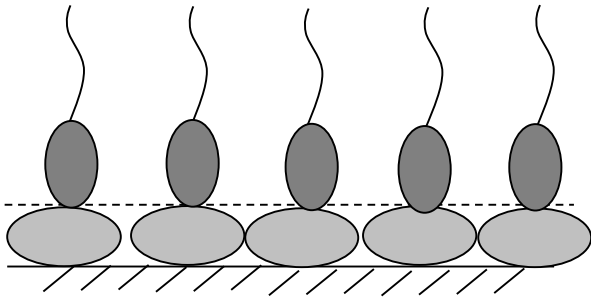


Réflectivité de neutrons appliquée à l'étude des polymères aux interfaces

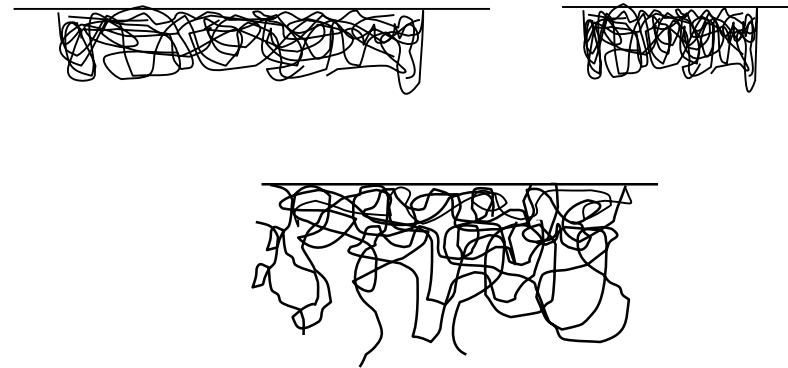


F. Cousin, F.Boué, L.T.Lee, A.Menelle

But de la réflectivité :



Profil d'un système
multicouche



Extension et densité des couches
présentes à une interface

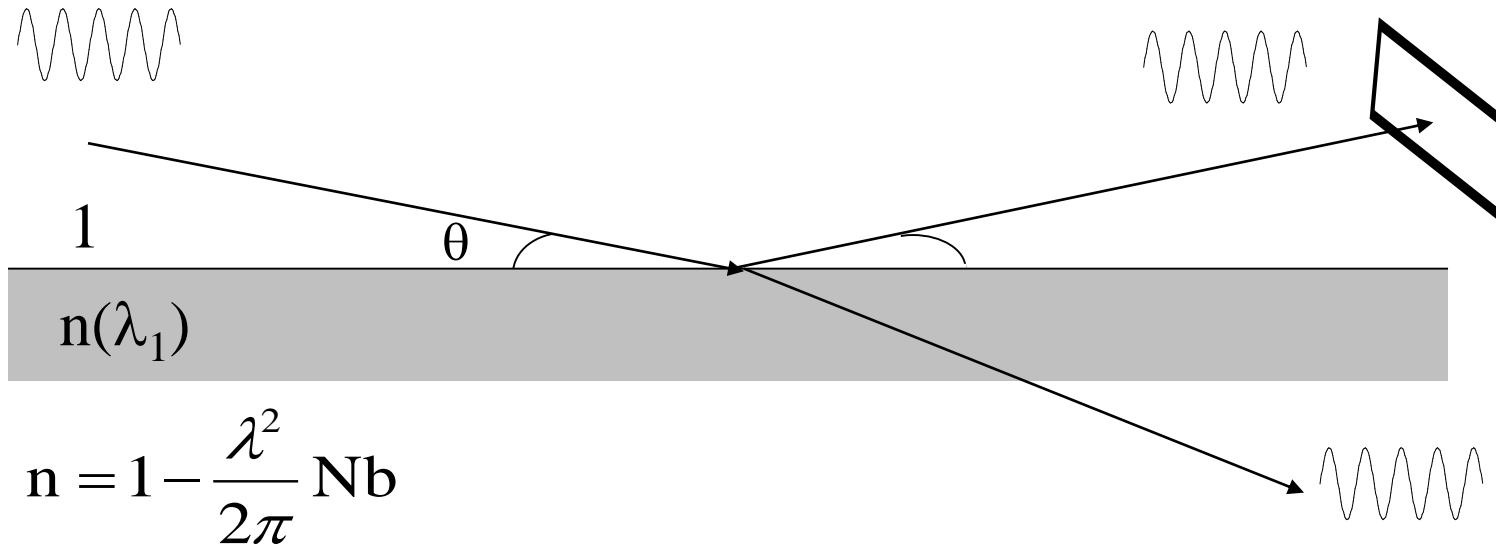


Mesure du profil de Nb perpendiculaire à une interface

Principe de l'expérience :

$$\lambda_1 \quad (q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda_1})$$

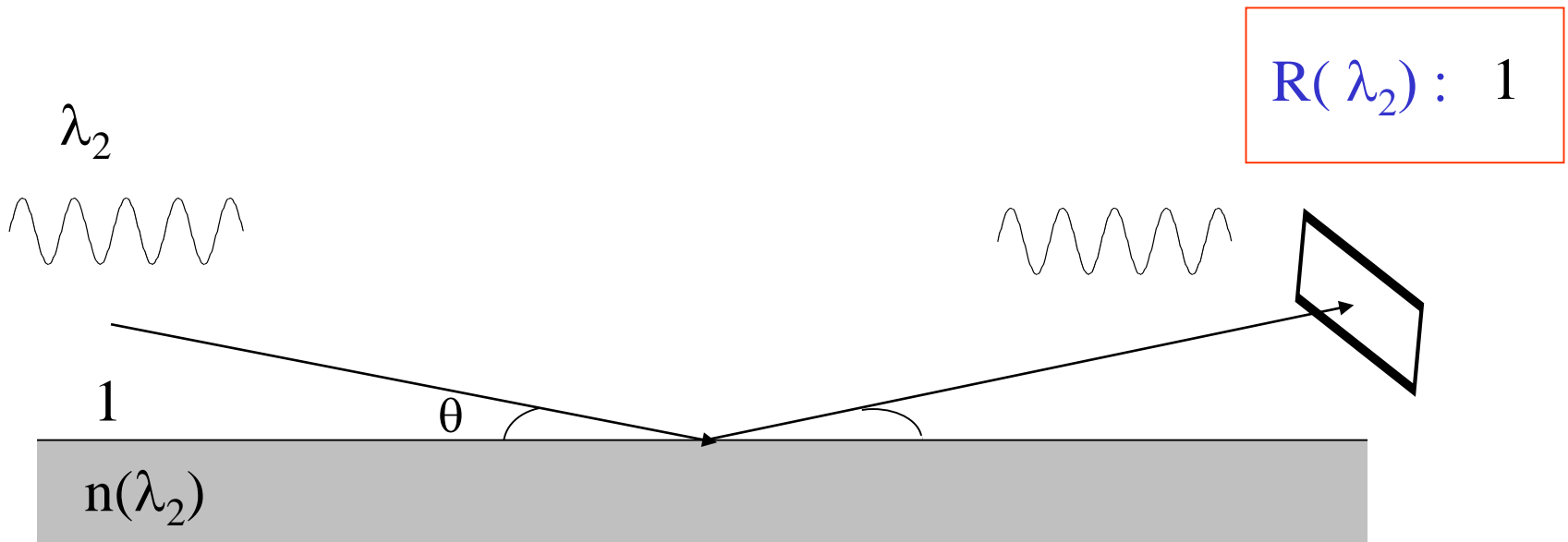
$$R(\lambda_1) : \frac{\text{neutrons réfléchis}}{\text{neutrons envoyés}}$$



Formalisme similaire à l'optique
loi de Fresnel-Descartes :

$$\cos \theta = n \cos \theta_n$$

Principe de l'expérience :



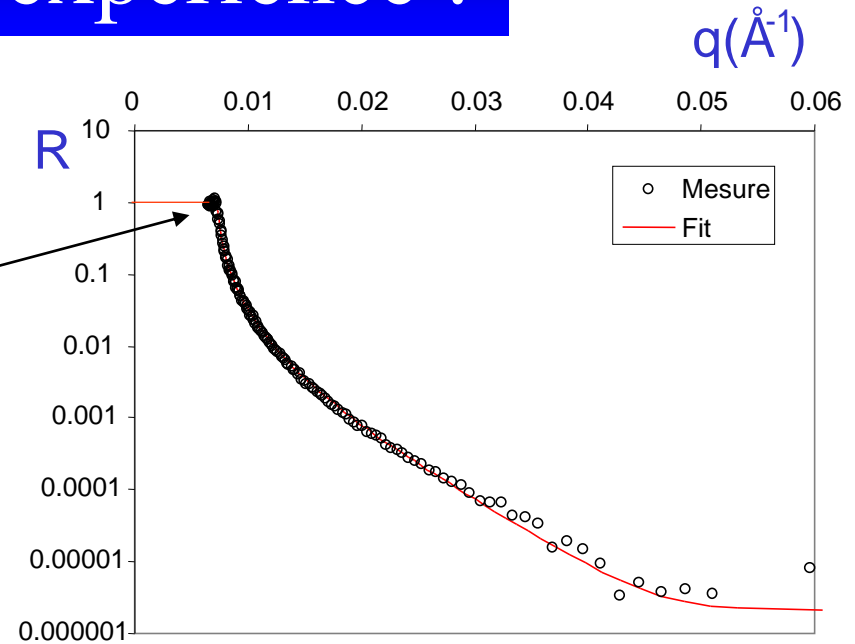
$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb$$

Si $n < 1$, réflexion totale lorsque $\cos \theta_c = n$

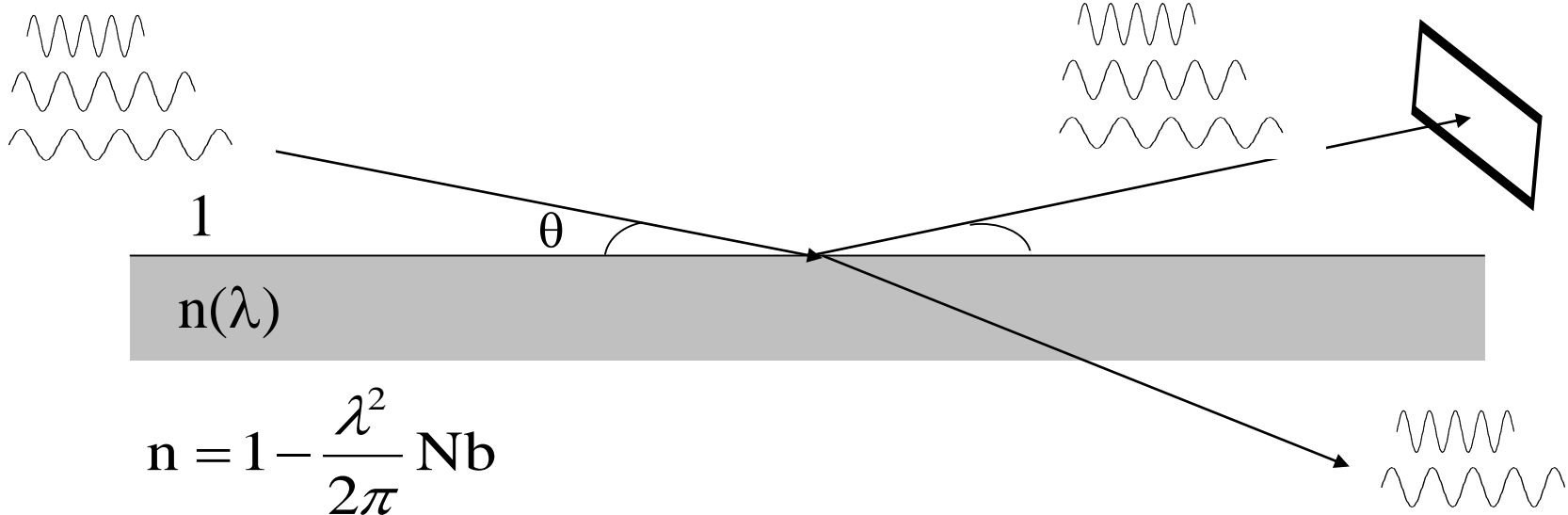
$$\sin \theta_c = \sqrt{\frac{Nb}{\pi}} \lambda$$

Principe de l'expérience :

