

Une classe prépa au synchrotron SOLEIL



Figure 1 - Élèves et accompagnateurs au synchrotron SOLEIL.

Dans le cadre de « 2018-2019, Année de la chimie de l'école à l'université », une journée de travaux pratiques a été organisée au synchrotron SOLEIL avec des élèves de classe préparatoire filière PCSI (figure 1). Outre la visite de ce site exceptionnel, les élèves ont pu manipuler sur deux lignes de lumière et être acteurs d'activités expérimentales portant sur l'étude de l'étirement de polymères sous lumière infrarouge polarisée et l'étude de cryptophanes par dichroïsme circulaire.

Une journée préparée en amont

Pour profiter pleinement de la visite, les élèves ont travaillé sur un recueil de documents compilés en étroite collaboration avec les scientifiques de ligne qui allaient les accueillir. Les activités expérimentales ont été imaginées autour de notions abordées durant les deux années de classe préparatoire filière PCSI/PC. Les élèves, répartis en deux groupes de six, ont pu travailler spécifiquement les concepts nécessaires à la compréhension de leur sujet. Ils se sont notamment documentés sur le mouvement de particules chargées et le rayonnement synchrotron, la polarisation de la lumière et le principe du dichroïsme circulaire, les polymères, leurs diagrammes de phase et leurs propriétés mécaniques, et les cryptophanes (molécules encageantes).

Qu'est-ce que le synchrotron SOLEIL, à quoi sert-il ?

SOLEIL, acronyme de « Source Optimisée de Lumière d'Énergie Intermédiaire du LURE »⁽¹⁾, est un centre de recherche implanté sur le plateau de Saclay à Saint-Aubin (Essonne) (figure 2). C'est un accélérateur de particules (des électrons) qui produit le rayonnement synchrotron, une lumière

extrêmement brillante⁽²⁾ permettant d'explorer la matière inerte ou vivante (voir encadré 1).

SOLEIL est une source de lumière dotée de propriétés exceptionnelles et nécessaires pour les communautés scientifiques et industrielles :

- haute brillance : 10 000 fois plus brillante que la lumière solaire ;
- large gamme spectrale : source « blanche », allant des infrarouges (énergie de l'ordre de quelques centaines de μeV) aux rayons X durs (100 keV) ;
- polarisation (linéaire, circulaire) ;
- source pulsée.

Il ouvre ainsi de nouvelles perspectives pour sonder la matière avec une résolution spatiale inférieure au milliardième de mètre et une sensibilité à tous les types de matériaux.

Travaux pratiques

Immergés pendant une journée dans le monde de la recherche, les élèves ont été confrontés à la difficulté de collecter et d'exploiter des données sur des sujets complexes avec des appareils de haut niveau technique. Ils se sont rendu compte du caractère primordial de la préparation des échantillons et de la tenue rigoureuse d'un cahier de laboratoire. Voici un aperçu des activités menées.

Étude de cryptophanes par dichroïsme circulaire

À SOLEIL, la plupart des lignes portent un nom en lien avec leurs spécificités et leurs domaines d'application. DISCO (pour Dichroïsme, Imagerie, Spectrométrie de masse pour la Chimie et la biologie) est une ligne de lumière couvrant la gamme UV-visible où les scientifiques travaillent sur trois stations expérimentales :

- une plateforme d'imagerie de fluorescence pour des applications de détection et de caractérisation en chimie et biologie ;
- un montage de photo-ionisation à pression atmosphérique couplé à la spectrométrie de masse (permettant notamment la fragmentation de peptides en vue de la détermination de leur structure secondaire) ;
- une expérience dédiée au dichroïsme circulaire, pour la caractérisation de molécules chirales complexes et de leur dynamique (comme des protéines ou l'ADN).

