

N° 477 - OCTOBRE 2022

l'actualité chimique

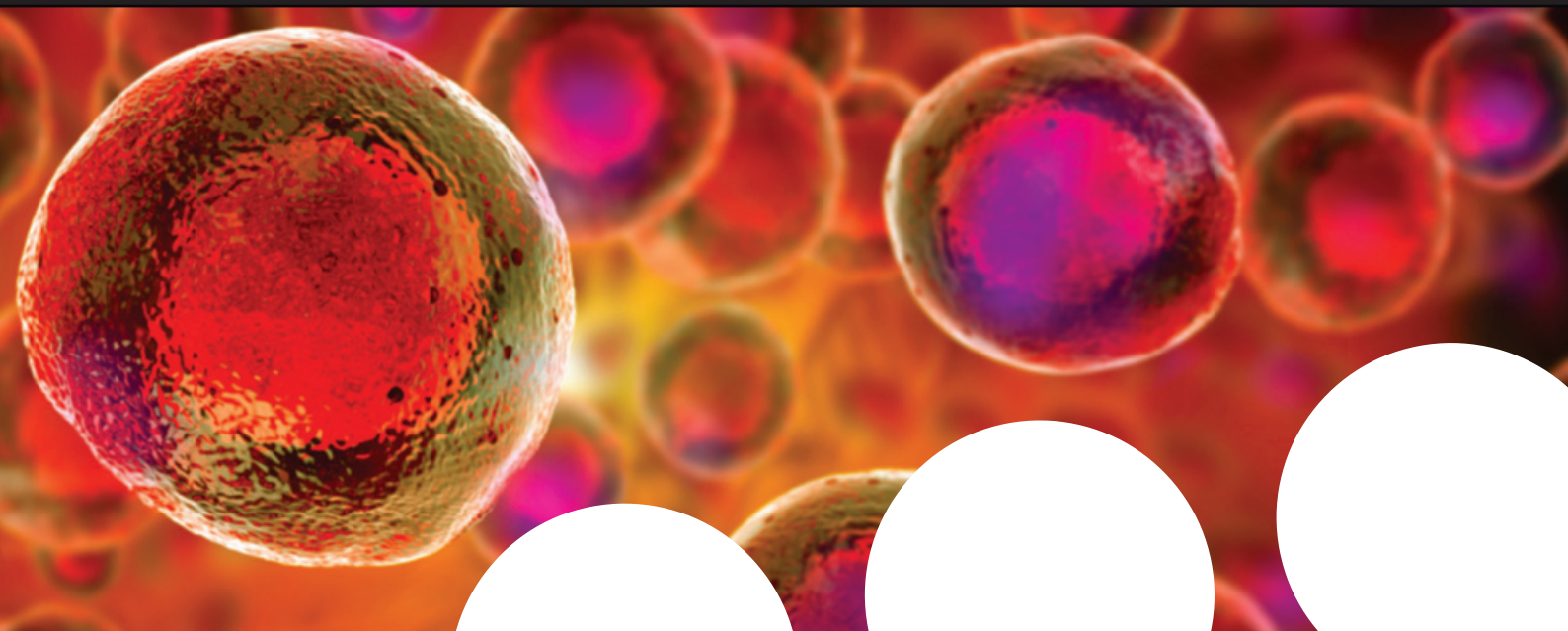
LE JOURNAL DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**LA DIFFUSION
DE NEUTRONS**

**BREVET, SECRET
OU PROTECTION**

**VERS L'ATOME
QUANTIQUE**

Your research is important and needs to be shared with the world



Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.



www.chemistry-europe.org

l'actualité chimique

Édité par la Société Chimique de France
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. 01 40 46 71 60 – scf@societechimiquedefrance.fr
www.societechimiquedefrance.fr
Directeur de la publication : Stanislas Pommeret
Partenariats : CNRS, Fondation de la Maison de la Chimie

RÉDACTION

SCF, 28 rue Saint-Dominique, 75007 Paris
Tél. : 01 40 46 71 64 – redaction@lactualitechimique.org
www.lactualitechimique.org

Rédactrice en chef : Patricia Pineau
Rédactrice en chef adjointe : Roselyne Messal
Responsable de L'Actualité Chimique Découverte :
Minh-Thu Dinh-Audouin

COMITÉ DE RÉDACTION

J. Barrault, X. Bataille, C. Bresson, K. Cariou, P. Colombari,
C. de Novion, K. Fajerweg, D. Fauque, J.-P. Foulon, J. Fournier,
E. Gras, N. Griffete, C. Houée-Levin, F. Launay, J. Livage,
E. Marceau, V. Marvaud, M.-T. Ménager, C. Monneret, N. Moreau,
J.-M. Paris, P. Pichat, A. Picot, A.-V. Ruzette, S. Tencé, H. This,
H. Toulhoat, P. Walter, S. Younes

Publication analysée ou indexée par :
Chemical Abstracts, base de données PASCAL

ABONNEMENT

SCF, Martine Maman
250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris
Tél. : 01 40 46 71 60/66
abonnement@lactualitechimique.org

FABRICATION

MAQUETTE : Redouane Sahih, sahih.redouane@gmail.com
Mag Design, www.magdesign.fr, mag.design@me.com
IMPRESSION, ROUTAGE : N. Fortin & ses fils imprimeurs
94800 Villejuif, fortimprimerie@wanadoo.fr

PUBLICITÉ

FFE, 15 rue des Sablons, 75116 Paris
Tél. : 01 53 36 20 40 – www.ffe.fr
aurelie.vuillemin@ffe.fr

ISSN version papier 0151 9093
ISSN version électronique 2105 2409

© SCF 2022 – Tous droits de reproduction réservés
Dépôt légal : octobre 2022

Toute représentation ou reproduction, intégrale ou partielle, faite sans le consentement de l'auteur, ou des ayants droits, ou ayant cause, est illicite (loi du 11 mars 1957, alinéa 1er de l'article 40). Cette représentation ou reproduction, par quelque procédé que ce soit, constituerait une contrefaçon sanctionnée par les articles 425 et suivants du Code pénal. La loi du 11 mars 1957 n'autorise, aux termes des alinéas 2 et 3 de l'article 41, que les copies et les reproductions strictement réservées à l'usage privé du copiste et non destinées à une utilisation collective d'une part, et, d'autre part, que les analyses et les courtes citations dans le but d'exemple ou d'illustration.



Succès et doutes

Dans ce numéro, vous trouverez des piliers de la chimie : de l'atome quantique à la diffusion de neutrons, des stratégies de protection de l'invention, sans oublier l'analyse. Cependant, l'environnement est incertain : la guerre en Ukraine, le retour du Covid, des océans et des aliments pollués, des brevets mis en cause... Quels liens, s'ils existent ?

Les subtilités du brevet

Une grande chimiste française, Claude Grison, se voit décerner le Prix de l'inventeur européen. Nous avons saisi l'occasion pour demander à deux experts de revenir sur les brevets et plus généralement les différentes façons de protéger une innovation. L'histoire remonte à la Révolution française, et ce n'est pas fini !

Les grands instruments

Pour étudier la matière et en tirer des connaissances fondamentales, de l'œil aux plus grands instruments, chimistes et physiciens ont développé des sources, des rayonnements, des réacteurs. Dans ce numéro, la diffusion de neutrons est à l'honneur. C'est une aventure humaine et technologique

que les auteurs relatent avec nostalgie et passion. Bravo à toute l'équipe et leurs partenaires par le monde.

L'histoire : de l'idée à la réalité

En sciences, remonter le temps, comprendre les étapes est essentiel ; relater les succès et les échecs a toujours fait avancer la connaissance et les instruments. Découvrez le parcours pour arriver à l'atome quantique.

Quid du réchauffement climatique

Les « infos » de tous les médias du monde relatent des catastrophes : cyclones, tempêtes, inondations, incendies. Que se passe-t-il ? Le Sénat a consacré une séance le 29 juin dernier et le gouvernement a réuni des experts le 31 août : de nombreux chimistes ont été écoutés et nous les retrouverons dans les prochains numéros. Pour mémoire, en 1979, la « prophétie » du vulcanologue Haroun Tazieff à l'émission « Les dossiers de l'écran » : + 2 à 3 degrés !

Bonne lecture,

Patricia Pineau
Rédactrice en chef

sommaire

N° 477- OCTOBRE 2022

ÉDITORIAL

Succès et doutes, par **P. Pineau**

1

CLIN D'ŒIL ÉTYMOLOGIQUE

À propos de jaspés, par **P. Avenas**

3

À PROPOS DE

Brevet, secret, ou autre protection : un choix cornélien, par **F. Bastaert** et **C. Grosset-Fournier**

4

LA DIFFUSION DE NEUTRONS

Coordinateurs : Natalie Malikova et Philippe Colombar

8

Avant-propos, par **N. Malikova** et **P. Colombar**

8

Une brève histoire de la diffusion de neutrons en France, par **J. Teixeira**

9

La diffusion de neutrons, une technique majeure et interdisciplinaire. Panorama des études autour des matériaux et du magnétisme, par **S. Petit** et **F. Damay**

13

Un conducteur thermique unidimensionnel : SrCuO_2 , par **D. Bounoua**

18

La diffusion de neutrons : comment peut-elle nous aider à comprendre la matière molle ?, par **C. Le Coeur**, **N. Jouault**, **N. Malikova** et **G. Sudre**

21

L'European Spallation Source (ESS), par **X. Fabrèges** et **S. Longeville**

32

SONATE : un projet de source compacte de neutrons à haute brillance en France, par **A. Menelle** et **F. Ott**

35

La Fédération Française de Diffusion Neutronique, par **M. Plazanet** et **F. Cousin**

39

La communauté des neutroniciens en France et en Europe, par **P. Launois**, **M. Plazanet**, **N. Malikova** et **C. Alba-Simionesco**

41

RECHERCHE ET DÉVELOPPEMENT

45

Principes et substances actifs

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques et nouvelles substances actives phytopharmaceutiques, par **J. Fournier** et **J.-M. Paris**

45

HISTOIRE DE LA CHIMIE

47

Vers l'atome quantique, par **A. Dumon**

47

EN BREF

54

LIVRES ET MÉDIAS

58

AGENDA

60

ACTUALITÉS DE LA SCF

61

TFChim 2022, le Tournoi français des chimistes, par **S. Griveau** et **M. Toen**

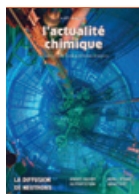
66

UN POINT SUR

67

Fiche n° 98 : Analyse d'ADN à haute sensibilité par la technologie μLAS : exemple d'industrialisation d'une technologie académique, par **A. Bancaud**

67



Couverture :

Le cœur du réacteur de l'Institut Laue-Langevin à Grenoble dans sa piscine d'eau lourde. La couleur bleue est due à l'effet Tcherenkov.

© 1995 ILL, J.L. Baudet.

Conception graphique : magdesign.fr

À propos de jaspes

Parmi les gemmes, les jaspes sont des pierres fines composées principalement de silice (SiO_2), mais très différentes du quartz, qui est la silice la plus pure et la mieux cristallisée, donc la plus transparente (cf. *L'Act. Chim.* oct.-nov. 2017). En effet, un jaspé est constitué d'une masse de silice microcristalline, plus ou moins translucide ou opaque, comportant des inclusions d'oxydes ou hydroxydes de divers métaux (Fe, Ni, Cr, Mn, Cu...) qui lui donnent des colorations variées, multicolores et bigarrées, dessinant des bandes ou des taches.



Jaspe rouge



Jaspe sanguin

Depuis l'Antiquité, on attribuait des vertus curatives aux jaspes de différentes colorations. C'était le cas en particulier du jaspé sanguin, de couleur verte parsemée de taches rouges. La comparaison avec le sang se retrouve jusque dans l'étymologie car ces taches sont des inclusions d'hématite (Fe_2O_3), dont le nom vient du grec *haima*, « sang ». On imagine toutes les légendes qui ont pu se créer autour de cette pierre, appelée aussi *héliotrope* (*hélîos*, « soleil », et *tropos*, « direction »), car on la tournait vers le soleil pour faire mieux ressortir les taches de « sang ».

Un nom d'origine sémitique

Le mot *jaspe*, attesté en français dès le XII^e siècle, vient du latin *iaspis*. Pline l'Ancien décrit plusieurs variétés de jaspé dont il écrit : « *Bien que surpassé par beaucoup de pierres, il garde son prestige d'antan* ». Le latin est repris du grec *iaspis*, lui-même emprunté aux langues sémitiques : en akkadien, *yashupū* ou *ashpū* ; en hébreu, *yashpeh*.

Les noms du jaspé sont proches dans la plupart des langues d'Europe : *jaspe* en espagnol, *Jaspis* en allemand, *jasper* en anglais, de l'ancien français *jaspre*. Sa coloration inspire en grec le verbe *iaspizein*, « être coloré comme le jaspé », en latin l'adjectif *iaspideus*, « couleur de jaspé », et des termes équivalents dans les langues modernes, comme en français *jasper*, « donner l'aspect coloré du jaspé », et l'adjectif *jaspé*, notamment pour qualifier un tissu, un papier ou un marbre.

Le nom courant du jaspé est différent en italien, *diaspro*, venant d'un nom en bas latin, *diasprum* (l'initiale *i-* pouvait s'écrire *di-* en latin médiéval), désignant la pierre, puis aussi un drap de soie, à ramages ou arabesques, nommé *diaspre* en ancien français. De là vient le verbe *diaprer* et *diapré* « de couleurs variées et chatoyantes ».

Le jaspé, le jais et le jade

Les jaspes appartiennent à une famille de minéraux à base de silice, les *calcédoines*, dont font partie également les *agates*,

des noms qui remontent à la géographie antique. Le nom *agate* vient, par le latin *achates*, du grec *akhatês*, nom donné à cette gemme par Théophraste à partir de celui d'un fleuve côtier du sud de la Sicile, *Akhatês*. Quant au nom *calcédoine*, il vient, par le latin, du grec *khalkêdôn*, de *Khalkêdôn*, nom de la cité grecque et de la région de Chalcédoine en Asie Mineure, en face de Byzance. Cette origine géographique rappelle une autre gemme, le *jais*, dont le nom remonte à celui de Gagas, ville et fleuve de Lycie, également en Asie Mineure (cf. *L'Act. Chim.* nov. 2021). La consonance de *jaspe* et de *jais* fait penser aussi au *jade*. Alors que le jaspé et le jais venaient plutôt du Moyen-Orient et d'Asie Mineure, le jade est une pierre emblématique de la Chine. Le jade se dit en chinois *yù*, et s'écrit 玉, avec un idéogramme représentant un élément de bijouterie en jade. Quant au mot *jade*, son origine est liée aux vertus médicinales attribuées jadis à cette pierre.

Néphrite, jade et jadéite



Hache néolithique en jadéite polie

Le terme *jade* recouvre deux minéraux : la néphrite, composée principalement d'un silicate basique de calcium, fer et magnésium [$\text{Ca}_2(\text{Mg,Fe})_5\text{Si}_8\text{O}_{22}(\text{OH})_2$], et la jadéite, composée principalement de silicate double d'aluminium et de sodium [$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6$]. Le jade chinois ancien était de la *néphrite* (*lapis nephreticus* en latin, du grec *nephros*, « rein »), un nom qui intrigue car aujourd'hui, c'est aussi un terme médical désignant une inflammation du rein (en latin, *nephresis*, « colique néphrétique »). La raison, c'est que dans l'Antiquité et jusqu'au Moyen Âge, cette pierre était censée soigner les maladies des reins.

Cela explique aussi son ancien nom espagnol, *piedra de ijada*, « pierre des reins », où *ijada*, « flanc », dérive du latin neutre pluriel *ilia*, « flancs, bas ventre » (d'où aussi *ilion*, *iliaque* en anatomie). De l'espagnol *ijada* vient le français *jade* (*éjade* en 1633), repris en espagnol, *jade*, et emprunté par les autres langues (*jade* en anglais, *giada* en italien).

Le nom *jade* a été d'abord synonyme de *néphrite*, puis le minéralogiste français Damour a montré qu'il existait, comme on vient de le voir, deux sortes de jades, l'une à laquelle il a conservé le nom *néphrite*, et l'autre qu'il a nommée en 1863 *jadéite*.

Épilogue

Ainsi les noms du jade viennent des propriétés supposées de cette pierre, selon une croyance dénuée de tout fondement. Rien n'empêche, en effet, qu'une étymologie juste provienne d'une croyance fautive.

Pierre AVENAS,
ex directeur de la R & D dans l'industrie chimique.
pier.avenas@orange.fr

Brevet, secret, ou autre protection : un choix cornélien

Le brevet d'invention est né sous la Révolution française pour protéger l'invention, dite « source des arts », et ses perfectionnements. « *S'il existe pour un homme une véritable propriété, c'est sa pensée* », défend le Chevalier de Boufflers dans son rapport fait à l'Assemblée nationale le 30 décembre 1790. Remplaçant les privilèges, prenant fait et cause pour l'esprit créatif des inventeurs, le brevet d'invention se répand au fil des siècles comme une valeur fondamentale. Se colorant de nuances différentes d'une culture juridique à une autre, il noue partout un pacte entre la société et les inventeurs dont elle recherche et protège le génie. Il permet de jouir localement et temporairement de son invention, en interdisant à un tiers son utilisation, sa fabrication et sa vente, en échange de la divulgation de la connaissance technique et industrielle qu'elle recèle.

Dans l'histoire de l'humanité, les crises sont souvent allées de pair avec la créativité ! Lorsque surviennent des changements politiques, économiques et sociaux, les inventeurs redoublent d'inventions pour adapter les produits et services aux évolutions, créant de nouvelles technologies et de nouveaux usages. En 2017, le Forum économique mondial désignait déjà la créativité comme une des dix compétences du futur à développer, les neuf autres étant la résolution de problèmes complexes, la pensée critique, le « people management », la coordination avec les autres, l'intelligence émotionnelle, la capacité de jugement et la prise de décision, l'orientation service, la négociation, la flexibilité cognitive. Cinq ans après, cette vision se confirme !

Mais si la véritable propriété d'un homme est sa pensée, qu'est-ce qui fait que certains sont reconnus comme père (ou mère !) de leur invention, et salués pour leur génie, alors que d'autres se font voler leurs idées ? Qu'est-ce qui fait que certains protègent tout, que d'autres gardent le secret, et que d'autres encore parlent du futur comme un monde d'« open source » ? Le nouveau monde politique, économique et social qui se profile s'oriente-t-il vers une consolidation ou une évolution de la protection industrielle en cours ? Cette question est-elle propre à aujourd'hui, ou a-t-elle toujours traversé le temps depuis l'instauration du brevet d'invention ?

Vous avez dit Gutenberg ! Et Grison ?

La vitalité d'une société se reconnaît à la place qu'elle donne au génie et à l'esprit créatif de ses inventeurs. Qui ne connaît pas le nom de Gutenberg, à qui l'Histoire attribue la révolution de l'imprimerie, qui permit aux nouvelles idées de la Renaissance de se diffuser ? Et pourtant, Gutenberg, qui a connu la misère à la fin de sa vie, n'a jamais revendiqué la paternité de l'imprimerie à caractère mobile, et certaines mauvaises langues contestent même son rôle dans l'invention technologique de la presse à bras mécanique, de l'alliage métallique des caractères mobiles, et de l'encre à base d'huile de lin et de suie de résineux. Les seuls documents historiques que nous avons gardés sont les pièces du procès qui l'opposa au banquier Johann Fust ! Fust s'associa à Gutenberg, en investissant au fil

des ans la somme considérable de 2 500 florins, moyennant un contrat contraignant pour l'imprimeur. Face à l'échec économique de cette entreprise, il fit un procès à Gutenberg pour récupérer son argent, procès qu'il gagna, obtenant la gestion de l'atelier et la mise en gage de la presse. Continuant l'entreprise d'imprimerie sous son propre nom, Fust fut le premier à signer les livres mis sous presse !

Si la paternité (ou la maternité !) d'une invention est aujourd'hui reconnue par le Droit des brevets via l'obligation de désigner la ou les inventeur(s), ces derniers sont souvent encore méconnus du grand public ! Notre société préfère porter aux nues les stars, les sportifs, les PDG du CAC 40 et les hommes politiques, plutôt que ses inventeurs. Pour pallier ce manque de reconnaissance, l'Office européen des brevets (OEB) a décidé, depuis 2006, de mettre ces hommes et ces femmes à l'honneur en organisant chaque année le « Prix de l'inventeur européen ». Parmi les lauréats 2022, la chercheuse Claude Grison a été récompensée pour ses travaux sur la décontamination des sols pollués avec des plantes qui absorbent le métal, lesquels font l'objet du brevet européen No. 10 805 445.3. Cette chimiste française, formée à Nancy, n'en est pas à son premier coup de projecteur : en 2014, elle avait reçu la Médaille de l'innovation du Centre national de la recherche scientifique (CNRS). Aujourd'hui, directrice du Laboratoire Chimie bio-inspirée et innovations écologiques (CNRS/Université de Montpellier) et directrice de recherche au CNRS, elle invente toutefois bel et bien le monde de demain ! C'est en 2008, après une rencontre avec ses étudiants, qu'elle choisit de s'intéresser à l'interface entre la chimie et l'écologie. Développant une méthode d'utilisation de plantes pour extraire les éléments métalliques d'un sol pollué, elle utilise ces « écocatalyseurs » pour créer de nouvelles molécules pour l'industrie chimique, pharmaceutique et cosmétique. Une créativité florissante qui donnera naissance au brevet européen sus-cité et à la start-up BioInspir®. Si cette Gutenberg des temps modernes, qui allie recherche et entrepreneuriat, ne fait pas les gros titres de la presse, du moins ses inventions sont-elles protégées et sa maternité reconnue !

La propriété industrielle : une boîte à outils ancrée dans les mentalités

Que ce soit par le dépôt d'une demande de brevet ou d'un certificat d'obtention végétale, la propriété industrielle offre de nombreuses possibilités sur lesquelles s'appuyer, non seulement pour faire reconnaître son statut d'inventeur, mais aussi pour développer et pérenniser son activité. Toute invention nouvelle mise sur le marché est généralement protégée, que ce soit un nouveau procédé, un nouveau produit, une nouvelle application ou une nouvelle combinaison. Les chercheurs et les entrepreneurs sont tous sensibilisés aux enjeux de la protection industrielle, à ses arcanes qui nécessitent de recourir aux conseils stratégiques avisés des cabinets de conseil, et à la règle incontournable de déposer une demande de brevet avant toute divulgation.

Mais s'il n'y a que des inventions, il y a différents types d'organismes et d'organisations qui valorisent différemment le génie créatif des inventeurs : les laboratoires publics et privés de recherche, les grands groupes industriels et les myriades de start-up qui tentent leur chance avec audace (sans oublier les inventeurs qui agissent individuellement en leur nom propre !). Ces trois types d'organismes et d'organisations n'ont pas les mêmes stratégies de protection industrielle, car ils n'ont pas les mêmes ressources : l'argent est là aussi le nerf de la guerre !

Les laboratoires publics et privés protègent quasiment tout. S'il a longtemps été d'usage dans le milieu de la recherche fondamentale de publier – seule la publication permettait de consolider la carrière d'un chercheur ; c'était la règle du « publish, or perish ! » –, les mentalités ont changé il y a une quinzaine d'années. Aujourd'hui, la protection d'un résultat de recherche par un brevet vaut sa publication dans une revue scientifique. C'est le développement de la valorisation de la recherche, rapprochant recherche fondamentale et recherche appliquée, qui a changé les usages. En conséquence, dans le Top 10 des organismes déposant des brevets, se trouvent le CEA et le CNRS, qui s'assurent ainsi au passage une rente via l'octroi de licence d'exploitation ou la vente d'un portefeuille de brevets à des tiers.

Les grands groupes industriels protègent quasiment tout eux aussi, s'appuyant sur leurs services internes de protection industrielle, et/ou sur des cabinets de conseil. Depuis plusieurs années, SAFRAN tient la pole position en France et en Europe, suivi de près par L'Oréal. Pour ces groupes industriels, la règle en vigueur est de mettre en avant le fait qu'un produit repose sur un brevet, pour en tirer un avantage marketing. L'Oréal® ou Percko® n'hésitent jamais à faire la promotion de leurs produits sur le caractère breveté des technologies mises en œuvre pour construire et consolider leur image de marque. Remarquons avec finesse que si un brevet garantit bien que la technologie est le résultat d'une recherche, il ne garantit en rien la qualité du produit... D'où cette mention révolue sur les produits qui passait souvent inaperçue aux yeux du grand public non averti : « Sans garantie de Gouvernement » ! Il est vrai que mettre un nouveau produit sur le marché est toujours coûteux. Une mise sur le marché représente un budget important, non seulement en termes de protection industrielle (qui est souvent le poste le moins coûteux), mais aussi et surtout en termes d'habilitation pour les produits cosmétiques, pharmaceutiques, alimentaires ou industriels (comme l'autorisation de mise sur le marché (AMM) pour un médicament), et en termes d'études de marché pour décider des stratégies de marketing, de communication et de commercialisation. Les grands groupes industriels doivent donc savoir tirer avantage du marketing de tout, et notamment de la technologie brevetable et brevetée !

Les petites et moyennes entreprises industrielles, dont les start-up, qui s'appuient sur des ressources financières moins importantes, protègent leurs innovations uniquement en vue d'une levée de fonds ou d'une mise sur le marché. Les coûts de propriété industrielle sont une barrière pour elles, car ces coûts – il faut en tenir compte ! – ne se limitent pas à l'obtention des droits de propriété industrielle sur les marchés où elles sont actives, mais aussi à la défense de ces brevets en cas de contrefaçon, défense qui implique souvent des procès longs et onéreux. Les études montrent que les petites et moyennes entreprises de moins de cinquante personnes réservent donc leur budget de protection industrielle pour

les inventions leur permettant de conquérir des parts de marché. Elles misent leur argent sur ces inventions pour se projeter à grande échelle, comme, par exemple, Umiami®, une start-up de la foodtech, qui a récemment levé 26,5 millions d'euros sur la base d'une technologie innovante faisant l'objet d'une demande de brevet.

Qui dit invention ne dit pas automatiquement brevet et protection !

Toutefois, breveter et protéger une invention n'a rien d'automatique ! De nombreux inventeurs se retrouvent dépossédés de leurs inventions et de ses bénéfices financiers, faute d'avoir su frapper à la bonne porte pour obtenir le bon conseil.

Un exemple de mésaventure est la technologie de production des anticorps monoclonaux à partir d'hybridomes mise au point par César Milstein et Georges J.F. Köhler [1]. Certains prétendent que c'est au nom de la science que cette invention n'a pas fait l'objet d'une demande de brevet... La réalité est que le dépôt d'une demande de brevet sur cette technologie a bien été débattu au sein du National Research Development Corporation (l'organisme chargé de breveter les inventions du Medical Research Council). Seulement, si la valeur médicale et commerciale possible de cette technologie a bien été reconnue, aucune application immédiate n'a semble-t-il pu être identifiée. En conséquence, aucune mesure de sauvegarde n'a été engagée à temps ! Éloignés de ces préoccupations, César Milstein et Georges J.F. Köhler ont poursuivi leurs travaux... que la revue *Nature* a fini par publier, anéantissant toute possibilité juridique de déposer une demande de brevet sur la technologie des hybridomes, désormais divulguée. Si certains États, comme les États-Unis d'Amérique ou le Japon, octroient un délai de grâce concernant la divulgation par l'inventeur, il n'en est pas de même sur le continent européen. L'erreur est humaine... Après cette mésaventure – dont la critique la plus féroce est venue de Margaret Thatcher, chimiste de formation et élue Premier ministre en 1979 –, un rapport a été commandé, dont les conclusions attribuent une grande partie de la responsabilité de cet échec aux scientifiques eux-mêmes qui auraient « péché par ignorance ». Ces derniers révéleront en effet par la suite qu'ils n'étaient absolument pas sensibilisés sur ces questions de propriété industrielle.

« Oublier » par mégarde de faire une demande de brevet avant une divulgation dans une revue scientifique n'est pas la seule mésaventure que peuvent rencontrer chercheurs et entrepreneurs. Certaines inventions nées d'un génie créatif ne sont pas brevetables, soit parce qu'elles ne répondent pas aux exigences légales de nouveauté, d'activité inventive et d'application industrielle, soit parce qu'elles appartiennent à une catégorie d'inventions non brevetables, comme les méthodes, les dessins et modèles, les programmes et solutions informatiques, les innovations dans le domaine du service et du marketing... Ces dernières relèvent d'autres droits, comme le droit d'auteur qui offre une protection parfois plus limitée que le brevet.

Enfin, même si une invention est brevetée, ce n'est pas une assurance à 100 % contre les risques de contrefaçon, car la mise en œuvre et la défense du brevet exigent aussi d'être bien armés – financièrement, juridiquement, stratégiquement... et sur le long terme ! – en cas de procès. Rappelons qu'un brevet d'invention est attribué à un inventeur, en échange de la divulgation de la connaissance technique



et industrielle que recèle l'invention. En conséquence, si cette connaissance est connue, il faut, pour garantir un produit, un procédé, une application ou une combinaison de la contrefaçon, pouvoir s'appuyer sur une « signature » : un moyen de prouver que le contrefacteur fait la même chose que vous, qu'un tiers met en œuvre l'invention. Or, parfois, c'est compliqué, en raison de l'invention elle-même, de la forme de la contrefaçon ou de la rédaction même du brevet ! D'où, une fois encore, la nécessité d'un bon conseil en propriété industrielle...