$R(\lambda)$: mesure de Nb



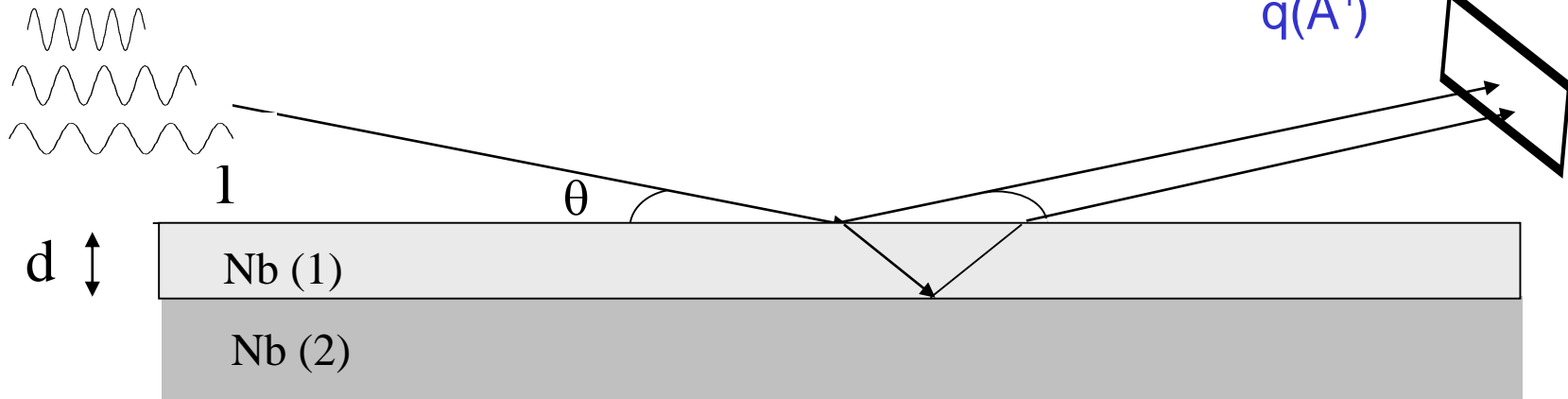
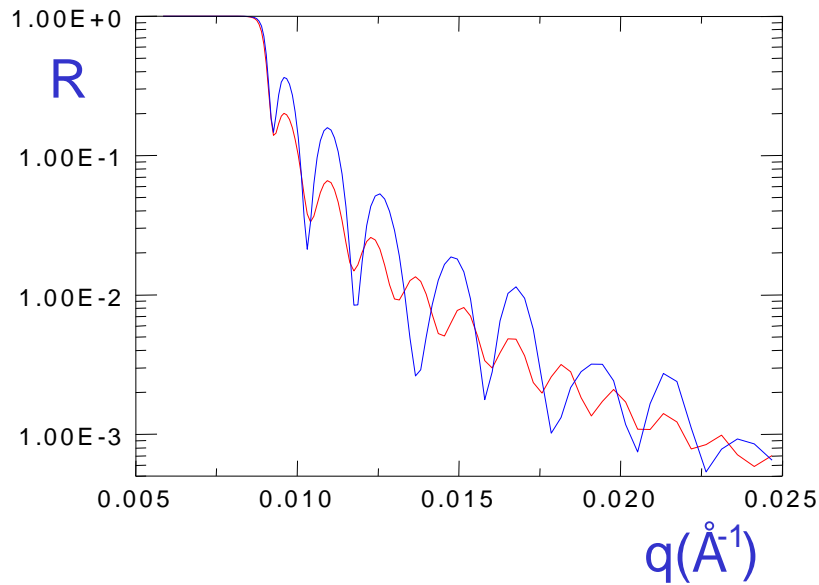
Faisceau polychromatique



Principe de l'expérience :

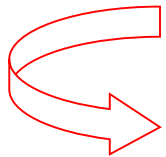
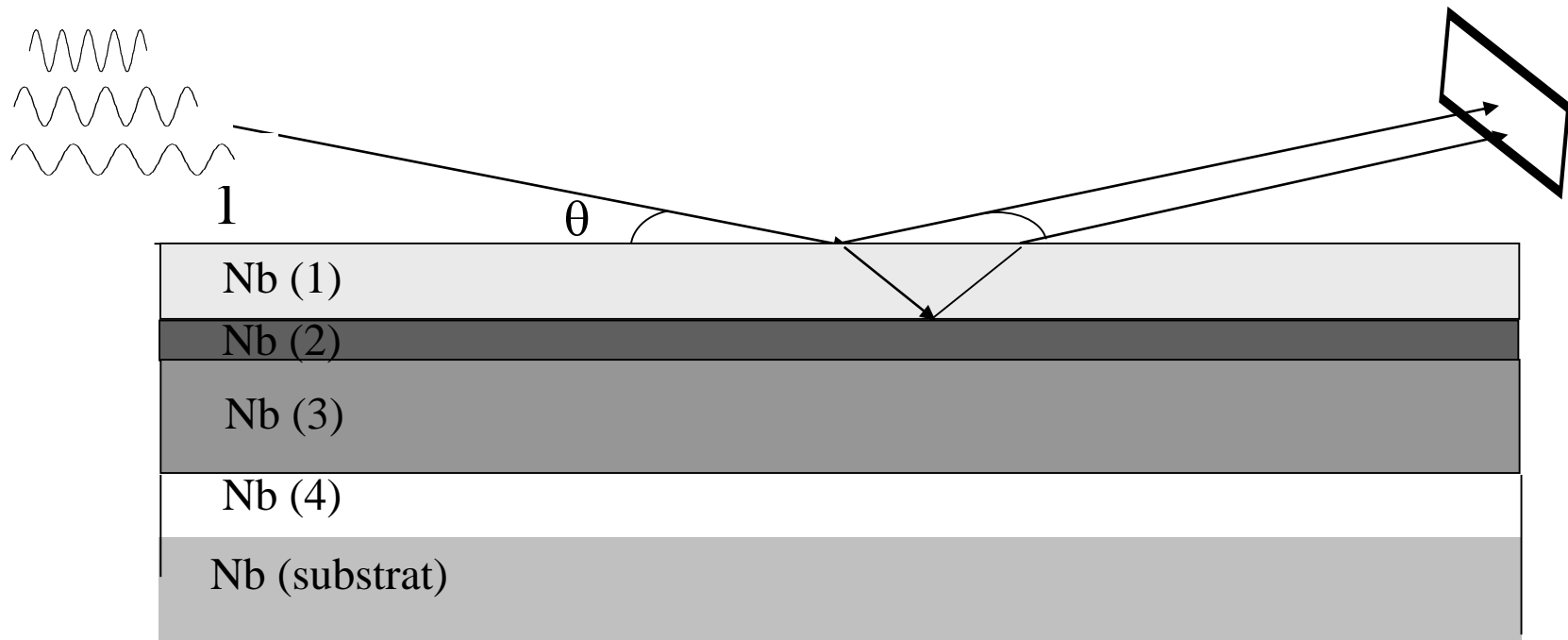
Mesure de l'épaisseur
de la couche

$$2d\sqrt{\sin^2\theta_m - \sin^2\theta_c} = m\lambda$$






Interférences

Principe de l'expérience :



Profil de Nb perpendiculaire à l'interface

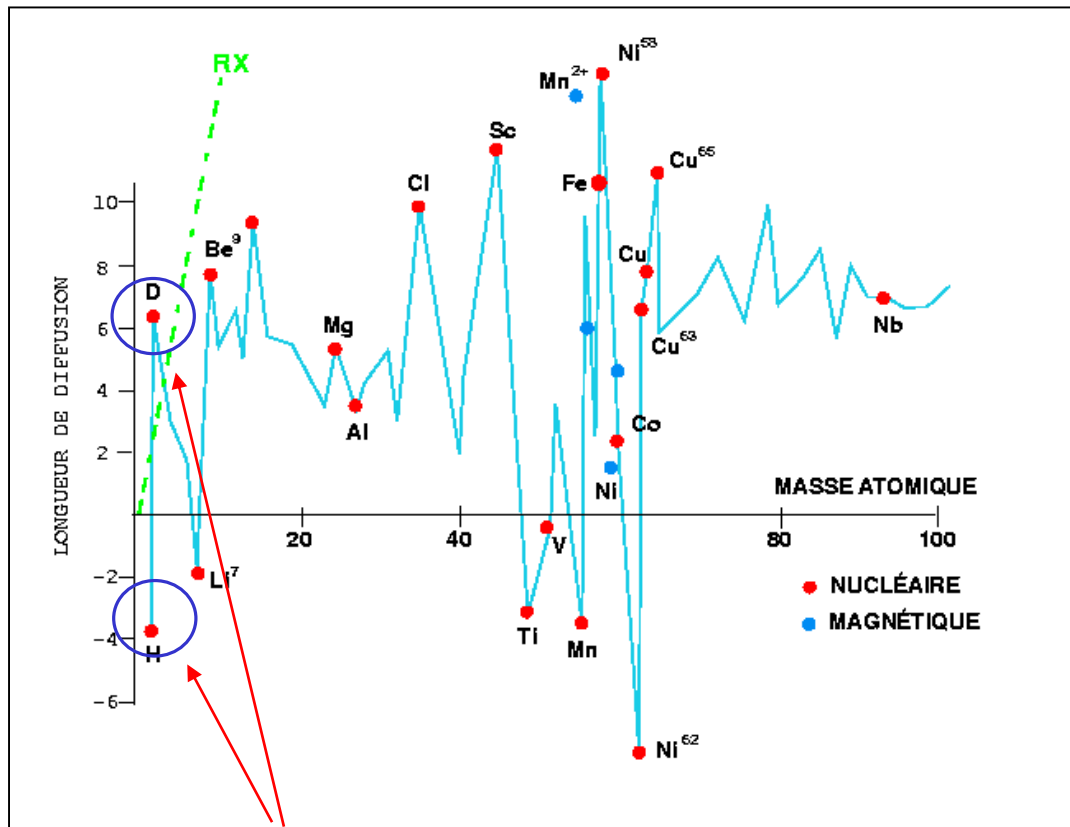
Spécificité neutrons :

- Faible **absorption**
 Mesures sur qq milliers d 'Å
- Variation **contraste**
- **Faible énergie** des neutrons (qq meV)
 Non destructif
- **Faibles flux** (max $10^6 \text{n/cm}^2/\text{s}$)
 Temps de comptage long

Contraste en neutrons : Nb

N nombre d'atomes par unité de volume (densité)

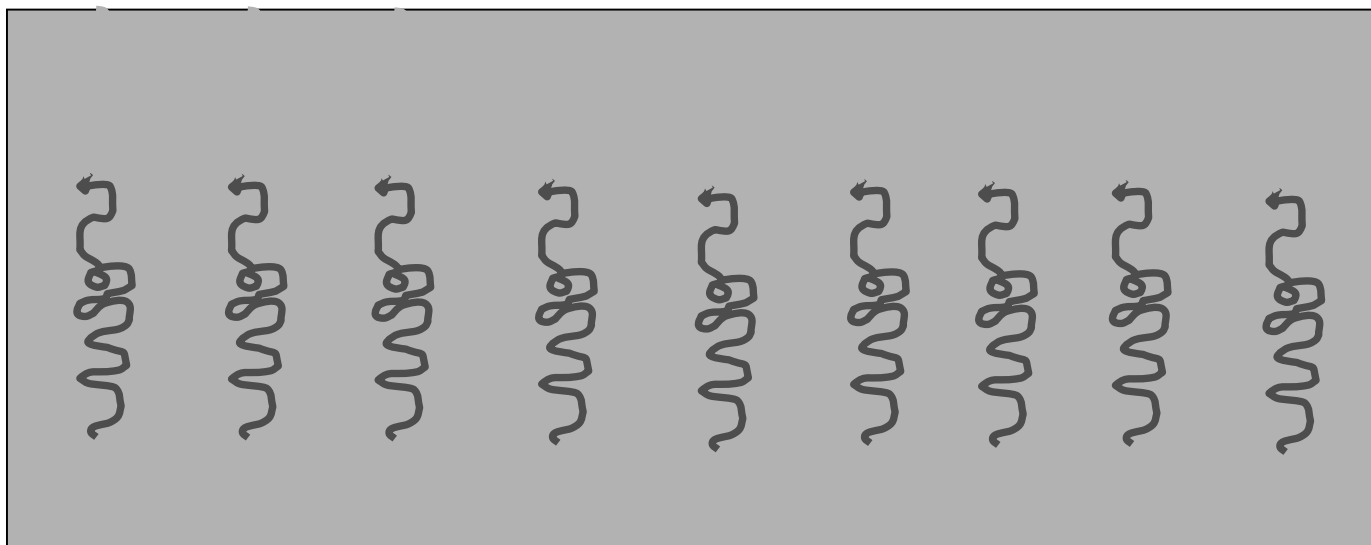
b longueur de diffusion cohérente (dépend interaction neutron matière)