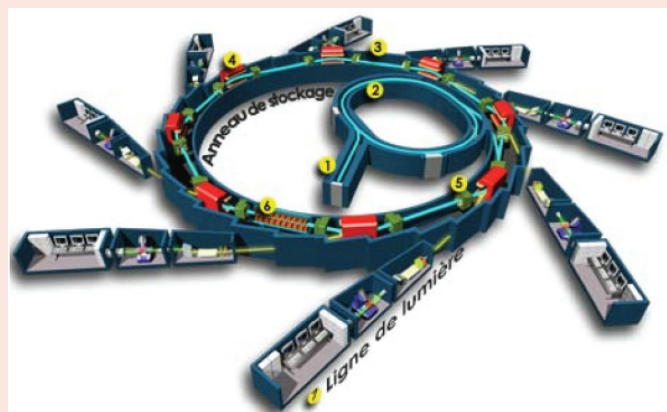


Figure 2 - Vue aérienne de SOLEIL.

Encadré 1

Le synchrotron SOLEIL

Comment fonctionne SOLEIL ?



Étapes de la production du rayonnement synchrotron.

1. Un faisceau d'électrons fin comme un cheveu, émis par un canon à électrons, est d'abord accéléré dans un accélérateur linéaire de 16 m de long : le LINAC. Les électrons atteignent un premier niveau d'énergie : 100 MeV.

2. Après cette première accélération, le faisceau d'électrons est dirigé vers un deuxième accélérateur circulaire appelé Booster qui porte leur énergie à la valeur de fonctionnement de SOLEIL, soit 2,75 GeV. Leur vitesse est alors quasiment égale à celle de la lumière (les électrons sont dits relativistes).

3. À ce niveau d'énergie, les électrons sont injectés dans l'anneau de stockage de 354 m de circonférence (soit 113 m de diamètre) et tournent pendant plusieurs heures. Pour pallier les pertes, une réinjection toutes les quatre minutes permet d'entretenir une rotation continue à flux constant d'électrons.

4. Dans l'anneau de stockage, des dispositifs magnétiques – les dipôles (ou aimants de courbure), les onduleurs ou wiggler (succession d'aimants alternés) – dévient la trajectoire des électrons ou les font osciller. Ces derniers perdent de l'énergie sous forme de lumière : « le rayonnement synchrotron ».

5. L'énergie perdue à chaque tour par les électrons en émettant le rayonnement synchrotron est compensée par des cavités radiofréquence.

6. Le rayonnement synchrotron est collecté, sélectionné et conditionné par des systèmes optiques vers les stations expérimentales au niveau des lignes de lumière.

7. Chaque ligne de lumière constitue un véritable laboratoire de biologie, chimie, sciences de la Terre... instrumenté pour préparer et analyser les échantillons à étudier, et traiter les informations recueillies.

SOLEIL en chiffres

- Budget de construction : 400 M€ (environ le prix d'un Airbus A380).
- Un bâtiment de 185 m de diamètre (environ deux stades de football), sur un site de 16 hectares.
- Vingt-neuf lignes de lumière mesurant de quelques dizaines à près de 200 m de longueur.
- Consommation électrique : 6 MW (équivalente à celle d'une ville de 8 000 habitants).
- Des faisceaux de lumière stables au 1/1 000 de millimètre sur plusieurs mètres.
- 5 000 heures de rayonnement synchrotron délivrées par an pour les expériences sur les lignes de lumière.
- 40 % des demandes de « temps de faisceau » par les utilisateurs extérieurs acceptées.
- 500 articles scientifiques relatifs aux résultats obtenus à SOLEIL publiés chaque année.

• www.synchrotron-soleil.fr/fr/qui-sommes-nous/quest-ce-que-soleil/soleil-en-3-questions

C'est sur ce dernier montage qu'un groupe d'étudiants a pu étudier les propriétés de macromolécules encageantes : les cryptophanes (figure 3). Ces structures dédiées à l'encapsulation de petits alcanes et de gaz nobles sont chirales [1-4].

