



HAL
open science

La diffusion de neutrons - comment peut-elle nous aider à comprendre la matière molle ?

Clémence Le Coeur, Nicolas Jouault, Natalie Malikova, Guillaume Sudre

► To cite this version:

Clémence Le Coeur, Nicolas Jouault, Natalie Malikova, Guillaume Sudre. La diffusion de neutrons - comment peut-elle nous aider à comprendre la matière molle ?. 2022. hal-03858144

HAL Id: hal-03858144

<https://hal.science/hal-03858144>

Submitted on 17 Nov 2022

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

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

La diffusion de neutrons – comment peut-elle nous aider à comprendre la matière molle ?

Clémence Le Coeur, enseignante-chercheuse, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), CNRS - Université Paris-Est Créteil, **Nicolas Jouault**, enseignant-chercheur, Laboratoire de Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX), CNRS - Sorbonne Université, **Natalie Malikova**, Chargée de Recherche au CNRS, Laboratoire de Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX), CNRS - Sorbonne Université, **Guillaume Sudre**, enseignant-chercheur, Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard – Lyon 1.

clemence.le-coeur@cea.fr, nicolas.jouault@sorbonne-universite.fr, guillaume.sudre@univ-lyon1.fr, natalie.malikova@sorbonne-universite.fr

Résumé / Abstract :

La recherche française a une très grande culture dans l'étude de la matière molle, qui a été nourrie par les contributions de Pierre Gilles de Gennes et de ses collaborateurs. La diffusion de neutrons joue un très grand rôle pour l'étudier, car elle est particulièrement adaptée. En effet, grâce à la présence d'atomes d'hydrogène et à des méthodes de variation de contraste, il est possible de rendre différentes parties d'un système « visibles » ou « invisibles ». Ces méthodes sont *uniques* à la diffusion de neutron et rendent cette technique absolument indispensable dans l'étude des propriétés structurales et dynamiques de la matière molle. Dans cet article nous présentons quelques exemples qui couvrent plusieurs thématiques de la matière molle et qui permettent d'illustrer les différentes possibilités d'utilisation de la diffusion de neutrons.

French soft matter research is and has been a very active field, nurtured by the contributions of Pierre Gilles de Gennes and his collaborators. Indeed, thanks to the presence of hydrogen atoms and contrast variation methods, it is possible to make different parts of a system “visible” or “invisible”. These possibilities are unique to neutron scattering and make this technique absolutely necessary for the study of the structural and dynamic properties of soft matter. In this article we present some examples that cover several themes of soft matter and that illustrate the different possibilities of using neutron scattering.

Mots clés / Keywords :

matière molle, structure, dynamique, nanoparticules, polymères, interfaces

soft matter, structure, dynamics, nanoparticles, polymers, interfaces

Le terme « matière molle » englobe un vaste répertoire de systèmes, comme les gels, les cristaux liquides, les polymères (en solution ou fondus), les émulsions, les assemblages de tensioactifs, les suspensions de (nano)particules inorganiques mais aussi les protéines ou les virus. La recherche française a une très grande culture dans l'étude de la matière molle, qui a été nourrie par les contributions de Pierre Gilles de Gennes et de ses collaborateurs. Pierre Gilles de Gennes a popularisé ce terme en l'incluant dans son discours de réception du Prix Nobel en 1991¹. Dans la matière molle les interactions entre les objets sont faibles, de l'ordre de l'énergie thermique. En conséquence, de faibles variations de température, de pression, de champs électriques/magnétiques peuvent donner lieu à des très grands changements de la structure et de ces propriétés. La matière molle est majoritairement composée de molécules organiques contenant des atomes légers : carbone (C), hydrogène (H), oxygène (O) et azote (N). Comme évoqué précédemment, grâce à la présence des atomes d'hydrogène, la diffusion de neutrons est donc particulièrement adaptée pour étudier la matière molle.

Il n'est pas évident de visualiser la structure de la matière organique sur toute la gamme spatiale de l'échelle colloïdale. Aujourd'hui, les techniques de microscopie électronique, qui se sont fortement développées ces dernières années, permettent d'avoir une information précise sur la structure d'objets en solution à l'échelle nanométrique. L'imagerie permet d'avoir des images dans l'espace direct mais en un point localisé de l'échantillon, ce qui n'est pas toujours représentatif de l'ensemble de l'échantillon. Une étude statistique sur un grand nombre d'images est donc nécessaire pour répondre aux questions que le chercheur se pose. Une nanoparticule (NP), peut-elle être sphérique alors que sa voisine est ovoïde ? Comment s'auto-assemblent certaines macromolécules en solution ? Ces questions peuvent être résolues grâce aux techniques de diffusion de rayonnement de neutrons ou de rayons X. Dans ces techniques de l'espace réciproque, pour accéder à l'information à l'échelle colloïdale, i.e. bien au-delà de l'échelle des atomes individuels, il faut étudier le rayonnement à des petits angles de diffusion (DNPA ou DXPA). Ces techniques permettent d'obtenir une information structurale en 3D dans l'espace de Fourier, moyennée sur un très grand nombre de particules en même temps (l'ordre de grandeur du nombre d'Avogadro). De plus, les neutrons étant très peu absorbés par la matière, il est possible de concevoir des environnements échantillons très variés lors d'expériences de diffusion, ce qui donne la possibilité de suivre « en direct » une réaction chimique, la modification d'un fluide sous contrainte ou le changement de conformation d'un polymère en fonction d'un stimulus tel que la lumière ou la température. Les techniques de microscopie et de diffusion sont très complémentaires et les chercheurs les combinent souvent afin d'avoir une vision globale de la structure des objets en solution.

Nous allons voir par la suite qu'avec les neutrons, les techniques phares pour l'étude de la structure en matière molle sont la *diffusion de neutrons aux petits angles* (DNPA), mais aussi la *réflectivité*, qui permet d'accéder à la structure des interfaces planes. D'autres techniques de diffusion neutronique permettent d'aller au-delà de la description statique des systèmes et d'étudier leur dynamique par des mesures spectroscopiques. En matière molle, les mouvements thermiques des molécules sont à l'origine d'échanges permanents de matière entre différentes phases, de la restructuration des macromolécules (polymères, protéines), ou de la diffusion de petites molécules (comme le solvant) dans l'espace confinée entre les macromolécules. La diffusion de neutrons permet

de sonder plusieurs de ces mouvements, par les techniques de diffusion de neutron quasi-élastique, comme par exemple *l'Echo de spin de neutron* (NSE de l'équivalent anglais « Neutron Spin Echo »).

La diffusion de neutron et les polymères : une longue histoire.

Un polymère est une association d'unités chimiques (appelées monomères) qui forment une chaîne dont les propriétés vont dépendre de la nature chimique des unités et de leur nombre (voir également *l'Actualité chimique* N°456-457-458). La configuration spatiale de cette chaîne polymère, ou conformation, est un concept important à la base des propriétés physiques des polymères. La diffusion des neutrons aux petits angles (voir le principe général dans *l'Encadré 1*) a joué un rôle primordial dans l'étude de la conformation des polymères grâce au développement de leur deutération² (qui consiste à remplacer les hydrogènes H d'une molécule par des deutériums D) permettant d'utiliser les méthodes de variation de contraste isotopique (voir *Encadré 2*). Ces approches ont permis dans les années 1970³⁻⁵ de valider expérimentalement des théories développées quelques années auparavant^{6, 7} comme la nature gaussienne d'une chaîne polymère ainsi que son comportement en fondu et en solution diluée ou concentrée (chaîne idéale ou à volume exclu)⁸.

Un fondu de polymère ne diffuse pas les neutrons car il est constitué uniquement de chaînes toutes identiques chimiquement. En revanche, en introduisant une certaine proportion de chaînes deutérées il est possible de révéler le facteur de forme (i.e. la forme) d'une chaîne polymère (également appelé facteur de structure intra-chaîne) et ainsi d'avoir accès à des informations importantes sur sa conformation (rayon de giration R_g , rigidité locale via la mesure de la longueur de persistance). En solution, l'utilisation, ou non, de chaînes deutérées va dépendre de la concentration en polymère. En solution diluée, les informations structurales et la nature de l'interaction polymère/solvant sont accessibles sans deutération en combinant des mesures sur plusieurs faibles concentrations (appelée *l'analyse de Zimm*). En solution concentrée, la deutération est nécessaire et il est possible d'accéder à ces informations en utilisant la méthode élégante du **contraste moyen nul** (voir cas N°3 de *l'Encadré 2*) qui permet en une mesure d'avoir accès directement au facteur de structure intra-chaîne. La DNPA a donc montré tout son potentiel dans l'étude de la conformation des chaînes polymères permettant d'imaginer l'étude de systèmes plus complexes faisant intervenir un constituant additionnel. Pour l'illustrer, nous allons nous intéresser en particulier au cas des nanocomposites.

Que se passe-t-il quand des nanoparticules sont incorporées au sein d'une matrice de polymère ?

L'ajout de nanoparticules (NPs) dans un fondu (ou matrice) de polymère constitue un **nanocomposite**. Cette incorporation entraîne des modifications importantes des propriétés macroscopiques du fondu (renforcement mécanique, effet « barrière » sur la diffusion de petite molécule au sein du fondu...), ce qui fait des nanocomposites des matériaux intéressants pour de multiples applications (matériaux pour l'aéronautique, pneumatiques, films alimentaires...). Pour mieux comprendre les effets liés à la présence de ces NPs, il est important de s'interroger sur leur rôle (est-ce un obstacle ou peuvent-elles jouer le même rôle qu'une molécule de solvant ?) et de suivre l'évolution de la conformation des chaînes polymères en présence de ces NPs. La DNPA permet de répondre directement à cette question toujours grâce à la méthode du contraste moyen nul. En effet,

si on mesure par DNPA un fondu (constitué uniquement de chaînes H) contenant des NPs, seul le signal des NPs sera mesuré (voir le spectre d'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q de la Fig. 1a). Par contre, en mélangeant des chaînes H et D de telle sorte que la densité de longueur de diffusion de ce mélange soit égale à celle des NPs, le signal des NPs est « éteint » et seul le facteur de structure intra-chaîne du polymère est mesuré (mais toujours en présence des NPs, voir Fig. 1b) dont l'analyse permet de déduire le R_g à partir de deux régions distinctes du spectre de l'intensité $I(q)$. Sans rentrer dans les détails de l'analyse, la région à petites valeurs de q du spectre DNPA de la Fig. 1b permet de déterminer R_g mais est très sensible à la moindre erreur dans l'extinction du signal des NPs alors que la zone à plus grands q de ce spectre, moins sensible à ces erreurs, permet de remonter au rapport $R_{g, \text{avec NPs}} / R_{g, \text{sans NPs}}$. Dans les deux cas (aux petits et aux grands q) il est possible de savoir si la chaîne se dilate, se contracte ou reste inchangée en présence de NPs.