Matériaux	Nb (10^{-6}Å^{-2})
H ₂ O	-0.563
D ₂ O	6.38
PS-h	1.42
PS-d	6.5

L'interaction neutron-matière varie d'un isotope à l'autre

Utilisation du contraste : copolymère Pa-Pb à la surface de l'eau



d-Pa - h-Pb

On voit **Pb** dans l'eau

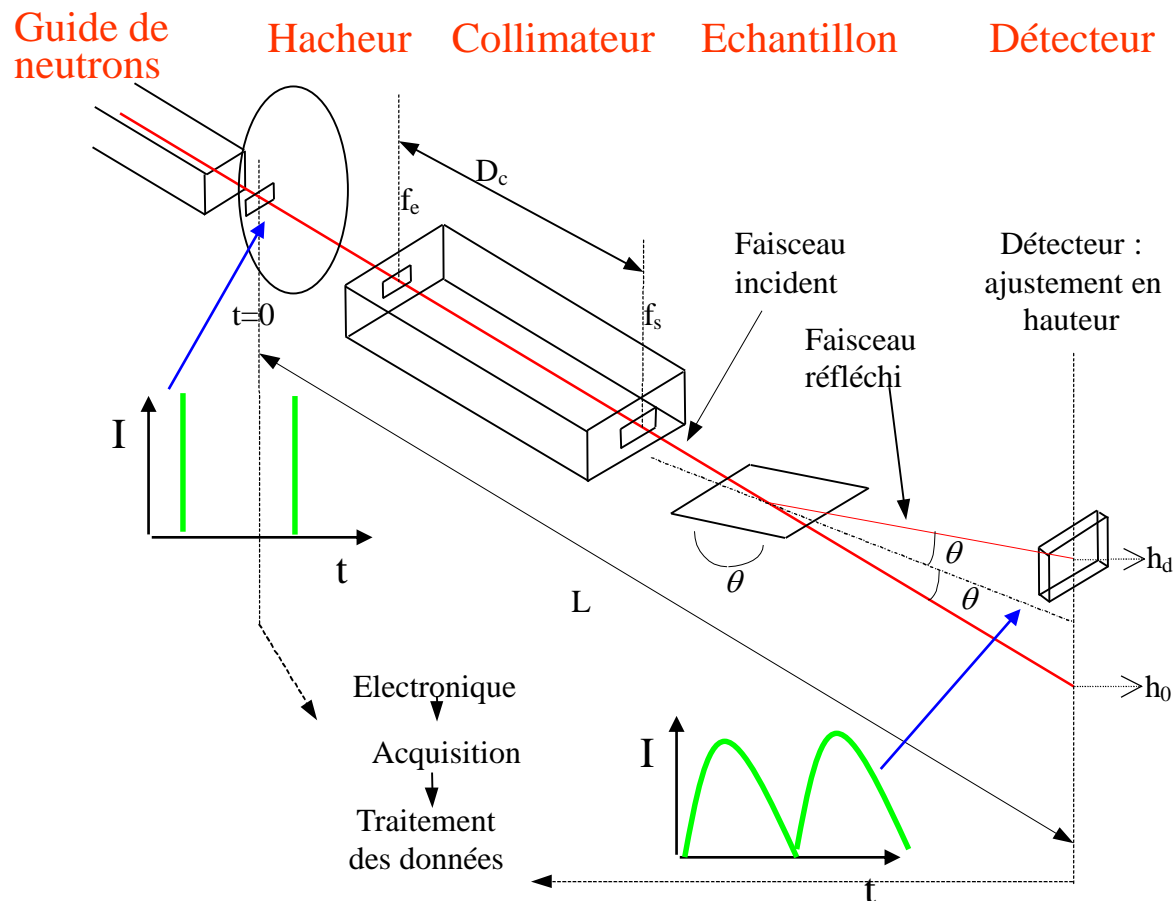
dans 23% H₂O 77% D₂O

D ₂ O	d-Pb	d-Pa	h-Pa	h-Pb	H ₂ O
6.38	5.4	4.8	1.2	0.5	-0.56

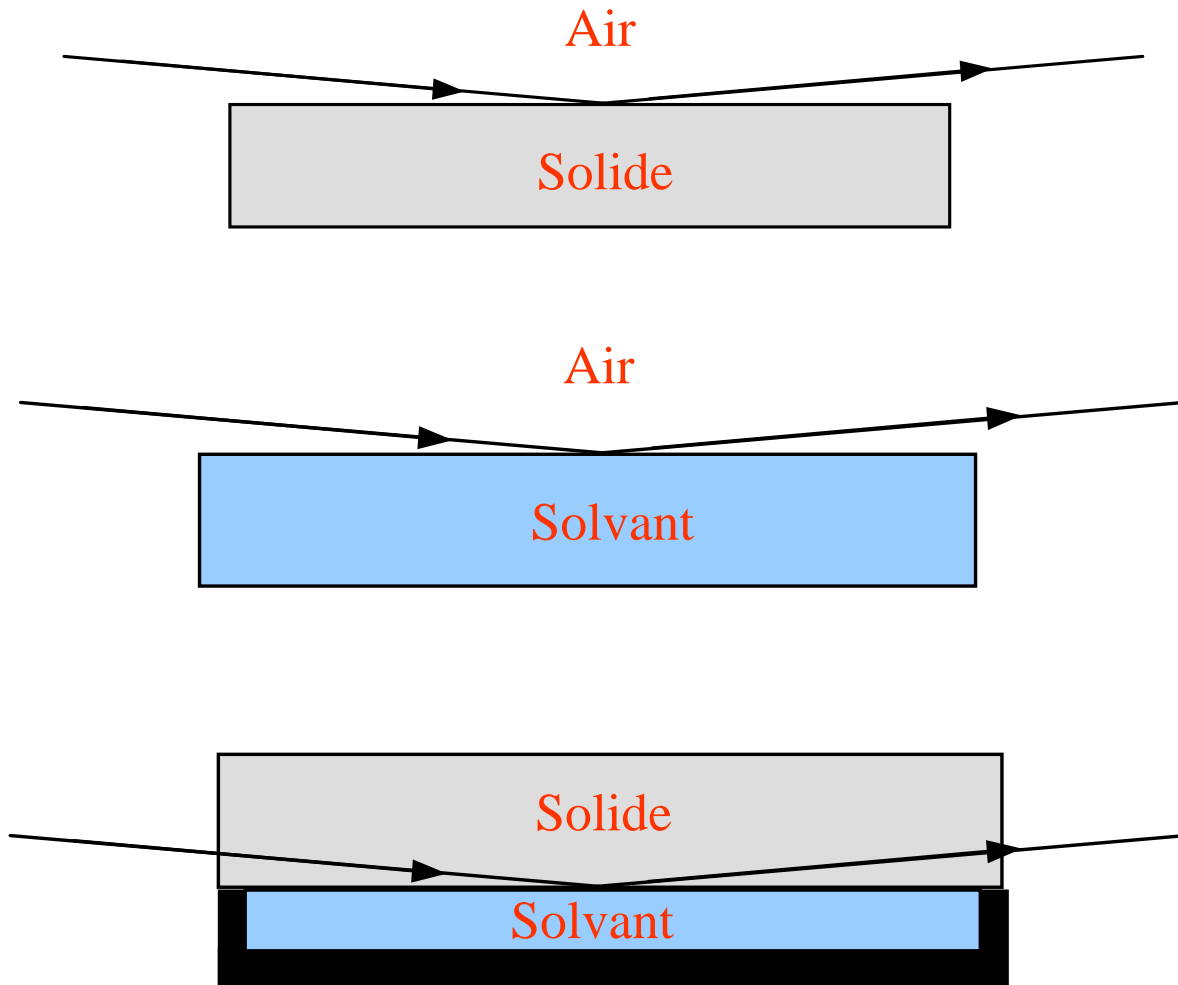
Nb :

Dispositif expérimental

Spectromètre à temps de vol :



Géométries de mesures envisageables



Interprétation des résultats :

Mesure de la **courbe de réflectivité**



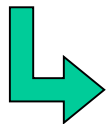
Simulation d'un **profil (n couches de densité $N_b(n)$)**



Modification du profil pour
minimiser le χ^2



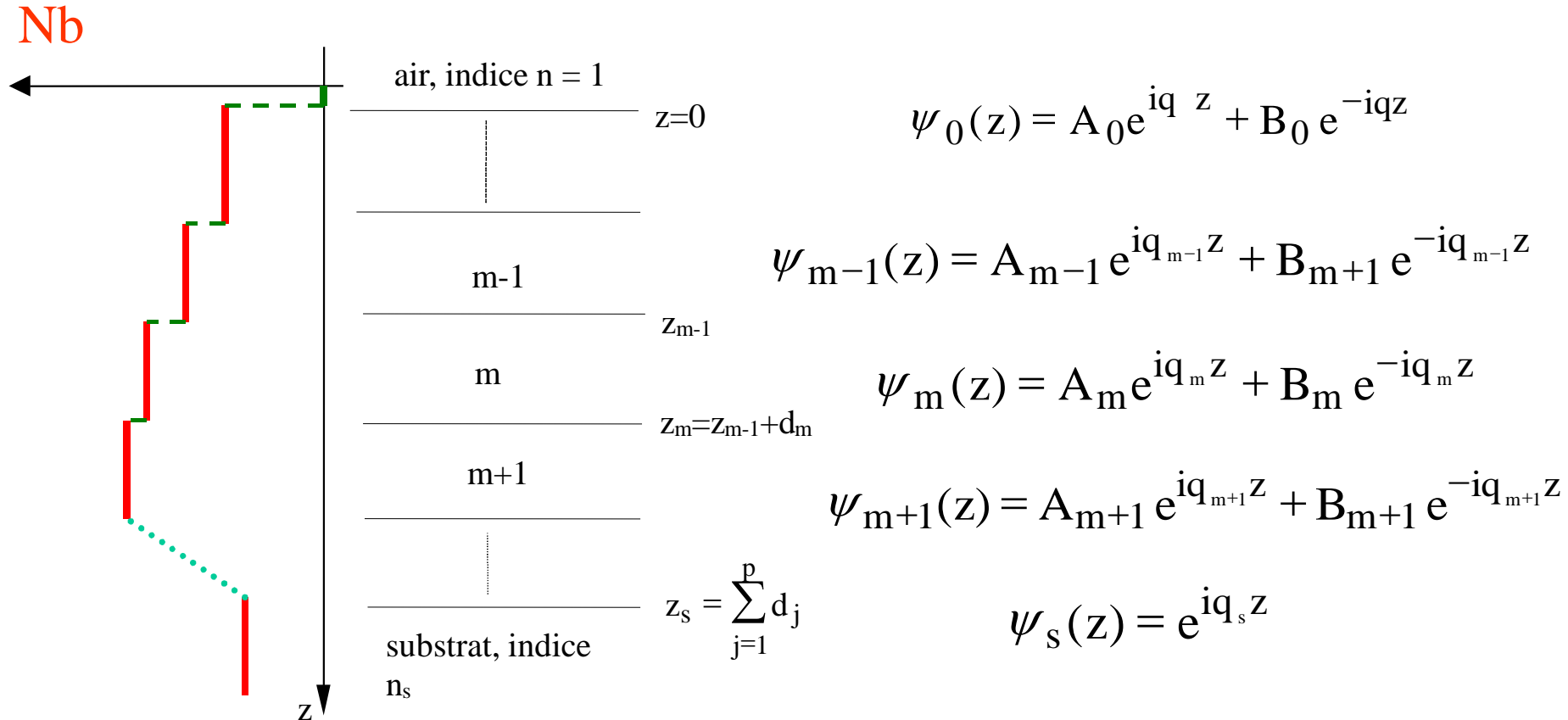
Calcul du χ^2 entre courbe théorique et mesurée