Le choix du secret ou d'autres stratégies de protection

La non-assurance à 100 % du brevet d'invention fait que certains inventeurs se protègent en ne divulguant pas leurs inventions ! Ces dernières font alors l'objet du « secret de fabrique » – à l'image de Coca Cola® dont la recette reste à ce jour inconnue – ou sont protégées par d'autres moyens que le brevet d'invention [2]. Le dépôt d'une marque (nom et identité visuelle) vient ainsi protéger la valeur immatérielle et l'image d'une entreprise ou d'un produit. Le dépôt des dessins et modèle vient protéger leur originalité. Le « secret de fabrique » vient protéger, en rendant inaccessible aux tiers, un procédé, une composition ou une méthode. Ce secret est souvent connu et partagé par un petit nombre de personnes. Bien des entreprises familiales sont ainsi construites sur un « secret de fabrique », déposé dans un coffre-fort et transmis en héritage. Les contrats de confidentialité avec les prestataires, les fabricants et les salariés permettent de protéger ces secrets de fabrique.

La protection juridique cède parfois la place à la ruse ! L'avance en temps est ainsi un moyen de protection : elle permet de se lancer sur un marché, de s'y implanter et de le conquérir avant un concurrent, sans prendre (et perdre) le temps d'une demande de brevet. Allant plus loin, certains n'hésitent pas aussi à déposer des brevets pour tromper l'adversaire, laissant ou faisant supposer qu'ils travaillent sur tel objet de recherche, alors qu'ils travaillent activement sur un autre. Qui dit invention, dit aussi espionnage industriel, voire rétroingénierie (ou « reverse engineering »), nécessitant de développer l'art de complexifier l'invention pour mettre en déroute les regards trop curieux ! Leader mondial du pneu, Michelin®, pour le citer en exemple, a longtemps compté sur le secret pour maintenir son avance avant de passer, entre le milieu et la fin des années 1980, à une politique beaucoup plus affirmée de dépôts de demandes de brevet. D'une vingtaine par an il y a trente ans, elle comptabilise aujourd'hui plus d'une centaine de dépôts par an. Dans un entretien en 2014 avec l'Institut national de la propriété industrielle (INPI), Jacques Bauvir, chef du service Propriété intellectuelle du groupe Michelin®, a eu l'occasion d'aborder ce revirement et en a fourni les éclairages. Si aux origines du pneu Michelin® en 1891 et inauguré lors de la course Paris-Brest-Paris, il était impossible d'identifier la matière première du pneu et d'en comprendre sa fabrication, ce n'est plus le cas. Les technologies ont évolué et, avec elles, les concurrents disposent aujourd'hui d'appareils permettant de facilement décrypter une invention, puis de la reproduire sans engager les années de recherche qui ont été nécessaires à sa mise au point ! L'émergence de cette rétroingénierie est à l'origine de ce revirement. Il est vrai que le groupe Michelin® a été victime d'un incroyable espionnage industriel au Rallye

du Japon, édition 2005. Dans la nuit du 1^{er} au 2 octobre, le fabricant français s'était en effet fait dérober le pneu « magique » qui a contribué au succès de Citroën en championnat du monde. Depuis, la question du dépôt d'une demande de brevet est au cœur des débats stratégiques internes au groupe.

« Marquer son territoire » et savoir se défendre est en effet essentiel ! Qui ne connaît pas les mots : caddie, thermos, fermeture éclair, frigidaire ou encore mobylette ? Si à l'origine il s'agissait de marques enregistrées, celles-ci sont aujourd'hui devenues le nom commun des produits et services qu'elles désignaient. Juridiquement, elles sont déchues, victimes de leur succès et par faute d'action du titulaire, à l'instar des marques Karcher® ou Sopalín® dont les titulaires, eux, prennent systématiquement la défense pour garder leur image.

En conclusion

Pour en rester à aujourd'hui, la propriété industrielle impose d'y être sensibilisé pour être en mesure de prendre les bonnes décisions, que ce soit en amont ou en aval de l'acquisition d'un droit. Ce n'est pas tout de s'assurer que l'invention est nouvelle, inventive et susceptible d'application industrielle, ou qu'une marque est disponible et distinctive, il faut également s'assurer que ces droits sont maintenus et respectés dans le temps et l'espace ! Pour cela, il est nécessaire d'avoir une vision stratégique, de mener toutes actions nécessaires à leur sauvegarde, et pas simplement d'acquiescer les redevances dues auprès des différents offices de propriété industrielle.

Quant au monde de demain, le pacte noué depuis plus de deux siècles entre la société et les inventeurs va-t-il continuer à perdurer, ou prendra-t-il un autre visage ? Irons-nous vers un monde de l'« open source » comme y aspirent certains, vers un même monde de protection brevetée en échange de la divulgation de la connaissance technique et industrielle, ou vers un monde du secret ? Nul ne peut encore le dire... Une chose est sûre : la protection de demain tiendra compte de l'environnement concurrentiel et technologique dans lequel se situeront les inventeurs et les entrepreneurs qui mettront sur le marché leurs inventions. Il s'agira de s'y adapter pour faire le bon choix, quitte à inventer de nouveaux moyens de protection. Si le pacte entre la société et les inventeurs est remis en cause, alors comment encourager la créativité et récompenser les Gutenberg de demain ?

[1] G. Köhler, C. Milstein, Continuous cultures of fused cells secreting antibody of predefined specificity, *Nature*, **1975**, 256, p. 495-497.

[2] La loi n° 2018-670 du 30 juillet 2018 relative à la protection du secret des affaires transpose en droit français la directive n° 2016/943/UE du 8 juin 2016 sur la protection des savoir-faire et des informations commerciales non divulgués.

Fabien BASTAERT et **Catherine GROSSET-FOURNIER***, conseils en propriété industrielle et mandataires européens agréés.

* catherinegrosset@grosset-demachy.com
www.grosset-demachy.com



Chimie et Matériaux Stratégiques

Mercredi 9 novembre 2022

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-materiaux-strategiques>

Réservez votre journée du mercredi 9 novembre pour participer au colloque accessible au grand public à la Maison de la Chimie.

Les métaux et matériaux stratégiques sont le plus souvent relativement rares ou difficilement accessibles, inégalement répartis sur la planète, mais mondialement indispensables dans des utilisations industrielles stratégiques, notamment la décarbonation de l'Énergie dans toutes ses applications industrielles et environnementales.

Les conflits géopolitiques actuels ne font qu'amplifier l'importance de ce thème, car ces matériaux sont indispensables à la vie d'un État et leur manque entraîne des impacts industriels et économiques négatifs importants, liés à un approvisionnement ou à une exploitation difficile.

Dans le cadre de notre mission de formation des jeunes et d'information des citoyens, il nous est apparu important de faire un point scientifique objectif sur les différentes facettes de ce thème transdisciplinaire au cœur de l'actualité, dans lequel la chimie joue et jouera un rôle important. Les conférenciers ont été choisis parmi les meilleurs experts de la recherche, de l'industrie, de la politique et de l'économie, dans les différents domaines concernés.

Ce colloque est ouvert sur inscription à un large public avec une attention particulière aux jeunes et à leurs enseignants. Pour que ce colloque puisse être accessible au plus grand nombre, il sera diffusé en direct sur la chaîne YouTube de Mediachimie.

Le niveau se veut accessible à tous pour permettre un large débat.

Danièle OLIVIER | Vice-Présidente de la Fondation internationale de la Maison de la Chimie

INSCRIPTION GRATUITE ET OBLIGATOIRE



Fondation de la Maison de la Chimie
Maison de la Chimie
28 bis rue Saint-Dominique 75007 Paris

la diffusion de neutrons

Avant-propos

L'année 2022 marque les cinquante ans des premières expériences de diffusion de neutrons à l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble en France – le premier cycle des expériences pour des chercheurs externes y fut ouvert en septembre 1972. Cet anniversaire est une excellente occasion de présenter la technique, la science qui en bénéficie – plus particulièrement en chimie –, et de souligner des développements en neutronique actuellement en cours en Europe et en France.

La diffusion de neutrons repose sur l'utilisation de ces particules subatomiques comme sonde pour étudier la matière. Le caractère unique des neutrons est de pouvoir explorer non seulement l'organisation spatiale de la matière (comme les diffractions des rayons X et des électrons) – c'est la diffusion cohérente –, mais aussi la dynamique des atomes comme les spectroscopies vibrationnelles (infrarouge, Raman et électroniques (HREELS)) – c'est la diffusion incohérente, avec la possibilité d'explorer tout le domaine vibrationnel dans la zone de Brillouin. La technique est utilisée à partir de sources de neutrons, réacteurs nucléaires ou sources à spallation, qui sont de très grands instruments. Par conséquent, ce n'est pas une technique de diffusion que les étudiants rencontrent dans leurs travaux pratiques à l'université. Ce n'est souvent qu'à la phase du doctorat que de jeunes scientifiques découvrent cette « cousine » de la diffusion de lumière et des rayons X. Si les principes de la diffusion s'appliquent à tous ces types de rayonnement, les particularités de chaque « sonde » font émerger une puissante complémentarité. La sonde neutronique est particulièrement intéressante pour étudier la structure, le magnétisme et la dynamique (dynamique du réseau, diffusion atomique ou moléculaire). Cette sonde a une sensibilité accrue à l'hydrogène : ^1H présente une section incohérente environ 40 à 80 fois plus forte que les autres atomes, y compris le deutérium ^2H (les sections efficaces dépendent du noyau et donc varient pour chaque isotope). Cela contribue au caractère exceptionnel des spectrométries et spectroscopies neutroniques dans l'étude de la matière hydrogénée.

Les domaines scientifiques qui bénéficient de la diffusion de neutrons sont nombreux, de la science des matériaux et du magnétisme à la physico-chimie, de la chimie inorganique à la matière « molle », jusqu'aux systèmes d'intérêt biologique. De ce fait, la méthode est particulièrement pertinente pour de nombreuses problématiques concernant la santé, l'environnement et la transition énergétique ou la révolution numérique.

Le progrès scientifique qui s'appuie sur une technique basée sur de grands instruments est conditionné par la disponibilité des ressources instrumentales et leur accessibilité aux différentes communautés. Comme pour chaque technique expérimentale, l'expérience rêvée motive le développement des outils, et inversement, chaque avancée instrumentale permet de réaliser des expériences novatrices. Sur les grands instruments, coûteux et complexes, il faut pouvoir rêver ensemble, en rassemblant les chercheurs qui viennent effectuer les expériences (les utilisateurs), les experts de la technique (les scientifiques de ligne), et les modélisateurs développant

les programmes efficaces et conviviaux pour une exploitation complète, précise et rapide des mesures. Cet aspect collaboratif est fondamental pour le succès de la science sur grands instruments.

Le paysage des ressources de la diffusion de neutrons en France et en Europe est actuellement en pleine évolution, avec la fermeture de la source française (réacteur Orphée, CEA, et les nombreux instruments du Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS) et la construction de la puissante source européenne de neutrons, l'European Spallation Source (ESS) à Lund, en Suède. La construction de l'ESS est un projet collaboratif entre treize pays européens, avec une contribution majeure des pays scandinaves. Selon les dernières estimations, son ouverture pour les utilisateurs sera effective fin 2027. À l'heure actuelle, la plus puissante source européenne, accessible et opérationnelle, est l'Institut Laue Langevin (ILL), situé en France à Grenoble. Très récemment, en septembre 2021, les trois pays qui gèrent cette source – la France, l'Allemagne et le Royaume-Uni – ont prolongé son opération jusqu'en 2033.

La contrepartie des investissements dans la construction de l'ESS est un affaiblissement du réseau des sources de neutrons nationales. La communauté est impactée par la fermeture en 2019 de trois sources nationales (en France, Orphée, et en Allemagne et Norvège). Selon une enquête récente de l'European Neutron Scattering Association (ENSA), la pénurie de temps de faisceau de neutrons dans les années à venir est extrêmement préoccupante. L'utilisation de l'ESS sera de plus réservée à certaines expériences considérées comme « haut de gamme », qu'il faudra préparer en amont. D'autres expériences, si elles ne nécessitent pas le flux qui sera disponible à l'ESS, restent fondamentales compte tenu des spécificités de la sonde neutronique. Le maintien et le développement d'un réseau d'installations neutroniques plus petites, en synergie avec l'ESS, sont donc d'importance primordiale. Plusieurs projets de sources de neutrons compactes sont actuellement en développement, parmi lesquels le projet SONATE en France, présenté dans ce dossier.

Le dossier commence par une brève histoire de la technique et son lien fort avec la science française, depuis bientôt soixante-quinze ans. Quelques contributions en diffusion de neutrons illustrent le champ des recherches avec un panorama des études en science des matériaux et en magnétisme, ainsi qu'en matière molle. Les projets instrumentaux en cours, aux niveaux européen et français, si essentiels pour le futur de la technique et de la science qui en découle, sont ensuite présentés. Nous clôturons le dossier par la présentation de la Société Française de la Neutronique (SFN) et son homologue européen (ENSA), autour desquelles se structure la communauté des chercheurs, ingénieurs et techniciens concernés par la diffusion des neutrons.

Natalie MALIKOVA et Philippe COLOMBAN

Les coordinateurs remercient Jean-Pierre Foulon et Eric Marceau pour leur contribution à l'élaboration de ce dossier.

Une brève histoire de la diffusion de neutrons en France

Résumé Les premières expériences de diffraction de neutrons ont été réalisées en 1944 à Oak Ridge (TN, E.-U.), douze ans après la découverte du neutron. Le premier réacteur de recherche français a été construit en 1952 à Saclay. C'est le démarrage de l'Institut Laue-Langevin en 1971 à Grenoble qui a permis le développement de la diffusion de neutrons, laquelle est devenue une des plus puissantes méthodes d'étude de la matière. Actuellement, les réacteurs nucléaires sont graduellement remplacés par des sources à spallation ou par des sources à faible flux, début d'une nouvelle ère pour la diffusion de neutrons.

Mots-clés Diffusion de neutrons, histoire, réacteurs de recherche, sources à spallation, thermalisation des neutrons, grandes installations.

Abstract A brief history of neutron scattering in France

The first neutron diffraction experiments were performed in 1944 at Oak Ridge (TN, USA), twelve years after the discovery of the neutron. The first French research reactor was built in 1952 in Saclay. It was the start of the Laue-Langevin Institute in 1971 in Grenoble that enabled the development of neutron scattering, which has become one of the most powerful methods for studying matter. Currently, nuclear reactors are gradually being replaced by spallation sources or by low-flux sources, the beginning of a new era for neutron scattering.

Keywords Neutron scattering, history, research reactors, spallation sources, neutron thermalisation, large facilities.

Partout dans le monde, l'histoire de la diffusion de neutrons est étroitement liée à celle du développement des réacteurs nucléaires, qui a pris son essor après la Seconde Guerre mondiale.

Le neutron est une particule neutre et avec un moment magnétique (spin), ce qui le rend très intéressant pour sonder la structure et la dynamique de la matière condensée, à condition de ramener son énergie à des valeurs comparables à celles de l'agitation thermique. En effet, l'énergie du neutron est inversement proportionnelle au carré de la longueur de l'onde associée. À température ambiante, la longueur d'onde est égale à environ 0,18 nm. En cela, il se distingue des rayons X pour lesquels les longueurs d'onde de l'ordre du nm sont associées à des énergies très grandes.

L'origine de la diffusion de neutrons : l'époque des pionniers

Les premières idées d'expériences de diffraction sont apparues dès la découverte du neutron par James Chadwick en 1932, couplée à la découverte en 1923 par Louis de Broglie de la relation qui lie la vitesse d'une particule en mouvement à la longueur de l'onde associée, dans le cadre de la dualité onde-particule. C'est Enrico Fermi qui le premier a parlé de la thermalisation des neutrons. Les neutrons thermalisés à la température ambiante sont capables de sonder la matière condensée puisque leur longueur d'onde est comparable aux distances interatomiques et leur énergie est, par définition, celle de la dynamique du réseau cristallin. Pourtant, les premières expériences de diffraction n'ont été réalisées qu'en 1944 au réacteur X-10 à Oak Ridge (Tennessee, E.-U.), en marge du projet Manhattan, par Ernest Wollan, rejoint en 1946 par Clifford Shull, prix Nobel de physique en 1994 (voir encadré).

En France, suite à la pile Zoé, construite dès 1948 à Fontenay-aux-Roses au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique (CEA) par Lew Kowarski et Frédéric Joliot-Curie, c'est à Saclay qu'est né en 1952 le premier réacteur de recherche sous le nom

Les dates principales

- 1923 - Louis de Broglie établit la relation entre longueur d'onde et vitesse d'une particule
- 1932 - Découverte du neutron par James Chadwick
- 1944 - Premières expériences de diffraction par Ernest Wollan à Oak Ridge
- 1948 - Premier réacteur français : Zoé, à Fontenay-aux-Roses
- 1952 - Premier réacteur de recherche français : EL2 à Saclay
- 1957 - Réacteur EL3 à Saclay comprenant une source froide
- 1963 - Réacteur Siloé à Grenoble
- 1971 - Réacteur ILL à Grenoble
- 1980 - Réacteur Orphée à Saclay
- 1984 - Débuts de la source à spallation ISIS
- 1994 - Création de la Société Française de Neutronique
- 1997 - Arrêt du réacteur Siloé
- 2014 - Début de la construction de la source européenne à spallation (ESS) à Lund (Suède)
- 2019 - Arrêt du réacteur Orphée
- 2021 - Premières expériences de diffraction sur la source SONATE à Saclay

d'EL2, le L désignant, non sans ambiguïté, l'eau lourde choisie comme modérateur au lieu de l'eau légère. Le but des expériences était l'obtention de données sur les sections efficaces des isotopes ou l'étude des propriétés du neutron, donc essentiellement dans le domaine de la physique nucléaire.

C'est en 1957 que, toujours à Saclay, le réacteur EL3 a remplacé la pile EL2. Le combustible y était l'uranium naturel. Au-delà d'une puissance sept fois supérieure (17,5 MW au lieu de 2,5 MW pour EL2), et d'un flux dix fois plus élevé, la grande innovation était la présence d'une source froide d'hydrogène liquide qui, installée en 1959, permettait de diminuer les vitesses des neutrons, donc de déplacer la distribution de longueurs d'onde vers des valeurs plus élevées.

L'utilisation de sources capables de thermaliser les neutrons à 20 K (neutrons « froids ») ou 2 000 K (neutrons « chauds »)

augmente de manière substantielle le domaine des longueurs d'onde disponibles. Des dispositifs mécaniques, issus des techniques de temps de vol, permettent aussi de trier les neutrons suivant leur vitesse, donc de sélectionner leur longueur d'onde et leur énergie. De cette manière, la gamme des longueurs d'onde disponible s'étend de 0,05 à 2 nm. D'après Bernard Jacrot, l'installation d'une source froide dans le réacteur EL3 était le résultat de discussions avec Peter Egelstaff, un autre pionnier de la technique.

La diffusion de neutrons devient une méthode générale de recherche

Dans l'ambiance optimiste qui prévalait au cours des deux à trois décennies après la guerre, les réacteurs et l'énergie nucléaires étaient plébiscités. Aussi bien à l'ouest qu'à l'est de l'Europe, de nombreux réacteurs ont été construits dans presque tous les pays, souvent financés par les États-Unis d'Amérique ou par l'Union soviétique. Dans certains cas, des tubes d'extraction de neutrons étaient installés de manière à pouvoir y réaliser des expériences de diffraction.

Les spécificités de la diffusion neutronique ont fait apparaître cette technique comme complémentaire des rayons X, surtout à cause de la plus grande pénétration de la matière par les neutrons, de leur moindre énergie, de leur discrimination isotopique et de leur interaction magnétique. Ce riche potentiel était malheureusement compromis par les faibles flux de particules qui arrivent à interagir avec les échantillons. D'une part, un faisceau monochromatique n'est qu'une infime fraction des neutrons issus des réactions nucléaires au niveau du cœur du réacteur. D'autre part, la quasi-impossibilité de focalisation ainsi que la relativement faible interaction des neutrons avec la matière impliquent d'utiliser des faisceaux de grande section et, par conséquent, des échantillons assez grands. Il en résulte de grandes installations qui doivent être optimisées de manière à utiliser au mieux les flux disponibles. Il faut, en particulier, réduire de manière drastique le niveau des bruits de fond et développer des détecteurs très sensibles et de grandes dimensions de manière à couvrir des angles solides suffisamment grands.

Or, la plupart des réacteurs qui étaient construits à cette époque avaient des puissances modestes. Le flux disponible à la sortie des tubes d'extraction (quand ils existaient) ne permettait qu'un nombre très limité d'expériences, surtout de diffraction par des cristaux ou des poudres. Dans le contexte européen, le réacteur EL3 se singularisait par une puissance et des flux d'un ordre de grandeur supérieur à ceux de la plupart des autres sources.

Peu d'années plus tard, en 1963, le CEA construisait à Grenoble le réacteur Siloé de 35 MW.

Comme aux États-Unis, les débuts de la diffusion neutronique en France ont eu pour cadre des installations protégées, parfois sous des contraintes imposées par des autorités militaires, donc à l'écart du milieu universitaire. C'est encore le cas dans de nombreux pays où des sources de neutrons thermiques ont été construites mais dont l'accès reste limité, malgré les efforts de quelques universitaires et la pression de l'Agence internationale de l'énergie atomique (AIEA).

Paradoxalement, c'est en Allemagne, contrainte aux applications civiles du nucléaire, que la recherche en diffusion neutronique s'est épanouie très tôt dans le milieu universitaire. Ainsi, la première source y a été construite en 1957 à Garching par l'Université Technique de Munich.

En France, l'interaction de la recherche pratiquée dans les réacteurs nucléaires avec les universités s'est faite plus graduellement. C'est à Grenoble que la collaboration entre le réacteur Siloé du CEA, l'université et le CNRS s'est naturellement bien établie. Ceci était dû à la proximité géographique des trois entités et, surtout, à Louis Néel, prix Nobel de physique en 1970, à l'origine de l'essor scientifique de la ville depuis son arrivée à Grenoble en 1945. Créateur du CEA à Grenoble, Néel a été à la tête de tous les organismes scientifiques de Grenoble et a impulsé un grand nombre de projets. Très intéressé par l'apport potentiel de la diffusion neutronique au magnétisme, Néel a promu l'implantation à Grenoble d'une source de neutrons à haut flux, entouré d'autres grands scientifiques tels que Félix Bertaut (Erwin Lewi), Louis Weil ou Noël Félici. Les performances des sources froides des réacteurs de recherche sont dues aussi en grande partie à Albert Lacaze, constructeur du premier liquéfacteur d'hélium français à Grenoble.

Malgré les puissances relativement élevées des réacteurs du CEA, EL3 à Saclay et Siloé à Grenoble, les flux disponibles restaient insuffisants pour des études de la structure et, surtout, de la dynamique dans de larges domaines de la physique de la matière condensée, en particulier le magnétisme et les systèmes désordonnés.

L'essor de la diffusion neutronique : les grandes installations

C'est dans ce contexte que la construction en 1971 à Grenoble de l'Institut franco-allemand Laue-Langevin (ILL), sous l'impulsion de Louis Néel et de Heinz Maier-Leibnitz, représente un progrès décisif (figure 1). Le combustible nucléaire hautement enrichi, le cœur très compact, la puissance élevée (56 MW), la présence de deux sources froides installées successivement et d'une source chaude ont créé les conditions d'un grand saut qualitatif et ouvert la voie à de nouvelles techniques, à la construction de nouveaux appareils, à la mise en œuvre de projets qui n'existaient que sur le papier. H. Maier-Leibnitz et Bernard Jacrot ont été, ensemble, les premiers directeurs de l'ILL.

Politiquement, l'ILL était une des retombées du Traité de l'Elysée signé en 1963 par la France et l'Allemagne, qui avait pour objectif le renforcement de la coopération scientifique entre les deux pays.

L'ILL a attiré un nombre important de chercheurs, ingénieurs et techniciens dont, dans les deux derniers groupes, beaucoup de Français issus des laboratoires grenoblois.



Figure 1 - L'Institut Laue-Langevin à Grenoble, créé en 1971, reste aujourd'hui l'installation phare de la neutronique européenne, gérée par la France, l'Allemagne et le Royaume-Uni, en partenariat avec onze autres pays européens. © Cedrine Tresca.



Figure 2 - Le réacteur Orphée à Saclay (à gauche) et son cœur entouré par une piscine d'eau (à droite). Orphée a divergé en 1980 et, en lien avec le Laboratoire Léon Brillouin (LLB, CEA-CNRS), constituait la source nationale française jusqu'en 2019. © LLB.

En 1974, la Grande-Bretagne a rejoint l'ILL, contribuant à parts égales avec la France et l'Allemagne au budget de l'Institut. Les années 1970 ont été une nouvelle ère pour la diffusion de neutrons en Europe et dans le monde. Les potentialités de la technique ont été développées et mises à profit dans de nombreux domaines de la recherche fondamentale et appliquée. Des innovations techniques importantes sont nées ou mises en œuvre pour la première fois à Grenoble, dont les sols en marbre des aires expérimentales permettant le déplacement précis d'appareils sur coussin d'air. Les guides de neutrons, déjà présents à Saclay et à Garching, y ont été installés à grande échelle. De nouveaux instruments ont été développés, dont les spectromètres à rétrodiffusion et à écho de spin. De nouvelles méthodes d'analyse de données sont apparues, profitant aussi de l'essor des moyens de calcul accessibles aux petits ordinateurs émergents à la même époque.

Les succès scientifiques et la demande croissante de temps de faisceau à l'ILL ont mené à la construction d'une source nationale, à l'instar de l'Allemagne et de la Grande-Bretagne qui disposaient déjà de plusieurs sources de moyen flux, complémentaires de l'ILL. La contrepartie financière de la participation de la Grande-Bretagne à l'ILL a favorisé la concrétisation du projet de construction du réacteur Orphée à Saclay. Pour la première fois, le CNRS et le CEA, mais sans l'université, participaient à parts égales à la direction et au financement du Laboratoire Léon Brillouin (LLB), créé pour être à la fois un laboratoire mixte de recherche et un laboratoire d'accueil et de service accessible à des chercheurs universitaires suivant le modèle de l'ILL.

Le réacteur Orphée était un réacteur de 14 MW disposant, à l'image de l'ILL, de deux sources froides d'hydrogène liquide et d'une source chaude de graphite (figure 2). Comme pour l'ILL, le combustible était l'uranium hautement enrichi. Le projet a été porté par Daniel Cribier, et lui et Marianne Lambert en ont été les premiers directeurs.

Le réacteur EL3 avait été définitivement arrêté en 1979 et le réacteur Orphée a divergé en 1980, quoique, suite à quelques problèmes techniques, le fonctionnement normal n'a débuté qu'en 1983.

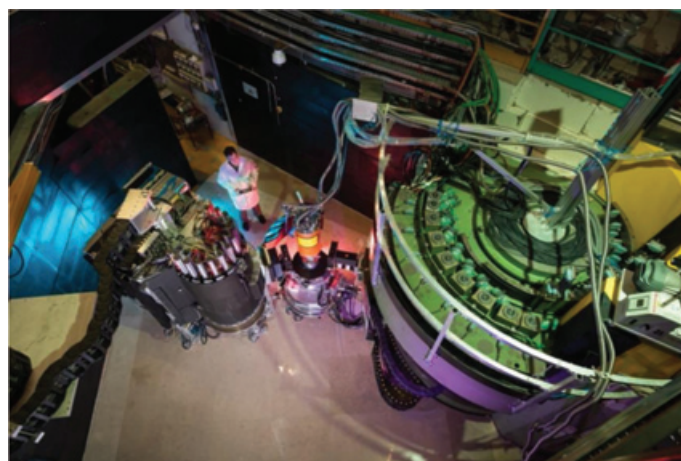


Figure 3 - Un spectromètre de neutrons du type trois axes (IN8 à ILL) pour l'étude du magnétisme, des vibrations du réseau dans les solides et des excitations dans les liquides. © L. Thion.

À une moindre échelle que pour l'ILL, le LLB a attiré des chercheurs et des techniciens d'autres laboratoires qui, contrairement à l'ILL, restaient membres de leur organisme, soit du CNRS, soit du CEA.

Au cours des années fastes pour les neutrons de la coexistence de l'ILL et du LLB, la demande française de temps de faisceau s'est répartie à parts presque égales entre les deux organismes. La production scientifique issue de l'ILL et du LLB était au plus haut niveau international, en quantité et en qualité (figure 3).

Malgré cette activité soutenue et la proximité de l'Université d'Orsay, le LLB a pâti de la quasi-absence d'interaction directe avec le monde universitaire, une situation que le CNRS a essayé de corriger mais sans succès. Cela s'est traduit par un déficit dans la formation des jeunes chercheurs au sein de l'université, compensé partiellement par des cours de formation proposés par l'ILL et le LLB, parfois en collaboration avec l'European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), le synchrotron européen à Grenoble. C'est le cas des cours HERCULES, des FAN du LLB, des chaires itinérantes ou des écoles thématiques proposées par la Société Française de Neutronique (SFN).