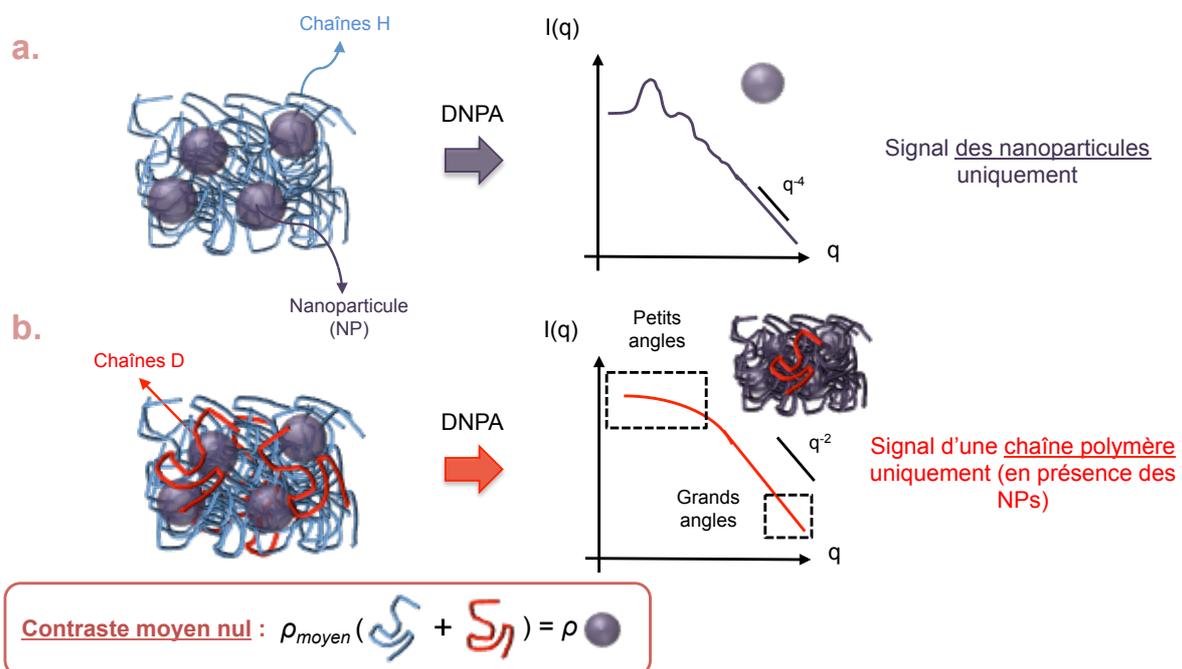


Figure 1. Représentation schématique d'une mesure DNPA pour (a) des NPs dispersées dans un fondu constitué uniquement de chaînes H et (b) dans des conditions de contraste moyen nul. Dans ce cas, tout se passe comme si le facteur de forme d'une seule chaîne était mesuré.

Cette approche a permis d'étudier l'influence de la concentration et de la taille des NPs (typiquement de 1 nm à 20 nm en rayon pour une concentration pouvant aller jusqu'à 60 % v/v) et de la nature de l'interaction NP/polymère (attractive ou répulsive) sur l'évolution du R_g . Depuis les premières mesures au début des années 2000⁹, de multiples systèmes ont été étudiés et quelques variations de R_g (augmentation ou diminution) ont pu être observées mais les résultats depuis 2010 tendent à montrer un effet très faible sur le R_g pour des tailles de NPs supérieures à 10 nm¹⁰. Toutefois, le cas des très petites NPs (< 5 nm), pour lequel de fortes expansions ont été observées, reste à approfondir et la question de savoir si un comportement universel peut être envisagé demeure ouverte.

La diffusion de neutrons... en solution.

Comment distinguer des objets peu contrastés ?

La plupart des constituants en matière molle sont des objets organiques de compositions proches (polymères, tensioactifs, protéines, etc.) composés principalement de carbone (C), d'hydrogène (H), d'oxygène (O) et d'azote (N) et sont étudiés dans des solvants composés des mêmes atomes. L'interaction des rayons X avec la matière se fait avec le cortège électronique des atomes et est donc liée aux densités électroniques, tandis que celle des neutrons avec la matière se fait avec le noyau, avec une intensité qui varie très fortement d'un noyau à l'autre. Ainsi, les composés organiques sont « quasi-transparents » aux rayons X, alors qu'ils sont relativement bien « visibles » en diffusion de neutrons, et ce d'autant plus que les conditions de contraste peuvent être améliorées grâce à la substitution isotopique (voir Encadré 2). Prenons pour exemple le cas des polymères en solution aqueuse. De nombreuses équipes tentent actuellement de contrôler l'auto-assemblage de polymères amphiphiles dans l'eau afin de véhiculer des principes actifs. Les structures formées peuvent être des

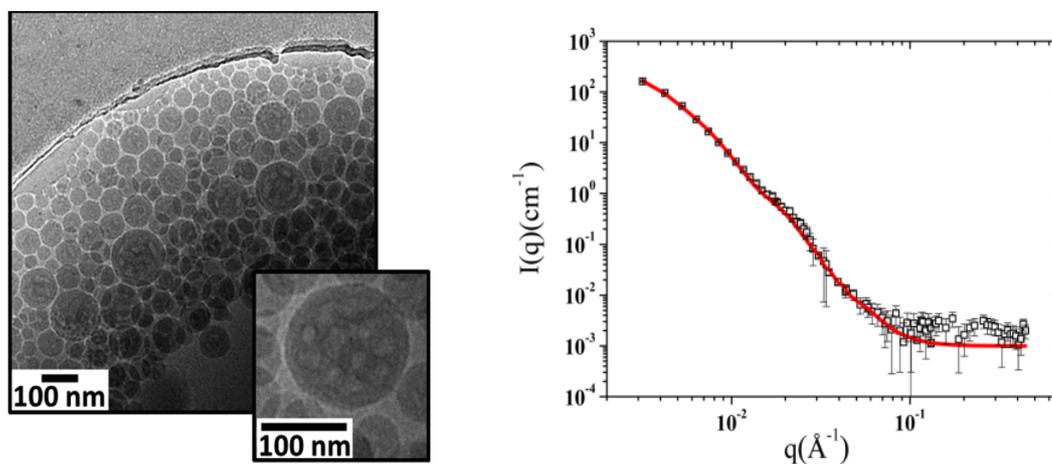


Figure 2. A gauche image par cryo-TEM de nano-assemblages de polymères. A droite, spectre de diffusion de neutrons des mêmes assemblages, permettant de déterminer leur taille ainsi que leur forme. La DNPA permet de déterminer que ces objets sont des vésicules multilamellaires dont les lamelles se sont courbées.

vésicules, des nanoparticules, des « vésicules multicouches... », ce qui influence l'encapsulation ou le relargage de la molécule d'intérêt. Comme on peut le voir sur la Figure 2 l'analyse combinée de la microscopie électronique à transmission et de l'intensité diffusée obtenue en DNPA permet de comprendre la structure de vésicules biocompatibles complexes telles que ces vésicules avec des lamelles courbes à base de polyoxazoline¹¹. La compréhension de cette structure permet d'envisager leur emploi pour la libération contrôlée de médicaments à l'intérieur du corps humain.

Un exemple qui donne du goût à nos apéritifs a également été développé dans l'actualité chimique N° 289 par Isabelle Grillo¹². Elle a pu montrer, grâce à la DNPA, la transition en gouttelette de l'anéthol lorsqu'on ajoute de l'eau à cette boisson anisée. La DNPA ne modifiant pas la structure des échantillons, elle a également pu observer que la taille des gouttelettes évoluait pendant 12 h à 20°C.

Bref, grâce à la DNPA, on sait désormais que si on oublie son apéritif sur la table, on ne boira pas exactement la même boisson le lendemain !

Un monde de contraste

Comme expliqué dans l'**Encadré 2**, la DNPA est un outil unique pour étudier les systèmes comportant plusieurs composants. En effet, l'interaction avec les neutrons change fortement d'un noyau à l'autre. En jouant avec sur le rapport solvant deutéré/solvant hydrogéné, il est très souvent possible « d'éteindre le signal » d'un des composants du système, ce qui permet de choisir ce que l'on observe. Cette technique, appelée la variation de contraste a permis de résoudre la structure des systèmes complexes. Comme illustré dans l'**Encadré 2**, il est possible d'étudier des nanoparticules qui ont été greffées par une couronne de polymère en solution en observant, au choix, les nanoparticules ou le polymère. Ceci se fait aisément en jouant sur le rapport solvant hydrogéné/solvant deutéré de manière à ajuster le contraste soit à la nanoparticule, soit au polymère.

Ici aussi on parle virus

La DNPA en solution est également utilisée dans le domaine de la biologie. En effet, de nombreux objets biologiques sont des objets organiques de quelques nanomètres, ou qui s'assemblent en structures de quelques nanomètres, dont la structure peut être analysée par diffusion de rayonnement. Ainsi les exemples ne manquent pas, allant de l'analyse de certaines protéines, à leur repliement en allant jusqu'aux membranes lipidiques. Depuis plusieurs années, et même bien avant la pandémie de Covid 19, la DNPA a permis d'étudier la structure tridimensionnelle des virus. En effet, dès 1984, la structure de la capsid d'un protoparvovirus du rat (Kilham Rat Virus) a pu être déterminée¹³. Un virus est un auto assemblage de protéines, de lipides et d'ADN ou d'ARN. Les protéines du virus constituent le « moyen de transport » de l'ARN ou de l'ADN contaminant. Comme montré sur la Figure 3 les protéines forment une capsid à l'intérieur de laquelle l'ARN ou l'ADN est enfermée. Ces protéines s'assemblent et se désassemblent en fonction des conditions externes du milieu. La structure de tels assemblages peut généralement être déterminée de manière très précise par cristallographie, mais cela nécessite la formation de monocristaux de virus, parfois difficile d'obtenir expérimentalement et, par ailleurs, cela ne permet pas d'étudier ces objets dans leur environnement naturel, l'eau. La DNPA et particulièrement l'utilisation de la variation de contraste permet de distinguer séparément différentes régions des virus (l'ARN, les protéines de la capsid ou les lipides)¹⁴. Par ailleurs, la combinaison de la diffusion de rayons X et de neutrons a permis à des équipes de montrer les différentes étapes de l'encapsulation de l'ARN dans les virus. En effet, non seulement la diffusion de neutrons permet de voir une seule partie du virus à la fois, mais elle peut le faire de manière « résolue dans le temps »¹⁵ via des mesures cinétiques. Ainsi ces études ont permis de comprendre le mécanisme d'auto-assemblage du virus de la morbillure chlorotique de la cornille (CCMV en anglais).