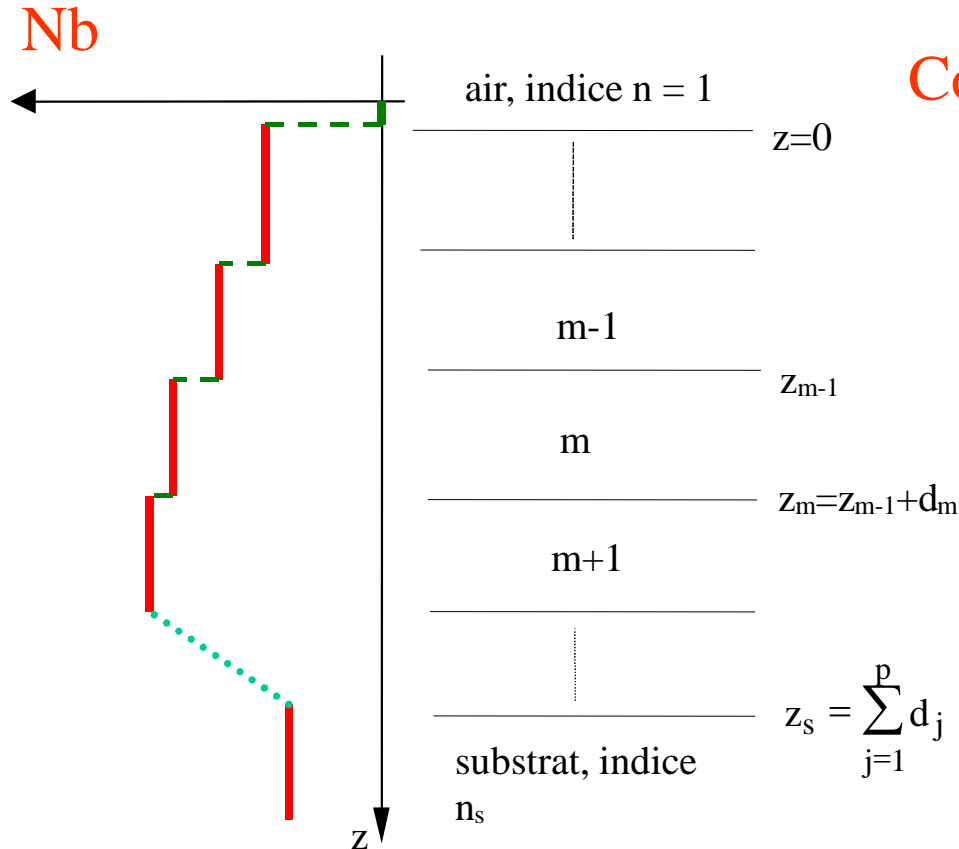
Obtention du **profil expérimental**

Pb : **unicité** du profil

Calcul de la réflectivité d'un profil:



Calcul de la réflectivité d'un profil:



Continuité de la fonction d'onde :

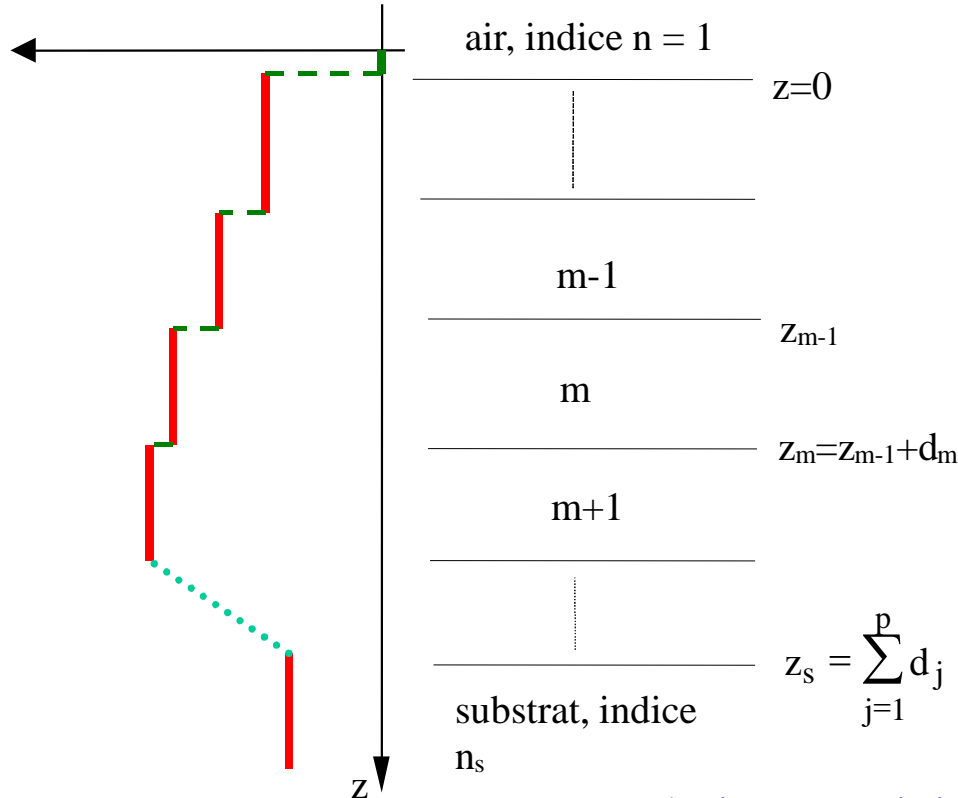
$$\psi_m(z_m) = \psi_{m+1}(z_m) = u(z_m)$$

Continuité de sa dérivée :

$$\psi'_m(z_m) = \psi'_{m+1}(z_m) = u'(z_m)$$

Calcul de la réflectivité d'un profil:

Nb



Continuité en z_m :

$$\begin{cases} A_m = \frac{1}{2} \left[u(z_m) + \frac{u'(z_m)}{iq_m} \right] e^{-iq_m z_{m-1}} e^{-iq_m d_m} \\ B_m = \frac{1}{2} \left[u(z_m) - \frac{u'(z_m)}{iq_m} \right] e^{iq_m z_{m-1}} e^{iq_m d_m} \end{cases}$$

Continuité en z_{m+1} :

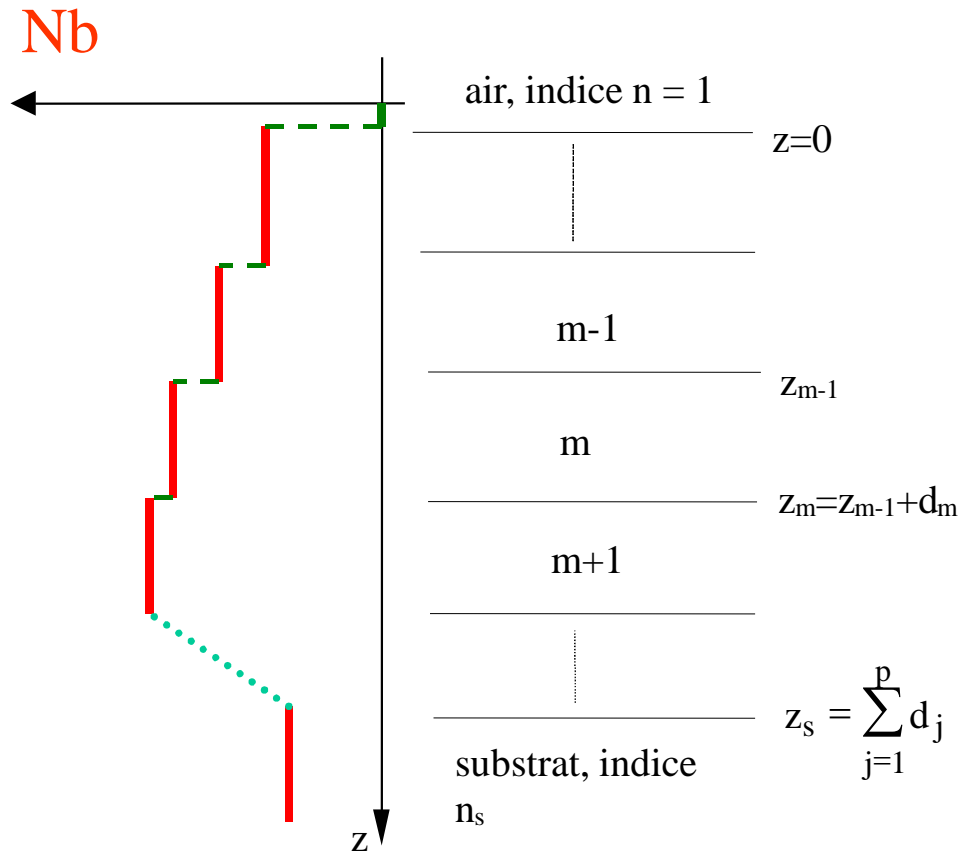
$$\begin{cases} u(z_{m-1}) = u(z_m) \cos(q_m d_m) - \frac{u'(z_m)}{q_m} \sin(q_m d_m) \\ u'(z_{m-1}) = u(z_m) q_m \cos(q_m d_m) + \frac{u'(z_m)}{q_m} \sin(q_m d_m) \end{cases}$$

Relation matricielle : $\begin{pmatrix} u(z_0) \\ u'(z_0) \end{pmatrix} = M_1 M_2 \dots M_{p-1} M_p \begin{pmatrix} u(z_s) \\ u'(z_s) \end{pmatrix}$

On obtient la réflectivité :

$$R = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2$$

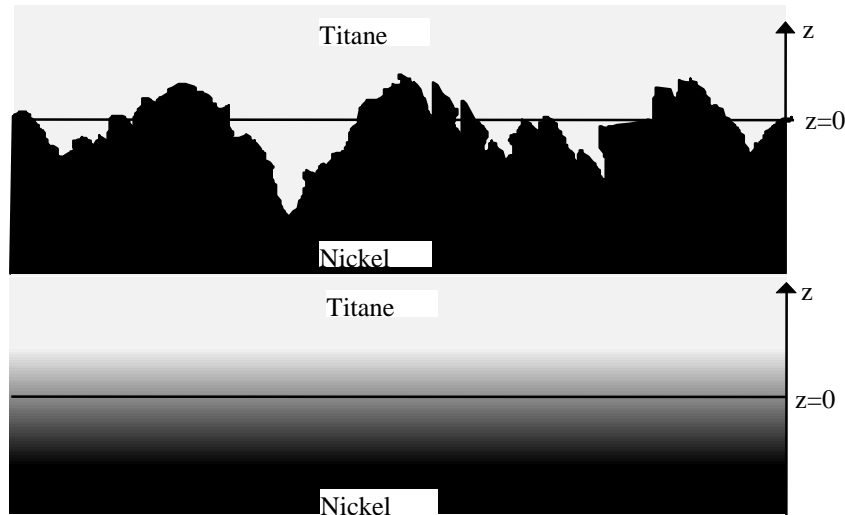
Calcul de la réflectivité d'un profil:



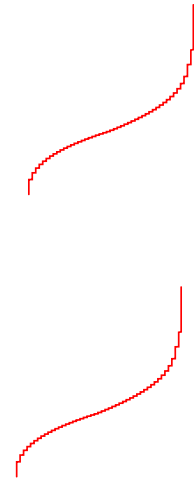
Calcul de la réflectivité
par récurrence

Limites de l'expérience : rugosité ou interdiffusion

Rugosité



Nb



Interdiffusion

Deux effets **indiscernables** en réflectivité

Profil de Nb décrit par :

$$\operatorname{erf}\left(\frac{z - z_{m/m+1}}{\sigma_{m/m+1}}\right) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(z - z_{m/m+1})/\sigma_{m/m+1}} e^{-t^2} dt$$

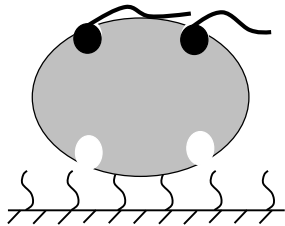
Applications



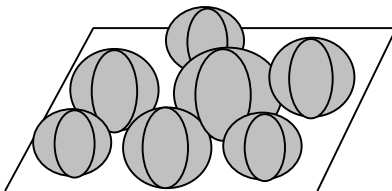
Structure du PNIPAM à l'interface eau/air ?
(Bruno Jean, Lay-Theng Lee, Bernard Cabane)



Interface fondu/fondu ou fondu/réseau
(Guillaume Bacri, François Boué)



Extension d'un brin d'ARN greffé
sur une surface



Détection de billes déposées sur une surface

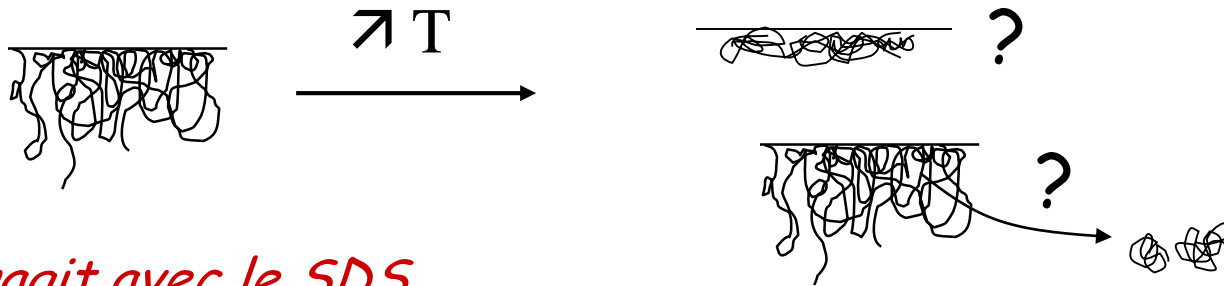


Structure du PNIPAM à l'interface eau/air ?