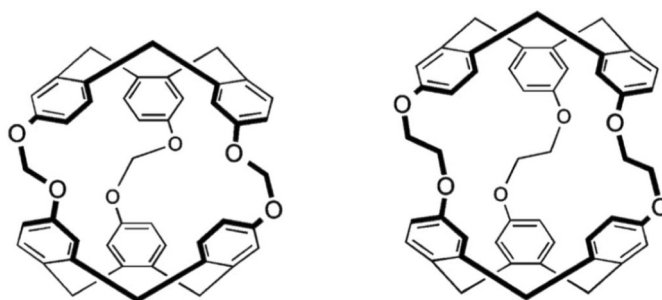


Figure 3 - Cryptophanes 111 (gauche) et 222 (droite).

Une molécule chirale n'absorbe pas de la même façon une lumière polarisée circulairement gauche (G) ou droite (D). À une longueur d'onde λ donnée, le dichroïsme circulaire (DC) est la différence d'absorbance A entre ces deux polarisations : $DC(\lambda) = A_G(\lambda) - A_D(\lambda)$. Le signal DC peut ainsi être positif ou négatif, avec des valeurs opposées pour deux énantiomères. Le tracé de DC en fonction de λ (appelé spectre de dichroïsme circulaire) fait donc partie de la carte d'identité d'une molécule chirale, permettant son identification et sa quantification. Les cryptophanes étant chiraux, deux énantiomères présentent des spectres de dichroïsme circulaire en miroir (figure 4).

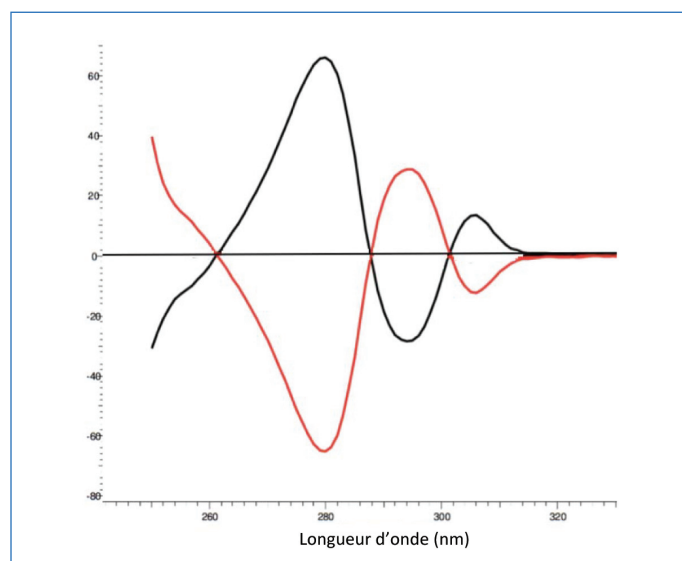


Figure 4 - Spectres de dichroïsme circulaire (DC) de l'énantiomère (+) (noir) et de l'énantiomère (-) (rouge) du cryptophane-222 dans le DMSO. En ordonnée : échelle proportionnelle au signal de DC.

Encadrés par Frank Wien, scientifique de ligne sur DISCO, l'objectif pour les élèves a été de contrôler l'intégrité de solutions datées de deux ans de cryptophane-111 et 222 dans différents solvants. Sous une lampe grossissante, armés de pinces et de micropipettes (figure 5), ils ont préparé des cuves en fluorure de calcium (matériau transparent pour une large gamme spectrale dans l'UV) avec de faibles trajets optiques (de l'ordre de la dizaine de μm).

Après acquisition des spectres de DC, le traitement des données avec comparaison aux spectres de contrôle a permis de conclure à la dégradation des cryptophanes après une longue conservation dans des solutions aqueuses de soude ou lithine.