Tableau - Liste des principales sources européennes en activité. (* : sources à spallation).
Source : Neutron Users in Europe: Facility-based Insights and Scientific Trends (BrighnESS, 2018).

ILL	Institut Laue-Langevin	Grenoble (France)	58,3 MW
ISIS*	ISIS Neutron and Muon Source	Didcot (Grande-Bretagne)	200 kW
MLZ FRM II	Forschungs-Neutronenquelle Heinz Maier-Leibnitz Zentrum	Garching (Allemagne)	20 MW
SINQ*	Swiss Spallation Neutron Source	Villigen (Suisse)	1 MW
BNC	Budapest Neutron Centre	Budapest (Hongrie)	10 MW
NPL	Nuclear Physics Laboratory	Řež (Tchéquie)	10 MW

Cette dernière, créée en 1994, regroupe la majorité des chercheurs français de l'ILL et du LLB, ainsi que d'autres chercheurs utilisateurs des moyens des deux installations.

Le déclin des réacteurs et la transition vers les sources pulsées

Le réacteur Siloé à Grenoble s'est arrêté définitivement en 1997, suite à la volonté du CEA de dénucléariser le site et d'infléchir ses activités vers de nouvelles technologies. À cette occasion, une partie des équipes de recherche de Siloé se sont déplacées vers l'ILL voisin pour y installer leurs appareils suivant le régime de « Collaborative Research Group » (CRG), qui permet de profiter du haut flux du réacteur tout en assurant la maintenance des appareils et l'accueil des utilisateurs de temps de faisceau suivant les normes de l'ILL.

Vers 1999, dans le contexte polémique de la construction du synchrotron SOLEIL, le ministre Claude Allègre, s'appuyant sur l'avis du prix Nobel Pierre-Gilles de Gennes, remettait en cause l'intérêt des grandes installations et des grands équipements (TGE). Indirectement, l'existence et l'intérêt des activités de recherche au LLB étaient questionnés. Après une longue période d'hésitations et de rapports successifs (d'ailleurs presque toujours favorables aux TGE), dont un établi par une Commission parlementaire en 2000, le réacteur Orphée s'est arrêté définitivement fin 2019.

Plusieurs raisons expliquent cet abandon de la moitié des moyens de la diffusion neutronique à la disposition de la communauté scientifique française. La principale est le coût élevé de la participation française à la nouvelle source européenne en construction à Lund (Suède). Il y a aussi des raisons politiques à cause du combustible très enrichi utilisé par le réacteur Orphée, un problème qui, par ailleurs, est une épée de Damoclès pour l'ILL et pour le réacteur de Garching (Allemagne). Enfin, il y a une tendance générale à connotation écologique qui amène à remplacer les réacteurs nucléaires européens par des sources de neutrons à spallation dont ISIS, à Harwell (Grande-Bretagne), PSI à Villigen (Suisse) et l'European Spallation Source (ESS) déjà mentionnée, en construction à Lund (Suède) (voir *tableau*). Dans un processus

de spallation, un noyau lourd frappé par des particules légères (des protons en général) de haute énergie se désintègre en générant des jets de neutrons.

Par conséquent, depuis l'arrêt du réacteur Orphée, la diffusion de neutrons en France est réduite aux ressources de l'ILL, dans une sorte de « traversée du désert », en attendant que l'ESS dispose d'un nombre significatif d'instruments fonctionnant en vitesse de croisière, ce qui pourra prendre une dizaine d'années. Sans oublier, par ailleurs, les menaces qui pèsent sur l'ILL, à cause de son âge et de la remise en cause globale des réacteurs de recherche.

Cette situation a amené plusieurs chercheurs à travailler sur des projets de sources plus petites utilisant des moyens relativement modestes. Il s'agit d'accélérateurs linéaires qui génèrent des protons pulsés bombardant des cibles d'éléments légers, tels que le lithium ou le béryllium. Le flux de neutrons pulsés dans ces instruments peut être optimisé suivant le type de mesures à faire ou la nature des échantillons. Des projets similaires sont actuellement en cours de développement dans plusieurs pays européens groupés dans l'association ELENA (European Low Energy accelerator-based Neutron facilities Association). Le projet en cours au LLB s'appelle SONATE.

À l'avenir, il est probable que la plus grande partie des expériences de diffusion de neutrons se fera avec ce type de sources qui sont amenées à se multiplier et être construites au sein des universités. En parallèle, les sources à spallation à haut flux, telles que l'ESS ou ISIS, seront réservées à des expériences nécessitant des flux de neutrons très élevés ou à des innovations instrumentales.

Il y a donc de bonnes raisons de penser que la diffusion de neutrons retrouvera une nouvelle période faste après la période de transition actuelle.

José TEIXEIRA,

Directeur de recherche au CNRS, Laboratoire Léon Brillouin, Gif-sur-Yvette.

* jose.teixeira@cea.fr



La diffusion de neutrons, une technique majeure et interdisciplinaire

Panorama des études autour des matériaux et du magnétisme

Résumé Les caractéristiques du neutron, en particulier sa neutralité et son spin, en font un outil multi-échelles incontournable en matière condensée, de l'étude des ordres cristallins et magnétiques à celle des dynamiques atomiques ou de spins. Des exemples choisis parmi les enjeux sociétaux d'aujourd'hui illustrent comment les techniques de diffusion neutronique sont utilisées par les chercheurs en chimie et physique du solide pour progresser dans leurs connaissances.

Mots-clés Diffusion élastique et inélastique des neutrons, magnétisme.

Abstract Neutron scattering, a major and interdisciplinary technique: overview of studies around materials and magnetism

Its characteristics, and in particular the fact that it does not carry a charge but carries a spin, make of the neutron a unique and multi-scale probe of condensed matter, ranging from crystal structures and magnetic orders to atom and spin dynamical properties. A few examples, chosen amongst key societal challenges, illustrate how neutron scattering techniques are being used by solid state chemists and physicists to deepen their knowledge of matter.

Keywords Neutron diffraction, neutron spectroscopy, magnetism.

Faire diffracter les rayons X (RX) pour étudier la façon dont la matière s'organise à l'échelle atomique est une technique éprouvée, qui remonte déjà aux débuts du siècle dernier. Faire diffracter des particules massives, comme les neutrons, peut sembler plus compliqué, et à tout le moins, repose sur l'un des piliers de la physique quantique, la dualité onde-corpuscule. La diffraction des neutrons thermiques est pourtant devenue, avec celle des RX, un des outils indispensables à l'étude de la matière. Il s'agit d'une technique simple et robuste, capable de s'adapter à des mesures dans des conditions extrêmes, de température, de pression, de champ magnétique ou électrique, et que l'on peut même associer à des mesures cinétiques ou à d'autres mesures spectroscopiques (Raman, RMN...). Elle ne nécessite quasiment aucune correction systématique, le nombre brut de neutrons recueillis dans le détecteur constituant

le signal « utile ». La contrepartie est que la production des faisceaux de neutrons est complexe, qu'elle suppose de grandes installations d'envergure nationale ou internationale, assujetties à une sécurité et à une vigilance sans faille ; plus encore, elle suppose un temps d'accès limité, le temps de faisceau alloué aux équipes de recherche étant compté.

Les spécificités du neutron (voir encadré 1) ont fait le succès de la neutronique dans des domaines aussi variés que, par exemple, l'étude des structures cristallines et magnétiques, des excitations de réseau ou de spin. Des techniques et des instruments variés ont été développés, qui permettent d'accéder à des informations diverses dans des gammes temporelles et spatiales très larges. Cet article dresse un panorama, non exhaustif, de l'utilisation de la diffusion des neutrons en lien avec l'évolution de la recherche.

Encadré 1

Les spécificités des neutrons

Les spécificités qui ont fait le succès de la diffusion des neutrons tiennent aux propriétés intrinsèques de ces particules et à leurs interactions avec la matière. Tout d'abord, la longueur d'onde de de Broglie d'un neutron thermique est de l'ordre de l'Angström, tandis que son énergie est de l'ordre du meV ($1 \text{ meV} = 0,242 \text{ THz} = 8,065 \text{ cm}^{-1} = 11,6 \text{ K}$), deux valeurs adaptées aux distances interatomiques et aux énergies typiques dans la matière condensée.

À la différence des rayons X, qui interagissent avec la charge d'un atome, un neutron interagit avec le noyau via l'interaction forte. Il est donc en particulier sensible au type d'isotope et n'aura pas de mal à distinguer deux éléments voisins dans le tableau périodique, voire même occupant la même case, comme l'hydrogène et le deutérium !

D'autre part, le neutron interagit via son spin, avec la distribution de champ magnétique présente au sein de la matière. La diffraction des neutrons renferme donc (une partie !) du secret de l'agencement relatif des atomes ainsi que des moments magnétiques.

Par ailleurs, l'analyse de l'énergie finale des neutrons, après interaction, nous renseigne sur la nature des états excités, susceptibles d'absorber l'énergie cinétique des neutrons incidents ou de céder leur énergie aux neutrons diffusés. Cette analyse « spectroscopique » du faisceau de neutrons diffusé donne ainsi accès au spectre des états excités propre au réseau d'atomes comme à l'assemblée des moments magnétiques.

Une autre de leurs caractéristiques est leur fort pouvoir de pénétration, qui va de pair, malheureusement, avec la nature intrinsèquement faible de l'interaction neutron-matière. Ceci permet tout à la fois d'étudier des échantillons massifs, sans les endommager, dans des conditions de stimuli extérieur variées.

Magnétisme et corrélations électroniques : les neutrons au service de la physique fondamentale

Le magnétisme constitue un domaine d'intérêt majeur dans nos sociétés. Combiné à l'électronique, il a modifié en profondeur notre vie quotidienne : sous forme de capteurs, d'actionneurs, de dispositifs nomades (téléphones, tablettes, ordinateurs portables), de matériaux aux capacités de stockage accrues dans de nouvelles générations de disques durs, etc. À terme, les ordinateurs et le calcul quantique révolutionneront peut-être encore nos sociétés.

En physique fondamentale, le magnétisme est un terrain de prédilection pour revisiter, voire aller au-delà de certains paradigmes comme la théorie des transitions de phase, ou la théorie des liquides de Fermi. La théorie des transitions de phase est pourtant un concept d'une redoutable efficacité, d'une portée très générale en physique, créant des ponts avec la théorie des champs, la cosmologie, etc. Avec la notion de brisure spontanée de symétrie, elle s'est avérée être un outil puissant pour trier, classer et comprendre des modèles complexes. Le magnétisme quantique s'inscrit dans cette évolution [1], où l'on cherche à comprendre et décrire de nouveaux types de transitions de phases entre états exotiques de la matière, mettant notamment en jeu la topologie ou le déconfinement des excitations. Ces phénomènes se rencontrent lorsque par exemple les ions magnétiques sont suffisamment isolés les uns des autres dans une structure cristalline pour que les effets à une ou deux dimensions se manifestent. C'est le cas par exemple des chaînes ou échelles de spin et des composés au magnétisme planaire [2-3]. Ces composés sont susceptibles d'abriter des défauts topologiques (vortex, parois de domaine), voire d'être le siège de transitions quantiques entre phases de Néel conventionnelles et phases de type

« liquide de spin ». Ces phases liquides sont de nouvelles phases de la matière, où l'orientation relative de deux spins distants reste corrélée, à l'image de la position des atomes dans un liquide, mais où cette corrélation décroît comme une loi de puissance avec la distance.

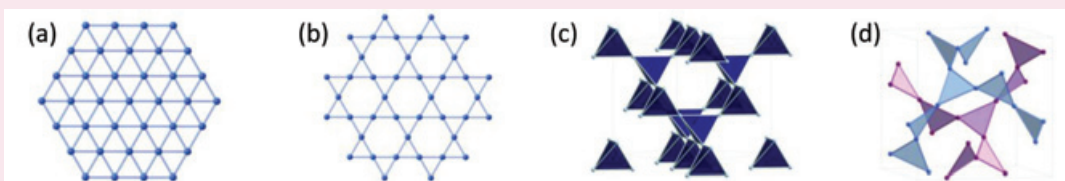
D'autres matériaux se révèlent être de très bons systèmes modèles, comme les composés magnétiques frustrés (voir encadré 2). D'autres systèmes encore, présentant un ordre magnétique unique mais complexe et associé à un groupe d'espace non centrosymétrique, peuvent abriter des défauts topologiques. C'est le cas de composés de structures magnétiques hélicoïdales induites par le couplage spin-orbite, aussi appelés skyrmions [4-5]. Ces derniers peuvent s'organiser en réseau sous certaines conditions de température et de champ magnétique.

De même que ces développements cherchent à aller au-delà des états classiques de la matière, d'autres recherches traquent les écarts aux descriptions usuelles basées sur la théorie des liquides de Fermi. Ce modèle permet de décrire les propriétés de métaux quasiment comme celles d'un gaz d'électrons sans interaction, mais où les vrais électrons sont remplacés par des quasi-particules (électrons habillés par les corrélations). C'est le cas notamment des nouveaux supraconducteurs ou des systèmes dits Kondo. Ces observations mettent en exergue le rôle des interactions coulombiennes entre électrons, que l'on nomme sous le terme général de « corrélations ». Dans cet esprit, les chercheurs tentent de percer le mystère du mécanisme microscopique à l'origine des propriétés fascinantes des supraconducteurs dits non conventionnels. Les supraconducteurs à haute température critique, tels que les oxydes de cuivre supraconducteurs ou les nouveaux supraconducteurs à base de fer (pnictures et séléniures) sont caractérisés par des diagrammes de phases

Encadré 2

Le magnétisme frustré

Il s'agit de composés où les interactions magnétiques sont frustrées, un phénomène qui résulte soit de leur compétition, soit de la connectivité du réseau qui relie les moments magnétiques (ces réseaux « géométriquement » frustrés sont les réseaux triangulaire, pyrochlore, kagomé, ou encore hyperkagomé). Dans certains cas, l'état fondamental peut s'avérer macroscopiquement dégénéré, c'est-à-dire constitué d'un ensemble de configurations magnétiques (ou d'arrangements locaux) de même énergie, éventuellement séparés par des barrières d'énergie faibles. De petites perturbations, d'origine chimique, liées aux contraintes extérieures (champ magnétique H , pression P ...), voire même les fluctuations thermiques ou quantiques, peuvent sélectionner l'une de ces configurations et stabiliser un unique état fondamental, mais ce sont bien les états dégénérés qui sont sans doute les plus intéressants [8]. En effet, un état excité, qui typiquement renverse un spin, peut se scinder, se « déconfiner », en deux sous-entités portant des nombres quantiques fractionnaires. L'espace « laissé libre » entre ces deux entités est aussitôt comblé par une des multiples configurations qui composent l'état fondamental, ce qui permet de révéler et d'isoler les deux sous-entités qui d'ordinaire sont liées [9].



Quelques exemples de réseaux géométriquement frustrés à base de triangles. À deux dimensions sont illustrés le réseau triangulaire (a) et le réseau kagomé (b). À trois dimensions, les réseaux pyrochlore (c) et grenat (d). (a) est un réseau de triangles joints par les arêtes ; (b), (c) (d) ont des topologies de triangles joints par les sommets.

Dans d'autres cas, il s'avère que la règle qui permet de construire les états dégénérés peut se voir comme la condition de conservation du flux des équations de Maxwell, ce qui ouvre un parallèle fascinant avec l'électrodynamique ; par analogie, de nouvelles excitations « émergentes » sont attendues : en particulier « monopoles » magnétiques [10], visons, et photon. En fonction des interactions, ce dernier peut acquérir une masse, à l'instar du phénomène de Higgs, et orienter le système vers des phases ordonnées.

complexes où la supraconductivité coexiste ou entre en compétition avec d'autres états de la matière (onde de densité de spin ou de charge, ordres orbitaux, états électronique nématiques, ordre de boucles de courants circulants) [6]. Le couplage des électrons avec différents types de modes magnétiques bosoniques peut être à l'origine de mécanismes d'appariement supraconducteur inédits [7] et/ou d'états métalliques en rupture totale avec la théorie des liquides de Fermi qui prévaut pour les métaux usuels.

Les fortes corrélations électroniques, remettant en cause notre compréhension des métaux, se manifestent également dans les systèmes magnétiques mettant en jeu les électrons 4f. Ils peuvent être le siège d'une compétition entre les interactions d'échange et les fluctuations magnétiques de type Kondo, ce qui conduit à l'obtention de fluides de « fermions lourds », quasi-particules dont la masse effective est de plusieurs ordres de grandeur supérieure à celle d'un simple électron, et parfois à des superfluides de paires de fermions lourds (supraconducteurs).

Pour élucider tous les détails de ce magnétisme complexe, les techniques de diffusion des neutrons constituent une sonde irremplaçable [11]. Les mesures de diffraction sur poudre et monocristaux caractérisent la structure cristalline (groupe d'espace, taux d'occupation des sites) et magnétique (périodicité, orientation des moments). Faire varier différents paramètres (concentration, température, champ, pression) permet d'établir les diagrammes de phase, en visualisant les transitions sans ambiguïté. Pour étudier les fluctuations ou les excitations de spin et leur couplage éventuel avec les excitations de réseau, les mesures de diffusion inélastique (spectromètre neutrons trois axes ou temps de vol) sont indispensables. On peut alors en déduire le délicat équilibre des interactions d'échange qui se cache derrière la complexité des structures magnétiques étudiées. Les mesures d'écho de spin permettent en complément l'étude des fluctuations lentes au voisinage d'une transition (phénomènes critiques). Enfin, les mesures de diffusion de neutrons aux petits angles permettent de visualiser la structure de gros objets magnétiques (vortex, skyrmions, polarons magnétiques) et leur organisation à très longue période, ainsi que les structures modulées (hélices, coniques, cycloïdes), qui ont souvent une stabilité voisine dans les diagrammes de phases (T, H) [12-13]. Pour toutes ces techniques, l'utilisation des neutrons polarisés en spin est très utile ou même indispensable. Elle permet de séparer les modes magnétiques ou hybrides des modes de phonons, de déterminer la chiralité sans ambiguïté, d'isoler un faible signal magnétique du bruit de fond, etc.

Des matériaux « pour faire ce que l'on veut »

Une seconde grande tendance qui traverse la recherche en chimie-physique de la matière condensée s'attache à comprendre les relations structure-propriétés de certains matériaux dits « fonctionnalisables ». Il y en a pour tous les goûts... !

L'organisation de la matière magnétique à plusieurs échelles

Il s'agit d'étudier les propriétés structurales et magnétiques d'une série de systèmes depuis l'échelle atomique et moléculaire jusqu'à l'échelle micrométrique, en passant par l'échelle nanométrique. Les questions relatives aux effets de taille, de morphologie et de surface, de composition chimique sont

alors importantes. Parmi ces systèmes magnétiques « multi-échelles », on peut citer les couches minces magnétiques, et plus particulièrement les matériaux antiferromagnétiques pour l'électronique de spin, les structures en domaines magnétiques du nanomètre au micromètre, avec un accent sur les textures de spin qui sont actuellement prometteuses pour des applications en électronique de spin. Les nanostructures magnétiques comme les nanofils magnétiques, les nanoparticules magnétiques (oxydes cœur-coquille, composés moléculaires à propriétés photomagnétiques) sont également au centre des problématiques modernes des technologies de l'information, de l'environnement et de la santé. Les approches « bottom-up » (voie polyol, etc.) ou « top-down » (membranes d'alumine, lithographie électronique) permettent maintenant de piloter très finement les morphologies, les compositions chimiques et les propriétés magnétiques.

Un des avantages majeurs des neutrons, comparés aux RX, réside dans leur capacité à pénétrer profondément dans la matière. Ils permettent ainsi de sonder les interfaces entre matériaux couramment utilisés dans des dispositifs (stockage de données, capteurs de champ magnétique ultra sensibles, capteurs biomagnétiques, calcul quantique, etc.). Les aimants moléculaires [14] et nanoparticules magnétiques, enfin, sont au cœur de nombreuses applications : ferrofluides, stockage d'information ou applications biomédicales. La diffusion des neutrons permet de réaliser la cartographie de l'aimantation à l'échelle intramoléculaire (grâce aux techniques de neutrons polarisés) comme à l'échelle des nanoparticules [16], et de caractériser l'anisotropie magnétique et les excitations magnétiques. Pour l'ensemble de ces systèmes, une connaissance fine des propriétés magnétiques en trois dimensions est indispensable. La combinaison offerte par les techniques de diffusion des neutrons permet de relever ce défi et donc d'envisager une cartographie 3D de l'aimantation de nano-objets, contrairement aux techniques d'imagerie qui sont essentiellement des techniques de surface. Concernant les aimants moléculaires, les neutrons permettent de déterminer non seulement la carte de densité de spin dans une structure moléculaire, mais aussi l'anisotropie magnétique locale au sein de molécules complexes (figure 1). Plus récemment, les capacités expérimentales ont permis de déterminer les excitations magnétiques dans les composés à transition de spin, et l'étude *in situ* des transitions photo-induites.

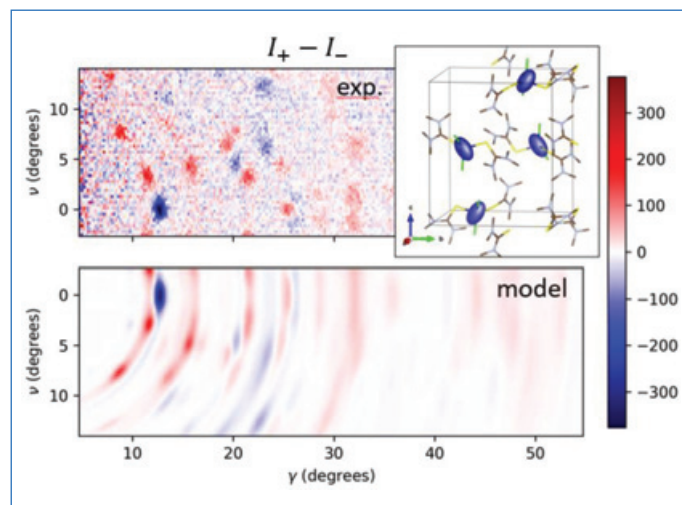


Figure 1 - Ellipsoïdes de susceptibilité magnétique de l'ion Co^{2+} dans l'aimant moléculaire $\text{Co}(\text{tétraméthyl-thiourée})_2\text{Cl}_2$, déterminées par diffraction de neutrons polarisés sur poudre [15].

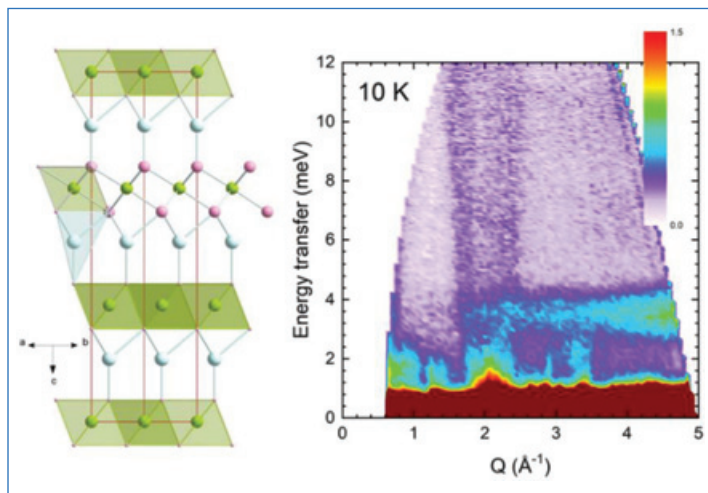


Figure 2 - Structure cristalline de AgCrSe_2 , caractérisée par un empilement de couches compactes d'octaèdres CrSe_6 séparées par des couches ordonnées d'ions Ag^+ . C'est le mouvement de ces derniers, entre les couches, qui est à l'origine du phonon à 3 meV observable sur le spectre des excitations mesuré en diffusion inélastique des neutrons [18].

Matériaux pour l'énergie

Les matériaux pour l'énergie couvrent un autre vaste panel d'applications, que ce soit pour la production, la conversion ou le stockage de l'énergie. Ces études connaissent une croissance importante qui s'exprime au travers de thématiques telles que la thermoélectricité, le photovoltaïque, la réfrigération magnétique ou encore l'optimisation des aimants permanents. D'autres aspects concernent la conduction ionique, les composés pour batteries au lithium et pour le stockage de l'hydrogène.

Thermoélectricité

La thermoélectricité peut servir à transformer la chaleur perdue en électricité ou à fabriquer des refroidisseurs. En ce qui concerne la diffusion des neutrons, il s'agit de caractériser le spectre des phonons afin d'identifier des modes spécifiques qui contribuent à diminuer la conductivité thermique des phonons [17]. Les matériaux étudiés ont souvent des agencements cristallographiques bien particuliers, complexes, formant par exemple des cages comme dans les skuttérudites ou les clathrates. Ces agencements induisent des modes de phonons atypiques, comme le mode optique de très basse énergie observé dans AgCrSe_2 (figure 2), qui diffuse les phonons acoustiques responsables du transport de la chaleur. Le couplage avec le calcul *ab initio* de dynamique de réseau est ici un aspect primordial [19]. Un des paramètres importants pour cette modélisation est le temps de vie des phonons dont il existe très peu de déterminations expérimentales. La détermination de cette quantité par la méthode d'écho de spin sur un spectromètre neutrons trois axes permet d'augmenter la résolution en énergie d'un facteur de l'ordre de 50. D'autres équipes s'intéressent aux interfaces solide-liquide, où la dynamique des phonons du solide semble être modifiée dans une gamme d'énergie allant jusqu'à 100 meV, tandis que les molécules du liquide voient leur relaxation modifiée, générant des variations de température près de la paroi.

Stockage de l'hydrogène

L'étude des matériaux pour le stockage de l'hydrogène s'inscrit dans le développement de l'hydrogène comme vecteur énergétique pour le transport et le stockage de

l'énergie produite à partir de sources d'énergie renouvelables abondantes mais intermittentes. Les recherches concernent à la fois l'étude de la fragilisation des aciers par l'hydrogène, mais également le développement d'hydrures aux propriétés adaptées en termes de capacité de stockage, de thermodynamique et cinétique de sorption de l'hydrogène. Dans ce cas, les matériaux concernés sont des hydrures interstitiels, souvent des intermétalliques, ou des composés basés sur des complexes, comme (BH_4^-) dans LiBH_4 . La diffraction des neutrons est particulièrement adaptée à la localisation de l'hydrogène (substitué par le deutérium) dans la structure atomique ; un atout supplémentaire est la possibilité de réaliser des mesures *in situ* d'adsorption et désorption de l'hydrogène et d'enregistrer les courbes d'équilibre pression-température de l'hydrure [20].

Photovoltaïque

De nombreux matériaux sont aussi au centre d'une révolution scientifique et technologique pour des applications optoélectroniques variées, dont le photovoltaïque. Récemment, d'énormes progrès ont été réalisés sur les cellules solaires fabriquées à partir de pérovskites hybrides [21]. Ces matériaux sont des organo-halogénures de plomb, composées d'ions organiques incluant du carbone, de l'hydrogène et de l'azote au sein d'un réseau minéral régulier formé d'atomes d'un halogène et de plomb, comme dans $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$. Ils ont permis l'apparition des premiers composants photovoltaïques à bas coût avec des rendements de photoconversion supérieurs à 25 %, atteignant presque le même rendement que le silicium en seulement cinq années de recherches. Ces pérovskites hybrides ont typiquement une structure pseudo-cubique à température ambiante avec des transitions de phase vers des structures quadratiques et orthorhombiques à plus basse température. Une question importante est de comprendre comment la dynamique de réseau, phonons acoustiques et optiques, des sous-réseaux Pb-halogène ou organique, affecte les propriétés optiques et de transport électronique menant à l'effet photovoltaïque. Par ailleurs, il reste à déterminer si le caractère hybride est important pour les applications visées. En raison de la symétrie moléculaire, les cations ne peuvent prendre place au sein du réseau cristallin que grâce à des rotations rapides au sein de cavités présentes dans le réseau pérovskite. Motivé par la nécessité d'étudier le spectre des phonons [22], un effort a été dédié à la croissance de monocristaux de ces composés. La diffusion de neutrons est la technique expérimentale de choix capable de mesurer le spectre de phonons et toutes les phases structurales de ces matériaux. Le mélange d'atomes légers (H) et d'atomes lourds rend *a priori* l'usage de la diffusion inélastique de rayons X plus délicat.