PNIPAM = Polymère *tensioactif*

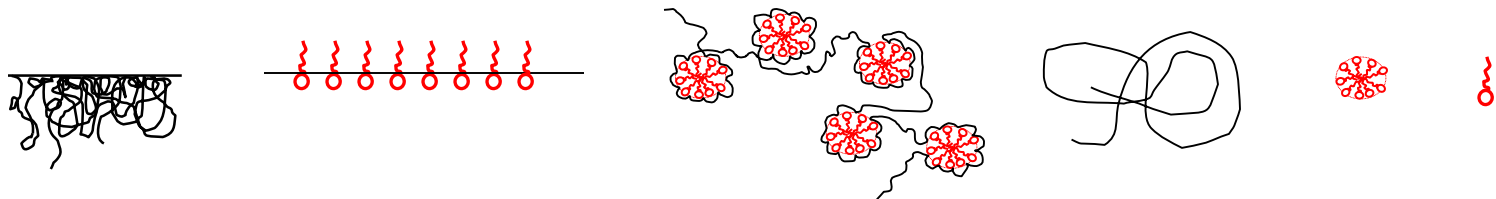
thermosensible

↪ effet de la température sur la couche adsorbée ?



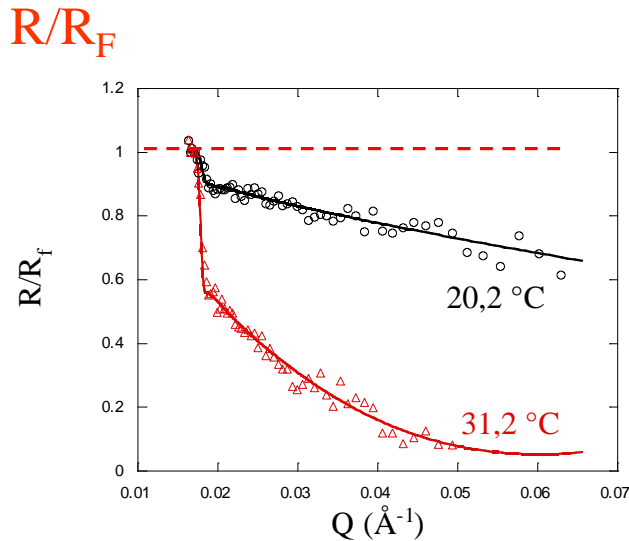
qui interagit avec le SDS

↪ effet de l'addition de tensioactifs ?

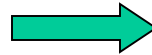


Réflectivité des neutrons à l'interface air-solution

Réflectivité normalisée



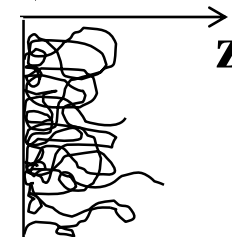
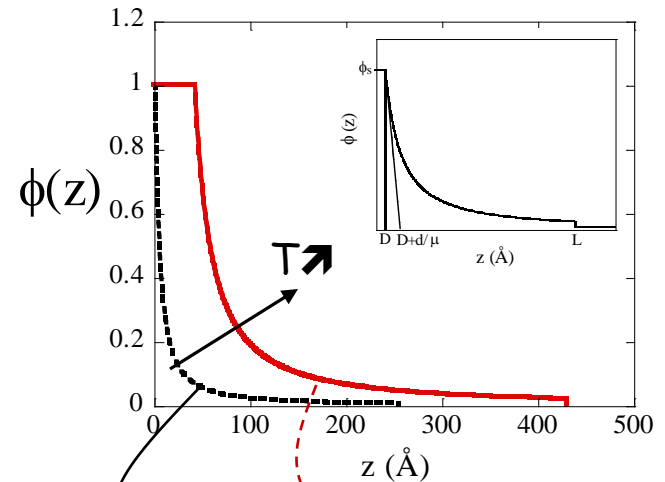
$$R(q) \Rightarrow \phi(z)$$



$$\int \phi(z) dz = \Gamma$$

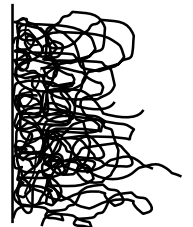
Quand $T \nearrow$ la couche de polymère devient dense

Profils de concentration correspondant



$T = 20^\circ\text{C}$

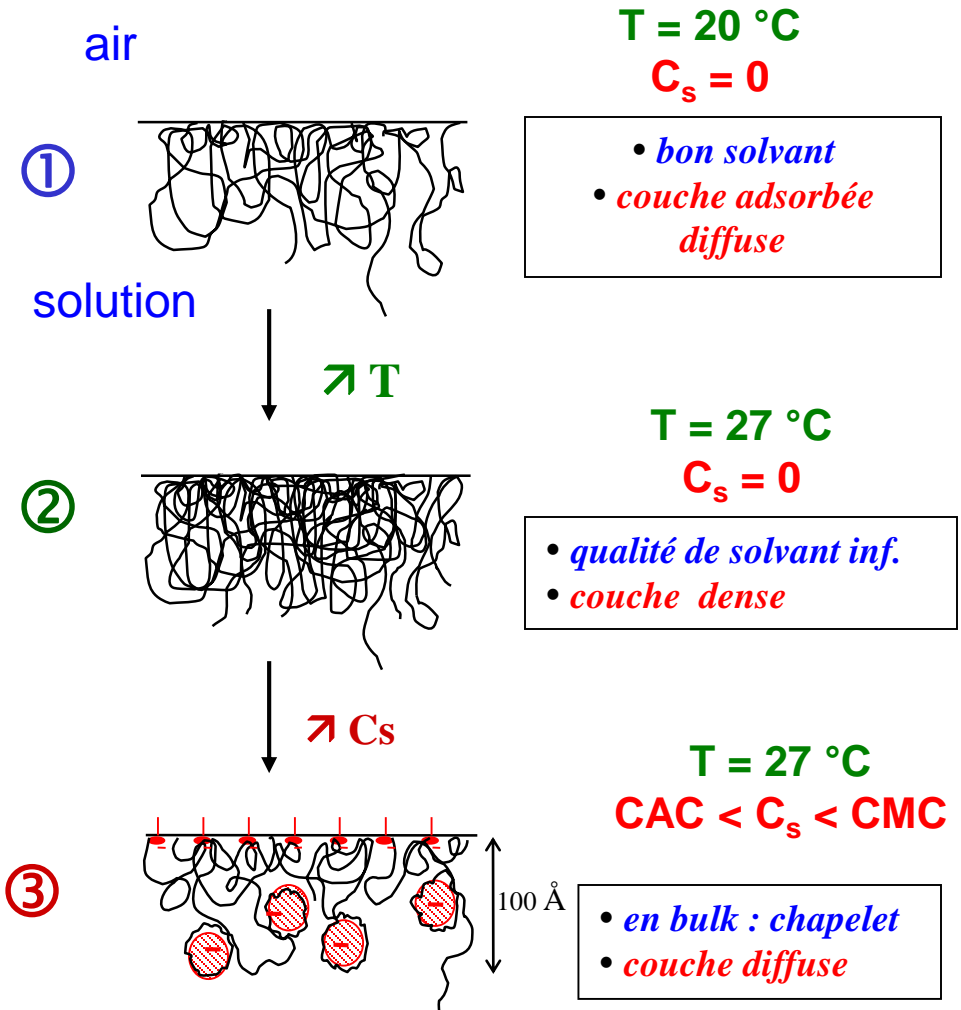
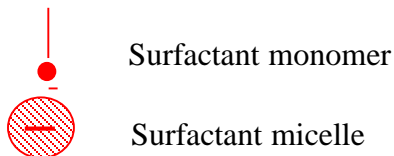
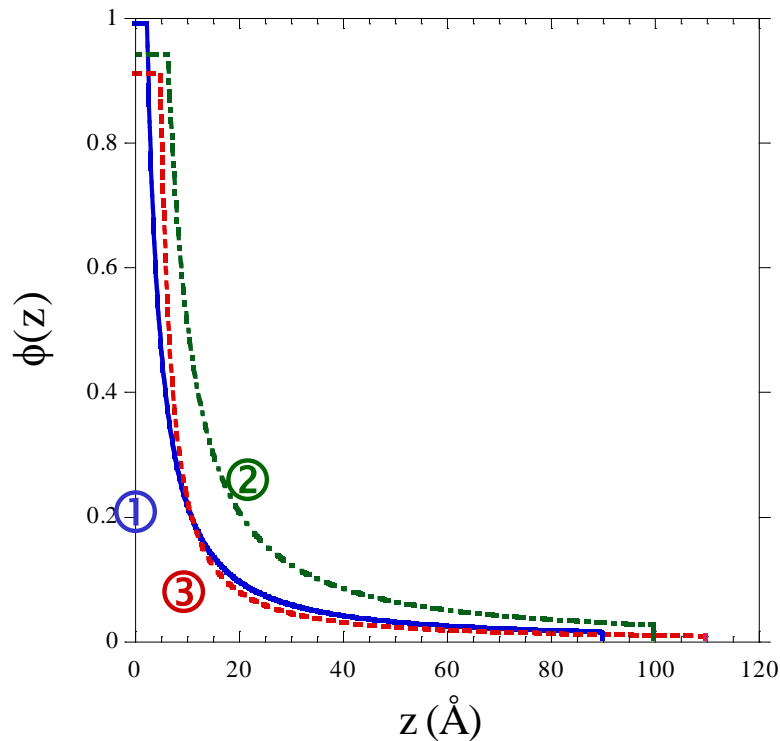
$\Gamma_p = 1\text{mg/m}^2$