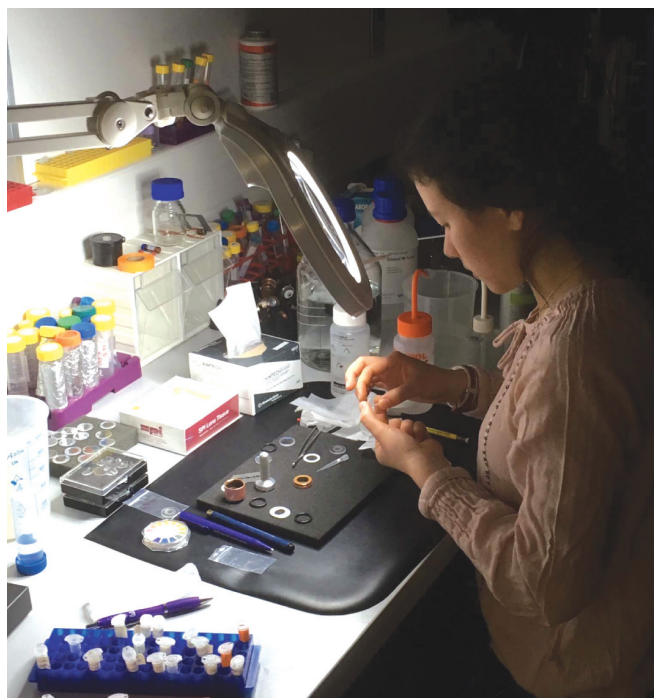


Figure 5 - Élève préparant une cuve de solution de cryptophane.

Étude de l'étirement de polymères sous lumière infrarouge polarisée

La ligne SMIS, pour Spectroscopie et Microscopie Infrarouge sur Synchrotron, est une des deux lignes de SOLEIL dédiée à la gamme infrarouge. Sous diverses conditions de température et pression, elle permet l'étude microscopique de composés très variés, comme des films de polymères, des inclusions minérales, des matériaux d'intérêt biologique, biomédical ou même archéologique.

La ligne dispose d'une plateforme d'étirement qui peut être installée sur la platine du microscope infrarouge, afin d'étudier les variations spectrales de films de polymères soumis à une contrainte mécanique.

Le nylon 6,6 est un polymère basé sur la fonction amide (NHC=O) découvert en 1935 et très largement utilisé comme fibre textile. L'étiquette « 6,6 » est due aux six atomes de carbone de part et d'autre de la fonction amide (figure 6). La littérature mentionne des déplacements et augmentations ou diminutions de certaines bandes infrarouges lorsque le nylon est étiré [5-7].

Encadrés par Christophe Sandt, scientifique sur la ligne SMIS, les élèves ont tout d'abord découpé et mesuré précisément les films de nylon à disposition. Leur épaisseur, de l'ordre de la cinquantaine de microns, conduisait à la saturation des bandes infrarouges principales du nylon, associées aux modes de vibration d'élongation des liaisons C=O et N-H des amides (figure 6). Ainsi, l'étude a porté sur des bandes moins intenses de l'empreinte digitale, situées entre 1 200 et 900 cm^{-1} .

Le nylon étudié était semi-cristallin et comportait donc des îlots cristallins dans une matrice amorphe. La figure 7a témoigne de l'atténuation importante subie lors de l'étirement par les bandes à 930 et 960 cm^{-1} , décrites comme des marqueurs de changement d'organisation de la phase cristalline α du nylon [7]. Un déplacement de la bande à 1 120 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde a également été relevé (figure 7b), ce qui illustre un changement d'organisation de la matrice amorphe du nylon [7].