Matériaux magnétocaloriques

Les études sur des matériaux cibles [23] portent sur les structures magnétiques et leur évolution sous champ, ainsi que sur les couplages entre degrés de liberté de spin et de réseau, afin d'étudier de possibles transferts d'entropie entre ces bains, sous champ magnétique. Les recherches bénéficient ici des progrès récents sur les flux de neutrons polarisés propices à l'étude de fonctions de corrélations hybrides spin-réseau. Les chercheurs se retrouvent également confrontés à des problèmes fondamentaux de magnétisme comme la dualité magnétisme localisé-magnétisme itinérant, qui semble un ingrédient favorable aux effets magnétocaloriques

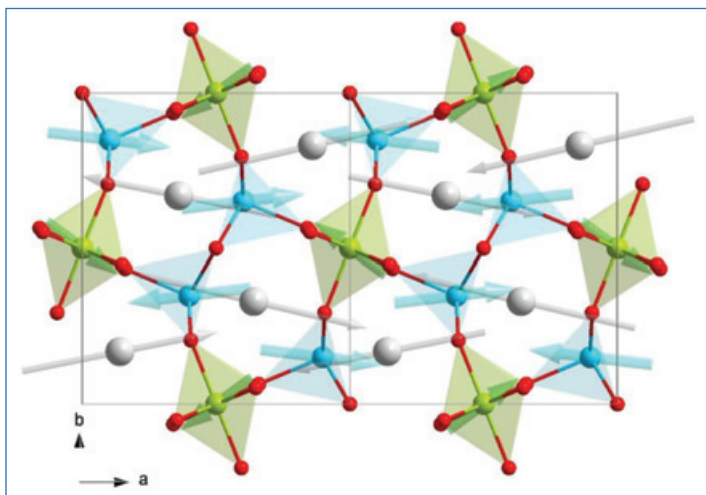


Figure 3 - Structure magnétique de $GdMn_2O_5$ à 1,5 K déterminée par diffraction de neutrons sur poudre (Gd^{3+} en gris, Mn^{3+} en vert, Mn^{4+} en bleu). Ce sont des couplages du type striction d'échange qui sont à l'origine de la multiferroïcité dans ce composé [26].

importants dans les alliages métalliques à bases d'éléments 3d-4f, les alliages de Heusler, les phases de Laves ou les intermétalliques.

Stockage de l'information

Cette thématique couvre un ensemble de systèmes magnétiques et ferroélectriques, c'est-à-dire possédant une polarisation et un moment magnétique spontanés [24]. La diffraction des neutrons y est essentielle pour résoudre les structures magnétiques souvent complexes (liées au couplage entre degrés de liberté) qui induisent la ferroélectricité. Parmi les systèmes les plus étudiés, on peut citer RMn_2O_5 (R : terre rare), dans lequel la multiferroïcité peut avoir des origines différentes et qui dépendent de R [25] (figure 3).

Grâce à la diffraction des neutrons polarisés, non seulement les structures magnétiques moyennes peuvent être résolues, mais l'expérimentateur peut également détecter les chiralités magnétiques, les directions de rotation des spins et les populations de domaine, ce qui permet une mesure directe du renversement de l'aimantation microscopique par le champ électrique. Enfin, ces expériences peuvent être effectuées dans des conditions extrêmes – par exemple, de température (entre 50 mK et 800 K), de champs magnétiques (jusqu'à 14 T) et champs électriques (supérieurs à 100 kV/m). Ces conditions sont essentielles pour explorer les propriétés fonctionnelles des multiferroïques au niveau microscopique [27].

Pour plus d'informations sur la diffusion neutronique en générale, les cours des écoles thématiques de la Société Française de Neutronique sont publiés et mis à disposition des utilisateurs (en libre accès sur www.sfn.asso.fr/ecoles-thematiques).

[1] B. Keimer, J.E. Moore, The physics of quantum materials, *Nature Physics*, **2017**, 13, p. 1045.

[2] T. Giamarchi, *Quantum physics in one dimension*, Clarendon press, **2003**.

- [3] A. Vasiliev, O. Volkova, E. Zvereva, M. Markina, Milestones of low- d quantum magnetism, *Npj Quantum Materials*, **2018**, 3, p. 18.
- [4] K. Everschor-Sitte, J. Masell, R.M. Reeve, M. Klaui, Perspective: magnetic skyrmions-overview of recent progress in an active research field, *J. Appl. Phys.*, **2018**, 124, art. 240901.
- [5] J. Zang, V. Cros, A. Hoffmann (eds), *Topology in Magnetism*, Springer Int. Publ., **2018**.
- [6] Q.M. Si, R. Yu, E. Abrahams, High-temperature superconductivity in iron pnictides and chalcogenides, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, 1, art. 16017.
- [7] P. Monthoux, D. Pines, G.G. Lonzarich, Superconductivity without phonons, *Nature*, **2007**, 450, p. 1177.
- [8] N. Martin *et al.*, Disorder and quantum spin ice, *Physical Review X*, **2017**, 7, art. 041028.
- [9] C. Lacroix, P. Mendels, F. Mila (eds), *Introduction to Frustrated Magnetism*, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [10] S. Petit *et al.*, Observation of magnetic fragmentation in spin ice, *Nat. Phys.*, **2016**, 12, p. 746.
- [11] S.T. Bramwell, B. Keimer, Neutron scattering from quantum condensed matter comment, *Nat. Mater.*, **2014**, 13, p. 763.
- [12] S. Muhlbauer *et al.*, Magnetic small-angle neutron scattering, *Rev. Mod. Phys.*, **2019**, 91, art. 015004.
- [13] T. Nakajima, T.H. Arima, Observation of magnetic skyrmions by neutron scattering, *Journal of the Physical Society of Japan*, **2019**, 88, art. 081006.
- [14] E. Coronado, Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices, *Nat. Rev. Mater.*, **2020**, 5, p. 87.
- [15] I.A. Kibalin, A. Gukasov, Local magnetic anisotropy by polarized neutron powder diffraction: application of magnetically induced preferred crystallite orientation, *Phys. Rev. Res.*, **2019**, 1, art. 033100.
- [16] K. Ridier *et al.*, Individual-collective crossover driven by particle size in dense assemblies of superparamagnetic nanoparticles, *Eur. Phys. J. B*, **2017**, 90, p. 77.
- [17] X.L. Shi, J. Zou, Z.G. Chen, Advanced thermoelectric design: from materials and structures to devices, *Chem. Rev.*, **2020**, 120, p. 7399.
- [18] F. Damay *et al.*, Localised Ag^+ vibrations at the origin of ultralow thermal conductivity in layered thermoelectric $AgCrSe_2$, *Sci. Rep.*, **2016**, 6, art. 23415.
- [19] S.R. Turner *et al.*, Impact of temperature and mode polarization on the acoustic phonon range in complex crystalline phases: a case study on intermetallic clathrates, *Phys. Rev. Res.*, **2021**, 3, art. 013021.
- [20] T.C. Hansen, H. Kohlmann, Chemical reactions followed by in situ neutron powder diffraction, *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, **2014**, 640, p. 3044.
- [21] A.K. Jena, A. Kulkarni, T. Miyasaka, Halide perovskite photovoltaics: background, status, and future prospects, *Chem. Rev.*, **2019**, 119, p. 3036.
- [22] A.C. Ferreira *et al.*, Elastic softness of hybrid lead halide perovskites, *Phys. Rev. Lett.*, **2018**, 121, art. 085502.
- [23] N.R. Ram *et al.*, Review on magnetocaloric effect and materials, *J. Supercond. Nov. Magn.*, **2018**, 31, p. 1971.
- [24] W. Eerenstein, N.D. Mathur, J.F. Scott, Multiferroic and magnetoelectric materials, *Nature*, **2006**, 442, p. 759.
- [25] S.-W. Cheong, M. Mostovoy, Multiferroics: a magnetic twist for ferroelectricity, *Nat. Mater.*, **2007**, 6, p. 13.
- [26] G. Yahia *et al.*, Experimental evidence for the microscopic mechanism of the unusual spin-induced electric polarization in $GdMn_2O_5$, *Phys. Rev. B*, **2018**, 97, art. 085128.
- [27] N.A. Spaldin, R. Ramesh, Advances in magnetoelectric multiferroics, *Nat. Mater.*, **2019**, 18, p. 203.

Sylvain PETIT, directeur de recherche du CEA, et Françoise DAMAY, directrice de recherche au CNRS, en collaboration avec les membres du groupe NFMQ du Laboratoire Léon Brillouin (CEA Saclay, Gif-sur-Yvette).

* sylvain.petit@cea.fr ; francoise.damay@cea.fr

LILLE GRAND PALAIS, FRANCE
24-28 OCTOBRE 2022

CONFÉRENCE INTERNATIONALE

MATÉRIAUX

14 COLLOQUES

DANS UN MÊME LIEU !

www.materiaux2022.org

La diffusion de neutrons

Un conducteur thermique unidimensionnel : SrCuO₂

Résumé Les cuprates quasi-1D tels que SrCuO₂ présentent des propriétés de conduction thermique fortement anisotropes le long de la direction des chaînes de spins CuO, où les excitations magnétiques (spinons) contribuent au transport de chaleur. Les mécanismes gouvernant la conduction thermique magnétique sont sondés dans cet article, en particulier les interactions spinons-défauts, via l'introduction de quantités très faibles de dopants non magnétiques sur le site du cuivre. Des expériences de diffusion inélastique des neutrons montrent l'ouverture systématique de pseudogaps de spin dans les spectres d'excitations magnétiques des matériaux dopés, directement liés à l'effondrement de la conduction thermique magnétique dans ces composés.

Mots-clés Chaînes de spins, basse dimension, conduction thermique, diffusion des neutrons, spinons, phonons.

Abstract A one-dimensional heat conductor: SrCuO₂

Low dimensional cuprates, such as SrCuO₂, exhibit highly anisotropic thermal conduction properties along the CuO spin-chains direction, where magnetic excitations (spinons) contribute to the heat transport process. In this article the mechanisms that govern the magnetic heat conduction have been probed, and in particular spinon-defects scattering, through the introduction of minute amounts of nonmagnetic dopants on the copper site. Inelastic neutron scattering experiments show the systematic opening of spin pseudogaps in the magnetic excitation spectra, directly related to the collapse of the magnetic heat conduction, in the doped materials.

Keywords Spin chains, low-dimensional magnets, thermal conduction, neutron scattering, spinons, phonons.

La conduction thermique dans les solides (κ) est assurée par le biais de différentes particules et quasi-particules, dont la nature dépend de celle du matériau considéré. Ainsi, dans les métaux, la chaleur est généralement, et majoritairement, véhiculée par les électrons, alors que dans les isolants, ce sont les vibrations du réseau cristallin, les phonons, qui deviennent la contribution dominante au transport de la chaleur. Dans les matériaux isolants possédant des propriétés magnétiques particulières, la propagation de la chaleur peut également se faire par l'intermédiaire d'un autre type de quasi-particules : les excitations de spins.

C'est dans un grenat de fer et d'yttrium ferrimagnétique que le transport de la chaleur par les excitations magnétiques, dans ce cas des ondes de spins ou « magnons », a été mis en évidence pour la première fois [1]. À la suite de cette découverte, l'existence de la conduction thermique magnétique a été généralisée à de nombreux composés et, en particulier, aux systèmes à chaînes de spins, matériaux dans lesquels le réseau d'ions magnétiques est (quasi)-unidimensionnel [2].

Il existe un certain nombre de composés antiferromagnétiques à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ dans lesquels les mesures de transport thermique mettent en évidence le rôle des spinons (voir encadré). Parmi eux, on trouve KCuF₃, dans lequel les mesures de κ montrent une contribution supplémentaire à κ_{phonons} dans la direction des chaînes de spins, de l'ordre de $\kappa_{\text{mag}} \approx 4 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à 100 K. C'est également dans ce composé que le spectre d'excitations magnétiques associé aux spinons (figure 1b) a été mesuré par spectroscopie de neutrons pour la première fois [3]. Dans ce cas (chaînes de type Heisenberg), le spectre caractéristique obtenu est appelé « continuum à deux spinons », car il correspond à la superposition d'états de paires de spinons. Ce spectre ne présente pas de gap en énergie entre l'état fondamental et le premier état excité, car les spinons peuvent être excités par une quantité infinitésimale d'énergie (figure 1).

Encadré

Les spinons

Dans le cas des systèmes à chaînes de spins $\frac{1}{2}$ antiferromagnétiques, les excitations magnétiques ne sont plus des ondes de spins classiques, mais des entités appelées spinons [4]. Dans le cas d'une chaîne de type Ising, ces spinons peuvent être vus comme des parois de domaines magnétiques se propageant librement le long d'une chaîne d'ions infinie (figure 1a). Un retournement d'un spin au sein de la chaîne (excitation de spin total $\Delta S = 1$) entraîne la rupture de l'interaction antiferromagnétique entre le spin renversé et ses deux plus proches voisins. Cette excitation se fractionne alors en deux excitations de spin $\frac{1}{2}$, appelées spinons, qui vont se propager, tout le long de la chaîne, induisant, de site en site, le retournement des spins voisins – d'où l'image de deux parois de domaines magnétiques glissant le long d'une chaîne.

Parmi d'autres réalisations expérimentales des chaînes des spins $\frac{1}{2}$ Heisenberg, SrCuO₂ présente lui aussi une contribution spectaculaire des spinons au transport de la chaleur, avec $\kappa_{\text{mag}}(\text{max}) \approx 800 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ à $T = 37 \text{ K}$, dans la direction des chaînes de spins Cu-O (figure 2). Cette valeur est largement supérieure à la conduction thermique du cuivre métallique ($\sim 300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$), couramment employé pour l'évacuation de la chaleur dans les systèmes d'électronique de puissance. Le déplacement du pic de conduction thermique vers les hautes températures pourrait alors s'avérer une solution radicale au problème du transport de la chaleur générée par l'échauffement des composants électroniques, permettant son acheminement efficace et unidirectionnel vers un puits thermique du fait du caractère unidimensionnel de ce composé.

La conduction thermique dans SrCuO₂ est balistique ; elle dépend donc fortement des divers mécanismes d'interaction entre les quasi-particules, spinons et phonons, ainsi que de

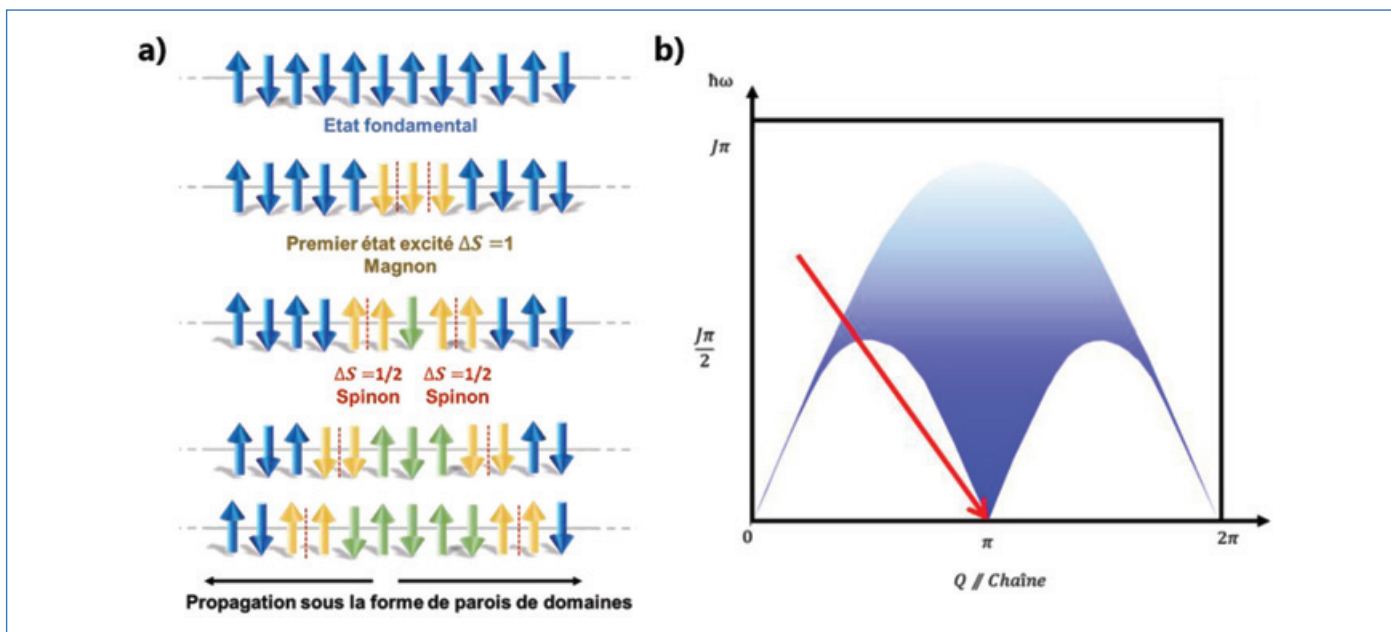


Figure 1 - (a) Représentation schématique de la création et de la propagation d'excitations de spinons dans une chaîne antiferromagnétique 1D de spins $1/2$ (représentés par les flèches), sous la forme de parois de domaines. (b) Calcul théorique de la relation de dispersion [7] : énergie ($\hbar\omega$) en fonction du vecteur d'onde (q) dans l'espace réciproque, associée à la propagation des spinons. Le continuum à deux spinons est centré à $q = \pi$. J représente l'interaction de superéchange magnétique entre deux spins dans la chaîne antiferromagnétique. Le poids spectral des excitations est plus important près de la borne inférieure du continuum, avec un maximum d'intensité au point $q = \pi$. La flèche rouge indique la région à basse énergie du continuum où nos mesures de diffusion des neutrons ont été réalisées (voir figure 3).

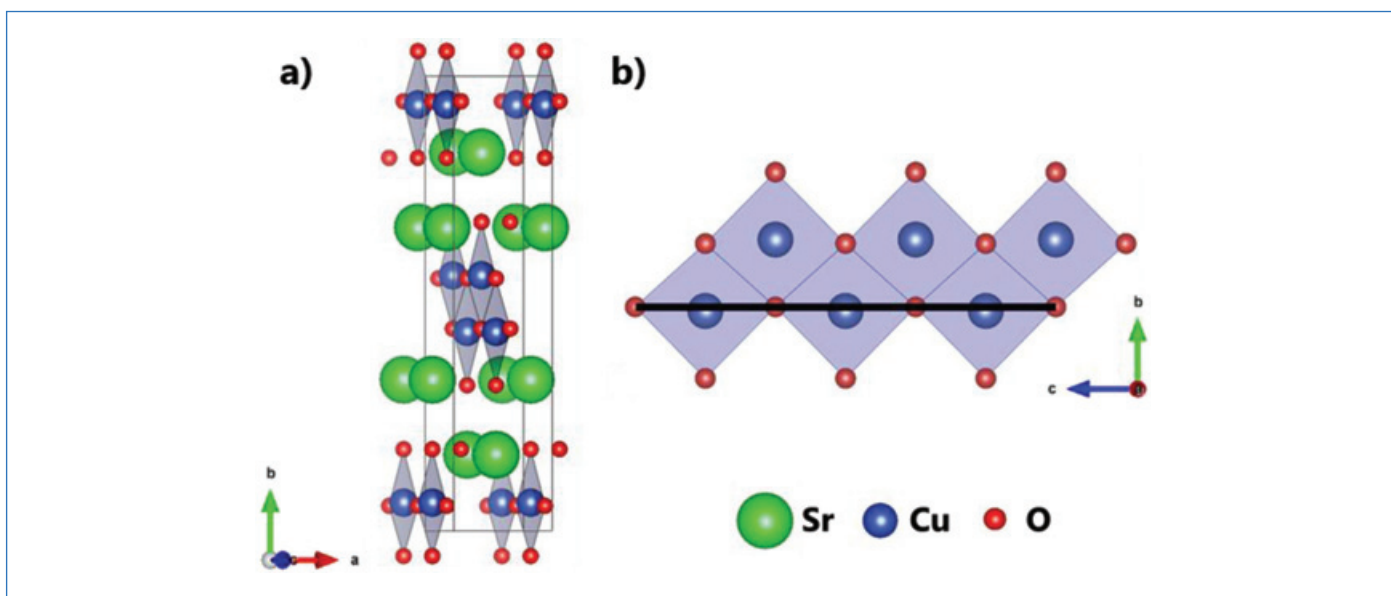


Figure 2 - (a) Structure cristalline de SrCuO_2 groupe d'espace orthorhombique #63 : $Cmcm$, avec $a = 3,573 \text{ \AA}$, $b = 16,317 \text{ \AA}$, $c = 3,910 \text{ \AA}$. (b) Projection dans le plan $[a, c]$ montrant les chaînes Cu-O suivant l'axe c (comme indiqué par la ligne en noir).

ces dernières avec les défauts structuraux ou chimiques. Nos études avaient pour objectif d'examiner ces processus à une échelle microscopique, dans le but d'interpréter les propriétés macroscopiques de transport thermique. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés aux interactions de type spinon-défauts chimiques, afin de sonder l'impact de ces derniers sur le libre parcours moyen de propagation des spinons, et donc sur la conduction thermique d'origine magnétique.

Pour ce faire, nous avons synthétisé une série de monocristaux de SrCuO_2 , purs et/ou dopés, par des taux contrôlés d'impuretés non magnétiques sur le site du Cu^{2+} (taux de dopages de

l'ordre de 1 % par du Mg^{2+} , Zn^{2+} , Pd^2 , etc.) ou par des cations de valences différentes sur le site du Sr^{2+} (La^{3+} ou K^+). Ce dernier type de dopage conduit à un changement de l'état de valence du Cu^{2+} au sein des chaînes via l'introduction d'électrons/trous. Ce travail a été mené au sein de l'équipe SP2M (Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris-Saclay) où les monocristaux ont été synthétisés par la méthode de fusion de la zone solvante dans un four à image. Nous avons ensuite étudié ces monocristaux par diffusion inélastique des neutrons : en effet, la spectroscopie neutronique permet, comme dans le cas de KCuF_3 , l'observation indirecte des spinons, dans une gamme d'énergie typiquement comprise entre 0 et 100 meV.

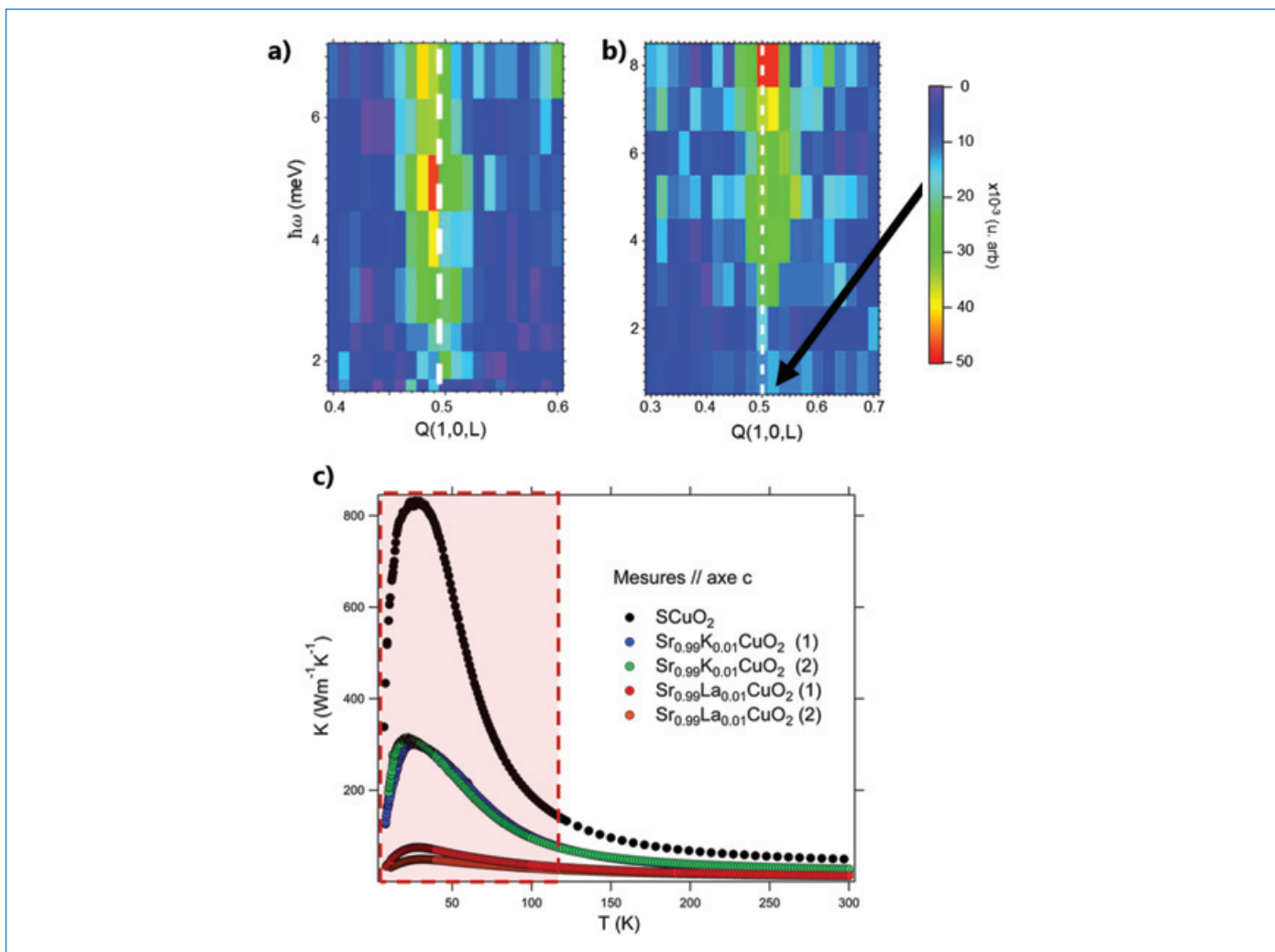


Figure 3 - Cartes d'intensités $(Q, \hbar\omega)$ de l'espace réciproque montrant le spectre d'excitations magnétiques des composés (a) $\text{Sr}_{0.99}\text{La}_{0.01}\text{CuO}_2$ et (b) $\text{SrCu}_{0.99}\text{Mg}_{0.01}\text{O}_2$ à très basse énergie (région indiquée par la flèche rouge sur la figure 1b). La position du continuum à deux spinons est indiquée par les pointillés blancs. La flèche noire montre la déplétion de la densité d'état magnétique, à basse énergie, due à l'ouverture du pseudogap de spins. Cette mesure a été réalisée à $T = 4$ K dans la direction des chaînes de spins $(1,0,L)$ sur le spectromètre neutrons trois-axes 4F1 du LLB. (c) Mesures de la conduction thermique dans la direction des chaînes de spins κ_c , dans le composé SrCuO_2 pur et les composés dopés par du La^{3+} ou du K^+ sur le site du Sr^{2+} (deux mesures par composition). κ_c est réduite de manière significative en présence d'un dopant, dans la gamme de température de 0 à 100 K indiquée par la zone rouge. On rappelle que dans la direction c , le transport de la chaleur se fait par l'intermédiaire des phonons et des spinons.

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons, réalisées au Laboratoire Léon Brillouin, ont révélé que la présence de défauts chimiques dans les chaînes de spins, même en très faibles quantités ($\sim 1\%$), cause l'ouverture systématique d'un pseudo-gap de spin d'environ 7 meV (figure 3a-b). L'amplitude de ce gap est proportionnelle au taux de défauts chimiques. L'origine de ce pseudo-gap de spin est la fragmentation des chaînes en segments de longueurs finies, qui tend à confiner les spinons au sein de ces segments [5]. Il en résulte une réduction du libre parcours des spinons, qui entraîne une diminution (voire une suppression) de la conduction thermique d'origine magnétique mesurée entre 2 et 100 K dans les composés substitués (figure 3c) (gamme de température qui correspond à l'amplitude du pseudo-gap de spins). La sensibilité du continuum à deux spinons à la présence d'impuretés justifie l'importance de choisir des précurseurs de haute pureté pour synthétiser des monocristaux présentant des conductivités thermiques élevées [6].

Ces travaux ont été réalisés en collaboration avec Loreynne Pinsard-Gaudart, Romuald Saint-Martin et Patrick Berthet (ICMMO), Françoise Damay, Sylvain Petit et Yvan Sidis (LLB), Frédéric Bourdarot (ILL), Christian Hess et Georg Horn (IFW-Dresden).

- [1] S.R. Boona, J.P. Heremans, Magnon thermal mean free path in yttrium iron garnet, *Phys. Rev. B.*, **2014**, 90(6), 064421.
- [2] C. Hess, Heat conduction in low-dimensional quantum magnets, *Eur Phys J.*, **2007**, 151(1), p. 73-83.
- [3] B. Lake, D.A. Tennant, J.S. Caux, T. Barthel, U. Schollwöck, S.E. Nagler, C.D. Frost, Multispinon continua at zero and finite temperature in a near-ideal Heisenberg chain, *Phys. Rev. Lett.*, **2013**, 111(13), 137205.
- [4] H.-J. Mikeska, A.K. Kolezhuk, One-dimensional magnetism, *Quantum Magnetism*, **2004**, p. 1-83.
- [5] D. Bounoua, R. Saint-Martin, S. Petit, P. Berthet, F. Damay, Y. Sidis, F. Bourdarot, L. Pinsard-Gaudart, Impurity-induced spin pseudogap in SrCuO_2 doped with Mg, Zn, or La, *Phys. Rev. B.*, **2017**, 95(22), 224429, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.95.224429>
- [6] N. Hlubek, P. Ribeiro, R. Saint-Martin, A. Revcolevschi, G. Roth, G. Behr, B. Büchner, C. Hess, Ballistic heat transport of quantum spin excitations as seen in SrCuO_2 , *Phys. Rev. B*, **2010**, 81(2), 020405.
- [7] J. Des Cloizeaux, J. Pearson, Spin-wave spectrum of the antiferromagnetic linear chain, *Phys. Rev.*, **1962**, 128(5), 2131.

Dalila BOUNOUA,
Chercheuse, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay.