$T = 31^\circ\text{C}$

$\Gamma_p = 10\text{mg/m}^2$

Structure de la couche de PNIPAM adsorbée





Conclusion de l'étude sur le PNIPAM

PNIPAM à l'interface eau-air: adsorption forte et très sensible à la température

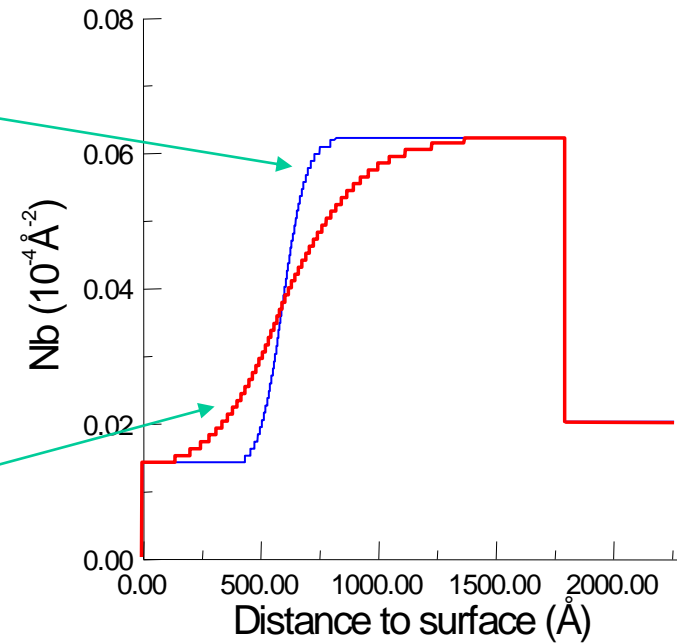
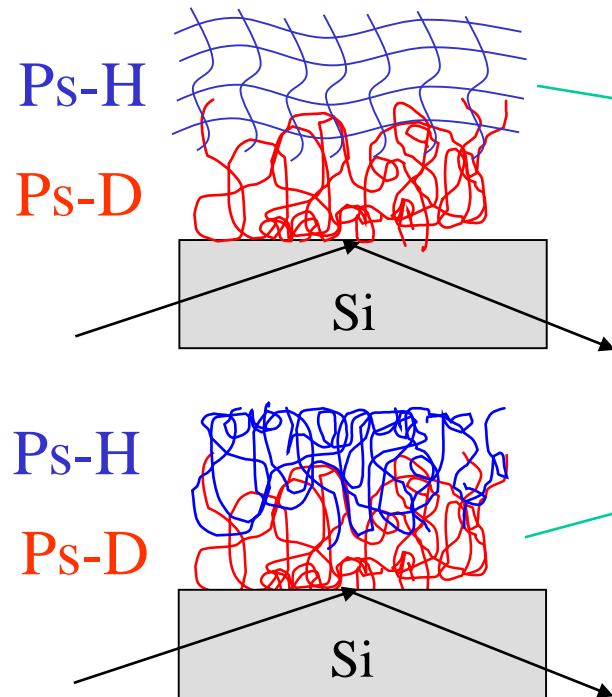
Augmentation de température  Adsorption du PNIPAM

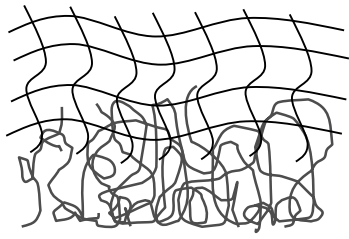
Addition de tensioactif  Désorption du PNIPAM



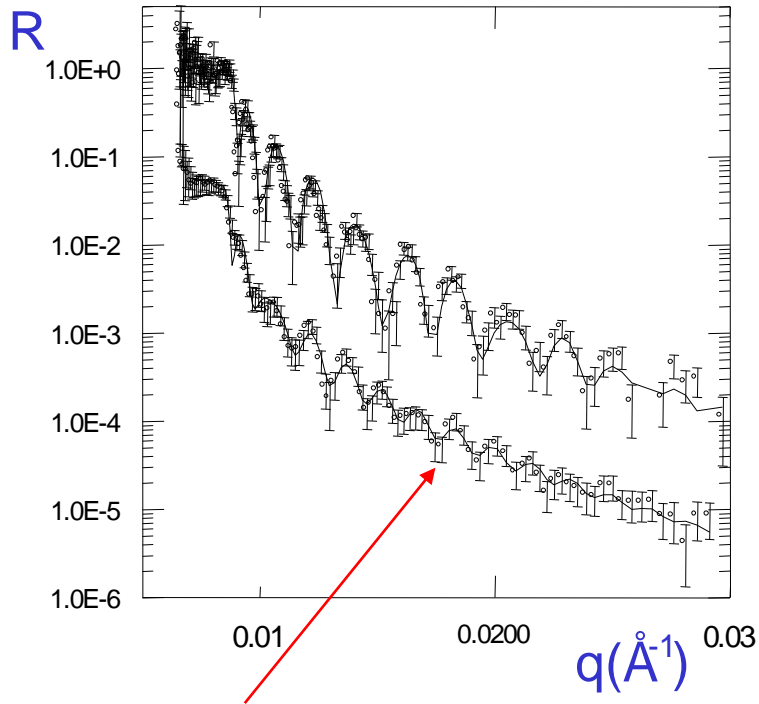
Contrôle de la structure de la couche de polymère adsorbée avec C_{SDS} et Température

Interface fondu/fondu ou fondu/réseau

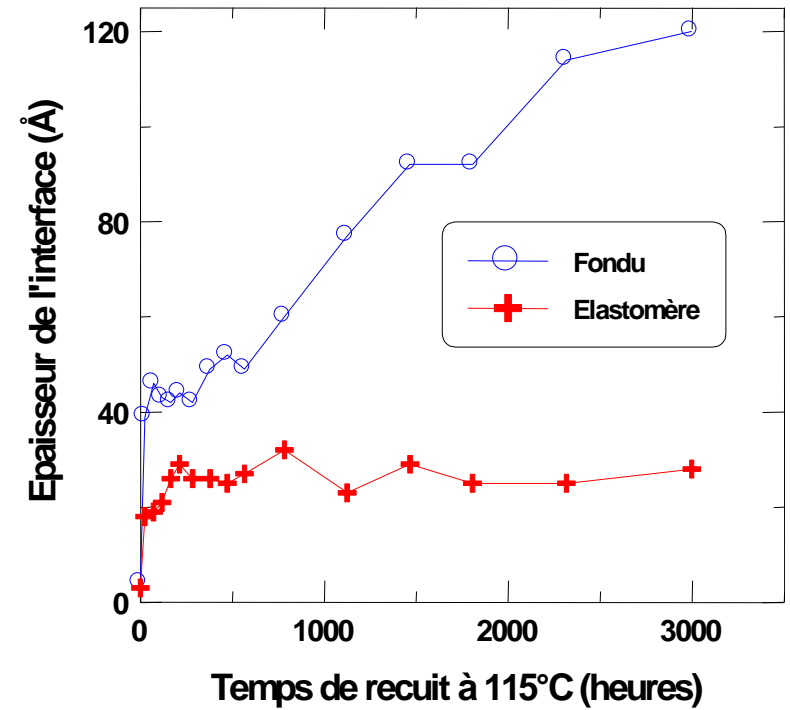


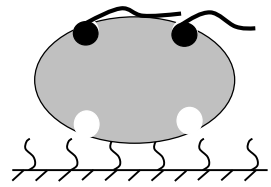


Interface fondu/fondu ou fondu/réseau



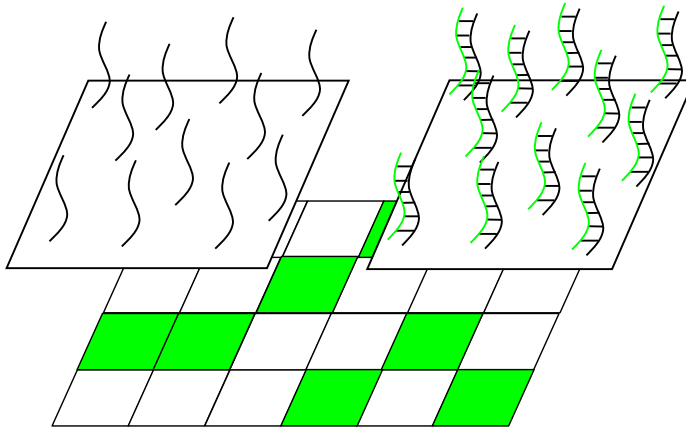
Fondu/fondu après recuit





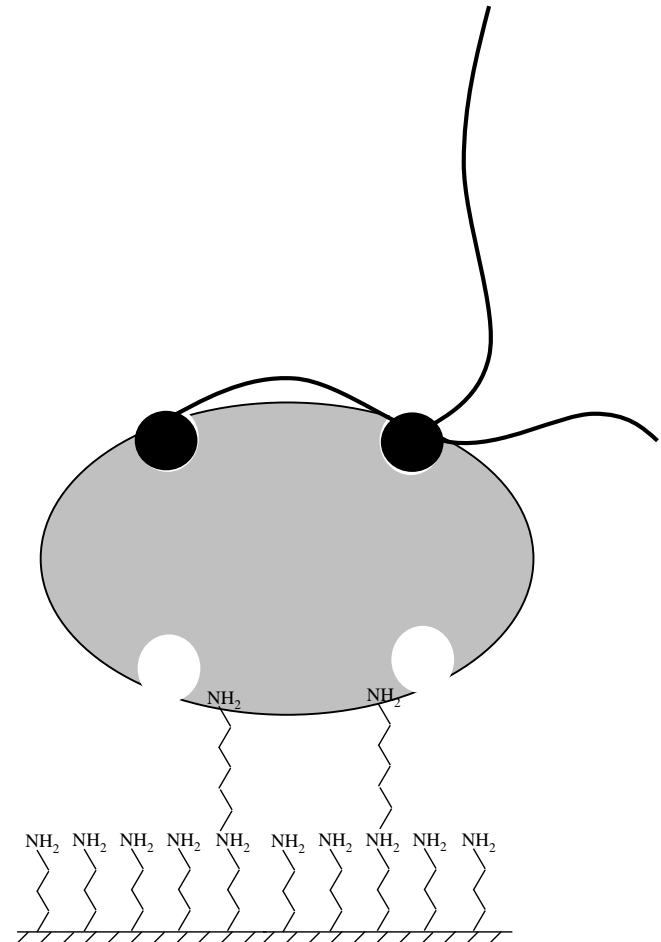
Extension d'un brin d'ARN greffé sur une surface

Puces à ADN

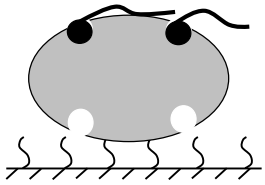


Greffage dense

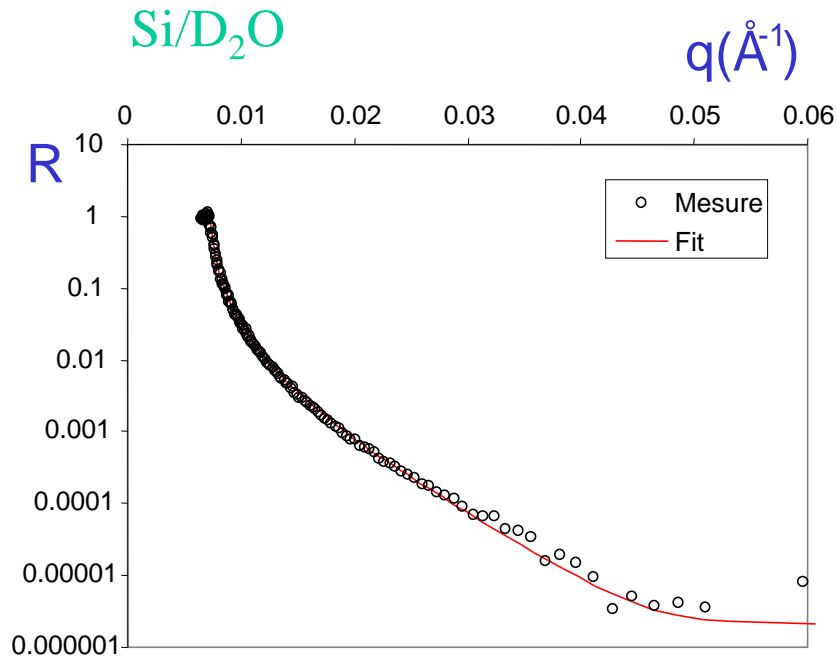
Séquence d'oligonucléotides
mobile à la surface