Travailler avec une lumière infrarouge incidente polarisée permet d'augmenter l'absorption des liaisons orientées dans

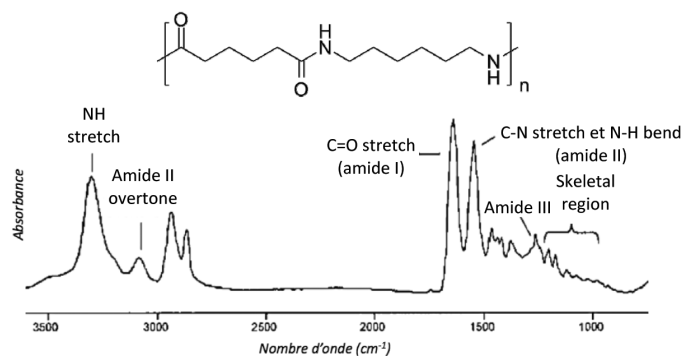


Figure 6 - Structure du nylon 6,6 et spectre infrarouge (adapté de [8]) (« stretch » : mode de vibration d'élongation ; « bend » : mode de vibration de déformation ; « overtone » : harmonique ; « skeletal region » : empreinte digitale).

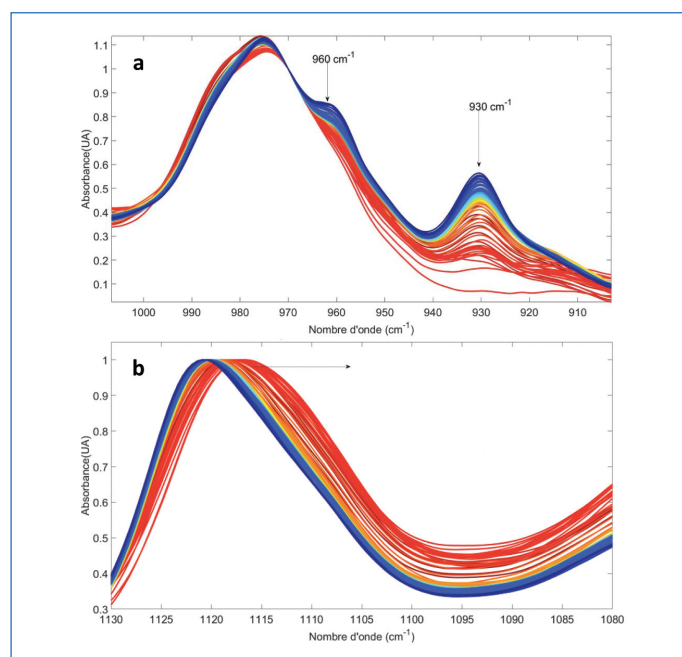


Figure 7 - Superposition de spectres IR de nylon 6,6 sous étirement et avec une lumière polarisée dans l'axe de traction. Cinétique d'étirement : $25 \mu\text{m s}^{-1}$ (élongation du film de 0 à 22 mm). Température : 28 °C. Spectres bleus et rouges respectivement en début et fin de cinétique.

la même direction que le polariseur. Les modifications dues à l'étirement sont alors amplifiées lorsque la lumière est polarisée dans l'axe de traction.

La plateforme d'étirement pouvant être thermostatée, les élèves ont également mis en évidence que la température accélère le changement d'organisation de phase sous étirement (pour une température de 65 °C, supérieure à la température de transition vitreuse du nylon (57 °C)).

Le traitement automatisé d'un très grand nombre de spectres a été possible en programmant des algorithmes simples pour systématiser la mesure d'aires ou d'intensités de bandes. Les élèves ont pu apprécier l'importance du choix des paramètres pour une interprétation pertinente des résultats.

Premiers pas pour diffuser l'information

À l'issue de cette journée, trois posters ont été réalisés et affichés dans le hall du lycée. En recherche, le poster est le premier support utilisé pour communiquer sur son travail et pour connaître les avancées réalisées par ses pairs. Sa dimension interactive, avec une confrontation en direct aux questions du public, est un très bon exercice d'oral et de synthèse.

Au cours de plusieurs sessions tenues à la pause déjeuner, les participants ont pu ainsi affiner leur discours de présentation envers leurs camarades et professeurs intéressés (figure 8).