* dalila.bounoua@cea.fr

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

Résumé 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 collaboratrices et 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 neutrons et rendent cette technique absolument indispensable dans l'étude des propriétés structurales et dynamiques de la matière molle. Cet article présente quelques exemples couvrant plusieurs thématiques de la matière molle, illustrant les différentes possibilités d'utilisation de la diffusion de neutrons.

Mots-clés Diffusion de neutrons, matière molle, structure, dynamique, nanoparticules, polymères, interfaces.

Abstract Neutron scattering: how can it help us understand soft matter?

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. This article presents some examples covering several themes of soft matter and that illustrate the different possibilities of using neutron scattering.

Keywords Neutron scattering, 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 collaboratrices et collaborateurs. Pierre-Gilles de Gennes a popularisé ce terme en l'incluant dans son discours de réception du prix Nobel en 1991 [1]. 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 de très grands changements de la structure et de ses propriétés. La matière molle est majoritairement composée de molécules organiques contenant des atomes légers : carbone, hydrogène, oxygène et azote. 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 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. 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 confiné entre les macromolécules. La diffusion de neutrons permet de sonder plusieurs de ces mouvements, par les techniques de diffusion de neutrons quasi-élastique, comme par exemple l'écho de spin de neutron (NSE : « neutron spin echo »).

La diffusion de neutrons 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 [2]). 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 deutération [3] (qui consiste à remplacer les hydrogènes d'une molécule par des deutériums) permettant d'utiliser les méthodes de variation de contraste isotopique (voir encadré 2). Ces approches ont permis dans les années 1970 [4-6] de valider expérimentalement des théories développées quelques années auparavant [7-8] 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) [9].

Un fondu de polymère ne diffuse pas les neutrons car il est constitué uniquement de chaînes toutes identiques

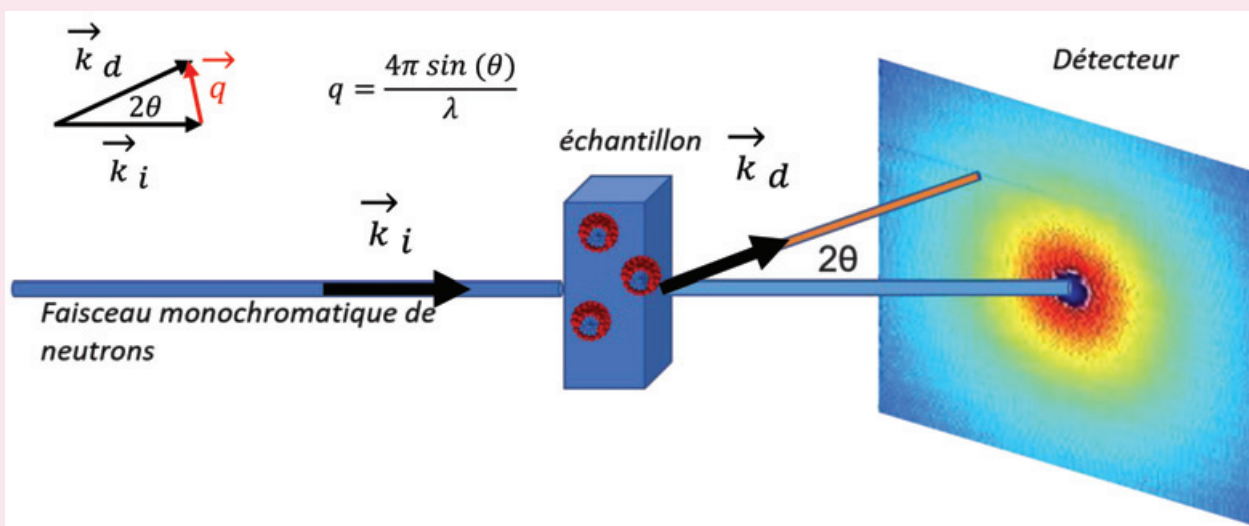
chimiquement. En revanche, en introduisant une certaine proportion de chaînes deutérées, il est possible de révéler le facteur de forme (i.e. la forme) d'une chaîne polymère (également appelé facteur de structure intra-chaîne), et ainsi d'avoir accès à des informations importantes sur sa conformation (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 (appelées 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.

Encadré 1

La diffusion de neutrons 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 ci-dessous 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 atomes de l'échantillon. L'angle de diffusion entre le faisceau incident et le faisceau diffusé est appelé 2θ et permet de définir q , le vecteur de diffusion. La taille R des objets qu'il est possible de mesurer est proportionnelle à $2\pi/q$.



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, il faudra alors 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. À l'Institut Laue Langevin (ILL), à Grenoble, l'appareil D11 permet d'aller jusqu'à $q = 3 \times 10^{-4} \text{ \AA}^{-1}$ 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*).

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 (H_2O) et de l'eau lourde (D_2O).

Atome	H	D	C	O	N
b (fm = 10^{-15} m)	- 3,74	6,67	6,65	5,80	9,36

Molécule	H_2O	D_2O
ρ (10^{10} cm $^{-2}$)	- 0,56	6,38

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 :

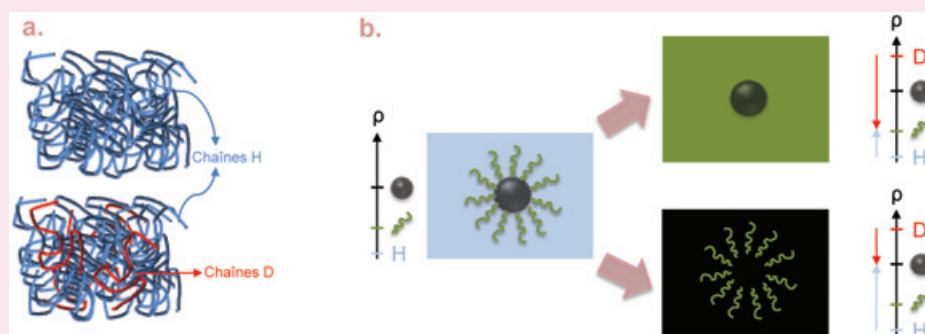
$$\rho = \frac{\sum b_i}{v}$$

Au cours d'expériences de diffusion neutronique, l'intensité diffusée est directement reliée :

- au facteur de forme de l'objet diffusant, $P(q)$, qui permet de remonter à la forme et à la taille de l'objet ;
- au facteur de structure, $S(q)$, qui rend compte de la nature des interactions entre objets ;
- et 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 et le deutérium. En effet, la différence importante entre les b de ces deux isotopes (voir *tableau*) 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 *figure a*, haut). En remplaçant certaines chaînes par leurs équivalentes deutérées, un contraste est créé (*figure a*, 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 (NP) dispersées dans un solvant dont la surface est recouverte de chaînes polymères (*figure b*, 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 NP ou des chaînes de polymère, il est possible d'éteindre soit le signal des chaînes (*figure b*, en haut à droite), soit le signal des NP (*figure b*, en bas à droite) et ainsi analyser le signal seul des NP ou de la couronne de polymère, respectivement. Cela permet de décorrélérer 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.



(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.

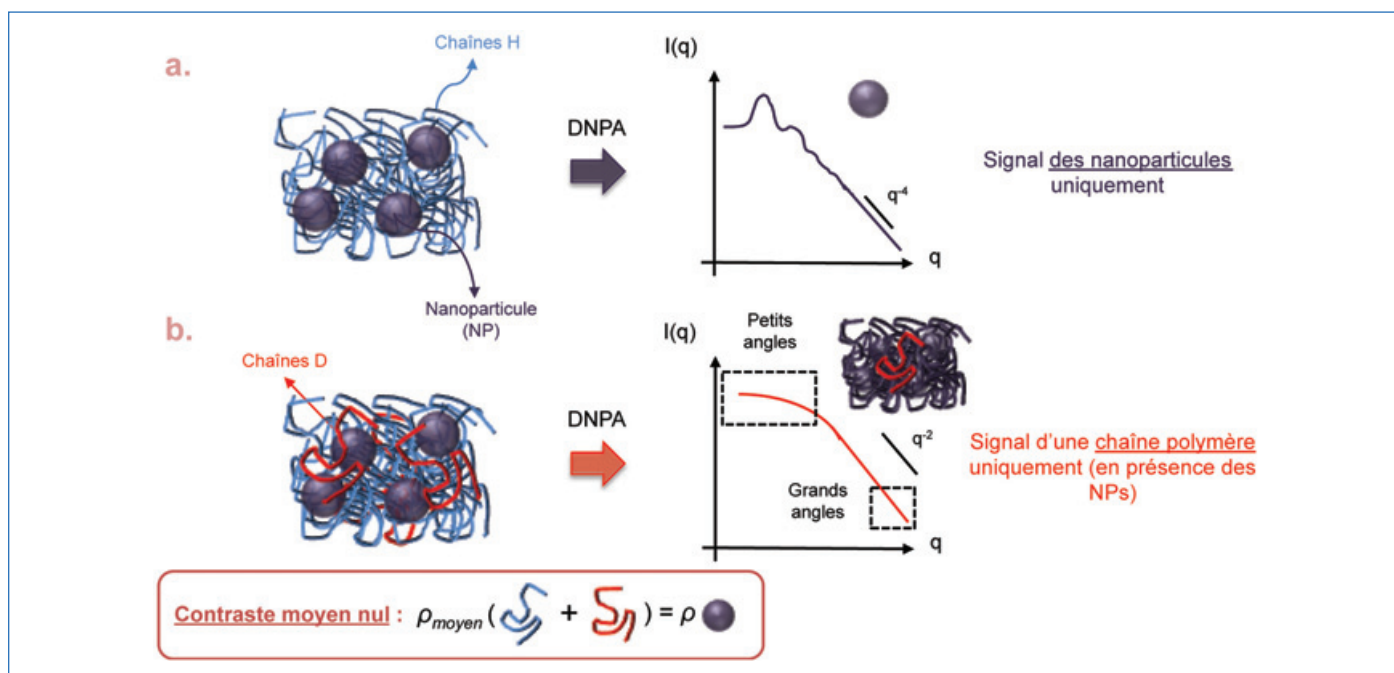


Figure 1 - Représentation schématique d'une mesure DNPA pour (a) des NP dispersées dans un fondu constitué uniquement de chaînes H et (b) dans des conditions de contraste moyen nul. Dans ce cas, tout se passe comme si le facteur de forme d'une seule chaîne était mesuré.

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

L'ajout de nanoparticules (NP) 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 petites molécules 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 NP, 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 NP. 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 NP, seul le signal des NP sera mesuré (voir le spectre d'intensité diffusée $I(q)$ en fonction du vecteur de diffusion q de la *figure 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 NP, le signal des NP est « éteint » et seul le facteur de structure intra-chaîne du polymère est mesuré (mais toujours en présence des NP, voir *figure 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 *figure 1b* permet de déterminer R_g mais est très sensible à la moindre erreur dans l'extinction du signal des NP, alors que la zone à plus grands q de ce spectre, moins sensible à ces erreurs, permet de remonter au rapport $R_{g, \text{avec NP}}/R_{g, \text{sans NP}}$. 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 NP.

Cette approche a permis d'étudier l'influence de la concentration et de la taille des NP (typiquement de 1 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 2000 [10], 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 NP supérieures à 10 nm [11]. Toutefois, le cas des très petites NP (< 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, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote, 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 peu « visibles » aux rayons X, alors qu'ils sont relativement bien contrastés 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 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

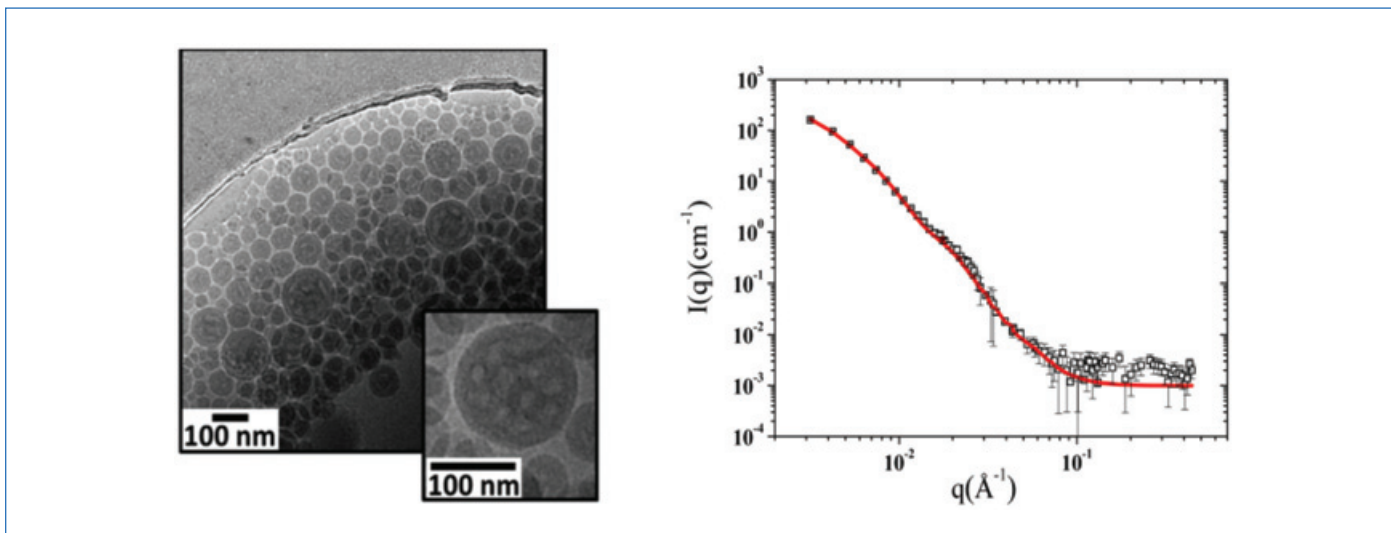


Figure 2 - À gauche : image par cryo-TEM de nano-assemblages de polymères. À droite : spectre de diffusion de neutrons des mêmes assemblages, permettant de déterminer leur taille ainsi que leur forme. La DNPA permet de déterminer que ces objets sont des vésicules multilamellaires dont les lamelles se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

biocompatibles complexes telles que ces vésicules avec des lamelles courbées à base de polyoxazoline [12]. 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 [13] : Isabelle Grillo a pu montrer, grâce à la DNPA, la transition en gouttelettes 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 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 de 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 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 protovirus du rat (Kilham rat virus) a pu être déterminée [14]. 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 enfermé. 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 à 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) [15]. 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 » via des mesures cinétiques [16]. Ainsi ces études ont permis de comprendre le mécanisme d'auto-assemblage du virus de la marbrure chlorotique de la cornille (CCMV en anglais).

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 domaines [17]. 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.

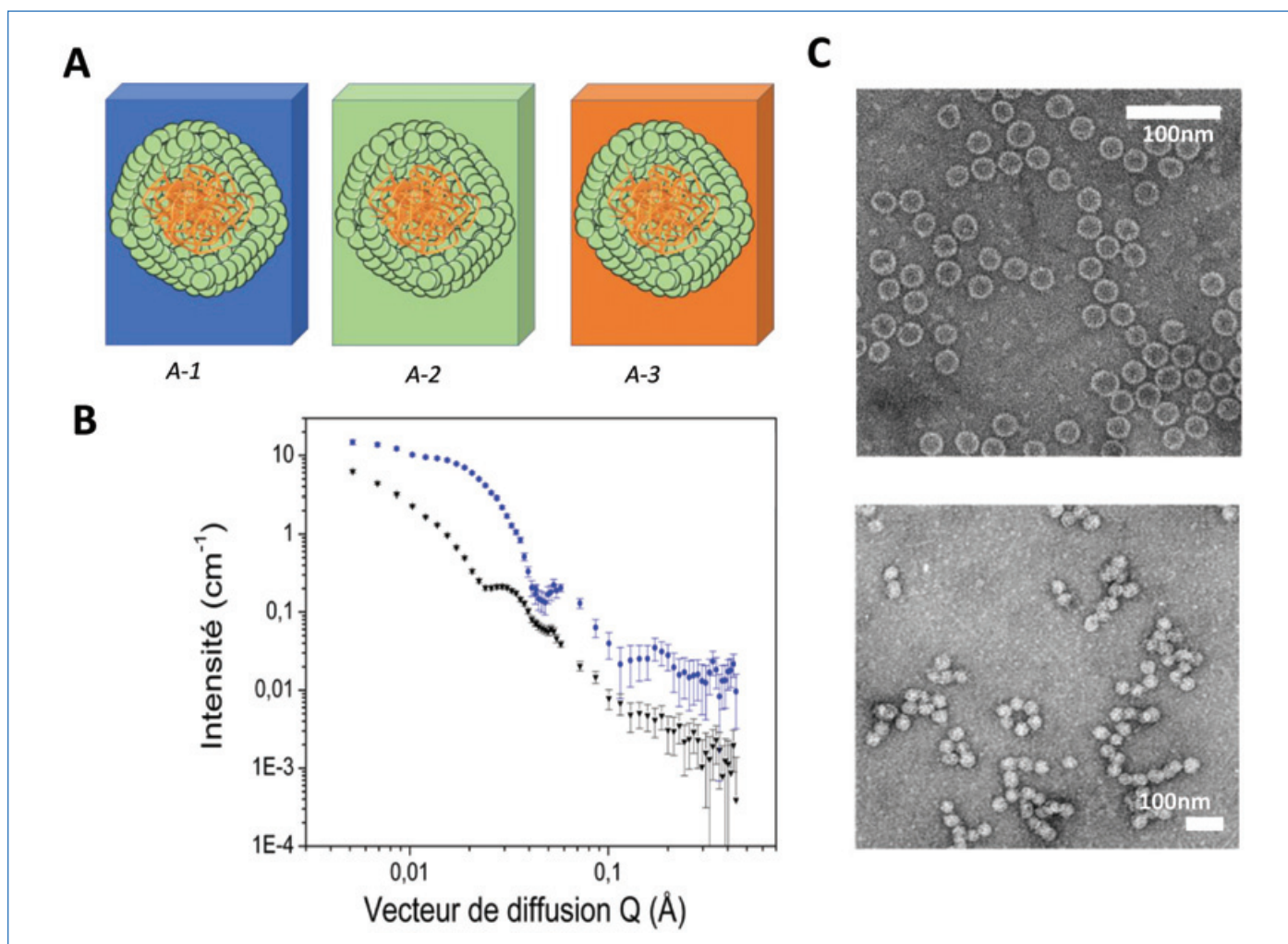


Figure 3 - (A) Schéma de principe de la variation de contraste pour un virus icosaédral. La capside protéique est représentée en vert, l'ARN en orange. En jouant sur le ratio H_2O/D_2O , le contraste du solvant peut être modulé (le contraste est symbolisé ici par des couleurs) afin d'observer soit tout le système, soit la capside, soit l'intérieur de la capside. (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).

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 nm [18]. Elle permet d'utiliser les propriétés uniques des neutrons, telles que le contraste isotopique (notamment pour l'hydrogène entre H et D), 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 permet le plus souvent de lever les ambiguïtés.

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

La réflectivité de neutrons a contribué à 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-actifs [19]. 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

Encadré 3

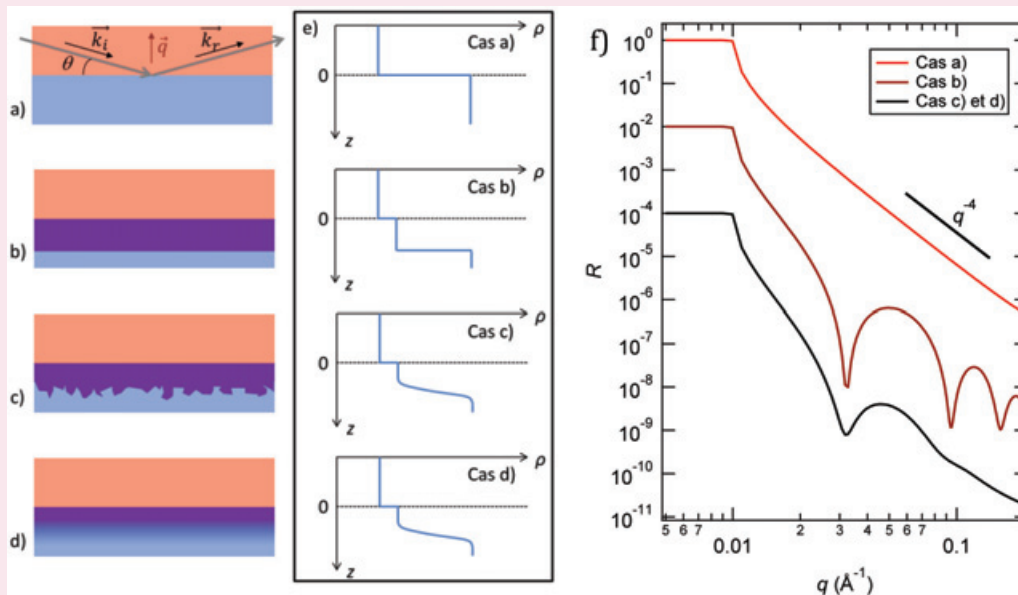
Réflexivité

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 ci-dessous). 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.



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, lisses avec le milieu 1, rugueuse avec le milieu 2. d) Interface avec un film mince présentant des surfaces planes avec les deux milieux, franches avec le milieu 1, interdiffuse avec le milieu 2. e) Profils de densité de longueur de diffusion correspondant aux cas réflectivité correspondant 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.

ont pu être validés. L'effet de la présence de protéines transmembranaires a aussi été étudié [20]. 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 lumière [21]. 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 [22] (figure 4a).

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 (figure 4b) 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

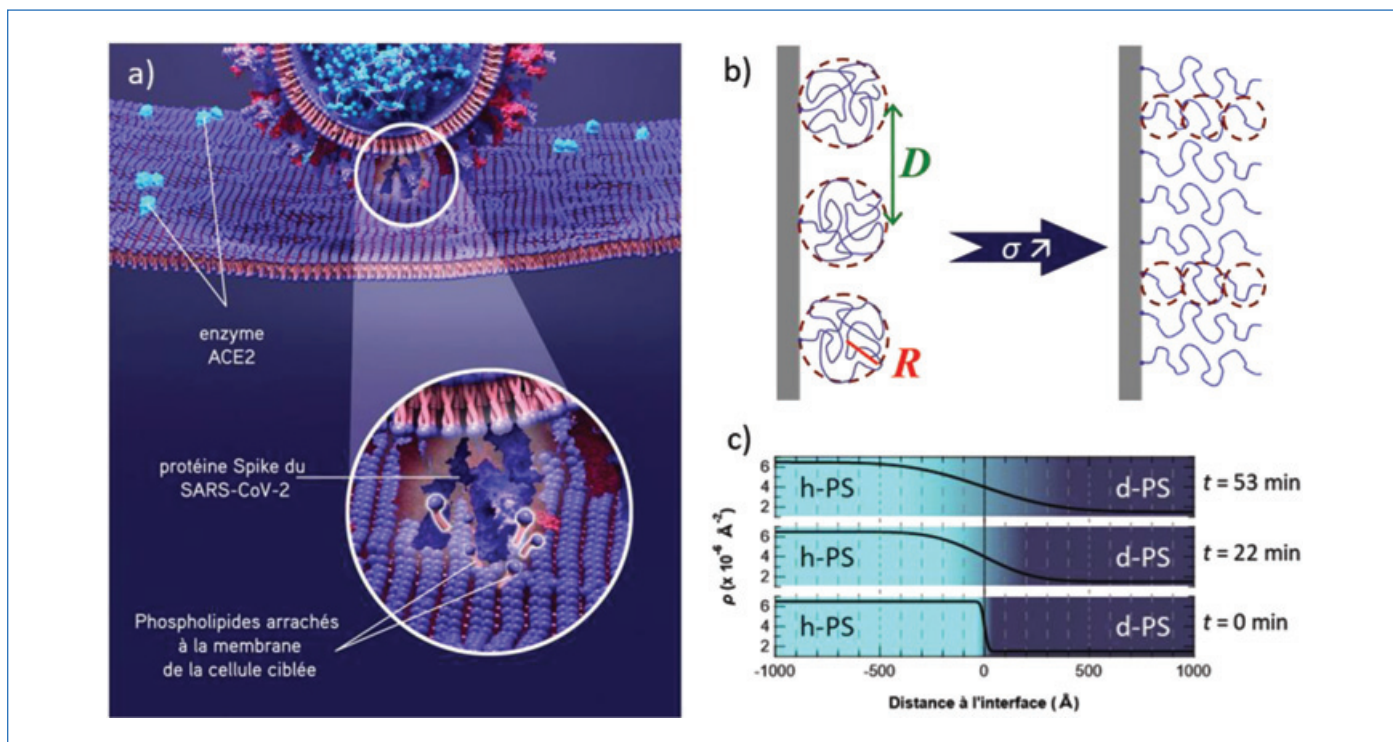


Figure 4 - a) Illustration du rôle de la protéine Spike du SARS-CoV-2 sur les membranes cellulaires. © Institut Laue Langevin/[22]. b) Illustration des régimes champignon (à gauche, la distance entre points de greffage est supérieure au diamètre moyen des macromolécules, $D > 2R$) et brosse (à droite); 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 de [23].

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 deux 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'interdiffusion [23-25] (figure 4c). Une étude américaine a récemment étudié le phénomène d'auto-adhésion sur des surfaces modifiées avec des chaînes de polymère adsorbées [26]. 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.

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 pour leur travaux utilisant la diffusion des neutrons [27].

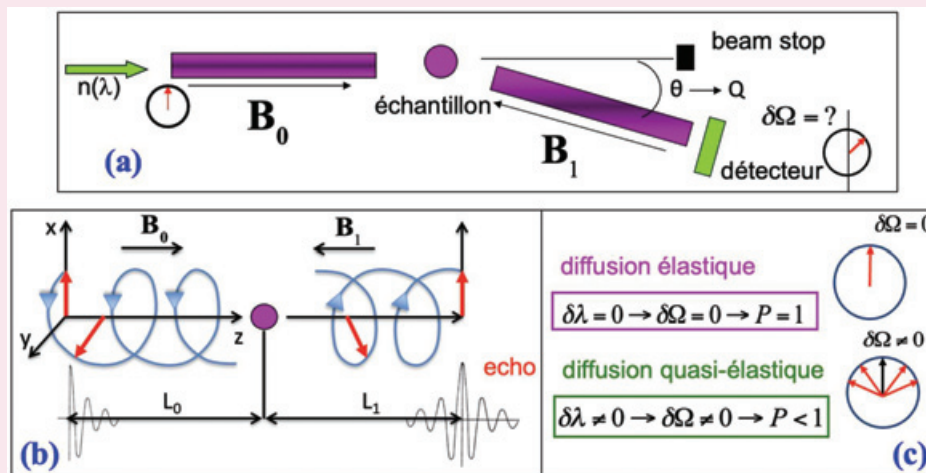
Brièvement, l'information dynamique est contenue dans le transfert d'énergie neutron-échantillon à un vecteur de diffusion Q donné. La mesure de ce transfert repose sur la connaissance de l'énergie des neutrons incidents et diffusés. Les neutrons thermiques utilisés dans ces expériences ont des énergies 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 interatomiques 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 instrumental conséquent a été nécessaire pour mesurer des transferts d'énergie de l'ordre de meV dans les cas des rayons X. La diffusion de neutrons 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 dans ce numéro les articles de S. Petit, F. Damay et D. Bounoua sur l'apport de la diffusion de neutrons dans le domaine du magnétisme et des matériaux). Dans la matière molle, où les systèmes désordonnés sont de loin la norme, des transferts d'énergie beaucoup plus faibles sont intéressants,

Encadré 4

Principe de l'écho de spin de neutron

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 (NSE : « neutron spin echo ») 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.



Principe de la technique de 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 de 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 ci-dessus. 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 6a) 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 ci-dessus, 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 partie (b) de la figure ci-dessus. 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.

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 : « 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

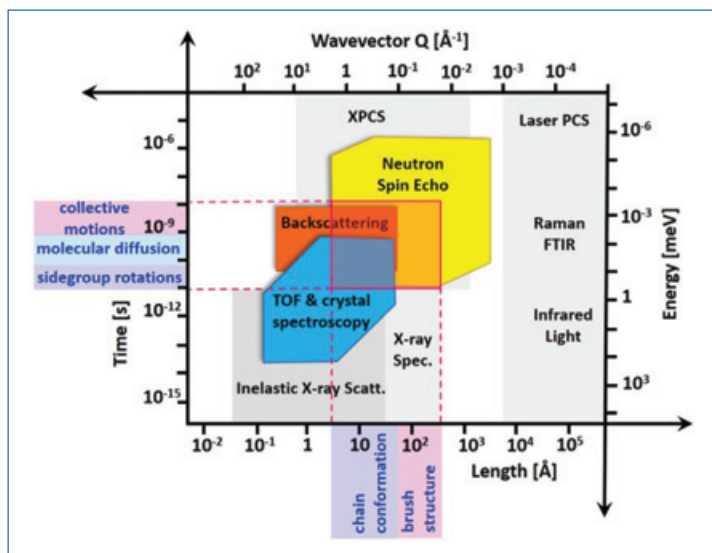


Figure 5 - Échelles de temps et de l'espace accessibles par les trois techniques de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) : temps de vol (TOF), rétrodiffusion (« backscattering ») et écho de spin de neutron (NSE), ainsi que les « modes » dynamiques des polymères sondés. Reproduit de [31] avec permission de AIP Publishing.

rendront l'échelle de temps de la microseconde facilement disponible [30]. Le principe du NSE est présenté plus en détail dans l'encadré 4.