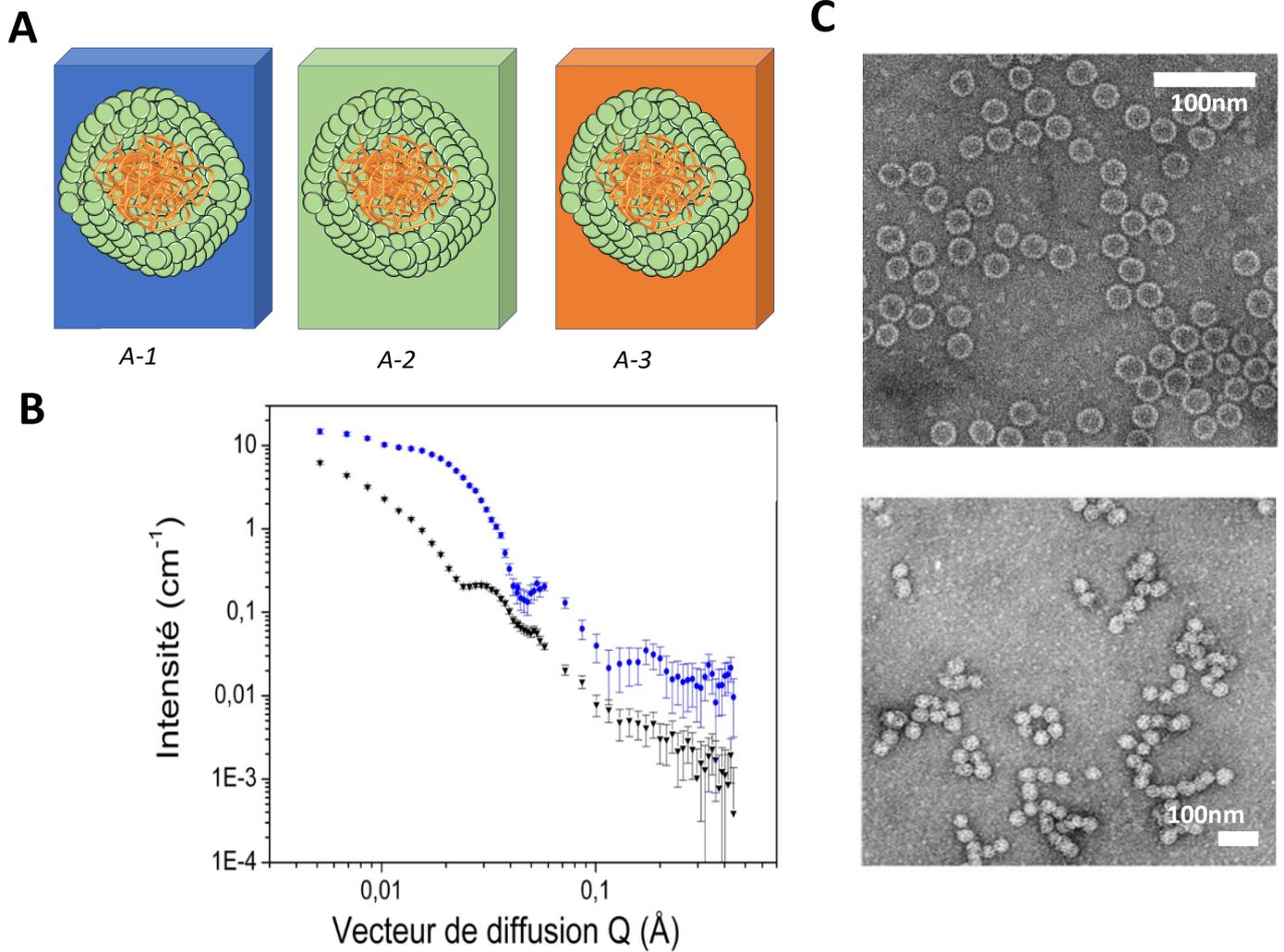


Figure 3 : (A) Schéma de principe de la variation de contraste pour un virus icosaédral. La capsid protéique est représentée en vert, l'ARN en orange. En jouant sur le ratio $\text{H}_2\text{O}/\text{D}_2\text{O}$, le contraste du solvant peut être modulé (le contraste est symbolisé ici par des couleurs) afin d'observer soit tout le système, soit la capsid, soit l'intérieur de la capsid. (B) Intensité diffusée par des capsides de CCMV vides (en noir) et pleines (en bleu, avec le contraste du cas A-3). (C) Image de microscopie électronique des mêmes échantillons (vide en haut, plein en bas).

Les interfaces omniprésentes en matière molle

En matière molle, les problématiques de surfaces et d'interfaces sont particulièrement importantes dans de nombreux systèmes. Depuis quelques décennies, des domaines tels que l'adsorption des tensio-actifs aux interfaces, le comportement des couches lipidiques, les mélanges tensio-actifs/polymères aux interfaces, les polymères aux interfaces ou sous forme de films, etc. ont pris une ampleur grandissante, notamment pour des raisons technologiques. La réflectivité des neutrons a permis des apports non négligeables dans l'ensemble de ces domaines¹⁶. Les concepts clés de la réflectivité sont présentés, puis, afin d'illustrer l'importance de la technique, deux sujets ont été sélectionnés, le premier en lien avec les polymères et le second avec les tensio-actifs.

La réflectivité des neutrons a vu son essor progresser à mesure que les technologies associées aux films minces et à la miniaturisation se sont répandues. La réflectivité spéculaire, c'est-à-dire pour laquelle l'angle d'incidence est égal à l'angle réfléchi, est une technique d'analyse qui sonde la profondeur à partir d'une surface. Elle fournit des informations sur les profils de concentration et de composition – plus directement sur les profils de densité de longueur de diffusion ρ – en fonction de la distance z dans la direction orthogonale à l'interface. Complémentaire des techniques de laboratoire plus classiques utilisant les interférences optiques (réflectance spectrale, ellipsométrie) et analogue à la réflectivité des rayons X, la réflectivité des neutrons permet de sonder des échelles comprises entre quelques angströms et environ 500 nm¹⁷. Elle permet d'utiliser les propriétés uniques des neutrons, telles que le contraste isotopique (notamment pour l'hydrogène entre H et D, très présent dans les systèmes de la matière molle), la facile pénétration des neutrons qui permet d'accéder à des caractérisations à l'interface solide-liquide impossibles par ailleurs. Ces analyses sont non-destructives et peuvent être menées in situ, dans les cas où cela s'avère adapté.

Néanmoins, sans entrer dans les détails expérimentaux (voir **Encadré 3**), la technique présente quelques inconvénients. La réflectivité spéculaire des neutrons nécessite des flux de neutrons importants, pour disposer d'une bonne statistique de mesure, ce qui est souvent contrebalancé par des échantillons de grande taille. Par ailleurs, elle ne fait pas la différence entre rugosité et interdiffusion entre deux couches, et ne permet pas de proposer un profil de densité de longueur de diffusion unique, quoiqu'une bonne connaissance du système ou des mesures complémentaires de réflectivité non spéculaire permettent le plus souvent de lever les ambiguïtés.

Tensio-actifs, monocouches, bicouches, multicouches, membranes...

La réflectivité de neutrons a contribué un apport non négligeable à la détermination de la structure des tensio-actifs aux interfaces, qu'il s'agisse des interfaces liquide-air, liquide-solide, ou liquide-liquide. La technique permet sur des monocouches de déterminer les paramètres structuraux de la couche, et également le taux de couverture de l'interface, permettant de distinguer les changements structuraux intrinsèques de ceux dus aux variations de concentration surfacique. Les études se sont étendues en présence de solutions diverses, permettant notamment l'échange des contre-ions ou en présence de molécules apolaires, voire de polymères, ainsi qu'aux mélanges de tensio-actifs¹⁸. Les bicouches de tensio-actifs – modélisant souvent les membranes cellulaires – et les multicouches ont également fait l'objet de nombreuses études. Les modèles d'interactions inter-membranaires entre des membranes portant des ions et des contre-ions variables ont pu être validés. L'effet de la présence de protéines transmembranaires a aussi été étudié¹⁹. Récemment, des expériences de réflectivité de neutrons réalisées à Grenoble ont permis de déterminer le comportement de membranes lipidiques

en présence d'une protéine, la bactériorhodopsine, qui est une pompe à proton activée par la lumière²⁰. Après avoir réussi à incorporer la bactériorhodopsine dans les membranes, les auteurs ont pu identifier des modifications structurales induites par la présence puis l'activation de la bactériorhodopsine – en particulier des fluctuations membranaires – qui se sont avérées réversibles lors de l'inactivation de la protéine. Cette année, la réflectivité des neutrons a donné de nouveaux éléments concernant l'infection virale au SARS-CoV-2 : elle a permis de révéler que la protéine Spike avait pour effet de dégrader les membranes cellulaires, et favorisait la fusion membranaire à l'origine de l'entrée du virus dans les cellules (voir figure 4-a).²¹

Polymères, films minces, interpénétration, brosses...

Dans le domaine des polymères également, la réflectivité des neutrons a permis de caractériser de nombreux systèmes et valider certaines théories. Ainsi, la structure des polymères greffés a pu être résolue, par exemple dans le cas des brosses de polymères (c'est-à-dire lorsque des chaînes macromoléculaires sont greffées à une surface par l'une de leurs extrémités) à l'interface solide-solvant ou solide fondu. Dans le cas des polymères neutres, les régimes brosse et champignon (voir figure 4-b) ont pu être observés ; dans le cas des polyélectrolytes, polymères portant des charges ioniques le long de la chaîne, la sensibilité de l'extension de la chaîne par rapport à la surface a pu être caractérisée en fonction de nombreux paramètres – taux de charges, concentration en ions dans la solution, densité de greffage des chaînes, etc. Concernant les films de polymères multicouches, l'interdiffusion entre 2 couches de polymères identiques (hydrogéné et deutéré), compatibles ou incompatibles a été caractérisée, par exemple en fonction du temps de recuit qui permet de favoriser l'interdiffusion²²⁻²⁴ (voir figure 4-c). Une étude américaine a récemment étudié le phénomène d'auto-adhésion sur des surfaces modifiées avec des chaînes de polymère adsorbées²⁵. Cette équipe a préparé deux types de surfaces modifiées ; la première avec des chaînes étalées à plat sur la surface, et la seconde avec des chaînes faiblement adsorbées, présentant des boucles et des parties de chaînes pendantes. Lorsque ces surfaces sont mises en contact avec un film du même polymère, elles présentent des comportements d'adhésion radicalement différents. Alors que la première ne présente aucune adhésion, ce n'est pas le cas de la seconde. Couplée à d'autres techniques, la réflectivité des neutrons a permis d'identifier que le phénomène d'adhésion ne peut pas être imputé à l'élargissement de l'interface dû à la présence des chaînes faiblement adsorbées, mais qu'il est dû au fait que les chaînes pendantes jouent le rôle de molécules de connexion. Ces résultats peuvent être utiles pour le développement de surfaces adhésives ou anti-adhésives.

