambridge University Press (1998) p.27

[9] D. NEOV, P. SITTNER, P.LUKAS, V. NOVAK, P. STRUNZ, M. VRANA, P. MIKULA, Proc. 5th European conf. Residual Stresses, Trans. Tech. Publications (2000) p.334

[10] P. SITTNER, V. NOVAK, P. LUKAS, D. NEOV., Proc. Adaptive Structure and Material System, The 2000 ASME Congress and Exposition, Orlando (2000) p.25

[11] P. LUKAS, P. SITTNER, D. NEOV, V. NOVAK, P. STRUNZ, M. VRANA, P. MIKULA, Phys B, 276 (2000) p.845

[12] P. SITTNER, P. LUKAS, D. NEOV, M.R. DAYMOND, V. NOVAK, G.M. SWALLOWE, Mat. Sci. & Engin., A324 (2002) p.225

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **MATHON** Prénom : **Marie-Hélène**

Adresse : **CEA/Saclay, LLB - Bât.563 - Pièce 118, 91191 Gif sur Yvette Cedex**

Téléphone : **0169086033** Télécopie : **0169088261** @mail : **mathon@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : Habilitation à diriger des recherches : **En cours**

Organisme de rattachement : **CEA**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **2**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **0**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **JI** Prénom : **Vincent**

Adresse : **LIM-UMR 8006- ENSAM, 151 boulevard de l'Hopital, 75013 Paris**

Téléphone : **01 44 24 63 56** Télécopie : **01 44 24 62 90** @mail : **Vincent.Ji@paris.ensam.fr**

Doctorat : **Docteur nouveau régime** Habilitation à diriger des recherches : **Oui**

Organisme de rattachement : **ENSAM**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **7**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **2**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA — Date : /_____/_____/_____/

Marie-Hélène MATHON — Signature :

Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) — Date : /_____/_____/_____/

Vincent JI — Signature :

Chef de Département CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Didier NORMAND — Signature :

Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) — Date : /_____/_____/_____/

Yves CARISTAN — Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Ecole Doctorale Mécanique des Métiers de l'Ingénieur - ENSAM -

Nom du Responsable : **Alain LERAT** — Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :

Coordination de la **F**ormation par la **R**echerche

Sujet de Thèse CEA "SUJET-LABO 2006"

Référence du dossier :

Pôle : DSM ***N° :*** SL-DSM-06-275

1 - Laboratoire d'accueil au CEA

Centre : **Saclay**

Département/Service : **DRECAM /Laboratoire Léon Brillouin**

Nom du laboratoire : **GIM / Groupe Interfaces et Matériaux**

2 - Titre du sujet de thèse

Contrôle des nanoparticules aux interfaces par un polymère thermosensible

3 - Thématique de Recherche

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Matière molle et fluides complexes

Physique de l'Etat Condensé, Chimie et Nanosciences / Physique du solide, surfaces et interfaces

4 - Exposé du sujet

Interfacial properties and thin films of nanoparticles have attracted much attention in view of their potential applications ranging from information storage systems to medical diagnostics. In this project, we explore different routes to control the adsorption/desorption, and concentration profiles of nanoparticles at interfaces using a thermosensitive polymer. The aim is to produce a stimulus-responsive system where the nanoparticle interfacial behavior can be modulated reversibly. The unique feature of a stimulus-responsive system is its large physical changes (expansion/contraction, precipitation, phase separation) in response to a low-level stimulus (such as solution pH, ionic strength or temperature, for aqueous systems). The advantange of a thermal stimulus is that the temperature of the system can be changed externally for the same sample. PNIPAM is good candidate for this purpose: it exhibits a coil-transition temperature at Tc ~ 32 °C. The near-ambient/corporal transition temperature of PNIPAM has attracted much attention for its potential use as thermosensitive-switching device, especially in biological applications. Recent interests in comparing such molecular-transition behavior to the nonlinear response of biopolymers have resulted in the popular term “smart” polymers. PNIPAM-type polymers have so far been explored for applications in biotechnology (immunoassays, protein separation and purification, biocatalysis), sun-proof and shading agent, “smart” coatings and paints, and color screen and sensor in displace technology.

PNIPAM in gel form also undergoes similar swelling-collapse transition as in free chains. Thus, the mesh size of a PNIPAM gel, in addition to crosslink density, can also be controlled by temperature. Reversible incorporation into, and expulsion of particles from, the gel matrix can herefore be effected by a temperature switch – a property that has been exploited for controlled release of biomolecules. In this project, we propose to apply this approach to control capture and release of nanoparticles in the interfacial region, to form a reversible nanoparticle layer that is triggered by temperature. This aspect would have relevance in smart thin-films in coatings and display technology.

5 - Collaborations (éventuelles) prévues

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

6 - Partenariat(s) industriels prévu(s) (éventuellement)

Laboratoire :

Organisme :

Responsable :

Raison de la collaboration :

Duree :

7 - Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA

Nom : **LEE** Prénom : **LAy-theng**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12, Bat 563, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette**

Téléphone : **0169089663** Télécopie : **0169088261** @mail : **lee@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **4**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **0**

Avez-vous suivi le stage INSTN "Encadrement et Valorisation de la Thèse" ? **Non**

8 - Directeur de thèse

Nom : **LEE** Prénom : **LAy-theng**

Adresse : **LLB, CEA-CNRS UMR12, Bat 563, CEA-Saclay, 91191 Gif sur Yvette**

Téléphone : **0169089663** Télécopie : **0169088261** @mail : **lee@llb.saclay.cea.fr**

Doctorat : **Docteur d'état** Habilitation à diriger des recherches : **Non**

Organisme de rattachement : **CNRS-UMR 12**

Combien de thèses avez-vous déjà encadré ? **4**

Combien de doctorants encadrerez-vous durant l'année universitaire 2006-2007 ? **0**

9 - Signatures :

Correspondant chargé du suivi de la thèse au CEA **LAy-theng LEE**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur de Thèse (lorsqu'il est identifié) **LAy-theng LEE**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Chef de Département CEA (ou son représentant) **Didier NORMAND**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :
Directeur du Pôle CEA (ou son représentant) **Yves CARISTAN**	Date : /_____/_____/_____/ Signature :

10 - Avis du Responsable de l'Ecole Doctorale :

Physico-Chimie du Sud de Paris - Paris XI -

Nom du Responsable : **Jacques DELAIRE**

Date : /_____/_____/_____/

Signature :

Avis : ❑ Favorable ❑ Défavorable

Avis circonstancié :