Une expérience enrichissante

Cette journée a été le point d'orgue d'un projet mené sur le long terme avec les élèves, depuis l'étude bibliographique préparatoire jusqu'à l'acquisition et le traitement de données pour finalement aboutir à un travail de communication scientifique. Les bénéficiaires sont certains pour les élèves : ils ont gagné en maturité et sont à présent pleinement conscients de la difficulté de produire et de valider un résultat (voir encadré 2). Cette riche expérience devrait leur être utile dans la poursuite de leur carrière scientifique.

Encadré 2

Témoignages d'élèves

« Nous avons eu le privilège de visiter le synchrotron SOLEIL, mais également celui d'y effectuer quelques manipulations. L'immersion dans ce pôle scientifique d'excellence et l'échange avec de véritables chercheurs a été pour nous, élèves de première année de CPGE, une formidable opportunité d'approfondir nos connaissances et de découvrir ce que représente concrètement le mot « recherche ». Le synchrotron m'a avant tout fait l'effet d'un sanctuaire de la connaissance scientifique. Les chercheurs se relaient et y manipulent en continu ; la passion qui les anime est remarquable et contagieuse. J'ai été frappé par la capacité de notre encadrant chercheur à nous répondre en des termes compréhensibles : la légende du chercheur incapable de communiquer est en fait très loin de la réalité ! Sa connaissance approfondie de nombreux domaines m'a impressionné. Si on a tendance à séparer les disciplines scientifiques pendant nos études, j'ai pu me rendre compte de leur réelle interdépendance et que la communication entre chercheurs est essentielle. »

Esteban Foucher

« Ce projet a été pour moi une grande réussite. Le scientifique de ligne nous a très bien accueillis dans son laboratoire. Il a été pédagogue et nous a fait confiance pour manipuler avec du matériel de pointe. Les expériences réalisées ont été très enrichissantes car nous avons pu mener une démarche scientifique complète (choix du matériel adapté, des conditions expérimentales...), sans connaître à l'avance les résultats à obtenir comme dans un TP classique. Il y a donc eu des échecs dans les premières manipulations, pour finalement aboutir à des résultats exploitables. Cette journée nous a permis de comprendre le quotidien d'un chercheur. »

Pierre Jaumain

« Arrivés sur la ligne de lumière, nous avons repris les connaissances acquises pour cette journée avec notre encadrant chercheur. Il nous a annoncé l'enjeu et le but des expériences à venir. Il nous a montré comment utiliser le matériel mais aussi comment le nettoyer soigneusement – une étape très importante en vue de manipuler rigoureusement ! C'est alors que, chacun à notre tour, nous avons répété avec précaution ces étapes pour être opérationnels sans son aide. Confrontés à des difficultés et des résultats inattendus, nous avons découvert avec envie le travail d'un scientifique, qui ne consiste pas à obtenir le bon résultat du premier coup, mais à tâtonner et chercher à comprendre les phénomènes, « ce qui bloque » et comment contourner une difficulté. J'ai été impressionnée par le côté très polyvalent des chercheurs : à la fois biologistes, chimistes, physiciens et aussi polyglottes ! Suite à cette belle journée, nous sommes rentrés le sourire aux lèvres, partageant nos découvertes et surprises, et avec, pour certains, l'envie d'y retourner bientôt... »

Cécile-Aurore Wotawa

Organiser une visite au synchrotron

Le synchrotron dispose d'une équipe « Communication et médiation scientifiques » qui développe de nombreux outils pédagogiques de qualité pour expliquer le fonctionnement du synchrotron et ses nombreuses applications. Elle peut accueillir des groupes scolaires (dès le collège) pour des visites. Vous pouvez les contacter et consulter gratuitement leurs documents sur le site du synchrotron, rubrique « Éducation ».