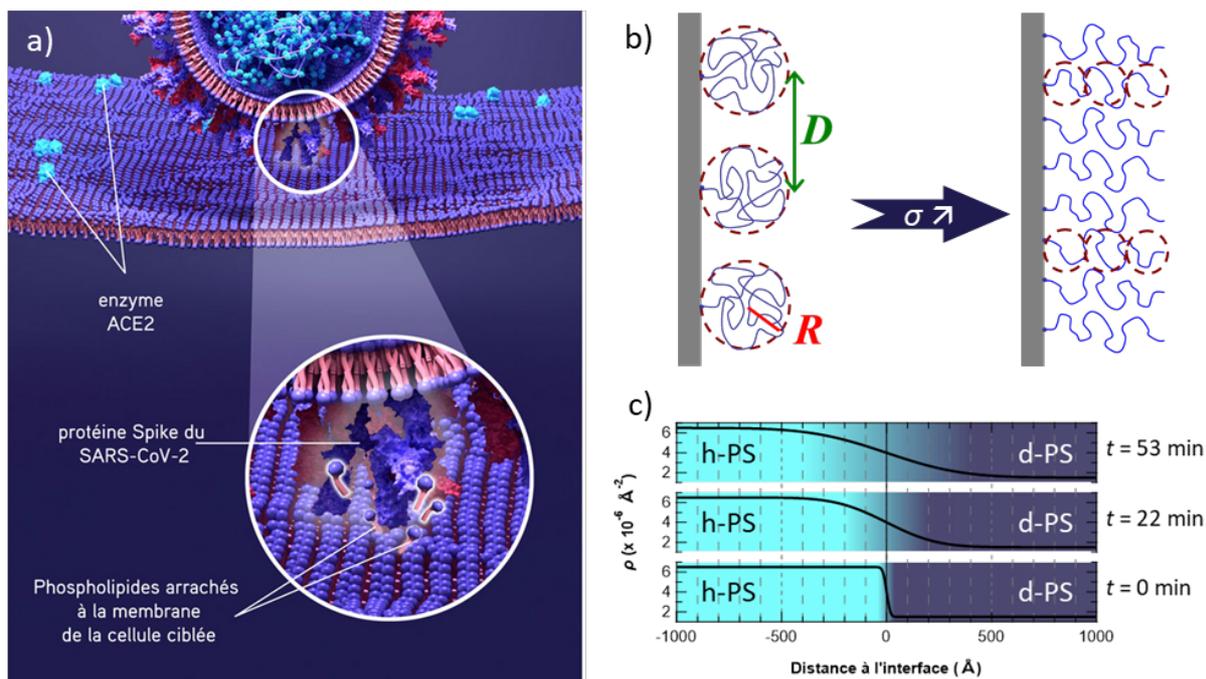


Figure 4 : a) Illustration du rôle de la protéine Spike du SARS-CoV-2 sur les membranes cellulaires, Copyright : Institut Laue Langevin, A. Luchini, S. Micciulla, G. Corucci, K. C. Batchu, A. Santamaria, V. Laux, T. Darwish, R. A. Russell, M. Thepaut, I. Bally, F. Fieschi & G. Fragneto, associé à la référence 21. b) Illustration des régimes champignon (à gauche, la distance entre points de greffage est supérieure au diamètre moyen des macromolécules, $D > 2R$) et brosse (à droite) ; on peut passer d'un régime à l'autre en augmentant la densité de greffage (σ) des macromolécules, qui adoptent une conformation étirée (pour $D < 2R$). c) Densité de longueur de diffusion (ρ) en fonction de la distance à l'interface de deux couches de polystyrène, l'un hydrogéné (h-PS) et l'autre deutéré (d-PS) : la largeur de l'interface augmente significativement en fonction du temps de recuit à 120 °C ; adapté des données de la référence 22.

Sonder la dynamique en matière molle

Le pouvoir de sonder non seulement les informations structurales, mais aussi dynamiques dans la matière condensée a initialement donné au domaine de la diffusion des neutrons un net avantage sur les techniques voisines, telles que la diffusion des rayons X. La « double compétence » des neutrons a été mise en avant dans l'annonce du prix Nobel 1994, décerné à Bertram N. Brockhouse et Clifford G. Schull,²⁶ pour leur travaux utilisant la diffusion des neutrons.

Brièvement, l'information dynamique est contenue dans le transfert d'énergie neutron-échantillon à un vecteur d'onde de diffusion Q donné. La mesure de ce transfert repose sur la connaissance de l'énergie des neutrons incidents et diffusés. Les neutrons thermiques utilisés dans ces expériences ont des énergies de l'ordre du meV et selon la technique utilisée, des transferts d'énergie de meV à neV peuvent être mesurés. Ceci permet de sonder les mouvements des atomes/molécules sur une échelle de temps allant de ps (10^{-12} s) à des centaines de ns (10^{-7} s). Il est important de noter que les neutrons thermiques (longueur d'onde de quelques Å, énergie de l'ordre de meV) sont parfaitement adaptés à l'analyse de la structure *et* de la dynamique dans la matière condensée, car leur longueur d'onde correspond aux distances inter-atomiques *et* leur énergie aux excitations dans ce type de matière. Pour les rayons X, pour lesquels la relation longueur d'onde – énergie est différente, la même longueur d'onde (quelques Å) correspond aux énergies de l'ordre de keV, alors largement supérieures aux énergies des excitations dans la matière condensée (meV – neV). Un progrès instrumentale

conséquent a été nécessaire pour mesurer des transferts d'énergie de l'ordre de meV dans les cas des rayons X. La diffusion de neutron a un avantage naturel dans ce sens.

Les excitations vibrationnelles dans les cristaux (par exemple les phonons, les magnons) conduisent à des transferts d'énergie de l'ordre du meV, dans la région dite de diffusion inélastique. C'est le domaine de la technique des trois axes (voir contribution précédente sur l'apport de la diffusion de neutron dans le domaine du magnétisme et des matériaux dans ce numéro). Dans la matière molle, où les systèmes désordonnés sont de loin la norme, des transferts d'énergie beaucoup plus faibles sont intéressants, dans la région dite de diffusion quasi-élastique, donnant accès à des mouvements de faible énergie, principalement diffusifs.

La technique qui a ouvert le champ de la diffusion quasi-élastique des neutrons (QENS) est le temps de vol (TOF de l'équivalent anglais « Time-of-flight »). Dans la version la plus simple du TOF, l'échantillon est éclairé par les pulses d'un faisceau de neutrons monochromatique et l'énergie des neutrons diffusés est mesurée via le temps qu'il leur faut pour survoler une distance échantillon-détecteur bien définie. C'est l'origine de la dénomination « temps de vol ».

L'inconvénient du TOF est le couplage étroit entre la résolution en énergie (temps) et l'intensité du signal. En d'autres termes, sonder des mouvements de plus en plus lents nécessite une résolution énergétique plus élevée. Cela nécessite d'avoir une très bonne résolution en énergie des neutrons incidents, c'est-à-dire une monochromatisation très stricte du faisceau avant l'échantillon, ce qui se fait au détriment de l'intensité incidente et donc également de l'intensité diffusée. Pour pallier ce problème la technique de l'écho de spin des neutrons (NSE de l'équivalent anglais « Neutron Spin Echo ») a émergé²⁷ dans les années 1970, qui par sa conception contourne le couplage résolution-intensité inhérent au TOF. Avec la technique de rétrodiffusion²⁸, la NSE s'est imposée comme une technique QENS majeure capable de mesurer les transferts d'énergie dans le régime neV, et permettant ainsi d'étudier les dynamiques lentes dans les systèmes de matière molle, avec une plage temporelle étendue à 10^{-8} s voir 10^{-7} s (dizaines, voire centaines de ns). Les progrès actuels en NSE rendront l'échelle de temps de la microseconde facilement disponible²⁹. Le principe du NSE est présenté plus en détail dans l'[Encadré 4](#).

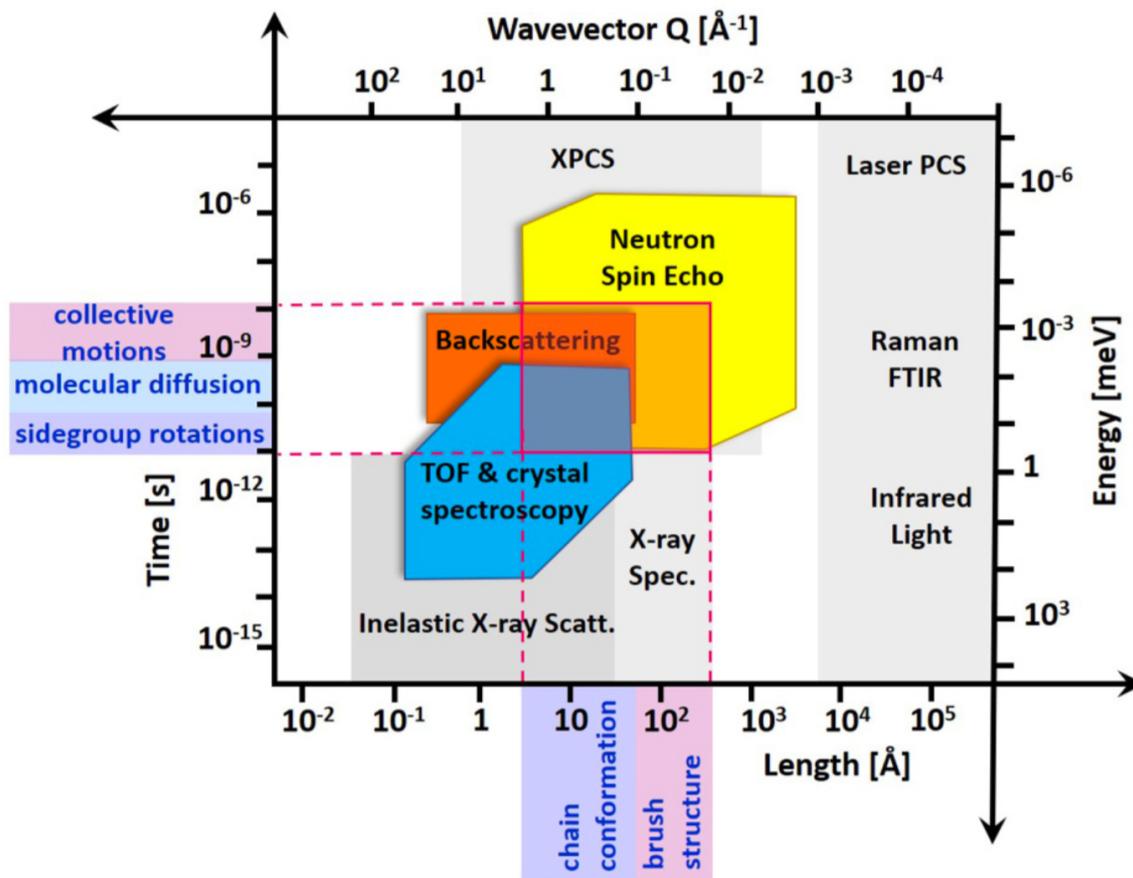


Figure 5 : Echelles de temps et de l'espace accessibles par les trois techniques de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) : temps de vol (TOF), rétrodiffusion (« backscattering ») et écho de spin de neutron (NSE), ainsi que les « modes » dynamiques des polymères sondés.*