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 (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 enchevêtré [32] (figure 6).

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 tube [36] ou l'importance de la topologie en anneau sur la dynamique des polymères [37-38]. Le NSE a contribué et continue de contribuer à l'étude de la dynamique dans un certain nombre d'autres systèmes macromoléculaires, tels que les mouvements internes des protéines [39], la dynamique dans les microgels [40] ou encore la dynamique dans les membranes biologiques, où le NSE en incidence rasante est mis à profit [41]. 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).

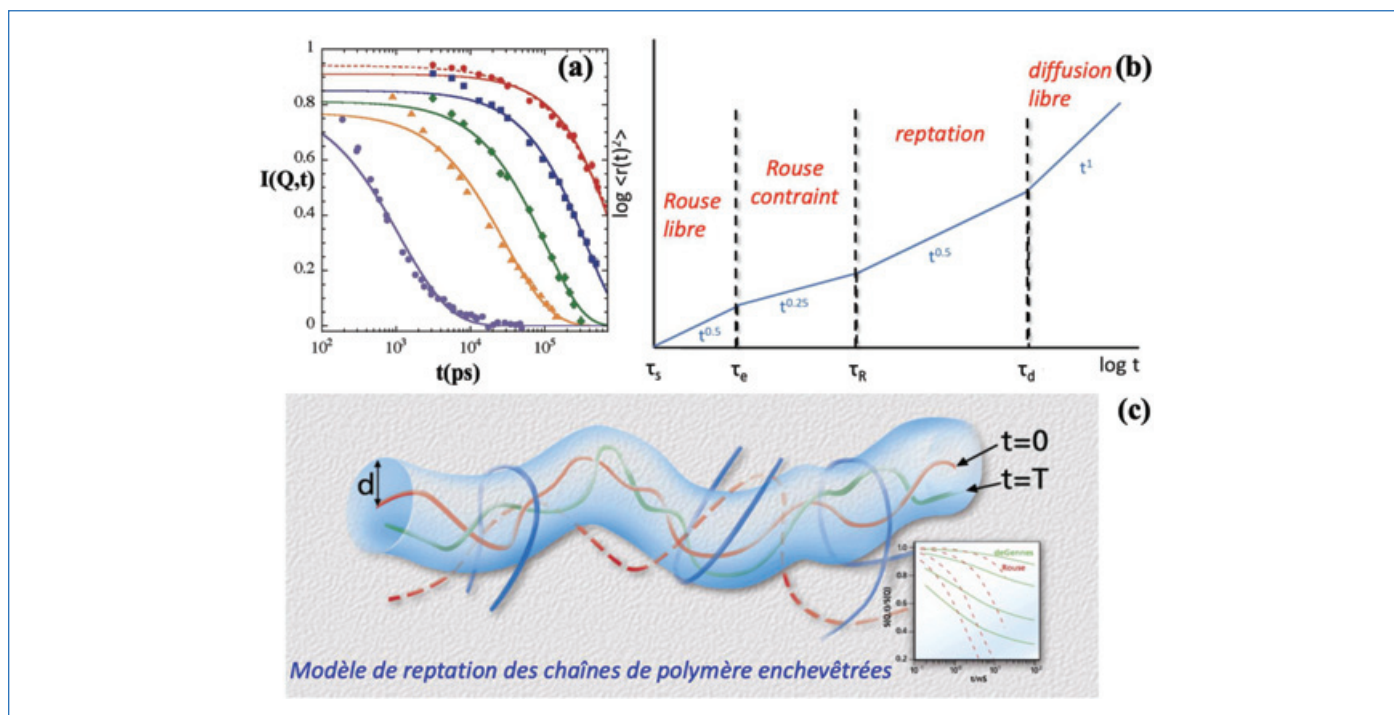


Figure 6 - (a) La quantité physique mesurée dans les expériences de NSE est la fonction de diffusion intermédiaire, $I(Q,t)$. Voici un exemple de données de NSE provenant d'un fondu de poly(éthylène-alt-propylène) (symboles), ainsi que des ajustements par le modèle de Rouse (lignes pleines). Reproduit avec permission de [33], © 2011 American Chemical Society. (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. Adaptée de [34-35]. (c) Représentation schématique du modèle de reptation des chaînes de polymères en régime enchevêtré. Adaptée de graphiques de Forschungszentrum Juelich.

Ici, la dynamique de la chaîne est couplée à celle des contre-ions de compensation 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 neutrons ou avec d'autres techniques [42].

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, de nouvelles sources de neutrons plus puissantes (voir dans ce dossier les articles suivants) et des pouvoirs croissants en deutération sélective, 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.

[1] P.-G. de Gennes, *Soft matter*, *Science*, **1992**, 256, p. 495-498.
[2] N° spécial Polymères, *L'Act. Chim.*, **2020**, 456-457-458.
[3] L. Li, J. Jakowski, C. Do, K. Hong, Deuteration and polymers: rich history with great potential, *Macromolecules*, **2021**, 54, p. 3555-3584.
[4] D.G.H. Ballard, G.D. Wignall, J. Schelten, Measurement of molecular dimensions of polystyrene chains in the bulk polymer by low angle neutron diffraction, *Eur. Polym. J.*, **1973**, 9, p. 965-969.
[5] J.P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins *et al.*, Conformation of polymer chain in the bulk, *Macromolecules*, **1974**, 7, p. 863-872.
[6] R.G. Kirste, W.A. Kruse, K. Ibel, Determination of the conformation of polymers in the amorphous solid state and in concentrated solution by neutron diffraction, *Polymer*, **1975**, 16, p. 120-124.
[7] P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, **1953**.
[8] P.-G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, **1979**.
[9] M. Rubinstein, R.H. Colby, *Polymer Physics*, Oxford University Press, **2003**.
[10] A.I. Nakatani, W. Chen, R.G. Schmidt, G.V. Gordon, C.C. Han, Chain dimensions in polysilicate-filled poly(dimethyl siloxane), *Polymer*, **2001**, 42, p. 3713-3722.
[11] N. Jouault, S.K. Kumar, R.J. Smalley, C. Chi, R. Moneta *et al.*, Do very small POSS nanoparticles perturb s-PMMA chain conformations?, *Macromolecules*, **2018**, 51, p. 5278-5293.
[12] C. Le Coeur, C. Lorthioir, A. Feoktystov, B. Wu, G. Volet, C. Amiel, Laponite/poly(2-methyl-2-oxazoline) hydrogels: interplay between local structure and rheological behaviour, *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 582, p. 149-158.
[13] I. Grillo, Pourquoi le pastis se trouble ? Un mystère enfin élucidé par la physico-chimie, *L'Act. Chim.*, **2005**, 289, p. 41-45.
[14] C. Wobbe, S. Mitra, V. Ramakrishnan, Structure of the capsid of Kilham rat virus from small-angle neutron scattering, *Biochemistry*, **1984**, 23, p. 6565-6569.
[15] G. Tresset, M. Tatou, C. Le Coeur, M. Zeghal, V. Bailleux *et al.*, Weighing polyelectrolytes packaged in viruslike particles, *Phys. Rev. Lett.*, **2014**, 113, 128305.
[16] M. Chevreuil, D. Law-Hine, J. Chen, S. Bressanelli, S. Combet *et al.*, Nonequilibrium self-assembly dynamics of icosahedral viral capsids packaging genome or polyelectrolyte, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, p. 1-9.
[17] R. Thomas, Neutron reflection from liquid interfaces, *Ann. Rev. Phys. Chem.*, **2004**, 55, p. 391-426.
[18] J. Daillant, A. Gibaud, *X-ray and neutron reflectivity: principles and applications*, Springer, **2008**, vol. 770.
[19] L. Braun, M. Uhlig, R. von Klitzing, R.A. Campbell, Polymers and surfactants at fluid interfaces studied with specular neutron reflectometry, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **2017**, 247, p. 130-148.
[20] G. Fragneto, R. Delhom, L. Joly, E. Scoppola, Neutrons and model membranes: moving towards complexity, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, **2018**, 38, p. 108-121.
[21] T. Mukhina, Y. Gerelli, A. Hemmerle, A. Koutsoubas, K. Kovalev *et al.*, Insertion and activation of functional Bacteriorhodopsin in a floating bilayer, *J. Colloid Interface Sci.*, **2021**, 597, p. 370-382.
[22] A. Luchini, S. Micciulla, G. Corucci, K.C. Batchu, A. Santamaria *et al.*, Lipid bilayer degradation induced by SARS-CoV-2 Spike protein as revealed by neutron reflectometry, *Sci. Rep.*, **2021**, 11, 14867.
[23] G. Felcher, A. Karim, T. Russell, Interdiffusion at the interface of polymeric bilayers: evidence for reptation?, *J. Non-Cryst. Solids*, **1991**, 131, p. 703-708.

[24] K. Kunz, J. Reiter, A. Götzelmann, M. Stamm, Model-free analysis of neutron reflectivity data from polymer thin films with the simulated annealing technique, *Macromolecules*, **1993**, 26, p. 4316-4323.
[25] R. Schnell, M. Stamm, C. Creton, Direct correlation between interfacial width and adhesion in glassy polymers, *Macromolecules*, **1998**, 31, p. 2284-2292.
[26] N. Jiang, M. Sen, W. Zeng, Z. Chen, J.M. Cheung *et al.*, Structure-induced switching of interpolymer adhesion at a solid-polymer melt interface, *Soft Matter*, **2018**, 14, p. 1108-1119.
[27] The Nobel Prize in Physics 1994, www.nobelprize.org/prizes/physics/1994/summary
[28] *Neutron Spin Echo Spectroscopy: Basics, Trends and Applications*, Springer-Verlag, **2003**, vol. 601, p. XV, 350.
[29] Website for Neutron backscattering spectroscopy, www.ill.eu/other_sites/BS-review/index.htm
[30] M. Monkenbusch, Neutron spin echo spectroscopy for the European Spallation Source, www.fz-juelich.de/jcms/jcms-1/EN/Leistungen/ESS/Forschung/NeutronSpinEcho/artikel.html?nn=1073198
[31] R. Ashkar, Selective dynamics in polymeric materials: insights from quasi-elastic neutron scattering spectroscopy, *J. Appl. Phys.*, **2020**, 127, 151101.
[32] J. Colmenero, A. Arbe, Recent progress on polymer dynamics by neutron scattering: from simple polymers to complex materials, *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.*, **2013**, 51, p. 87-113.
[33] R. Perez-Aparicio, F. Alvarez, A. Arbe, L. Willner, D. Richter *et al.*, Chain dynamics of unentangled poly(ethylene-alt-propylene) melts by means of neutron scattering and fully atomistic molecular dynamics simulations, *Macromolecules*, **2011**, 44, p. 3129-3139.
[34] A. Herrmann, Polymer melts investigated by Field cycling NMR relaxometry: from simple liquid to reptation dynamics, University of Bayreuth, **2012**.
[35] D. Kruk, A. Herrmann, E.A. Rössler, Field-cycling NMR relaxometry of viscous liquids and polymers, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **2012**, 63, p. 33-64.
[36] M. Zamponi, M. Kruteva, M. Monkenbusch, L. Willner, A. Wischniewski *et al.*, Cooperative chain dynamics of tracer chains in highly entangled polyethylene melts, *Phys. Rev. Lett.*, **2021**, 126, 187801.
[37] D. Richter, S. Gooßen, A. Wischniewski, Celebrating soft matter's 10th Anniversary: topology matters: structure and dynamics of ring polymers, *Soft Matter*, **2015**, 11, p. 8535-8549.
[38] V. Arrighi, J.S. Higgins, Local effects of ring topology observed in polymer conformation and dynamics by neutron scattering - A review, *Polymers*, **2020**, 12, 1884.
[39] B. Farago, I.D. Nicholl, S. Wang, X. Cheng, D.J. Callaway, Z. Bu, 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.
[40] M. Perfetti, N. Gallucci, I. Russo Krauss, A. Radulescu, S. Pasini *et al.*, Revealing the aggregation mechanism, structure, and internal dynamics of poly(vinyl alcohol) microgel prepared through liquid-liquid phase separation, *Macromolecules*, **2020**, 53, p. 852-861.
[41] S. Jaksch, O. Holderer, H. Frielinghaus, A. Koutsoubas, P. Zolnierczuk *et al.*, Influence of NaCl on the structure and dynamics of phospholipid layers, *Front. Phys.*, **2021**, 9, 628219, <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.628219>
[42] F. Nallet, G. Jannink, J. Hayter, R. Oberthür, C. Picot, Observation of the dynamics of polyelectrolyte strong solutions by quasi-elastic neutron scattering, *J. Phys.*, **1983**, 44, p. 87-99.

Clémence Le COEUR¹, enseignante-chercheuse, **Nicolas JOUAULT**², enseignant-chercheur, **Natalie MALIKOVA**², chargée de recherche au CNRS, et **Guillaume SUDRE**³, enseignant-chercheur.

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est (ICMPE), CNRS - Université Paris-Est Créteil.

²Laboratoire de Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes interfaciaux (PHENIX), CNRS - Sorbonne Université, Paris.

³Laboratoire Ingénierie des Matériaux Polymères, Université Claude Bernard, Lyon.

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

La diffusion de neutrons

L'European Spallation Source (ESS)

Résumé Dès le début des années 1940, le développement des réacteurs nucléaires a permis l'étude des propriétés de la matière par diffusion de neutrons. L'utilisation de faisceaux de neutrons des réacteurs de recherche est à l'origine de nombreuses expériences et avancées scientifiques. Depuis la fin des années 1990, les nouvelles sources d'envergure sont basées sur le processus de spallation, modifiant considérablement les méthodes expérimentales et l'analyse des données. L'European Spallation Source (ESS), qui verra ses premiers neutrons en 2026, est le plus récent et plus ambitieux projet en date.

Mots-clés Diffusion de neutrons, spallation, temps de vol, accélérateurs, Europe, ESS.

Abstract European Spallation Source (ESS)

Since the early 1940s, the development of nuclear reactors paved the road for the study of nuclear and magnetic properties of matter by neutron scattering. Since then, the neutrons generated in nuclear research reactors have been used as a fundamental tool for studies in condensed matter. The 21th century is the start of a new era in which neutrons are generated through spallation, dramatically changing the way data are collected and analyzed. The European Spallation Source (ESS) is the latest and most ambitious of these projects.

Keywords Neutron scattering, spallation, time-of-flight, accelerators, Europe, ESS.

Les sources de neutrons : historique

James Chadwick a découvert en 1932 l'existence du neutron en bombardant une cible de béryllium par des particules α émises par la désintégration radioactive du polonium, les flux émis étaient très faibles [1]. À partir des années 1940, les réacteurs de recherche utilisant la fission d'éléments radioactifs ont pris le relais des petites sources existantes, avec des flux de cœur atteignant 10^{15} n/cm²/s au début des années 1970. À l'exception du réacteur pulsé IBR-2 (Dubna, Russie), ces sources sont à flux continu. Avant de pouvoir être utilisés, les neutrons doivent subir une étape de monochromatisation par un monochromateur ou un hachage du faisceau afin de créer des pulses pour réaliser des mesures en temps de vol. Les deux solutions ne transportent jusqu'à l'échantillon qu'une infime partie des neutrons produits (~ 1 %). Aussi les possibilités d'études offertes par la diffusion de neutrons ont motivé le développement de nouvelles sources, toujours plus intenses.

Depuis sa divergence en 1974, le réacteur à haut flux de l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble produit les faisceaux de neutrons les plus intenses au monde. Les limites des réacteurs de recherche semblent donc atteintes et les derniers réacteurs d'envergure ayant divergé sont le réacteur FRM-II à Munich en 2004 et le réacteur PIK à Saint-Petersbourg en 2011, ce dernier n'étant toujours pas ouvert aux utilisateurs.

Depuis les années 1980, vu les limites atteintes par les réacteurs, mais aussi pour des questions sociétales, les sources à spallation ont été utilisées comme nouvelles sources de neutrons et en représentent l'avenir. Ces sources utilisent des accélérateurs de particules (parfois combinés à un anneau de stockage) afin d'accélérer les protons émis jusqu'à des hautes énergies (~ 100 MeV-2 GeV) pour bombarder une cible de métal lourd (mercure, tungstène...). Les collisions des protons fragmentent les noyaux de la cible. C'est un processus très efficace qui s'accompagne de l'expulsion de 20 à 30 neutrons par proton. Ces neutrons, une fois modérés (« thermalisés »), peuvent être utilisés pour réaliser des expériences de diffusion. La technique permet aujourd'hui d'atteindre les flux

intégrés des réacteurs. L'ESS (European Spallation Source – en construction, voir plus loin), la deuxième cible de SNS (à Oak Ridge, États-Unis) ou encore J-PARC (au Japon) sont les exemples les plus récents.

Du fait des technologies mises en œuvre, les sources à spallation sont majoritairement pulsées. Les neutrons sont émis pendant un court laps de temps de façon périodique, typiquement entre 20 et 60 Hz. L'intervalle entre les pulses permet la séparation des longueurs d'onde au niveau de la position échantillon par la méthode de temps de vol. Les neutrons thermiques (plus énergétiques) ont une vitesse plus élevée que les neutrons froids, et la distance entre le modérateur et l'échantillon sépare naturellement les longueurs d'onde. L'ensemble des neutrons produits peut donc, théoriquement, être utilisé.

Une technologie alternative, plus économique, est actuellement en développement partout dans le monde : les sources de neutrons basées sur des accélérateurs beaucoup plus compacts que dans les sources à spallation (CANS : « compact accelerator-based neutron source ») [2]. Ces sources, également pulsées, utilisent un faisceau de protons d'énergie comprise entre 3 et 50 MeV sur une cible légère (Be, Li...). Ce processus est moins efficace que la spallation mais devrait permettre à terme de déployer un réseau de sources nationales en soutien aux sources de premier plan. C'est le cas notamment du projet de source compacte français SONATE (présenté dans l'article qui suit).

L'European Spallation Source (ESS)

Depuis 2013, l'ESS est en cours de construction par un consortium de dix-sept pays européens à Lund, dans le sud de la Suède [3]. C'est une source à spallation utilisant un accélérateur linéaire de 600 m pour accélérer un faisceau de protons à 2 GeV (~ 95 % de la vitesse de la lumière). Les protons sont générés par une source d'ions qui produit un faisceau à 75 keV, accélérés par des cavités radiofréquence (3,6 MeV) et le Drift Tube Linac (90 MeV) avant d'atteindre leur énergie maximale dans une série de cavités supraconductrices.

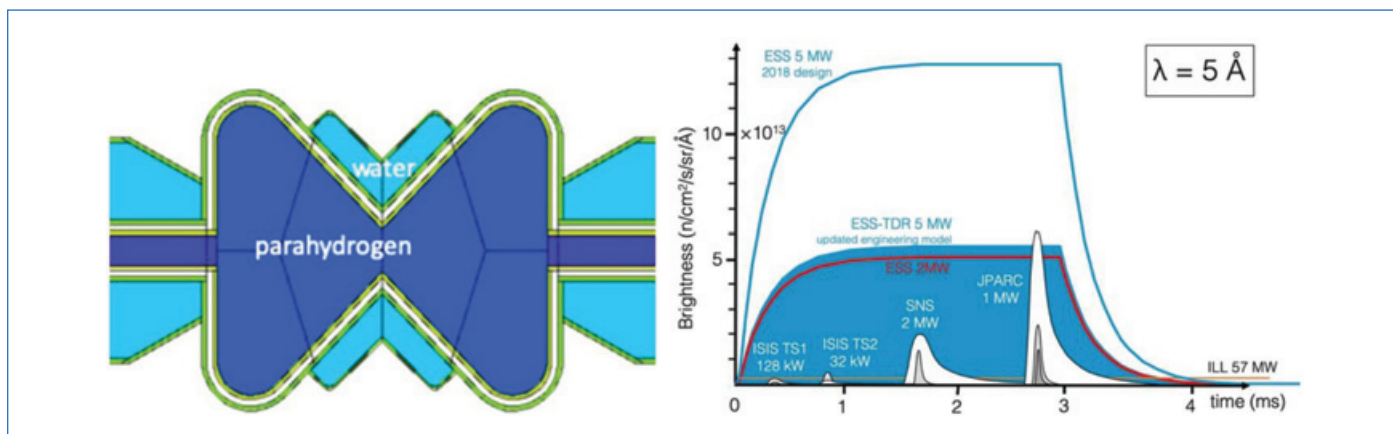


Figure 1 - À gauche : modérateur bi-spectral de l'ESS. À droite : comparaison des brillances instantanées des différentes sources de neutrons en fonctionnement. © ESS.

À puissance nominale (5 MW), l'accélérateur, qui fonctionnera à une fréquence de 14 Hz, aura un courant en crête de 62,5 mA (2,5 mA intégrés). Le faisceau de protons est envoyé sur la cible, une roue en tungstène de 2,5 m de diamètre.

Les neutrons de haute énergie sont ensuite modérés par deux modérateurs adjacents, froid et thermique, en forme de papillon. Le modérateur froid utilise de l'hydrogène liquide (para-H₂), le modérateur thermique de l'eau (figure 1). Chaque instrument peut accéder aux deux spectres (froid et thermique) indépendamment et/ou simultanément.

Généralement, les sources à spallation sont dites à pulses courts. Le pulse de protons est de l'ordre d'une microseconde (μ s) et génère un pulse de neutrons de $\sim 100 \mu$ s après modération. L'ESS est une source à pulse long avec un pulse de protons d'une durée de 2,86 ms, bien supérieure au temps de modération. Cette particularité permet d'atteindre une intensité intégrée (moyenne temporelle du flux) équivalente à celle de l'ILL avec une intensité instantanée (flux au pic) vingt-cinq fois supérieure (voir figure 1).

La contrepartie des pulses longs est une dégradation de la résolution $\Delta\lambda/\lambda$ des instruments (voir encadré). En s'appuyant sur la formule (2), il apparaît immédiatement que les hautes résolutions ne sont possibles qu'en allongeant le temps de vol des neutrons, et donc la longueur des instruments.

L'ESS offrira une large gamme d'instruments, de longueur comprise entre 30 et 160 m. Les hautes résolutions (diffraction, mesures inélastiques) seront atteintes sur les instruments de 160 m. Pour un instrument de cette taille, la gamme de longueur d'onde utile sera de 1,7 Å. Un système de disques occultants (« choppers ») permettra de choisir cette gamme sur le faisceau blanc, par exemple de 5 à 6,7 Å.

L'ensemble cible/modérateur est situé dans une structure d'acier et de béton assurant la protection radiologique : le monolithe. Quarante-deux ouvertures (« beamports ») permettent d'extraire les faisceaux modérés et de les transporter sur les instruments, localisés dans quatre bâtiments (Nord, Sud, Est et Ouest) (figure 2).

Les premiers neutrons sont prévus fin 2025 avec une ouverture aux utilisateurs de l'installation en 2027 sur six premiers appareils.

La construction des instruments

La conception et la construction de l'instrumentation ESS se fait sur le principe de l'« in-kind », chaque pays partenaire apportant son savoir-faire et ses moyens matériels et humains.

Encadré

Spallation et instrumentation en temps de vol

La relation entre le temps de vol d'un neutron sur une distance L et sa longueur d'onde λ est donnée par :

$$t(\text{msec}) = 0,2528 \cdot \lambda(\text{Å}) \cdot L(\text{m}) \quad (1)$$

Sur source pulsée, la résolution d'un instrument est définie par la durée du pulse de neutrons, τ , et leur temps de vol, t_0 :

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{\tau}{t_0} \quad (2)$$

La gamme de longueur d'onde accessible simultanément à un instrument situé à une distance L de la source dépend de la fréquence de celle-ci, $\nu = 1/T_0$, et donc de l'intervalle entre les pulses T_0 :

$$\Delta\lambda(\text{Å}) = \frac{T_0(\text{msec})}{0,2528 L(\text{m})} \quad (3)$$

Comme sur une source continue, l'optimisation d'un instrument est donc un compromis entre le flux et la résolution recherchée.

Une première série de quinze instruments couvrant la majorité des besoins scientifiques a été sélectionnée pour construction (voir figure 3). Une extension à vingt-deux instruments sera réalisée dans un second temps.

Dans ce contexte, la France participe à la construction de six instruments dont cinq par le biais du Laboratoire Léon Brillouin et d'un lot d'environnement échantillon (pression, cryogénie et champ magnétique) [4].

Vers l'étude de nouveaux champs scientifiques

Les mesures sur sources de neutrons pulsées sont un changement important dans la méthode de collecte, de traitement et d'analyse des données [5]. Il s'agit d'un changement de paradigme par rapport aux expériences réalisées sur des réacteurs. L'ESS, qui sera la première source à pulses longs, nécessite le développement d'une instrumentation complètement nouvelle. La haute brillance de l'ESS permettra d'ouvrir de nouveaux champs scientifiques avec la généralisation des mesures de diffusion de neutrons polarisés, l'étude d'échantillons submillimétriques, des mesures de cinétique, *in operando*, ou encore la possibilité d'études paramétriques complexes (champ/température/pression...).

La formation des utilisateurs et la caractérisation des échantillons sont primordiaux au succès de l'ESS. Néanmoins, un maillage européen de sources plus modestes, sur le modèle des CANS, sera nécessaire à son bon fonctionnement.

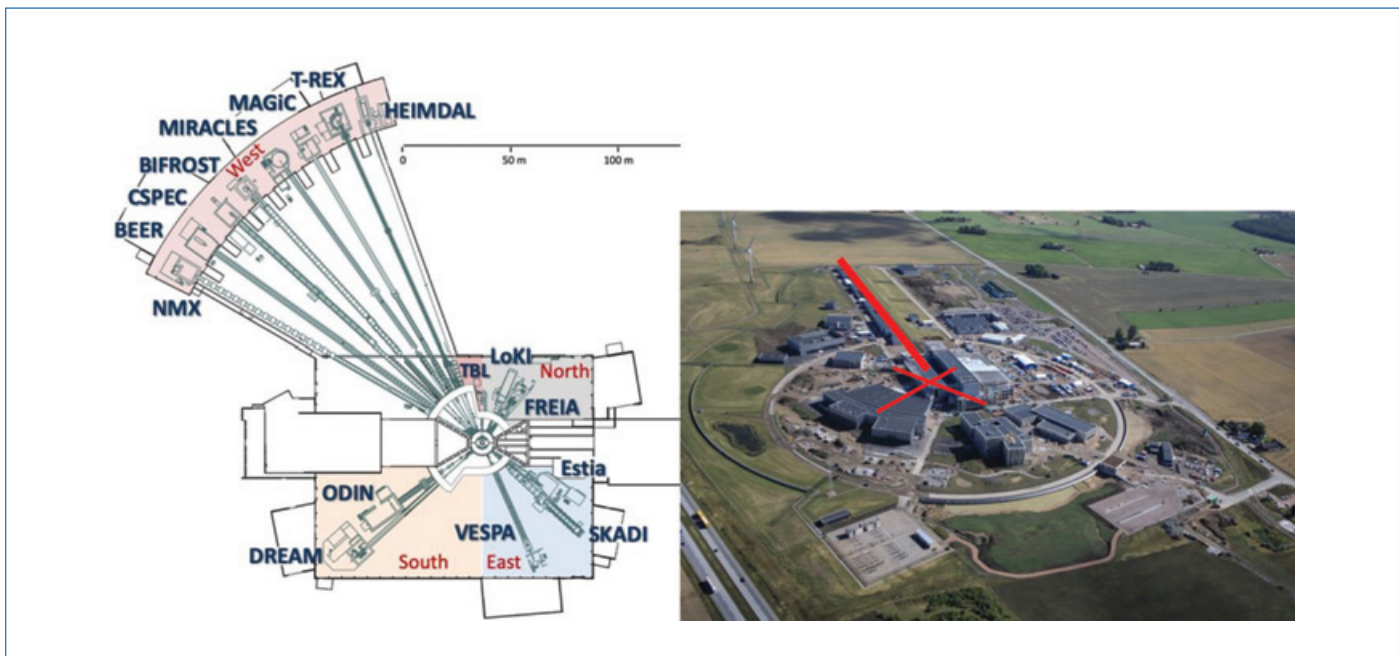


Figure 2 - À gauche : disposition des quinze premiers instruments dans les quatre halls expérimentaux. À droite : photo aérienne de l'avancement des travaux en octobre 2020.

	Life Science	Soft Condensed Matter	Chemistry of Materials	Energy Research	Magnetism & Superconductivity	Engineering & Geo-science	Archaeology & Heritage Conservation	Particle Physics	
Large-Scale Structures	ODIN Imaging Instrument	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	SKADI General Purpose SANS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	LoKI Broadband SANS	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Surface Scattering	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	FREIA Horizontal Reflectometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	ESTIA Vertical Reflectometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	HEIMDAL Powder Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	DREAM Powder Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Monochromatic powder Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	BEER Engineering Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Diffraction	Extreme conditions Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	MAGiC Magnetism Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	NMX Macromolecular Diffractometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
	Spectroscopy	CSPEC Cold Chopper Spectro.	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		Broadband Spectrometer	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		T-REX Thermal Chopper Spectro.	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		BIFROST Crystal Analyser Spectro.	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		VESPA Vibrational Spectroscopy	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		MIRACLES Backscattering Spectro.	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
		High Resolution Spin-Echo	✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓
Wide Angle Spin-Echo		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	
Particle Physics Beamline		✓	✓	✓	✓	✓	✓	✓	

Figure 3 - Tableau des vingt-deux instruments prévus à l'horizon 2030. Les instruments encadrés sont ceux construits en partie par la France.