* www.synchrotron-soleil.fr/fr/diffuser-la-connaissance-scientifique-une-mission-de-soleil

Cette initiative n'aurait pas pu être réalisée sans l'intervention de tous ses acteurs ; un grand merci à eux : Nolwenn Piteira et Pascale Jasmin pour l'accompagnement ; Garance Aubry et Isabelle Quinkal du service Communication et médiation scientifiques de SOLEIL ; Frank Wien et Matthieu Réfrégiers (ligne DISCO) et Christophe Sandt (ligne SMIS) pour la qualité de leur accueil, leur disponibilité et leur pédagogie ; Thierry Brotin (ENS Lyon) pour la synthèse des cryptophanes et leurs spectres de dichroïsme circulaire ; Valérie Gaucher (Université de Lille) pour la synthèse des films de nylon ; M. Roucher (censeur-directeur du lycée Stanislas) pour avoir encouragé la réalisation de ce projet.

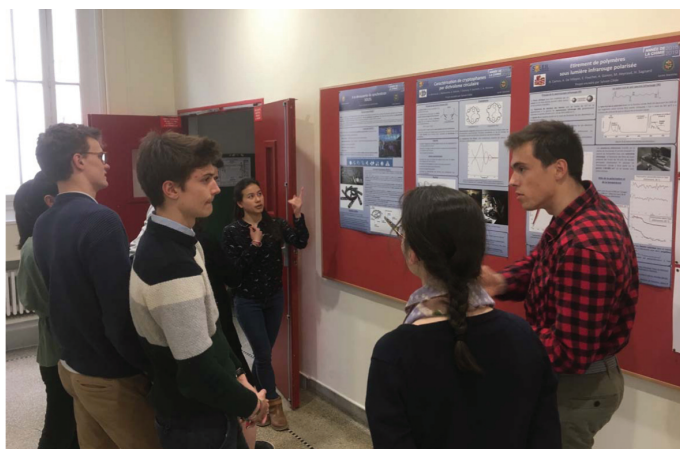


Figure 8 - Les élèves présentent leurs travaux au synchrotron à l'aide des posters affichés dans le hall du lycée Stanislas.

[1] LURE : Laboratoire d'Utilisation du Rayonnement Électromagnétique, laboratoire pionnier dans le domaine du rayonnement synchrotron, situé sur le site de l'Université d'Orsay. En 2006, SOLEIL a pris le relais du LURE, fermé en 2003.

[2] La brillance est le nombre de photons émis par seconde et par unité d'angle solide et de surface. Elle caractérise la qualité d'un rayon lumineux ; plus un rayon est fin et intense, plus il est brillant.

[1] Buffeteau T. *et al.*, Chiroptical properties of cryptophane-111, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2017**, p. 18303.

[2] Coudert S., Caractérisation et purification de molécules cages de type cryptophane et cucurbituril pour applications en IRM Xenon, *Sciences de l'Ingénieur*, **2011**.

[3] Pitrat D. *et al.*, Unusual chiroptical properties of the cryptophane-222 skeleton, *J. Phys. Chem. B*, **2016**, p. 12650.

[4] Brotin T. *et al.*, Synthesis of deuterium-labeled cryptophane-A and investigation of Xe@Cryptophane complexation dynamics by 1D-EXSY NMR experiments, *Chem. Eur. J.*, **2001**, p. 1561.

[5] Vasanthan N., Determination of molecular orientation of uniaxially stretched polyamide fibers by polarized infrared spectroscopy: comparison of X-ray diffraction and birefringence methods, *Appl. Spectrosc.*, **2005**, p. 897.

[6] Miri V. *et al.*, Strain-induced disorder-order crystalline phase transition in nylon 6 and its miscible blends, *Polymer*, **2007**, p. 5080.

[7] Quarti C. *et al.*, Ab initio calculation of the crystalline structure and IR spectrum of polymers: nylon 6 polymorphs, *J. Phys. Chem. B*, **2012**, p. 8299.

[8] Miller J.V. *et al.*, Forensic analysis of single fibers by Raman spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, **2001**, p. 1729.

Sylvain CLÈDE,

Docteur en chimie biophysique, professeur agrégé de chimie au lycée Stanislas (Paris), initiateur du projet.

* sylvain.clede@wanadoo.fr