Avec la large gamme d'échelles de longueur et de temps sondées par l'ensemble des techniques QENS, l'étude de la dynamique dans les systèmes macromoléculaires, tels que les polymères et les protéines, a été un terrain extrêmement fertile. Les techniques QENS fournissent un moyen d'accéder à tous les différents « modes » de la dynamique macromoléculaire, des rotations rapides des fragments méthyle, en passant par la dynamique des segments jusqu'à la diffusion globale de la chaîne (voir Figure 5). Le NSE en particulier, avec sa sensibilité au mouvement lent à l'échelle de la nanoseconde, a joué un rôle déterminant dans la vérification des prédictions théoriques dans la plage de temps correspondant à la dynamique des segments de chaînes individuelles et à la diffusion globale de la chaîne. Cela commence par la preuve du modèle de Rouse décrivant la dynamique des chaînes dans un polymère fondu dans le régime non enchevêtré, et par la suite la preuve du modèle de tube de reptation, proposé par de Gennes, Doi et Edwards pour le régime enchevêtré³¹ (voir Figure 6).

* Reproduit de Ashkar, R. Selective dynamics in polymeric materials: Insights from quasi-elastic neutron scattering spectroscopy. *Journal of Applied Physics* 2020, 127, 151101, avec la permission de AIP Publishing.

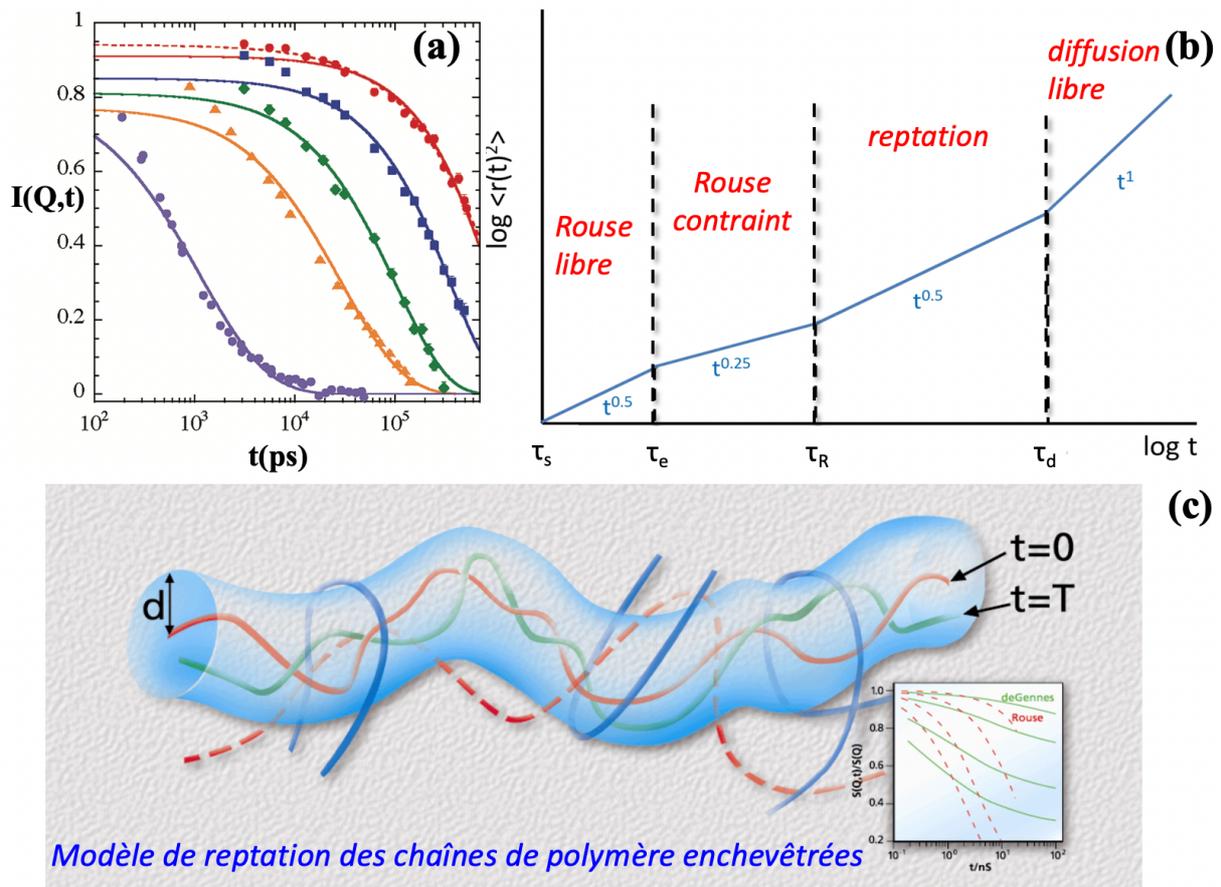


Figure 6 : (a) La quantité physique mesurée dans les expériences de NSE est la fonction de diffusion intermédiaire, $I(Q,t)$. Voici un exemple de données de NSE provenant d'un fondu de poly(éthylène-alt-propylène) (points), ainsi que des ajustements par le modèle de Rouse (lignes pleines). (b) Vue d'ensemble des différents régimes dans la dynamique des polymères, comme indiqué sur un graphique log-log du déplacement quadratique moyen d'un segment de polymère en fonction du temps. (c) Représentation schématique du modèle de reptation des chaînes de polymères en régime enchevêtré. *

En parcourant les apports récents du NSE sur les polymères fondus, on trouve par exemple des mises à jour sur le modèle du tube de reptation, avec la prise en compte de la coopérativité dans la dynamique des chaînes au sein du tube³⁵ ou l'importance de la topologie en anneau sur la dynamique des polymères^{36, 37}. Le NSE a et continue de contribuer à l'étude de la dynamique dans un certain nombre d'autres systèmes macromoléculaires, tels que les mouvements internes des protéines³⁸, la dynamique dans les microgels³⁹ ou encore la dynamique dans les membranes biologiques, où le NSE en incidence rasante est mis à profit⁴⁰. En même temps, d'autres problèmes connus de longue date restent sans réponse, tels que les modes dynamiques dans les solutions de polymères chargés (polyélectrolytes). Ici, la dynamique de la chaîne est couplée à celle des contre-ions de compensation

* (partie a) Reproduit avec permission de Perez-Aparicio, R.; Alvarez, F.; Arbe, A.; Willner, L.; Richter, D.; Falus, P.; Colmenero, J. Chain dynamics of unentangled poly(ethylene-alt-propylene) melts by means of neutron scattering and fully atomistic molecular dynamics simulations. *Macromolecules* 2011, 44, 3129-3139. Copyright 2011 American Chemical Society. (partie b) Adaptée de Herrmann, A. Polymer Melts Investigated by Field Cycling NMR Relaxometry: From Simple Liquid to Reptation Dynamics. University of Bayreuth, 2012 et Kruk, D.; Herrmann, A.; Rössler, E. A. Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* 2012, 63, 33-64. (partie c) Adaptée de graphiques de Forschungszentrum Juelich.

de charge, qui sont totalement ou partiellement dissociés. La théorie prédit l'existence du mode dit plasmon, bien qu'aucune preuve expérimentale claire n'ait été trouvée jusqu'à présent, par diffusion de neutron ou avec d'autres techniques⁴¹.

Ces différents exemples montrent la puissance de la diffusion de neutrons pour l'étude des différents aspects de la matière molle. Avec les développements instrumentaux, des nouvelles sources de neutrons plus puissantes et des pouvoirs croissants en deutération sélective (voir les contributions suivantes dans ce numéro spécial), un paysage riche en possibilités s'ouvre en ce qui concerne par exemple les études de cinétique où nous serions capables de suivre les changements des systèmes en temps réel suite à l'application d'un stimulus.

Encadré 1. Diffusion de neutron aux petits angles

La diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) permet d'étudier des objets dont la taille varie du nanomètre à la centaine de nanomètres en solution aussi bien que dans des matériaux solides. Cette technique permet d'avoir une information statistique sur la forme des objets diffusants ainsi que sur leurs interactions. L'image collectée sur le détecteur est l'intensité diffusée. Pour des objets centrosymétriques, elle est proportionnelle au produit du facteur de forme, généralement notée $P(q)$ et du facteur de structure, noté $S(q)$ des objets diffusants ; ils représentent respectivement la transformée de Fourier de la forme de l'objet et de la fonction de corrélation de paires $g(r)$ des centres de masse des objets, i.e. les positions respectives de ces centres de masse. Cette fonction $g(r)$ est intimement liée aux interactions entre objets et une analyse fine des données de diffusion permet de remonter à la description de ces interactions.

La figure E1 représente très schématiquement le principe d'une expérience de diffusion aux petits angles. Le faisceau monochromatique incident de longueur d'onde λ interagit avec les noyaux des molécules de l'échantillon. L'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est appelé 2θ et nous permet de définir q , le vecteur de diffusion. La taille R des objets qu'il est possible de mesurer est proportionnelle à $2\pi/q$.