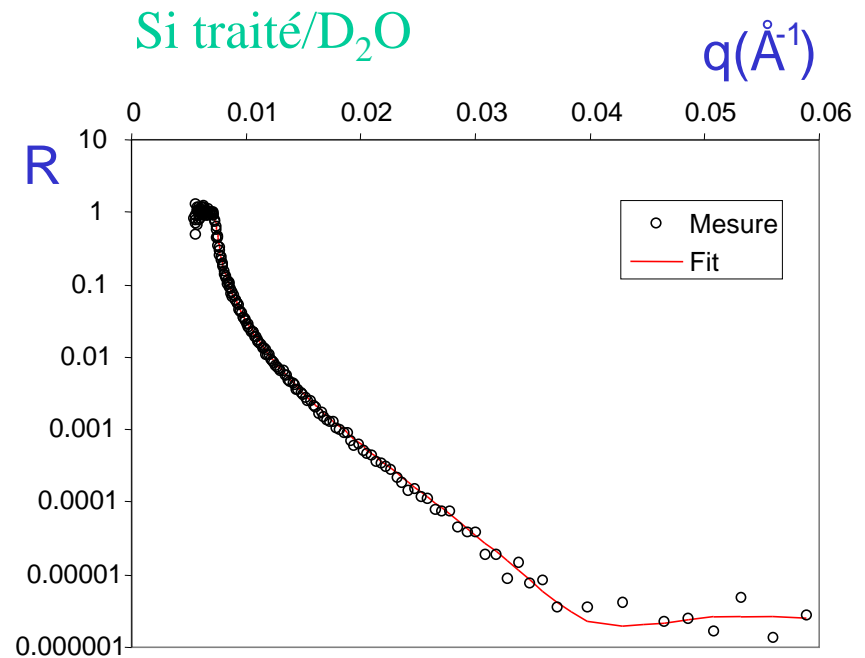
Thibault Martin, Alain Theretz,
Christian Pichot



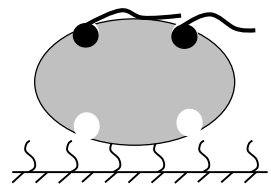
Extension d'un brin d'ARN greffé sur une surface



Couche de SiO₂ en surface



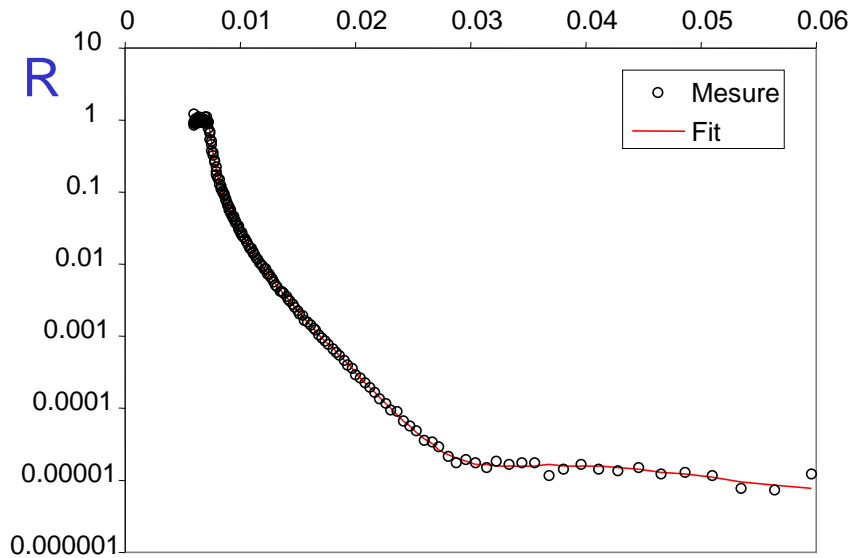
Apparition d'une couche d'environ
10 Å due à l'aminosilane