[1] J. Chadwick, Possible existence of a neutron, *Nature*, **1932**, 129, p. 312, <https://doi.org/10.1038/129312a0>
 [2] F. Ott *et al.*, Performances of neutron scattering spectrometers on a compact neutron source, *J. Phys., Conf. Ser.*, **2018**, 1021, 012007.
 [3] K.H. Andersen *et al.*, Nuclear instruments and methods in physics research, Section A, **2020**, 957, 163402, <https://doi.org/10.1016/j.nima.2020.163402>
 [4] https://iramis.cea.fr/llb/Phocea/Vie_des_labos/Ast/ast_sstechnique.php?id_ast=2756
 [5] <https://scipm.github.io>

Xavier FABRÈGES, ingénieur de recherche CNRS, responsable de la ligne MAGIC à l'ESS, et **Stéphane LONGEVILLE**, directeur de recherche du CEA, Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay.

* xavier.fabreges@cea.fr ; stephane.longeville@cea.fr

SONATE : un projet de source compacte de neutrons à haute brillance en France

Résumé Après l'arrêt définitif du réacteur Orphée fin 2019, la France ne dispose plus sur son sol que de la source internationale de l'Institut Laue Langevin (ILL) à Grenoble pour étudier la matière condensée par diffusion de neutrons. La source de l'ILL devant elle aussi s'arrêter vers 2033, la construction d'une nouvelle source de neutrons, d'un type nouveau, a été proposée, pour garantir aux chercheurs français un accès durable à ce type de mesures.

Mots-clés **Source de neutrons, diffusion des neutrons, diffraction, CANS, matériaux.**

Abstract **SONATE: a compact high-brilliance neutron source project in France**

After the final shutdown of the Orphée reactor end of 2019, the international source of the Institut Laue Langevin (ILL) in Grenoble remains the only source providing neutron scattering to study condensed matter in France. As the ILL source should have its final shutdown around 2033, the construction of a new type of neutron source to offer a sustainable access to this type of measurement to French researchers has been proposed.

Keywords **Neutron source, neutron scattering, diffraction, CANS, materials studies.**

Depuis sa divergence en décembre 1980 jusqu'à son arrêt définitif fin octobre 2019, le réacteur Orphée du centre de Saclay a fourni à la communauté scientifique française environ la moitié du temps de faisceau auquel elle avait accès. Dès 2015, une réflexion a été menée par les équipes du Laboratoire Léon Brillouin (LLB) pour proposer une alternative permettant de continuer d'offrir un nombre important de jours de faisceau ; le projet de source compacte SONATE est le résultat de cette réflexion.

Pour faire des mesures de diffusion de neutrons, il faut disposer d'une source d'une intensité élevée. Les réacteurs nucléaires comme Orphée sont jusqu'à aujourd'hui les sources les plus intenses de neutrons. Ils sont cependant d'un coût de construction élevé (> 1 G€), et l'évolution prévisible des exigences de sécurité ne peut que faire augmenter ce coût dans le futur. Les sources à spallation permettent d'obtenir des flux de neutrons équivalents. N'utilisant pas de réaction nucléaire en chaîne pour produire les neutrons, elles sont plus sûres que les réacteurs et leur acceptation sociétale est meilleure. Cependant, la nécessité de construire un accélérateur de haute énergie conduit à un coût final similaire à celui d'un réacteur.

On sait qu'avec un accélérateur de protons, dès une énergie de 3 MeV, on peut extraire des neutrons par « stripping » avec certains matériaux. Le coût énergétique par neutron produit est plus grand que par spallation car la réaction d'extraction est peu efficace. Cependant, la faible énergie des protons incidents fait que les neutrons sont produits dans un volume beaucoup plus petit. Si l'intensité totale de la source est plus faible, sa brillance est tout à fait raisonnable pour alimenter un appareil de diffusion de neutrons. Une telle source utilisant un accélérateur de basse énergie est appelée source compacte de neutrons. Son nom vient du fait qu'elle utilise un accélérateur court et que son efficacité va dépendre de la capacité de ses concepteurs à rendre la source la plus compacte possible pour transporter un maximum de la brillance de la source jusqu'à l'échantillon. Suivant les performances souhaitées, le coût d'une telle source est dix à cent fois plus faible que celui d'un réacteur ou d'une source à spallation. L'exemple le plus

connu d'une telle source est celle du LENS de l'Université d'Indiana aux États-Unis démarrée en 2003 [1].

Depuis 2003, trois progrès techniques majeurs permettent d'envisager d'obtenir sur les instruments installés autour d'une telle source des performances similaires à celles obtenues autour d'un réacteur. Tout d'abord, on sait aujourd'hui construire des accélérateurs capables de travailler à des courants allant jusqu'à 100 mA au lieu des 10 mA du LENS. Ensuite, l'amélioration des techniques d'optique neutronique permet le transport de la brillance de la source jusqu'à l'échantillon, et enfin les performances des ordinateurs actuels permettent d'exploiter complètement les mesures de diffusion de neutrons par temps de vol faites sur ces sources. En 2019, un groupe japonais a démontré qu'il était possible, sur la source compacte RANS du RIKKEN, de réaliser des expériences de diffraction de neutrons de qualité similaire à celles réalisées sur des appareils installés sur des sources au meilleur niveau mondial comme J-Parc ou LANSCE [2].

Si la démonstration de l'efficacité d'une telle source a été faite, la définition détaillée de la source compacte idéale reste un sujet difficile. Elle est l'aboutissement de nombreux compromis antagonistes.

La première difficulté est liée à la compacité de la source : jusqu'où la diminution de la taille caractéristique de la source augmente son efficacité ? Il est admis aujourd'hui que pour fournir un flux de neutrons suffisant, une telle source doit avoir une puissance de l'ordre de 100 kW. Toute cette chaleur se dissipe dans la cible. La technologie actuelle permet d'évacuer au maximum 1 kW/cm². Cette contingence impose donc une cible d'environ 100 cm², c'est-à-dire une taille caractéristique de l'ordre de 10 cm.

La seconde difficulté est le choix de l'énergie des protons. À faible énergie, la production de neutrons est faible et le choix des matériaux cibles très limité. Si l'on augmente l'énergie, à courant de protons égal, la quantité de neutrons produite augmente considérablement et le choix des matériaux possible pour les produire s'élargit ; à 100 MeV, quasiment

tous les métaux peuvent être utilisés. Cependant, dès que l'énergie des protons dépasse 10 MeV, des quantités importantes de radioéléments sont créées et les cibles deviennent radioactives. Ceci complique leur gestion et augmente le coût de fonctionnement de l'installation. S'agissant d'un phénomène à effet de seuil, il est important de bien choisir le couple énergie du faisceau de protons/matériaux cible de façon à obtenir le meilleur compromis performances/coûts.

La troisième difficulté est liée au choix du matériau cible. Celui-ci doit non seulement produire un maximum de neutrons et ne pas s'activer, mais il doit également évacuer la chaleur produite par l'arrêt des protons et résister sans se dégrader au bombardement du faisceau pendant au moins une semaine, temps nécessaire pour pouvoir réaliser des expériences de diffraction de façon routinière. Différentes solutions ont été proposées pour y parvenir : cibles à haute température, multicouches absorbant les protons, rotatives ou liquides. Des résultats prometteurs ont été obtenus, mais à ce jour, aucune de ces technologies n'a été installée sur une source à haute intensité en fonctionnement opérationnel permettant d'avoir un retour d'expérience suffisant.

Pour utiliser tous les neutrons disponibles, les instruments en temps de vol sont préférables. La source doit donc être pulsée. Afin de pouvoir mesurer suffisamment de points entre deux pulses successifs, le cycle utile ne doit pas dépasser 4 %. Le courant de protons fourni par l'accélérateur doit être le plus élevé possible, soit 100 mA, le maximum qu'on sache faire aujourd'hui. L'énergie du faisceau doit être supérieure à 10 MeV pour produire une quantité significative de neutrons, mais pas trop élevée de façon à ne pas trop rendre les structures radioactives. Un faisceau de 10 MeV, d'intensité 100 mA de cycle utile 4 %, c'est déjà 40 kW ; pour rester sous les 100 kW imposés par les limites de refroidissement et la compacité de la cible, l'énergie du faisceau de protons ne doit pas dépasser 25 MeV.

Jusqu'à 25 MeV, seuls le lithium et le béryllium produisent des quantités importantes de neutrons. Le lithium ayant une température de fusion faible (450 °C), avec une puissance à évacuer de 1 kW/cm², il sera très difficile de le refroidir pour le maintenir solide. Le béryllium ne fond qu'à 1 250 °C. On peut donc plus facilement le garder solide. Malheureusement, son usinage produit des poussières toxiques et il tolère mal le bombardement par des protons. Ceux-ci se recombinent en atomes d'hydrogène qui restent piégés dans le métal et forment des bulles qui font éclater le matériau. Pour SONATE, nous avons choisi de laisser travailler la cible de béryllium à haute température afin d'augmenter la mobilité de l'hydrogène pour qu'il migre hors de la cible. La face recevant le faisceau est ainsi chauffée à environ 600 °C (figure 1).

L'interaction des protons sur la cible produit des neutrons de haute énergie (> 1 MeV) ; ils sont dits neutrons rapides. Pour pouvoir être utilisés en diffusion de neutrons, ils doivent être ralentis jusqu'à une énergie d'agitation thermique de l'ordre de 25 meV. C'est le processus de thermalisation ou modération qui se fait par chocs successifs sur les atomes environnants. Les matériaux contenant beaucoup d'atomes d'hydrogène comme l'eau, le polyéthylène, l'hydrogène liquide ou le méthane sont de bons modérateurs. Il suffit de les placer au voisinage du béryllium émettant les neutrons



Figure 1 - Cible de béryllium sur son support en cuivre. L'ensemble est refroidi par un circuit d'eau sous pression. En fonctionnement, la face avant du béryllium soumise au bombardement des protons est à une température de l'ordre de 600 °C.

rapides pour obtenir des neutrons dits « thermiques » utilisables en diffusion.

Si le concept de modérateur est relativement simple, sa mise en œuvre sur une source comme SONATE impose à nouveau des choix et compromis. Choix du matériau modérateur tout d'abord : un solide est plus facile à gérer qu'un liquide, mais se détériore sous irradiation. Choix de la température de fonctionnement ensuite : si la température ambiante est très simple à mettre en œuvre, elle fournit peu de neutrons d'énergie inférieure à 25 meV, indispensables pour mesurer les grosses molécules comme les plastiques. Pour les obtenir, il faut baisser la température du modérateur jusqu'à 20 K où le seul liquide hydrogéné stable est l'hydrogène. Cependant, si l'hydrogène modère bien les neutrons, il les absorbe aussi. Pour l'hydrogène, la taille caractéristique à partir de laquelle on perd plus qu'on ne gagne est de l'ordre du centimètre. Pour obtenir une bonne modération sans trop perdre en intensité, on doit jouer sur la forme du modérateur, ce qui impose de nombreuses simulations pour trouver la géométrie la plus efficace. L'utilisation de deutérium liquide en lieu et place de l'hydrogène permet de s'affranchir de l'absorption des neutrons. Cependant, avec une taille caractéristique pour le deutérium de l'ordre de 20 cm et une activation sous rayonnement, on perd en compacité et on augmente les coûts de gestion de la source.

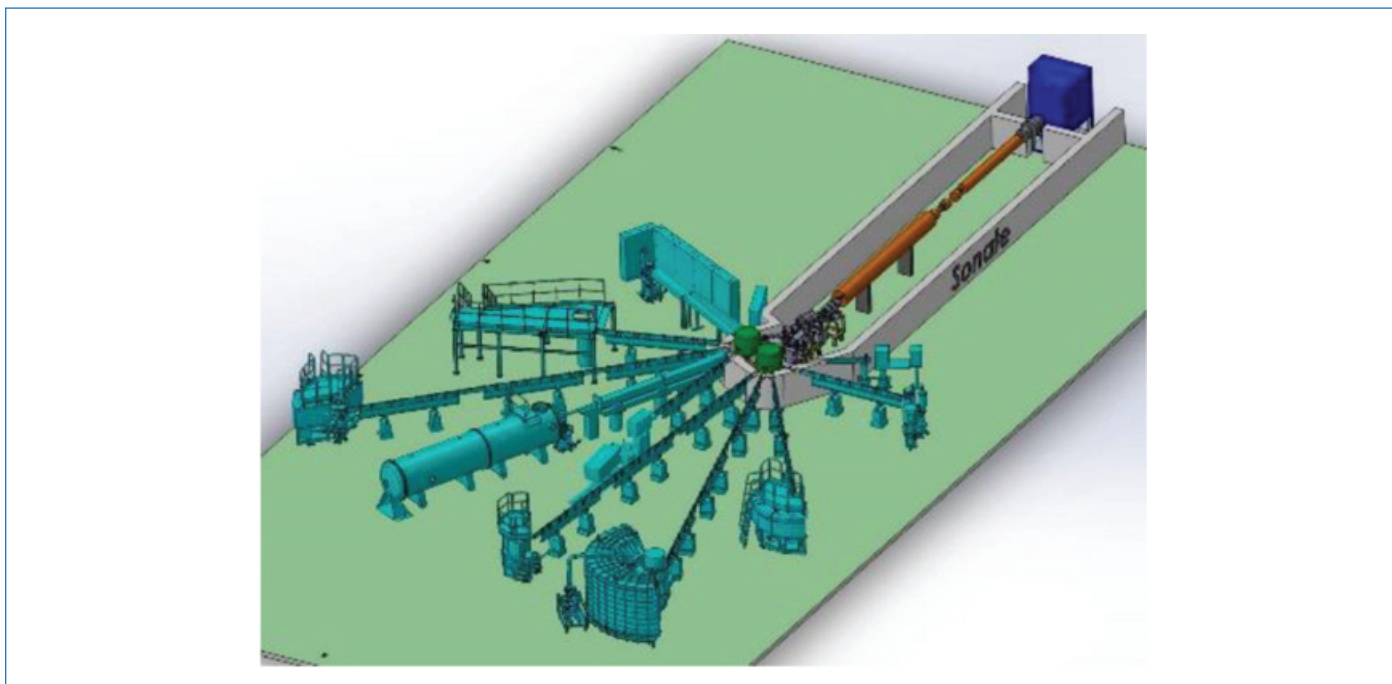


Figure 2 - Projet SONATE avec une source d'ion (bleu) et un accélérateur de protons (brun) bombardant deux cibles différentes (vert), ce qui alimente en neutrons les dix instruments (turquoise).

Le nombre important de paramètres à prendre en compte impose souvent une optimisation par itérations successives. C'est d'autant plus vrai que différentes familles d'instruments vont demander des optimisations différentes.

On a tout d'abord les appareils travaillant à des résolutions meilleures que 1 %. Ceux-ci vont demander à avoir une source ayant des pulses courts de moins de 100 μ s pour avoir une bonne détermination de l'énergie des neutrons par la méthode du temps de vol, et des taux de répétition élevés de plus de 100 Hz pour avoir une bonne intensité. Dans cette famille, l'appareil le plus classique est le diffractomètre de poudre qui permet la détermination des structures cristallines complexes. Les spectromètres pour les mesures de diffusion quasi-élastique utiliseront également ces faisceaux. Ils permettent de mesurer la vitesse de diffusion des molécules à l'échelle atomique.

Lorsque l'on a besoin de mesurer des phénomènes moins précis, on peut utiliser une résolution temporelle plus faible, allant jusqu'à 10 %. Dans ce cas, des pulses longs de 1 ms et des taux de répétition aussi faible que 10 Hz peuvent être utilisés. C'est le cas pour les réflectomètres, appareils destinés à l'étude des surfaces, et les appareils de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) mesurant les structures dans une gamme de distances de 1 à 100 nm. Les diffractomètres de poudre à basse résolution pourront également utiliser ces faisceaux. Ils permettent de faire rapidement des mesures de variation de structure en fonction d'un paramètre externe comme la température ou le champ magnétique. Les spectromètres de mesures de diffusion inélastique peuvent également utiliser des faisceaux à faible résolution temporelle pour faire des cartographies des excitations vibrationnelles ou magnétiques présentes dans les échantillons.

Pour terminer, il faut mentionner les appareils d'imagerie pour lesquels une détermination sommaire de l'énergie moyenne des neutrons est suffisante. Ces appareils mesurent

la variation de transmission d'un faisceau de neutrons à travers un objet pour en faire une image sensible à d'autres éléments que ceux vus par les photons X ou visibles. En réalisant un seul cliché, on obtient une image classique à deux dimensions ; en réalisant plusieurs images en tournant l'objet dans le faisceau, on obtient une représentation à trois dimensions de l'objet : c'est la tomographie.

L'objectif de SONATE est de fournir une source de neutrons capable de répondre à un maximum de besoins de la communauté scientifique tout en restant d'un coût de construction et de fonctionnement modéré [3]. Comme on l'a vu, excepté l'imagerie, la plupart des appareils s'accommodent d'un fonctionnement, soit à pulses courts et fort taux de répétition, soit à pulses longs et faible taux de répétition. Pratiquement sans surcoût, un même accélérateur peut fournir ces deux types de faisceaux en bombardant deux cibles différentes à des fréquences différentes (figure 2).

Les simulations des performances des appareils installés sur ces cibles ont montré qu'elles seraient du même ordre de grandeur que celles que nous avons sur les appareils installés autour du réacteur Orphée [4]. Ces appareils permettront aux chercheurs français de réaliser toutes les caractérisations neutroniques indispensables pour accéder dans de bonnes conditions aux instruments des sources européennes de haut niveau comme l'ILL (Institut Laue Langevin) et ESS (European Spallation Source).

Comme on l'a vu, si la description globale de ce que doit être une source compacte est assez claire, le détail de sa construction impose de faire des choix. Pour limiter les risques et les coûts, on peut imaginer une construction par étapes avec d'abord un accélérateur limité à 15 MeV bombardant une seule cible pour évaluer plus précisément les performances des appareils et les méthodes de gestion de la cible. Le choix d'une cible à pulses longs paraît naturel car elle peut accueillir tous les types d'appareil et pourra bénéficier directement



Figure 3 - Au CEA Saclay : la casemate de l'accélérateur IPHI sur lequel les tests de la cible de béryllium, du modérateur (à gauche) et de l'appareil de diffusion Diogene sont effectués.

de tous les développements méthodologiques qui seront faits pour les appareils installés sur ESS, source européenne, également à pulses longs.

Depuis l'annonce de l'arrêt d'Orphée, les équipes du LLB travaillent sur le projet SONATE pour en démontrer la pertinence (figure 3). Nous ne sommes pas les seuls engagés sur cette voie ; d'autres pays comme l'Allemagne suivent exactement la même démarche. Nous travaillons en collaboration avec eux et espérons tous pouvoir rapidement construire une telle source pour en démontrer l'efficacité.

[1] D.V. Baxter, J.M. Cameron, V.P. Derenchuk, C.M. Lavelle, M.B. Leuschner *et al.*, Status of the low energy neutron source at Indiana University, *Nucl. Instr. And Methods, Phys. Research B*, **2005**, *247*, p. 209-212.

[2] P.G. Xu, Y. Ikeda, T. Hakoyama, M. Takamura, Y. Otake, H. Suzuki, In-house texture measurement using a compact neutron source, *J. Appl. Crystallogr.*, **2020**, *53*, p. 444-454.

[3] F. Ott, A. Menelle, C. Alba-Simionesco, The SONATE project, a French CANS for materials sciences research, *EPJ Web of Conf.*, **2020**, *231*, 01004.

[4] S. Böhm, T. Cronert, J.P. Dabruck, X. Fabrèges, T. Gutberlet *et al.*, Neutron scattering instrumentation at compact neutron sources, **2018**, <https://hal-cea.archives-ouvertes.fr/cea-01870227>

Alain MENELLE, adjoint à la direction du LLB, et **Frédéric OTT**, chef du projet SONATE au LLB, Laboratoire Léon Brillouin (LLB), CEA Saclay.

* alain.menelle@cea.fr ; frederic.ott@cea.fr



**JOURNÉES 2022
FORMULATION**
DE LA SOCIÉTÉ CHIMIQUE DE FRANCE

**LA FORMULATION DES CHARGES MINÉRALES
PRÉSERVER, VALORISER, RECYCLER**

#JF2022

Du 28 au 30 novembre 2022

Centre Européen de la Céramique - IRCER
12 Rue Atlantis à Limoges

www.jf2022.unilim.fr




La Fédération Française de Diffusion Neutronique

Résumé La Fédération Française de Diffusion Neutronique (2FDN), créée en 2017, est née de la nécessité de réorganiser le paysage français de la diffusion neutronique, en vue des évolutions en France (fermeture du réacteur de recherche Orphée en 2019) et en Europe (construction de la source à spallation européenne, ESS, à Lund en Suède). Elle regroupe l'ensemble des personnels travaillant pour le développement ou l'exploitation des instruments en diffusion neutronique dans des laboratoires français. Son rôle est double : d'une part la gestion et le soutien au développement des ressources françaises en neutronique, et d'autre part le maintien de la communauté et de son dynamisme par des actions de formation, d'animations scientifiques et de dissémination, pour conserver l'expertise française dans le domaine.

Mots-clés Diffusion neutronique, fédération de recherche, ressources, instrumentation.

Abstract The Fédération Française de Diffusion Neutronique (2FDN)

created in 2017, was born from the need to reorganize the French landscape of neutron scattering, in view of the developments in France (closure of the Orphée research reactor in 2019) and in Europe (construction of the European spallation spring, ESS, in Lund, Sweden). It brings together all the personnel working for the development and operation of neutron scattering instruments in French laboratories. Its role is two-fold: on one hand the management and support for the development of French neutron resources, and on the other hand, nurturing the neutron scattering community through training actions, scientific activities and dissemination, in order to preserve French expertise in the field.

Keywords Neutron scattering, research federation, resources, instrumentation.

La 2FDN : présentation

La Fédération Française de Diffusion Neutronique (2FDN) est une fédération de recherche du CNRS (FR2004) créée en 2017 et reconduite en 2021 pour cinq ans [1]. La fédération est née de la nécessité de réorganiser le paysage français de la diffusion neutronique en anticipation d'une part de l'arrêt programmé du réacteur Orphée en 2019, qui fournissait les neutrons au Laboratoire Léon Brillouin (LLB) à Saclay, la source nationale de diffusion neutronique, et d'autre part de la construction de la future source à spallation européenne ESS qui sera localisée à Lund en Suède (voir l'article sur l'ESS dans ce numéro). La 2FDN a pour tutelles les organismes impliqués dans la gestion et l'opération des ressources neutroniques nationales : le CNRS, le CEA, l'Université Grenoble-Alpes (UGA) et l'Université Paris-Saclay.

Elle regroupe l'ensemble des personnels travaillant pour le développement ou l'exploitation des instruments en diffusion neutronique. Elle rassemble ainsi tout le personnel du LLB et les personnes d'autres laboratoires en charge des instruments CRG (« collaborative research groups ») sur le site de l'Institut Laue Langevin (ILL), le réacteur de recherche européen installé à Grenoble et Paul Scherrer Institute (PSI), source à spallation nationale suisse. Elle compte ainsi trois laboratoires membres : le LLB, le MEM (IRIG-CEA Grenoble) et l'Institut Néel (Grenoble), et trois laboratoires partenaires (LIPhy, 3SR et SyMMES, à Grenoble).

La 2FDN est dotée d'une direction, d'un comité de pilotage constitué d'un membre de chaque tutelle et d'un représentant de la communauté des utilisateurs, d'un comité de direction constitué de six personnes des laboratoires membres et d'un comité scientifique de douze membres issus de la communauté des neutroniciens.



Ses missions

Les missions de la 2FDN se déclinent en deux catégories : d'une part la gestion et le développement des ressources en diffusion neutronique pour les utilisateurs français, d'autre part le maintien de la communauté et de son dynamisme en cette période de fort changement afin de conserver l'expertise française dans le domaine de la neutronique.

Elle distribue ainsi le temps de faisceau disponible pour la communauté française sur les instruments ci-après, dont la gestion revient à des équipes nationales :

- le diffractomètre de poudre généraliste D1B (Institut Néel, CSIC-Espagne, ILL) ;
- le diffractomètre pour monocristaux dédié à l'étude du magnétisme D23 (MEM-CEA/JCNS- Allemagne/ILL) ;
- le spectromètre trois-axes à neutrons thermiques IN22 (MEM-CEA/JCNS- Allemagne/ILL) ;
- le spectromètre trois-axes à neutrons froids IN12 (JCNS- Allemagne/MEM-CEA/ILL) ;
- le spectromètre à temps de vol à neutrons froids SHARP (LLB/ILL) ;

- le spectromètre à rétro-diffusion à neutrons thermiques IN13 (UGA/CNR-Italie/ILL) ;

- l'instrument de diffusion aux petits angles SANSLLB (LLB/SINQ), installé au PSI en Suisse.

La 2FDN soutient des projets de développement sur les instruments actuels ainsi que les travaux prospectifs sur de nouvelles sources telles que les sources compactes (voir l'article sur le projet SONATE dans ce numéro). Elle participe aux réflexions sur l'avenir de la neutronique française pour créer et soutenir les actions collaboratives des professionnels du domaine. Elle a en particulier rédigé une feuille de route de la neutronique française en 2018 [2].

En parallèle, ses missions concernent aussi la communauté des utilisateurs de diffusion neutronique. Suite à la fermeture de la source nationale Orphée, l'offre de temps de faisceau disponible a drastiquement chuté, alors que la mise en route de la source européenne ESS n'advient que dans plusieurs années. Il est donc essentiel de permettre aux neutroniciens français de poursuivre leur travail et de maintenir le savoir-faire dans les différentes techniques basées sur la diffusion des neutrons, pour éviter que cette communauté s'étiolle. La 2FDN offre ainsi des financements pour des missions en France et à l'étranger ou des événements scientifiques et travaille en étroite collaboration avec la Société Française de la Neutronique (SFN) sur l'animation scientifique et la formation.

Actions concrètes

En pratique, la 2FDN organise bi-annuellement des comités de sélection des propositions d'expériences classées en deux groupes par techniques : diffraction et spectroscopie.

Elle rembourse les missions des utilisateurs lauréats de temps de faisceau sur les instruments de la 2FDN et offre un soutien

financier à des expériences effectuées dans d'autres centres européens.

Elle organise un « user meeting » annuel, des journées internes à la fédération, des congrès thématiques autour de la neutronique, et soutient financièrement des manifestations scientifiques en fort lien avec la diffusion neutronique.

Elle édite, avec la SFN, un bulletin mensuel faisant état de actualités, événements à venir et publications du mois en neutronique signées par des chercheurs affiliés à des laboratoires français [3].

Elle est aussi dotée d'une commission formation qui a, entre autres, relancé la formation annuelle en neutronique (FAN), dont la particularité est d'avoir une forte composante pratique, réalisée sur les instruments de neutronique. Elle se tenait précédemment au LLB sur le site de Saclay et se déroulera dans les années à venir sur le site de l'ILL à Grenoble.

L'ensemble des actions de la 2FDN vise à permettre à la communauté française des neutroniciens de continuer à faire fructifier cet outil remarquable qu'est la diffusion neutronique, et à participer pleinement à l'aventure d'ESS et à la neutronique du futur.

[1] <http://2fdn.cnrs.fr>

[2] <https://2fdn.cnrs.fr/feuille-de-route>

[3] <https://2fdn.cnrs.fr/bulletins-mensuels-sfn-2fdn>

Marie PLAZANET, directrice de la 2FDN, et **Fabrice COUSIN**, directeur adjoint de la 2FDN.

* marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr ; fabrice.cousin@cea.fr

45 Sc 21 Culture sciences Chimie

ENS

MINISTÈRE DE L'ÉDUCATION NATIONALE, DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE

Mis à disposition CAPES et AGRÉGATION aux épreuves orales

Site de ressources en Chimie pour les enseignants

Thèmes en lien avec les PROGRAMMES D'ENSEIGNEMENT Contenu validé par des CHERCHEURS

Articles, Vidéos, Diaporamas AGENDA, ACTUALITÉS événements, conférences, parutions scientifiques...

<http://culturesciences.chimie.ens.fr>

La communauté des neutroniciens en France et en Europe

Résumé La communauté des scientifiques utilisant et développant les techniques de diffusion neutronique est représentée en France par la Société Française de la Neutronique (SFN) et au niveau européen par l'European Neutron Scattering Association (ENSA). Ce sont des plateformes d'échanges autour des besoins des utilisateurs académiques et industriels. Elles constituent des canaux de communication essentiels entre ces utilisateurs et d'une part les centres produisant les faisceaux de neutrons, où les instruments sont installés, et d'autre part les instances nationales et européennes qui financent la recherche et ses grandes infrastructures.