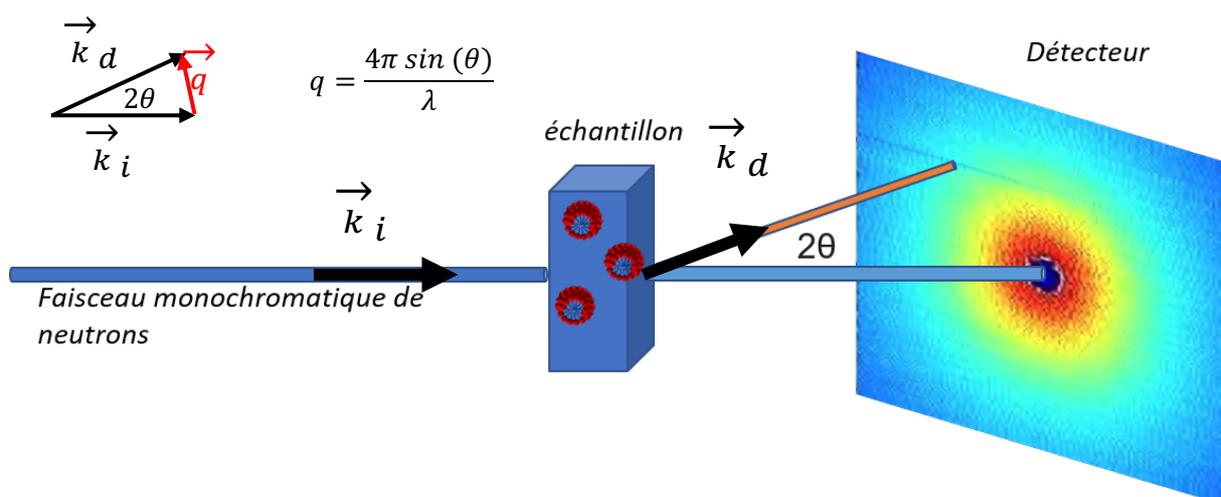


Figure E1 : Principe de la diffusion de neutrons/ rayons X aux petits angles (DNPA/DXPA).

Pourquoi dit-on diffusion aux « petit angles » ?

L'ordre de grandeur de la longueur d'onde caractéristique des neutrons lors d'une mesure de diffusion est d'environ 5 à 10 Å. Si on souhaite mesurer des objets de taille R , de la centaine de nanomètres, alors, il faudra pouvoir mesurer l'intensité pour un angle θ tel que $\sin(\theta) = \lambda / (2.R) \approx 1/200$ soit $\theta \approx 1/200$ radian, soit à petits angles. Pour atteindre de tels angles, il faut utiliser de très grandes distances entre l'échantillon et le détecteur. A l'Institut Laue Langevin, à Grenoble, l'appareil D11 permet d'aller jusqu'à $q = 3.10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ avec une distance échantillon-détecteur de 40 m !

Encadré 2. Intérêt du contraste isotopique

La diffusion neutronique est rendue possible grâce à l'interaction entre le neutron et le noyau des atomes. La portée de cette interaction neutron/atome est définie par une longueur caractéristique appelée longueur de diffusion (notée b) qui est typiquement de l'ordre de grandeur de la taille du noyau d'un atome ($\approx 10^{-15}$ m), b variant d'un atome à l'autre, et d'un isotope à l'autre (voir Tableau 1).

Atome	H	D	C	O	N
b (fm = 10^{-15} m)	-3.74	6.674	6.65	5.805	9.36

Molécule	H ₂ O	D ₂ O
ρ (10^{10} cm ⁻²)	-0.56	6.38

Tableau 1. Quelques valeurs de longueurs de diffusion b de certains atomes et isotopes ainsi que les valeurs de densité de longueur de diffusion cohérente ρ de l'eau légère (H₂O) et de l'eau lourde (D₂O).

Compte tenu de l'échelle spatiale typiquement sondée (> 5 Å en diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA) par exemple), l'objet diffusant considéré est la molécule plutôt que l'atome seul et le paramètre important devient la densité de longueur de diffusion cohérente de la molécule (notée ρ , en cm⁻²) qui va dépendre de la composition chimique (c'est à dire de la somme des b de chaque atome de la molécule) et de son volume molaire v :

$$\rho = \frac{\sum_i b_i}{v}$$

Au cours d'expériences de diffusion neutronique, l'intensité diffusée est directement reliée au i) facteur de forme de l'objet diffusant, $P(q)$, qui permet de remonter à la forme et à la taille de l'objet, ii) au facteur de structure, $S(q)$, qui rend compte de la nature des interactions entre objets et iii) au contraste entre objets diffusants de composition chimique différente (par exemple, une molécule dans une phase continue comme un solvant). Le contraste correspond à la différence au carré des différentes densités de longueur de diffusion cohérente entre objets diffusants (pour notre molécule dans le solvant, cela correspond à $(\rho_{\text{molécule}} - \rho_{\text{solvant}})^2$). La modification des ρ rend donc possible la modulation du contraste. Cette modification peut se faire grâce à une substitution de certains atomes de la molécule, la substitution la plus couramment utilisée étant entre l'hydrogène (H) et le deutérium (D). En effet, la différence importante entre les b de ces deux isotopes (voir Tableau 1) permet d'imaginer le remplacement au sein d'une molécule des atomes H par des atomes D (appelé substitution isotopique ou deutération) sans modification importante des propriétés de la molécule. Ce « remplacement » isotopique au sein des molécules étudiées ou de la phase continue permet de

révéler certaines informations structurales non-accessibles sans ce remplacement. Plus précisément, le contraste isotopique est intéressant dans trois cas :

1) Il permet de créer un contraste au sein d'un système homogène en ρ , c'est à dire composé d'un seul constituant, permettant ainsi de révéler une molécule. Le meilleur exemple est le fondu de polymère constitué de chaînes polymères chimiquement identiques, dont le contraste est nul (voir Fig.E2a du haut). En remplaçant partiellement certaines chaînes par leurs équivalentes deutérées un contraste est créé (Fig.E2a du bas) permettant d'extraire des informations structurales sur les chaînes polymères (rayon de giration, rigidité...).

2) Un autre intérêt est l'extinction de contraste c'est à dire la possibilité de moduler le contraste pour « éteindre » le signal d'un constituant au sein d'un système ternaire ; par exemple des nanoparticules (NPs) dispersées dans un solvant dont la surface est recouverte de chaînes polymères (voir Fig.E2b, gauche). En mélangeant des proportions appropriées de solvant hydrogéné (H) et deutéré (D) de telle sorte que la densité de longueur de diffusion moyenne du mélange soit la même que celle des NPs ou des chaînes de polymère, il est possible d'éteindre soit le signal des chaînes (Fig.E2b en haut à droite) soit le signal des NPs (Fig.E2b en bas à droite) et ainsi analyser le signal seul des NPs ou de la couronne de polymère, respectivement. Cela permet de décorréliser les différentes contributions à l'intensité diffusée et de faciliter l'interprétation des données expérimentales. Cette méthode de **variation de contraste** permet également de remonter aux valeurs de ρ des différents constituants. En effet, la densité de longueur de diffusion du mélange H/D qui « annule » le signal du constituant sera celle du constituant recherché.

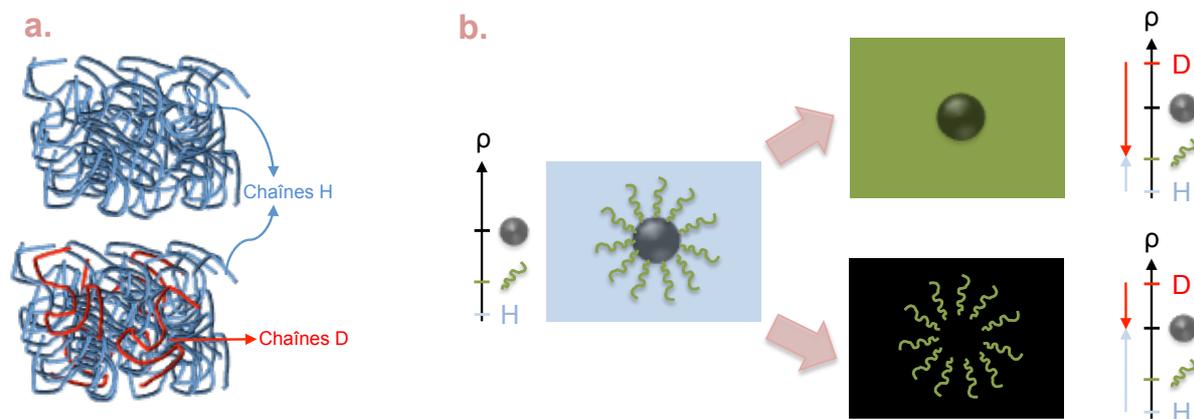


Figure E2. (a) Création d'un contraste par ajout de chaînes deutérées (D). Ici nous prenons l'exemple d'un fondu de polymère constitué de chaînes hydrogénées (H, en bleu) chimiquement identiques. L'ajout de chaînes D (en rouge) de valeurs de ρ différentes des chaînes H permet de créer un contraste. (b) Schéma illustrant le principe de la variation de contraste pour « éteindre » le signal d'un constituant dans un système ternaire.

3) Enfin, le dernier cas, appelé **contraste moyen nul**, consiste à mélanger des constituants hydrogénés et deutérés dans des proportions bien particulières **pour séparer le facteur de forme et le facteur de structure**. Cette approche est très intéressante dans l'étude de la conformation des polymères, objets

non centrosymétriques pour lesquels il est difficile de séparer $P(q)$ et $S(q)$, comme par exemple pour une solution concentrée ou un fondu de polymère. Elle permet en une mesure d'avoir accès directement au facteur de forme de la chaîne polymère et d'étudier les effets de concentration et de température sur la conformation des chaînes.

Encadré 3. Réflectivité

Les phénomènes de réflexion et de réfraction sont couramment observés dans le domaine de l'optique lorsqu'un rayon lumineux est incident à l'interface de deux milieux d'indices optiques différents. Ces phénomènes se produisent également lorsqu'un faisceau de neutrons arrive à l'interface de deux milieux d'indices neutroniques n_i ($i = 1$ ou 2) différents ; ces derniers sont calculés à partir de la densité de longueur de diffusion du milieu (ρ) et dépendent de la longueur d'onde (λ) : $n_i^2 = 1 - \lambda^2 \rho_i / \pi$. Si le faisceau provient d'un milieu d'indice supérieur ($n_1 > n_2$), il existe un angle incident critique θ_c en-deçà duquel la réflexion est totale.