Extension d'un brin d'ARN greffé sur une surface

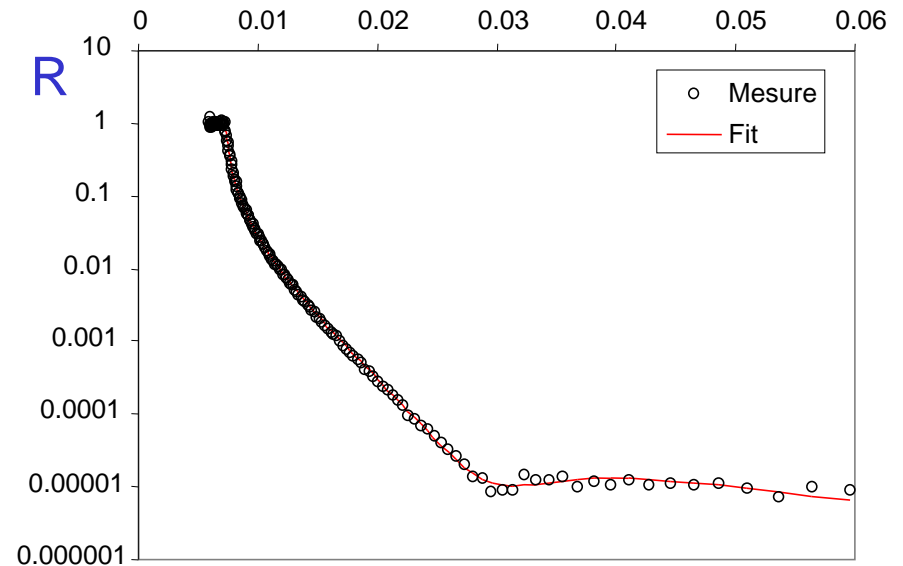
Streptavidine

$q(\text{\AA}^{-1})$

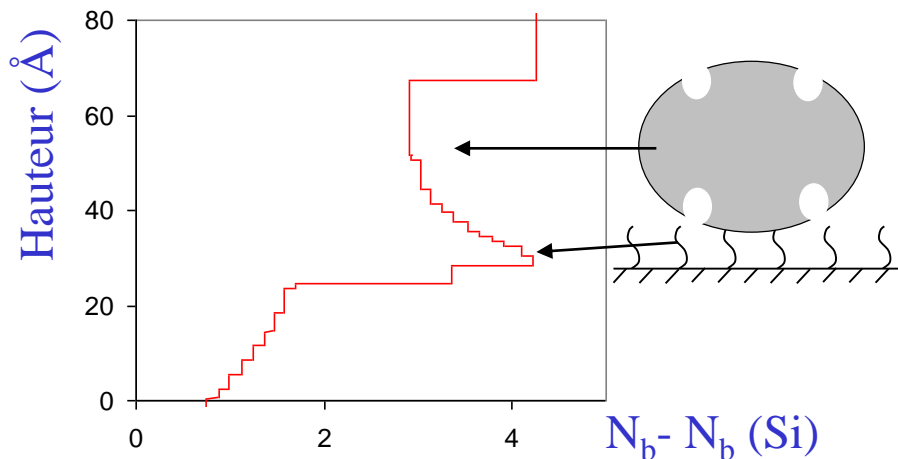


Streptavidine + oligobiotine

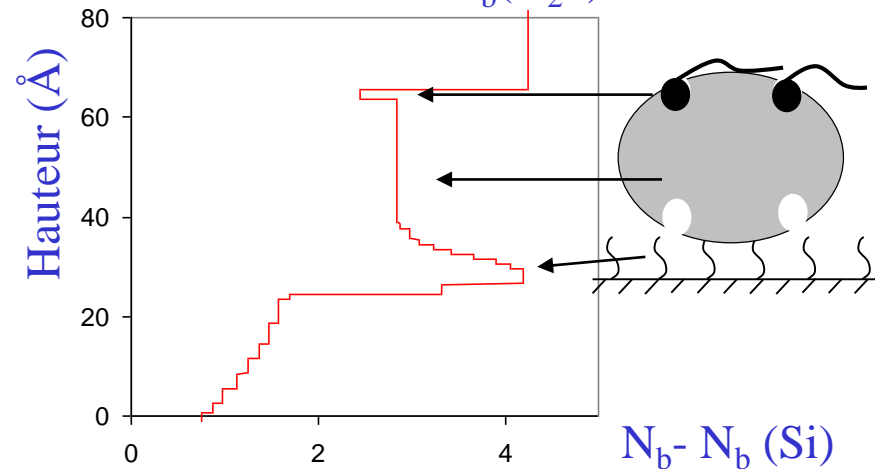
$q(\text{\AA}^{-1})$

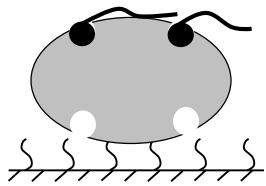


$N_b(D_2O)$



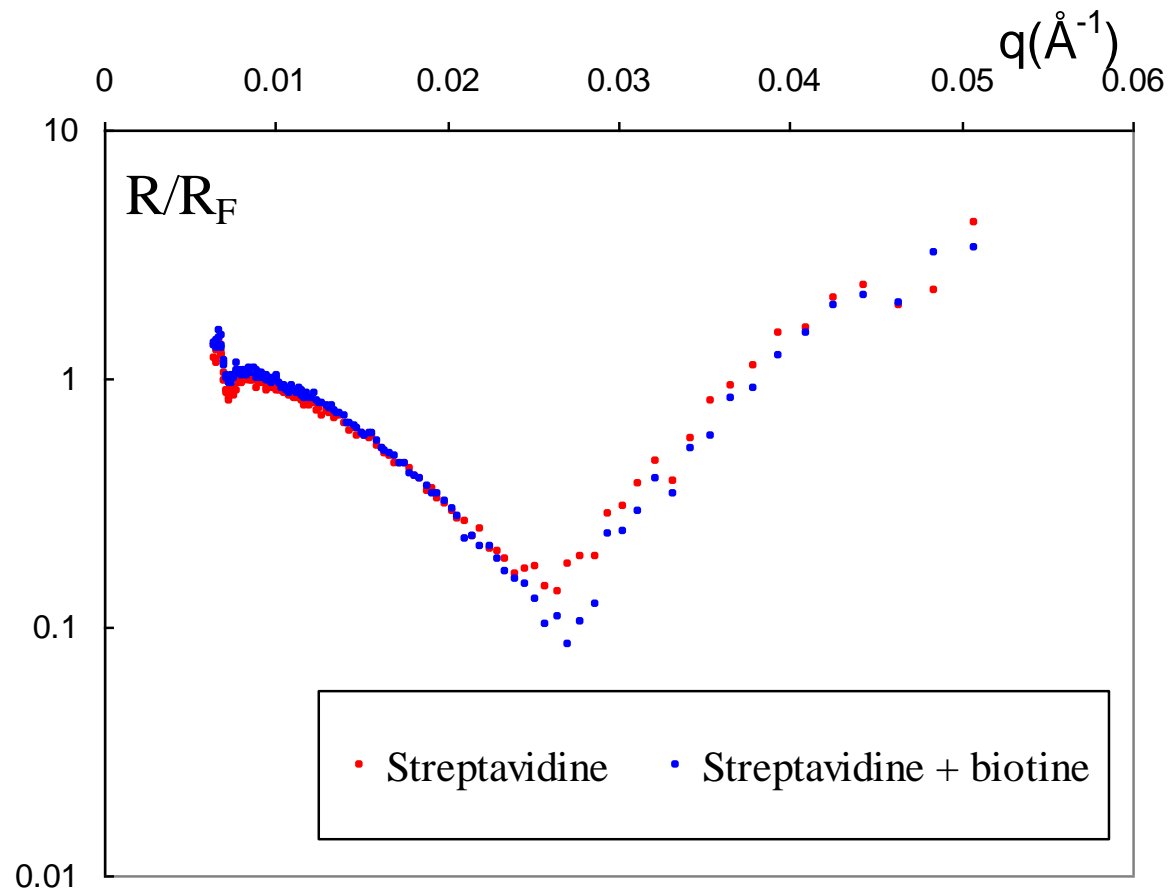
$N_b(D_2O)$

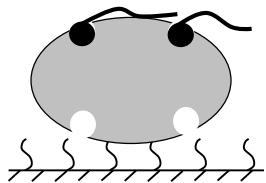




Extension d'un brin d'ARN greffé sur une surface

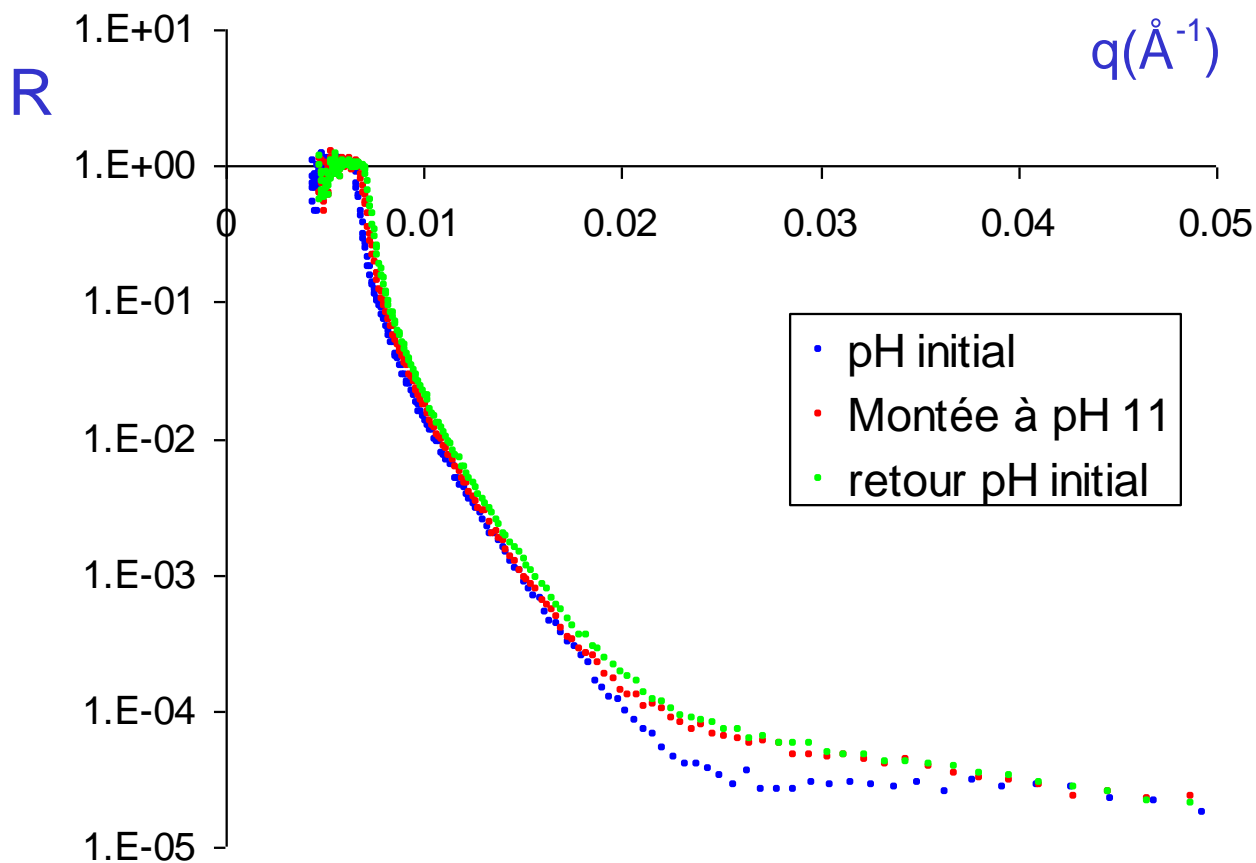
Réflectivité normalisée



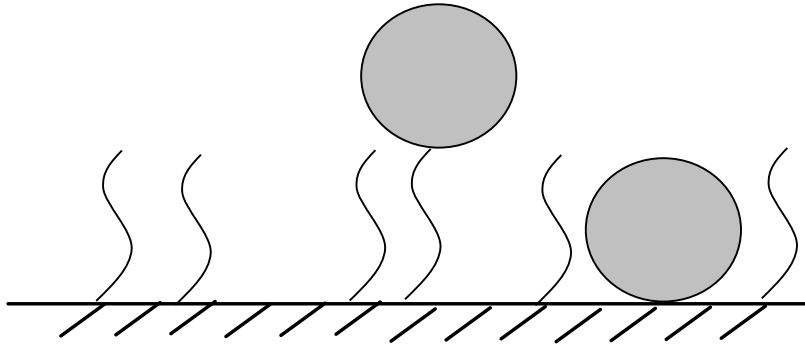
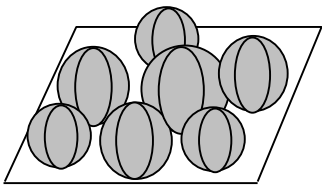


Extension d'un brin d'ARN greffé sur une surface

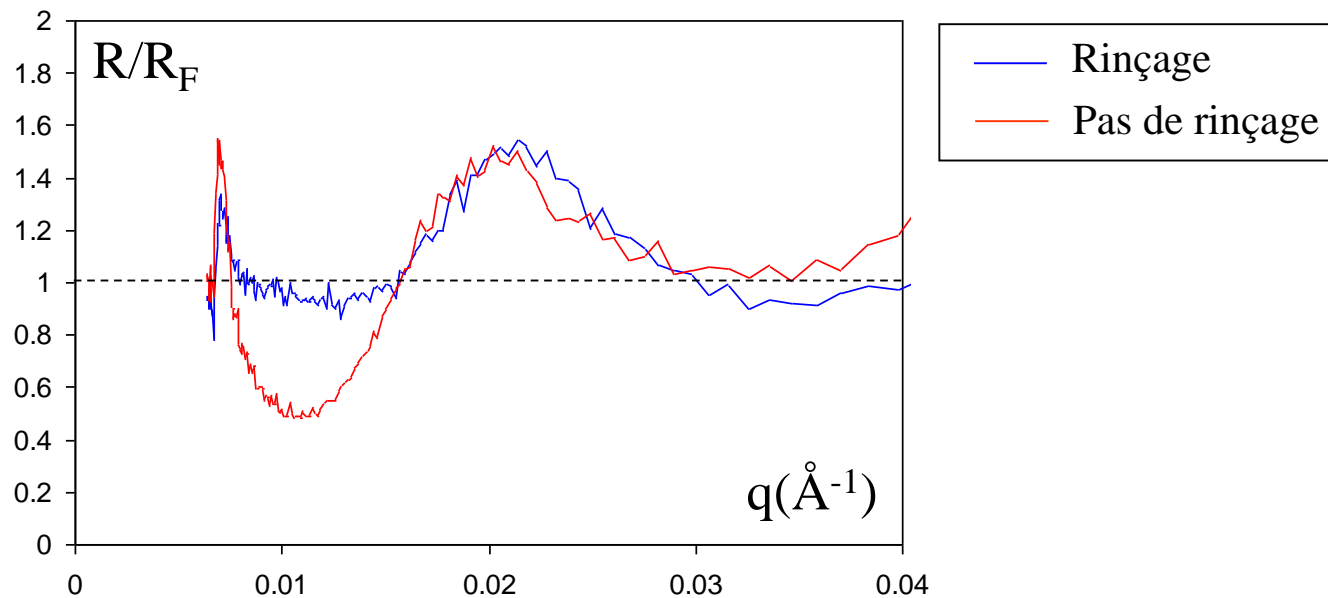
Effet du pH ?



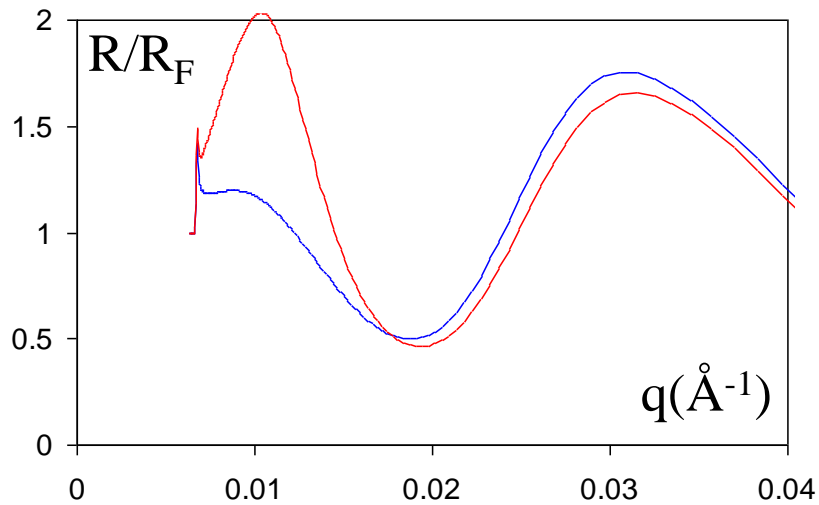
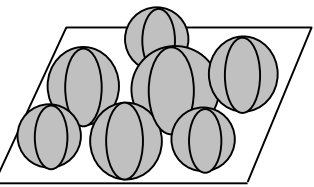
Détection de billes déposées sur une surface



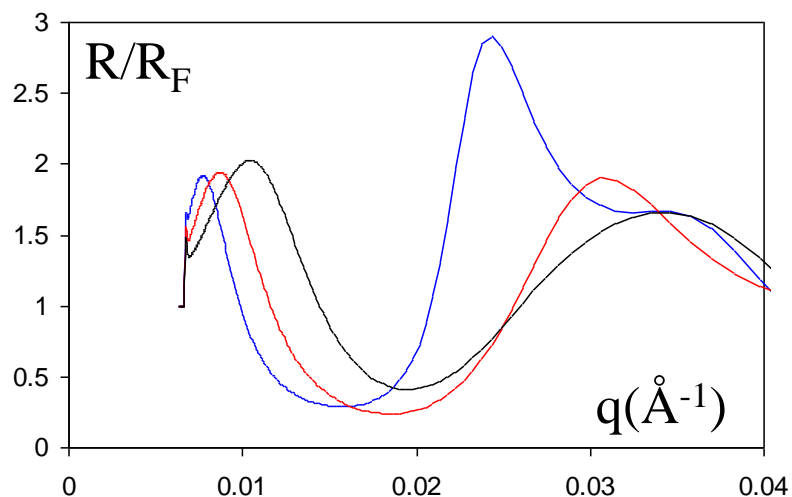
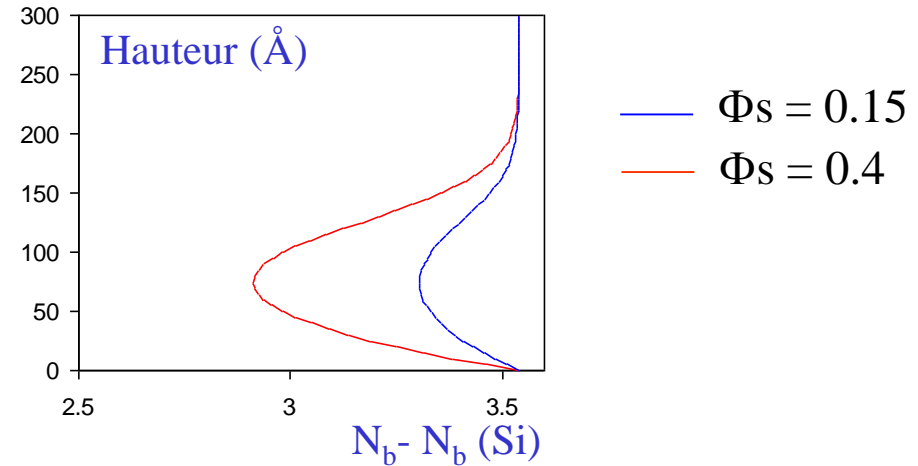
Billes de **silice** déposées sur surface
aminée ($d_0 = 77 \text{ \AA}$, $\sigma = 0.2$)



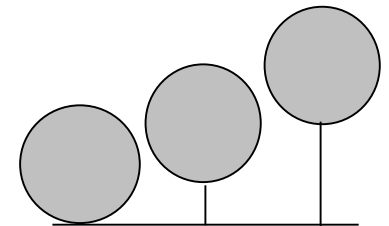
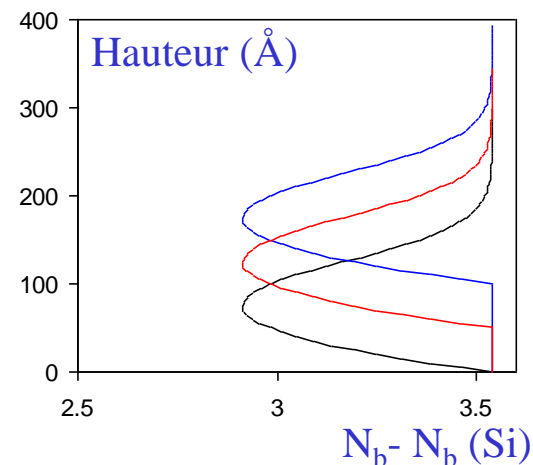
Détection de billes déposées sur une surface



Profil de N_b en présence de billes



Accrochage de billes avec espaceurs



Expériences au LLB



Spectromètre à temps de vol **EROS** :
Mesures de profils jusqu'à **3000Å**

Spectromètre ouvert à tous
Propositions d'expériences :
2 fois par an (avril, octobre)

Plus d'informations :
<http://www.llb-cea.fr>