De la même façon qu'en diffusion des neutrons, la réflectivité utilise la différence entre le vecteur d'onde incident et le vecteur d'onde réfléchi, vecteur de diffusion, noté $q = 4\pi \sin \theta / \lambda$, où θ est l'angle incident. En dessous de l'angle critique ($\theta < \theta_c$ ou $q < q_c$), la réflexion est totale. Dans ce cas, la réflectivité (rapport de l'intensité réfléchie I_r à l'intensité incidente I_0 : $R(q) = I_r(q)/I_0(q)$) est égale à 1. Au-dessus de l'angle critique, la réflectivité décroît ; lorsque l'interface est plane entre deux milieux de densités de longueur de diffusion (i.e. d'indices) homogènes, la décroissance de la réflectivité suit la loi de Fresnel (voir figure E3). Si la variation de densité de longueur de diffusion n'est pas franche mais présente une dépendance à la normale à la surface du milieu incident (par exemple par la présence d'un film mince sur la surface), la décroissance de la réflectivité dépend de la variation de densité de longueur de diffusion dans la direction orthogonale à l'interface $\rho(z)$.

Lorsque les interfaces (milieu 1/film et film/milieu 2) sont franches et planes, la courbe de réflectivité $R(q)$ présente des franges d'interférences très visibles appelées franges de Kiessig. Au contraire, lorsque les interfaces sont rugueuses ou interdiffuses, les profils de réflectivité présentent en général une décroissance monotone.

Afin d'analyser les profils de réflectivité, les courbes expérimentales sont ajustées à partir d'un profil de densité de longueur de diffusion $\rho(z)$ simulé en partant des paramètres connus (densité de longueur de diffusion du milieu incident et du second milieu, densité de longueur de diffusion du film...). Cette procédure permet de déduire avec précision la structure de l'interface.

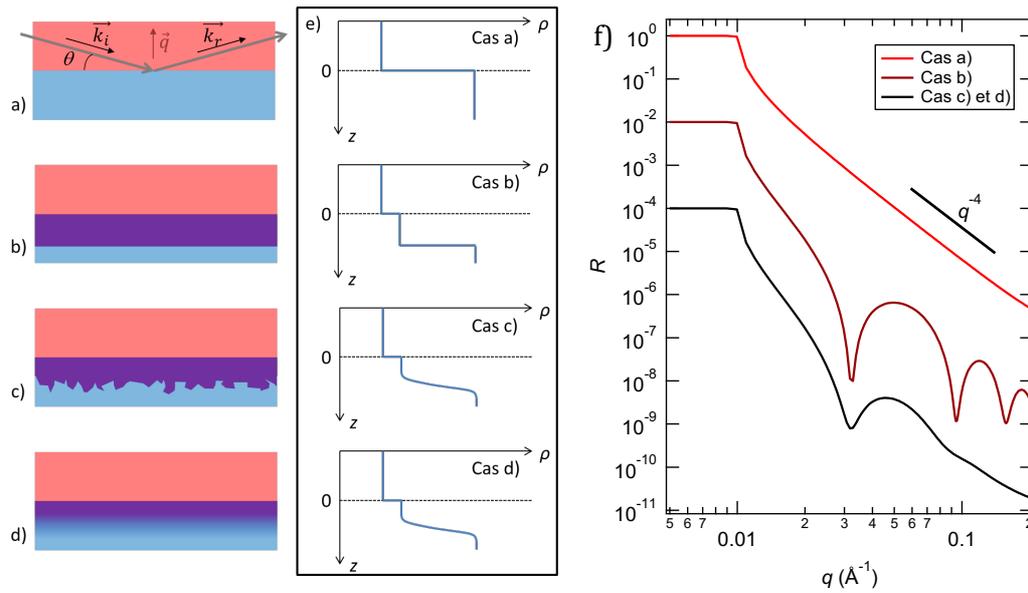


Figure E3. a) Interface plane entre deux milieux semi-infinis : les vecteurs d'ondes incident \vec{k}_i et réfléchi \vec{k}_r sont représentés, ainsi que le vecteur de diffusion $\vec{q} = \vec{k}_r - \vec{k}_i$. b) Interface avec un film mince homogène présentant deux surfaces franches et planes avec les deux milieux 1 et 2. c) Interface avec un film mince présentant des surfaces franches avec les deux milieux, lisse avec le milieu 1, rugueuse avec le milieu 2. d) Interface avec un film mince présentant des surfaces planes avec les deux milieux, franche avec le milieu 1, interdiffuse avec le milieu 2. e) Profils de densité de longueur de diffusion correspondants aux cas réflectivité correspondants aux cas a), b), c) et d) ; on notera que les profils c) et d) sont identiques. f) Courbes de réflectivité correspondant aux interfaces a), b), c) et d) ; les paramètres (densités de longueur de diffusion, épaisseur de film, rugosité, résolution instrumentale) ont été choisis de façon arbitraire ; les courbes sont décalées verticalement.

Encadré 4. L'écho de spin de neutron - le principe

Le neutron possède un spin. L'orientation du spin peut être modifiée par l'application d'un champ magnétique. La technique d'écho de spin de neutron (en anglais « neutron spin echo » abrégé NSE) en tire parti. Cela fait penser à la résonance magnétique nucléaire (RMN), où les spins sont également orientés ou précessent dans des champs magnétiques. Cependant, une distinction importante existe : en RMN, on fait précesser les spins de l'échantillon lui-même (spins des noyaux atomiques dans l'échantillon), en NSE on fait précesser les spins de la sonde (des neutrons), avant et après leur interaction avec l'échantillon.

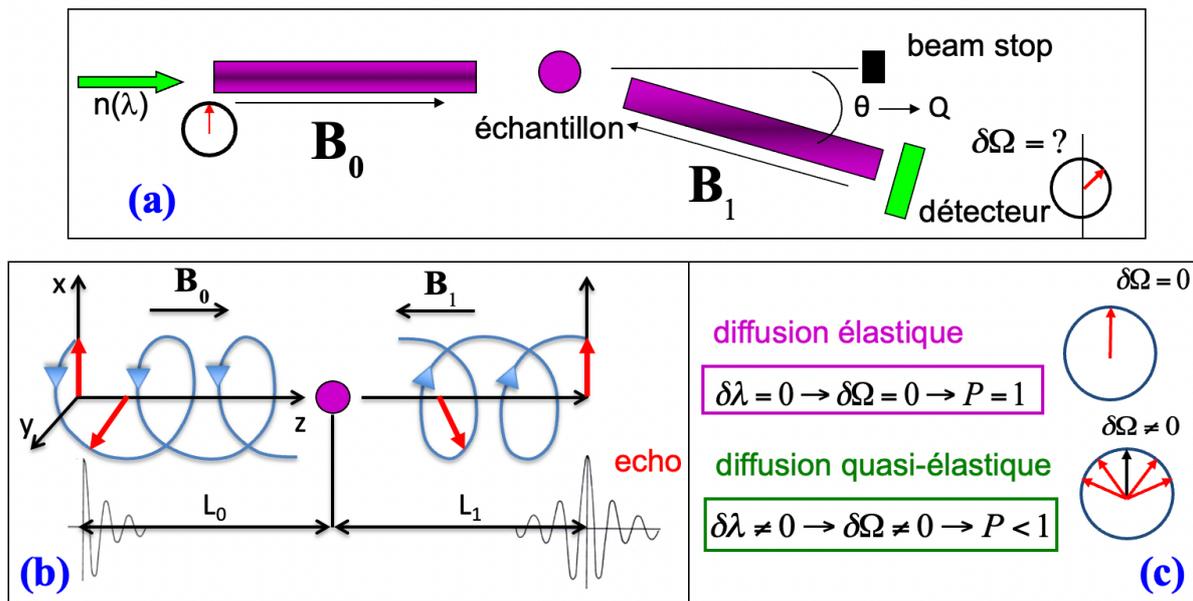


Figure E4 : Le principe de la technique l'écho de spin de neutron. (a) Considérons un faisceau de neutrons polarisés qui traverse deux régions de champ magnétique statique, placées dans les deux « bras » du spectromètre, avant (B_0) et après (B_1) l'échantillon. Étant initialement polarisés (alignés) à 90 degrés par rapport à la direction des champs magnétiques appliqués, les spins des neutrons individuels subissent des précessions à l'intérieur des deux bras du spectromètre. Le nombre de leurs précessions dépend du temps qu'un neutron passe dans un bras donné. Pour un bras d'une longueur donnée, le temps passé à l'intérieur reflète la vitesse du neutron et donc son énergie. (b) Considérons les deux bras de longueur égale, c'est-à-dire $L_0=L_1$, et les deux champs magnétiques de force égale, c'est-à-dire $|B_0|=|B_1|$, mais agissant dans des directions opposées. Pour un neutron diffusé élastiquement, c'est-à-dire sans changement entre sa longueur d'onde avant et après l'interaction avec l'échantillon ($\delta\lambda = 0$), le nombre de précessions effectuées dans le premier et le deuxième bras est exactement égal, seules les précessions ont lieu dans des directions opposées dans les deux bras. (c) En conséquence, un neutron diffusé élastiquement possédera une déviation nulle de son orientation de spin par rapport à la direction de polarisation initiale, c'est-à-dire $\delta\Omega=0$. Pour un neutron diffusé quasi-élastiquement, $\delta\lambda \neq 0$, le nombre de précessions dans les deux bras ne correspondra pas et une déviation du spin du neutron par rapport à la direction de polarisation initiale se produit, $\delta\Omega \neq 0$.

Dans la technique de l'écho de spin de neutron, un faisceau de neutrons polarisé est utilisé (tous les spins des neutrons sont alignés dans une direction donnée) et le changement d'énergie entre le neutron incident et le neutron diffusé est codé dans le changement d'orientation des spins des

neutrons *individuels*. Le principe de la technique de l'écho de spin est présenté dans la Figure E4. La grandeur mesurée en NSE est la polarisation finale du faisceau de neutrons (P), qui est une moyenne d'ensemble des déflexions de tous les neutrons diffusés, $P = \langle \cos(\delta\Omega) \rangle$. Cette polarisation peut être reliée à la fonction de diffusion intermédiaire, $I(Q, t_{NSE})$, qui dépend du vecteur de diffusion Q et le temps d'écho de spin, t_{NSE} . Différents temps d'écho de spin sont sondés en mesurant la polarisation du faisceau en fonction de la force des champs magnétiques appliqués, des champs plus élevés correspondant à des temps d'écho de spin (t_{NSE}) plus longs. La fonction de diffusion intermédiaire $I(Q, t_{NSE})$ est une fonction normalisée, commençant à 1 pour $t_{NSE}=0$ (voir la figure 5(a) pour un exemple typique).

Pour aller un peu plus loin

Comme cela a été mentionné précédemment, la technique de NSE permet le découplage de l'intensité et de la résolution. Comment y parvenir ? Comme le NSE est basé sur la manipulation de spin de neutrons individuels dans le faisceau, la technique ne nécessite pas un faisceau de neutrons hautement monochromatique. Comme le montre le diagramme inférieur de la Figure E4 partie (b), les neutrons avec des énergies quelque peu différentes entraîneront une diminution de la polarisation totale du faisceau dans le premier bras du spectromètre (l'amplitude des oscillations diminuant). Cependant, en raison de la symétrie de l'ensemble des bras/champs magnétiques, dans le cas des neutrons diffusés élastiquement la polarisation initiale du faisceau de neutrons sera en effet complètement récupérée à l'extrémité du deuxième bras, où se construit un "écho" - le même concept que dans les séquences RMN à écho de spin, voir Figure E4 partie (b). La polarisation du faisceau de neutrons correspond au *maximum* de l'amplitude de cet écho. Alors qu'un faisceau de neutrons moins monochromatique conduira à un amortissement plus fort des oscillations adjacentes à l'intérieur de l'écho, l'amplitude maximale de l'écho ne sera pas affectée. Globalement, afin d'augmenter la résolution en NSE (c'est-à-dire augmenter les temps d'écho de spin accessibles), nous utilisons le même faisceau de neutrons (modérément) monochromatique et augmentons la force des champs magnétiques appliqués dans les deux bras du spectromètre. C'est l'origine du découplage « intensité-résolution » en NSE, qui le démarque des techniques de temps-de-vol.

Références

1. de Gennes, P. G. Soft matter. *Science* **1992**, 256, 495-498.
2. Li, L.; Jakowski, J.; Do, C.; Hong, K. Deuteration and Polymers: Rich History with Great Potential. *Macromolecules* **2021**, 54, 3555-3584.
3. Ballard, D. G. H.; Wignall, G. D.; Schelten, J. Measurement of molecular dimensions of polystyrene chains in the bulk polymer by low angle neutron diffraction. *European Polymer Journal* **1973**, 9, 965-969.
4. Cotton, J. P.; Decker, D.; Benoit, H.; Farnoux, B.; Higgins, J.; Jannink, G.; Ober, R.; Picot, C.; des Cloizeaux, J. Conformation of Polymer Chain in the Bulk. *Macromolecules* **1974**, 7, 863-872.
5. Kirste, R. G.; Kruse, W. A.; Ibel, K. Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction. *Polymer* **1975**, 16, 120-124.
6. Flory, P. J. *Principles of polymer chemistry*. Cornell University Press: 1953.
7. De Gennes, P.-G. *Scaling concepts in polymer physics*. Cornell university press: 1979.
8. Rubinstein, M.; Colby, R. H. *Polymer Physics*. Oxford University Press: 2003.
9. Nakatani, A. I.; Chen, W.; Schmidt, R. G.; Gordon, G. V.; Han, C. C. Chain dimensions in polysilicate-filled poly(dimethyl siloxane). *Polymer* **2001**, 42, 3713-3722.
10. Jouault, N.; Kumar, S. K.; Smalley, R. J.; Chi, C.; Moneta, R.; Wood, B.; Salerno, H.; Melnichenko, Y. B.; He, L.; Guise, W. E.; Hammouda, B.; Crawford, M. K. Do Very Small POSS Nanoparticles Perturb s-PMMA Chain Conformations? *Macromolecules* **2018**, 51, 5278-5293.
11. Le Coeur, C.; Lorthioir, C.; Feoktystov, A.; Wu, B.; Volet, G.; Amiel, C. Laponite/poly (2-methyl-2-oxazoline) hydrogels: Interplay between local structure and rheological behaviour. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, 582, 149-158.
12. Grillo, I. Pourquoi le pastis se trouble ? Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie. *l'Actualité Chimique* août-septembre **2005**, N°289.
13. Wobbe, C.; Mitra, S.; Ramakrishnan, V. Structure of the capsid of Kilham rat virus from small-angle neutron scattering. *Biochemistry* **1984**, 23, 6565-6569.
14. Tresset, G.; Tatou, M.; Le Cœur, C.; Zeghal, M.; Bailleux, V.; Lecchi, A.; Brach, K.; Klekotko, M.; Porcar, L. Weighing polyelectrolytes packaged in viruslike particles. *Physical review letters* **2014**, 113, 128305.
15. Chevreuil, M.; Law-Hine, D.; Chen, J.; Bressanelli, S.; Combet, S.; Constantin, D.; Degrouard, J.; Möller, J.; Zeghal, M.; Tresset, G. Nonequilibrium self-assembly dynamics of icosahedral viral capsids packaging genome or polyelectrolyte. *Nature communications* **2018**, 9, 1-9.
16. Thomas, R. Neutron reflection from liquid interfaces. *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2004**, 55, 391-426.
17. Daillant, J.; Gibaud, A. *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*. Springer: **2008**; Vol. 770.
18. Braun, L.; Uhlig, M.; von Klitzing, R.; Campbell, R. A. Polymers and surfactants at fluid interfaces studied with specular neutron reflectometry. *Advances in colloid and interface science* **2017**, 247, 130-148.
19. Fragneto, G.; Delhom, R.; Joly, L.; Scoppola, E. Neutrons and model membranes: Moving towards complexity. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2018**, 38, 108-121.
20. Mukhina, T.; Gerelli, Y.; Hemmerle, A.; Koutsioubas, A.; Kovalev, K.; Teulon, J.-M.; Pellequer, J.-L.; Daillant, J.; Charitat, T.; Fragneto, G. Insertion and activation of functional Bacteriorhodopsin in a floating bilayer. *Journal of Colloid and Interface Science* **2021**, 597, 370-382.
21. Luchini, A.; Micciulla, S.; Corucci, G.; Batchu, K. C.; Santamaria, A.; Laux, V.; Darwish, T.; Russel, R. A.; Thepaut, M.; Bally, I. Lipid Bilayer Degradation Induced by SARS-CoV-2 Spike Protein as Revealed by Neutron Reflectometry. *Scientific Reports* **2021**, 11, 14867.
22. Felcher, G.; Karim, A.; Russell, T. Interdiffusion at the interface of polymeric bilayers: evidence for reptation? *Journal of non-crystalline solids* **1991**, 131, 703-708.
23. Kunz, K.; Reiter, J.; Götzelmann, A.; Stamm, M. Model-free analysis of neutron reflectivity data from polymer thin films with the simulated annealing technique. *Macromolecules* **1993**, 26, 4316-4323.

24. Schnell, R.; Stamm, M.; Creton, C. Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers. *Macromolecules* **1998**, *31*, 2284-2292.
25. Jiang, N.; Sen, M.; Zeng, W.; Chen, Z.; Cheung, J. M.; Morimitsu, Y.; Endoh, M. K.; Koga, T.; Fukuto, M.; Yuan, G. Structure-induced switching of interpolymer adhesion at a solid-polymer melt interface. *Soft Matter* **2018**, *14*, 1108-1119.
26. The Nobel Prize in Physics 1994. <http://www.nobelprize.org/prizes/physics/1994/summary/>.
27. *Neutron Spin Echo Spectroscopy: Basics, Trends and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg: 2003; Vol. 601, p XV, 350.
28. Website for Neutron Backscattering Spectroscopy. http://www.ill.eu/other_sites/BS-review/index.htm.
29. M. Monkenbusch, S. P. Neutron Spin Echo Spectroscopy for the European Spallation Source <http://www.fz-juelich.de/jcms/jcns-1/EN/Leistungen/ESS/Forschung/NeutronSpinEcho/artikel.html?nn=1073198>.
30. Ashkar, R. Selective dynamics in polymeric materials: Insights from quasi-elastic neutron scattering spectroscopy. *Journal of Applied Physics* **2020**, *127*, 151101.
31. Colmenero, J.; Arbe, A. Recent progress on polymer dynamics by neutron scattering: From simple polymers to complex materials. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **2013**, *51*, 87-113.
32. Perez-Aparicio, R.; Alvarez, F.; Arbe, A.; Willner, L.; Richter, D.; Falus, P.; Colmenero, J. Chain dynamics of unentangled poly (ethylene-alt-propylene) melts by means of neutron scattering and fully atomistic molecular dynamics simulations. *Macromolecules* **2011**, *44*, 3129-3139.
33. Herrmann, A. Polymer Melts Investigated by Field Cycling NMR Relaxometry: From Simple Liquid to Reptation Dynamics. University of Bayreuth, 2012.
34. Kruk, D.; Herrmann, A.; Rössler, E. A. Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy* **2012**, *63*, 33-64.
35. Zamponi, M.; Kruteva, M.; Monkenbusch, M.; Willner, L.; Wischnewski, A.; Hoffmann, I.; Richter, D. Cooperative Chain Dynamics of Tracer Chains in Highly Entangled Polyethylene Melts. *Physical review letters* **2021**, *126*, 187801.
36. Richter, D.; Gooßen, S.; Wischnewski, A. Celebrating Soft Matter's 10th Anniversary: Topology matters: structure and dynamics of ring polymers. *Soft Matter* **2015**, *11*, 8535-8549.
37. Arrighi, V.; Higgins, J. S. Local Effects of Ring Topology Observed in Polymer Conformation and Dynamics by Neutron Scattering—A Review. *Polymers* **2020**, *12*, 1884.
38. Farago, B.; Nicholl, I. D.; Wang, S.; Cheng, X.; Callaway, D. J.; Bu, Z. Activated nanoscale actin-binding domain motion in the catenin-cadherin complex revealed by neutron spin echo spectroscopy. *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2021**, 118.
39. Perfetti, M.; Gallucci, N.; Russo Krauss, I.; Radulescu, A.; Pasini, S.; Holderer, O.; D'Errico, G.; Vitiello, G.; Bianchetti, G. O.; Paduano, L. Revealing the aggregation mechanism, structure, and internal dynamics of poly (vinyl alcohol) microgel prepared through liquid-liquid phase separation. *Macromolecules* **2020**, *53*, 852-861.
40. Jaksch, S.; Holderer, O.; Frielinghaus, H.; Koutsioubas, A.; Zolnierczuk, P.; Hayward, D. W.; Förster, S.; Müller-Buschbaum, P. Influence of NaCl on the structure and dynamics of phospholipid layers. *Front. Phys.* **9**: 628219. doi: 10.3389/fphy **2021**.
41. Nallet, F.; Jannink, G.; Hayter, J.; Oberthür, R.; Picot, C. Observation of the dynamics of polyelectrolyte strong solutions by quasi-elastic neutron scattering. *Journal de Physique* **1983**, *44*, 87-99.