Mots-clés **Société Française de la Neutronique (SFN), European Neutron Scattering Association (ENSA), communauté des utilisateurs en France et en Europe.**

Abstract **The neutronics community in France and Europe**

The neutron scattering research community is represented in France by the Société Française de la Neutronique (SFN) and at the European level by the European Neutron Scattering Association (ENSA). These organisms are exchange platforms around the needs of the scientists. They are essential channels of communication between neutron users and on one hand the centers producing neutron beams, where the instruments are installed, and on the other hand the national and European authorities that finance research and its major infrastructures.

Keywords **Société Française de la Neutronique (SFN), European Neutron Scattering Association (ENSA), communities of neutron scattering scientists in France and Europe.**

La diffusion ou l'absorption des neutrons sont utilisées pour réaliser des expériences de diffraction, de diffusion aux petits angles, de diffusion quasi-élastique ou inélastique, d'imagerie et de réflectométrie⁽¹⁾. Dans un large éventail thématique, allant du magnétisme à la matière molle en passant par la physico-chimie, l'outil neutronique permet un accès unique à la structure et aux propriétés dynamiques de la matière à l'échelle atomique ou moléculaire (voir les articles précédents dans ce dossier). L'outil neutronique répond ainsi à des enjeux sociétaux tels que la recherche fondamentale, les matériaux, l'énergie, la santé ou encore l'environnement.

La Société Française de la Neutronique (SFN)



Créée en 1994, la Société Française de la Neutronique (SFN) rassemble 450 membres et un millier de personnes sont inscrites sur sa liste de diffusion des informations relatives à la neutronique [1]. Elle fédère la communauté française de la neutronique, c'est-à-dire les « professionnels » des centres de neutronique, membres du Laboratoire Léon Brillouin (LLB, Gif-sur-Yvette), de l'Institut Laue-Langevin (ILL, Grenoble) et des chercheurs membres de « collaborative research groups » (CRG) à l'ILL, mais aussi les utilisateurs des sources neutroniques, répartis partout en France. La composition de son Conseil d'administration reflète ce caractère fédératif, avec des représentants des utilisateurs, des représentants des ressources françaises (LLB-Fédération Française de Diffusion

Neutronique (2FDN)) et des sources européennes (ILL et European Spallation Source (ESS)). Si le centre des activités de la 2FDN (présentée dans l'article précédent) est la gestion des ressources de la neutronique en France, la SFN se focalise sur la communauté des utilisateurs en France.

La communauté des neutroniciens est pluridisciplinaire ; elle regroupe physiciens, chimistes, biologistes et géologues qui dépendent de tutelles multiples (CNRS, enseignement supérieur, CEA, ILL, Inserm, INRAE, etc.). La SFN est donc le lieu de rencontre et d'expression des chercheurs, ingénieurs et techniciens français d'horizons extrêmement variés. Elle organise des réflexions structurantes sur des sujets d'actualité liés à la neutronique. Elle porte la voix des utilisateurs de la neutronique auprès de leurs tutelles. Sa voix n'a malheureusement pas été entendue quant à la fermeture fin 2019 du réacteur Orphée, adossé au LLB, mais elle n'en reste pas moins un interlocuteur reconnu.

L'action phare de la SFN est l'organisation des Journées de la diffusion neutronique (JDN), qui rassemblent chaque année la communauté des neutroniciens de tous horizons autour de leur outil [2]. Les neutrons sont produits dans des centres dédiés (« Très grandes infrastructures de recherche » (TGIR), réacteurs ou sources à spallation principalement) ; il n'y a pas d'équipement de laboratoire comme on peut en trouver pour d'autres techniques d'études des matériaux comme la diffusion des rayons X, la résonance magnétique nucléaire ou les spectrométries infrarouge et Raman. Les techniques et instruments développés sur les centres produisant des neutrons sont utilisés par plusieurs communautés scientifiques. Dans ce contexte, une conférence pluridisciplinaire où les neutroniciens de la matière molle rencontrent ceux du magnétisme, par exemple, prend tout son sens, faisant le succès de ces rencontres nationales.

Les journées comportent des conférences plénières et sont organisées en sessions thématiques (matière dure et magnétisme, matière molle et biologie), auxquelles s'ajoutent une session sur l'instrumentation et des discussions autour des



À gauche : photographie de groupe à l'École franco-suédoise sur les neutrons et les rayons X pour l'étude des matériaux pour l'énergie (Lund (Suède), mai 2019) ; à droite : page de couverture de l'ouvrage issu de l'école thématique « Neutrons and biology » (Carqueiranne, septembre 2018).

ressources et des projets. C'est l'occasion pour les utilisateurs d'exprimer leurs besoins ou de faire part de leurs retours d'expérience vis-à-vis de la structuration et de l'exploitation des ressources. Ils participent à la réflexion sur les directions à prendre pour les nouveaux projets.

Une place importante est accordée aux jeunes chercheurs, doctorants et postdoctorants dans les présentations orales et grâce à des tarifs attractifs. Le prix SFN de la meilleure thèse de l'année faisant bon usage de la diffusion neutronique est remis à son(s) lauréat(e).

La SFN organise aussi des écoles thématiques à destination des doctorants et chercheurs qui souhaitent approfondir leurs connaissances : neutrons et matériaux pour l'énergie, neutrons et biologie, neutrons et simulation, la diffusion inélastique des neutrons, etc. Les écoles thématiques ont permis la production de la « collection SFN » chez EDP Sciences, une série de dix-sept volumes à l'heure actuelle. Ces livres complets et pédagogiques sont gratuits et disponibles en ligne [3]. Ils comportent des introductions générales, des informations approfondies sur le formalisme, l'instrumentation, l'analyse de données et des exemples d'application. Ils sont reconnus de grande utilité par la communauté.

Au-delà de ses actions propres, la SFN interagit avec d'autres sociétés savantes en France. Ainsi, elle organise régulièrement un mini-colloque aux Journées de la matière condensée, qui se tiennent tous les deux ans sous l'égide de la Société Française de Physique. La SFN est aussi membre de la Fédération Française des Matériaux qui rassemble vingt-neuf associations concernées par les matériaux ; elle est ainsi impliquée dans l'organisation de plusieurs colloques de la conférence « Matériaux » qui se tient tous les quatre ans et qui est devenue un événement majeur du domaine.

La SFN entretient des liens étroits avec la Fédération Française de Diffusion Neutronique (2FDN – voir article précédent dans ce dossier). Leurs missions se recouvrent pour ce qui concerne l'animation scientifique et la formation ; l'organisation d'événements se fait donc en concertation entre les deux entités. Soulignons aussi la publication conjointe sur leurs sites web, chaque mois, d'un bulletin d'informations rassemblant actualités, offres d'emploi, événements à venir et publications du mois des neutroniciens français.

Enfin, la SFN participe aux réflexions et aux actions au niveau européen, en particulier à travers son implication dans l'European Neutron Scattering Association (ENSA).

L'European Neutron Scattering Association (ENSA)



Créée en 1994, l'European Neutron Scattering Association (ENSA) est une association regroupant les sociétés savantes de neutronique de vingt et un pays européens (Allemagne, Autriche, Belgique, Danemark, Espagne, France avec la SFN, Grèce, Hongrie, Irlande, Italie, Norvège, Pays-Bas, Pologne, Portugal, Roumanie, Royaume-Uni, Russie, Slovaquie, Suède, Suisse, Tchéquie, nouveaux observateurs des Républiques baltes). Elle compte plus de sept mille scientifiques inscrits, participant activement aux diverses activités de formation, de vulgarisation scientifique, à des conférences, prix, etc. [4]. Ses missions sont de fournir une plateforme de discussion et un outil d'actions auprès de diverses instances décisionnelles ou organisationnelles au niveau européen, voire au niveau des pays membres. En particulier, il s'agit de promouvoir l'utilisation de la sonde neutronique et d'identifier les besoins de la communauté tant en matière de performance des instruments que de disponibilité et accessibilité, de soutenir les activités des jeunes scientifiques et développer la formation, de contribuer à l'optimisation de l'utilisation des neutrons à l'échelle européenne et à une planification à long terme des sources de neutrons, et enfin d'aider à la coordination du développement d'instruments pour la diffusion des neutrons.

Son rôle se situe donc à l'interface entre d'une part les chercheurs, ingénieurs et techniciens des universités et laboratoires, les acteurs de la R&D industrielle, et d'autre part les centres de production des neutrons dotés des instruments de mesure appropriés et les organismes en charge de la gestion et du financement de ces centres. La taille de la communauté d'utilisateurs est naturellement limitée par le nombre d'installations accessibles, le nombre d'instruments et les calendriers d'exploitation ; ce sont autant d'éléments sur lesquels une organisation comme l'ENSA doit être vigilante. Plusieurs groupes de travail constitués des représentants de chaque pays ont été mis en place afin de répondre au mieux à ces enjeux.

L'ENSA est une entité légale et à ce titre, elle peut être un partenaire de projet, tel que le projet européen BrightnESS [5], dans lequel elle contribue à des tâches financées. Ce projet européen, constitué de dix-huit partenaires, a bénéficié d'un budget de 25 M€ en deux étapes, l'ENSA devenant un membre actif du 2^e appel, dans la tâche « A strategy to deliver neutrons for Europe and beyond ». Dans ce contexte, l'ENSA analyse la communauté des utilisateurs, des professionnels aux utilisateurs occasionnels, selon leurs publications, thématiques courantes, émergentes ou bien non encore identifiées dans les priorités ; cette analyse servira de base au développement de la stratégie sur les besoins (quantité et performance) et modalités de fonctionnement. L'outil mis en place par l'ENSA permet aussi à chaque scientifique de se retrouver dans le réseau des utilisateurs sur une carte européenne, selon la proximité géographique et/ou thématique. L'analyse sur les années 2018-2020 répertorie 27 000 publications en trois ans, en sélectionnant les publications qui mettent en œuvre la neutronique et dont au moins un auteur a une adresse européenne. La communauté européenne des neutroniciens est la plus importante au niveau mondial. Si l'on se concentre sur les auteurs européens ayant publié au moins deux articles concernant la neutronique couvrant la période 2018-2020 (on pourrait considérer ces auteurs comme des « habitués » de la neutronique), on identifie 8 920 auteurs européens (collaborant avec près de 4 500 scientifiques non européens), et parmi ceux-ci, 1 100 auteurs français.

L'ENSA organise diverses manifestations, des réunions très régulières entre ses membres, ainsi qu'avec ses partenaires de projet et les centres de diffusion de neutrons. L'évènement le plus marquant est la conférence organisée tous les quatre ans dans une ville européenne (dans et hors Union européenne) sélectionnée après appel d'offre ; la prochaine « European neutron scattering conference » (ECNS) aura lieu à Munich en mars 2023. Alternativement, tous les quatre ans mais décalée de deux ans (hors contexte très particulier du Covid), l'ensemble de la communauté mondiale se réunit lors de l'« International conference on neutron scattering » (ICNS) – la dernière s'est tenue à Buenos Aires en Argentine en août 2022. Lors de celle-ci, les trois grandes associations internationales – NSSA pour les Amériques, AONSA pour l'Asie et l'Océanie, et l'ENSA pour l'Europe – ont décidé de se regrouper pour mettre en place une organisation mondiale, facilitant les échanges scientifiques et techniques, la mobilité et l'accès aux diverses sources dans le monde.

Ces conférences (ECNS et ICNS) sont l'occasion de célébrer de grands scientifiques, seniors et juniors, lors de la remise de prix, avec respectivement : le prix Walter Hålg, sponsorisé par la compagnie SwissNeutronics ; le prix pour l'Innovation

et l'Instrumentation, sponsorisé par la compagnie Mirrotron ; et en collaboration avec l'Association européenne de cristallographie (ECA), le prix Lewy Bertaut, dédié tous les deux ans à un(e) jeune scientifique neutronicien – ce prix ECA-ENSA alterne avec un prix pour un(e) jeune scientifique utilisant le rayonnement synchrotron, dans une collaboration d'ECA avec ESUO (European Synchrotron and free electron laser User Organisation).

L'avenir de la neutronique en France et en Europe

Ce point majeur concerne la SFN comme l'ENSA. Jusqu'à présent, les chercheurs européens ont bénéficié d'un écosystème remarquable constitué d'installations au meilleur niveau mondial, qu'elles soient nationales ou internationales, et de petite, moyenne ou grande taille, selon le flux de neutrons délivrés et le nombre d'instruments à disposition. La communauté se prépare actuellement à exploiter la source de neutrons la plus puissante au monde, l'European Spallation Source (ESS), située en Suède, dont la construction est en cours [6] (voir article dans ce dossier). L'ILL, réacteur nucléaire installé à Grenoble sur le sol français, est une source européenne, dans laquelle l'Europe investit aussi fortement avec son programme de jouvence Endurance. Le caractère international des centres et leur étroite collaboration sont matérialisés depuis 2018 par leur ligue (League of Advanced European Neutron Sources, LENS), un consortium à but non lucratif dont l'objectif est de promouvoir la coopération entre les centres européens en matière de développements techniques et d'accueil des utilisateurs [7]. Leurs actions sont soutenues par des programmes de l'Union européenne, ou bien avec des accords entre pays, permettant en particulier l'accès aux centres à des scientifiques ne disposant pas localement de telles sources.

Dans le même temps, plusieurs installations importantes ont été fermées, réduisant les possibilités d'accès des scientifiques, tandis que l'ouverture de l'ESS semble repoussée de plusieurs années (initialement prévu en 2023, son accès est maintenant espéré pour 2026 avec un nombre limité d'instruments). De plus, l'utilisation de l'ESS sera réservée à des projets justifiant ses performances, qui nécessiteront des préparations en amont. Mais où réaliser ces préparations ? Qu'en sera-t-il des expériences plus standard, des besoins de caractérisation, où l'outil neutronique donne accès à des observables uniques ? Pour répondre aux besoins de la communauté des neutroniciens et pour permettre la meilleure utilisation de l'ESS, la France et d'autres pays européens (Allemagne, Italie, Espagne, Norvège, Suède et Hongrie) étudient la possibilité de construire des sources compactes alternatives aux réacteurs nucléaires, basées sur un accélérateur de protons (CANS : « Compact Accelerator-based Neutron Source » – voir dans ce dossier l'article sur le projet français SONATE). À terme, un réseau européen de CANS pourrait voir le jour. Un consortium européen, appelé ELENA (European Low Energy accelerator-based Neutron facilities Association), a récemment été créé pour faciliter la coordination à l'échelle européenne [8].

Dans le contexte de la nouvelle source ESS, pour laquelle le développement de nouvelles méthodes pour traiter les données sera nécessaire de par ses spécificités particulières, ou dans celui du développement des CANS, la SFN continuera de jouer son rôle de fédération de la communauté française en promouvant l'accès aux nouvelles sources pour les

neutroniciens, par le biais d'évènements scientifiques et de formations dédiées.

Les auteurs remercient Alain Menelle, membre du Laboratoire Léon Brillouin, pour les premiers comptes rendus de la SFN, et Evgenii Velichko et Lambert van Eijck de l'ENSA pour l'analyse des publications scientifiques des auteurs européens.

⁽¹⁾ Les neutrons sont également utilisés pour la fourniture d'isotopes, l'irradiation de matériaux (dopage du silicium), l'analyse d'activation et la médecine.

[1] www.sfn-asso.fr

[2] <http://jdn-conference.net>

[3] www.neutron-sciences.org

[4] www.neutrons-ensa.eu

[5] <https://brightness.esss.se>

[6] <https://europenspallationsource.se>

[7] <https://lens-initiative.org>

[8] <https://elena-neutron.iff.kfa-juelich.de>

Pascale LAUNOIS¹, directrice de recherche au CNRS, **Marie PLAZANET**², chargée de recherche au CNRS, précédente présidente de la SFN, actuellement présidente de la 2FDN, **Natalie MALIKOVA**³, chargée de recherche au CNRS, actuellement chargée de mission de la SFN auprès de l'ENSA, et **Christiane ALBA-SIMIONESCO**⁴, directrice de recherche au CNRS, ancienne présidente de l'ENSA (2014-2019).

¹Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris Saclay-CNRS, Orsay.

²Laboratoire Interdisciplinaire de Physique Université Grenoble Alpes, Saint-Martin d'Hères.

³Laboratoire de Physicochimie des Électrolytes et Nanosystèmes interfaciaux, Sorbonne Université, Paris.

⁴Laboratoire Léon Brillouin, CEA Saclay.

* pascale.launois@universite-paris-saclay.fr

marie.plazanet@univ-grenoble-alpes.fr

natalie.malikova@sorbonne-universite.fr

christiane.alba-simionesco@cea.fr

JDN 2022

Journées de la
Diffusion
Neutronique

Biarritz,
14-17 nov. 2022

- Matière dure et Magnétisme
- Matière molle et Biologie
- Instrumentation
- Nouvelles des centres
- Spectroscopie optique et Modélisation moléculaire
- Diffraction en temps de vol pour ESS

<https://jdn-conference.net/>

Société Française Neutronique

2FDN
S.E.T.N.
cea
CNRS
GFSV
ICM
ISM
GSM
PALM
LB

Nouveaux principes actifs pharmaceutiques

Bilan des approbations FDA en juin-juillet 2022

Au cours de cette période, une nouvelle molécule de synthèse a été approuvée et une molécule d'origine biologique approuvée pour une nouvelle indication.

Molécule de synthèse

Principe actif	Compagnie	Indication
Vutrisiran	Alnylam Pharmaceuticals Inc.	Amylose héréditaire ATTR

L'amylose hATTR est une maladie héréditaire ; elle est évolutive et engage le pronostic vital. Elle est provoquée par une mutation du gène de la TTR. Les fibrilles amyloïdes sont déposées dans plusieurs sites de l'organisme où elles provoquent des lésions à l'origine des symptômes cliniques. Le **vutrisiran** est un conjugué siARN-GalNAc double brin (masse molaire = 16344) qui provoque la dégradation de l'ARNm du TTR mutant et de type sauvage par interférence ARN. Le vutrisiran a le statut d'« orphan drug ». N° CAS : 1867157-35-4.

Molécule d'origine biologique

Principe actif	Type de molécule	Compagnie	Indication
Risankizumab-rzaa	Anticorps monoclonal	Abbvie/Boehringer	Maladie de Crohn

Le **risankizumab** est un anticorps monoclonal humanisé ciblant l'interleukine 23 (IL-23), une cytokine inflammatoire. Il était déjà indiqué pour le traitement du psoriasis en plaques modéré à sévère chez les adultes et le rhumatisme psoriasique actif chez l'adulte. Il est maintenant approuvé pour le traitement de la maladie de Crohn modérée à sévère chez les adultes.

Nouvelles substances actives phytopharmaceutiques

(juillet-septembre 2022)

L'actualité des AMM de l'ANSES a été pauvre cet été.

Retraits d'AMM

En juillet, on note les retraits de deux fongicides : l'un destiné à des usages amateurs à base de soufre, l'autre à usages professionnels à base de cuivre. Tous les autres produits mentionnés dans cette fiche sont à usages professionnels.

En septembre ont été retirés du marché un acaricide à base de bifénazate et trois herbicides à base de phenmédiphame.

Nouvelles autorisations

Douze nouvelles AMM ont été accordées en juillet.

Trois concernent des attractifs phéromones agissant par confusion sexuelle : l'un est à base d'acétates de (E) et Z-8-dodécényle associés au Z-8-dodécénol sous forme de générateur d'aérosol, pour l'arboriculture ; les deux autres sont à base d'acétate de (E,Z)-7,9-dodécadiène-1-yle utilisés en viticulture sous forme de produit diffuseur de vapeur ou de générateur d'aérosol.

Trois sont des herbicides : l'un à base de prosulfocarbe, sous forme de concentré émulsionnable, est destiné aux grandes cultures, aux cultures légumières, aux cultures ornementales

et porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires ; un autre est à base de fluroxypyr-meptyl associé au florasulame, en suspo-émulsion, pour zones non agricoles ; le troisième est à base de glyphosate, en concentré soluble, pour grandes cultures, arboriculture, viticulture et cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

Quatre sont des fongicides : un produit à base d'une souche de *Bacillus subtilis*, en suspension concentrée, est destiné à toutes les cultures hormis les cultures ornementales et zones non agricoles ; un produit à base d'azoxystrobine, en suspension concentrée, est destiné aux grandes cultures ; un autre à base de phosphonate de potassium associé à l'azoxystrobine, en suspension concentrée, est destiné aux cultures légumières ; un produit à base d'hymexazol est sous forme liquide en traitement des semences de grandes cultures.

Deux sont des molluscicides à base de phosphate de fer(III), sous forme d'appât prêt à l'emploi, destinés aux cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum, aromatiques, médicinales et condimentaires.

En septembre, trois nouvelles AMM ont été accordées à deux molluscicides à base de phosphate de fer(III) hydraté pour cultures porte-graines, tropicales, plantes à parfum,

aromatiques, médicinales et condimentaires, sous forme d'appât prêt à l'emploi, et à un insecticide à base de cyantranilprole pour cultures légumières, en suspension concentrée.

Modifications d'autorisations majeures

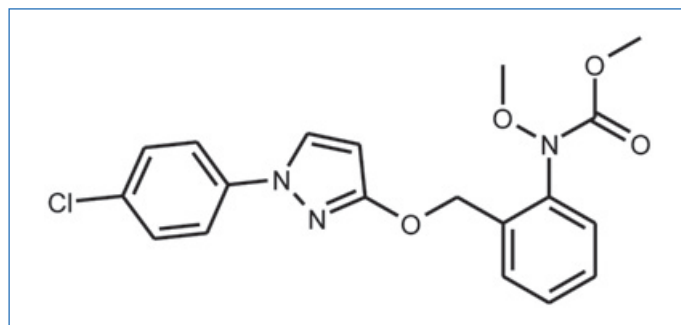
En juillet, il s'agit de six fongicides, d'un herbicide et d'un insecticide. L'insecticide est à base d'azadirachtine A après extension d'usage ; l'herbicide est à base de quizalofop-P-éthyl ; les fongicides sont respectivement à base de soufre, de trifloxystrobine associée au fluopyrame, de diméthomorphe associé à la pyraclostrobine après renouvellement décennal, de pyriméthanil après renouvellement décennal, et deux sont à base d'azoxystrobine.

En septembre, trois renouvellements concernent un adjuvant de bouillie à base de glycérol (CAS n° 56-81-5) après renouvellement décennal, un herbicide à base de metsulfuron-méthyl avec modification des conditions d'emploi, et un acaricide à base de bifénazate avec retrait d'usage.

Le texte intégral des décisions d'AMM par nom commercial ou n° d'AMM se trouve sur le site de l'ANSES [1]. Les informations sur les substances actives et la réglementation européenne afférente se trouvent sur le site de la Commission européenne [2].

Nous donnons ci-après la formule de la **pyraclostrobine**, méthoxycarbamate fongicide systémique inhibiteur de la

chaîne respiratoire en bloquant le site d'oxydation des quinols en quinones sur le cytochrome b, utilisé contre *Botrytis cinerea* et *Alternaria alternata*, notamment dans les cultures de fraises.



La pyraclostrobine ou N-[2-[[1-(4-chlorophényl)pyrazol-3-yl]oxyméthyl]phényl]-N-méthoxy carbamate de méthyle. CAS :175013-18-0.

[1] www.anses.fr/fr/decisions

[2] <https://ec.europa.eu/food/plant/pesticides/eu-pesticides-database/active-substances/?event=search.as>

Cette rubrique est coordonnée et alimentée par **Josette FOURNIER**, qui a présidé de 2007 à 2010 le comité d'orientation et de prospective scientifique de l'Observatoire des résidus de pesticides (ORP) (josette.fournier4@orange.fr), et **Jean-Marc PARIS**, ancien directeur de recherche pharmaceutique dans le groupe Rhône-Poulenc et ancien directeur scientifique de la chimie organique et biotechnologies de Rhodia (jeanmarc.paris@free.fr).



L'Union des professeurs de physique et de chimie

Vous présente

son nouveau site : <http://www.udppc.asso.fr>



L'association	Espaces collège et lycée
L'UdPPC ?, Tarifs, Enquêtes,	Actualités, Les journées..., Ressources
Charte graphique, Olympiades,	Espace labo
Partenaires, Positions, Nous soutenons	Actualités, Ressources
Publications	Divers
Le Bup, Nous avons lu,	Agenda, congrès, réseaux sociaux,
L'arpenteur du web, Appel aux auteurs,	Sites académiques
Parus au BO, Ressources	

mais l'UdPPC, c'est aussi...

...la publication numérique mensuelle avec impression papier trimestrielle



...la consultation du Bup en ligne par articles et par numéro avec BupDoc

Du 1^{er} janvier au 31 décembre 2022 :

- ◆ Pour tous : 1907 → 2017
- ◆ Pour les abonnés : 2018 → 2022



...un congrès organisé chaque année par une académie différente



Siège social et courrier : 42 rue Saint-Jacques - 75005 PARIS
Tél. : 01 40 46 83 80 - secretariat.national@udppc.asso.fr



Vers l'atome quantique

Résumé L'instabilité du modèle de l'atome de Rutherford conduit Bohr à proposer le premier modèle quantique de l'atome : un électron gravite autour du noyau sur une orbite, dite stationnaire, caractérisée par un nombre quantique n , sans émettre d'énergie rayonnante ; puis quand il passe d'une orbite à une autre, il émet une énergie correspondant au quantum élémentaire d'énergie $h\nu$. Ce modèle trouvera sa validation à travers l'analyse des raies spectrales, puis sera modifié par Sommerfeld qui inaugurerait le passage de un à quatre nombres quantiques. La nature matérielle de l'électron se trouve alors transformée en réalisme mathématique et c'est l'énergie qui devient la grandeur physique fondamentale caractérisant l'électron dans l'atome. Avec l'école de Copenhague (Bohr, Heisenberg, Born), finit l'idée d'une représentation imagée de l'atome, la physique théorique ne peut que reproduire le possible et non le réel.

Mots-clés Modèles, atome, quanta, nombres, quantiques, électron, probabilité, orbitales atomiques.

Abstract To the quantum atom

The instability of the Rutherford atom model led Bohr to propose the first quantum model of the atom: an electron gravitates around the nucleus on an orbit, called stationary, characterized by a quantum number n , without emitting radiant energy; it is when it passing from one orbit to another that it emits an energy corresponding to the elemental quantum of energy $h\nu$. This model will find its validation through the analysis of spectral lines; Sommerfeld will later modify this model inaugurating the transition from one to four quantum numbers. The material nature of the electron is then transformed into a mathematical realism and the energy becomes the fundamental physical variable characterizing the electron in the atom. With the Copenhagen school (Bohr, Heisenberg and Born), the idea of a pictorial representation of the atom came to end; theoretical physics can only reproduce the possible and not the real.

Keywords Models, atom, quanta, numbers, quantum, electron, probability, atomic orbitals.

En ce début du XX^e siècle, finit le caractère élémentaire de l'atome, puisque d'autres particules fondamentales (électrons, protons neutrons) ont été trouvées par les physiciens. Ernest Rutherford (1871-1937) représente l'atome comme étant constitué d'un noyau chargé positivement entouré par une distribution d'électrons qui se déplacent rapidement sur des orbites circulaires [1]. Mais la stabilité d'un tel système ne peut s'expliquer dans le cadre de la mécanique classique. De plus, on est passé de l'élément substance de Mendeleïev à l'élément arithmétique, caractérisé par son numéro atomique et dont les propriétés sont liées à des électrons décrits par quatre nombres quantiques. Et, d'après la répartition de ces nombres, on en déduira la répartition des places des électrons dans l'atome et dans la molécule.

L'atome de Bohr

En 1912, un jeune physicien danois, Niels Bohr (1885-1962), est en stage dans le laboratoire de Rutherford. Fortement préoccupé par l'instabilité du modèle de Rutherford, il va s'efforcer de soustraire l'électron aux règles de l'électrodynamique classique et de rendre compte de cette structure commune pour tous les atomes d'un même élément. Pour cela, de retour au Danemark en 1913, Bohr entreprend d'ajuster les différentes pièces du puzzle de la discontinuité :

1. La loi de Max Planck (1858-1945) qui introduit un premier élément fondamental de discontinuité : cette loi, relative au rayonnement du corps noir, précise que la matière ne peut émettre l'énergie radiante que par des quantités finies, multiples entiers d'une quantité élémentaire $h\nu$; la constante h est dénommée par Planck la « *constante élémentaire d'action* » et la quantité $h\nu$ devient le « *quantum élémentaire d'énergie* ».

2. Les réflexions d'Albert Einstein (1879-1955), qui sont fondées sur les idées de Planck et qui l'amènent, en 1905, à formuler son hypothèse corpusculaire de la lumière : cette dernière est composée de particules, les photons, possédant une énergie $h\nu$.

3. Les relations établies pour les raies spectrales d'émission et d'absorption lumineuse par Johann Jacob Balmer (1825-1898) en 1885, Johannes Robert Rydberg (1854-1919) en 1890 et Friedrich Paschen (1865-1947) en 1908, qui constituent un autre élément essentiel en faveur de la discontinuité des phénomènes. En 1908, Walther Ritz (1878-1909) propose la formule suivante pour interpréter le spectre de raie de l'atome d'hydrogène : $1/\lambda = R(1/n^2 - 1/m^2)$, formule où figure R , constante de Rydberg, et dans laquelle n et m sont des nombres entiers, avec $m > n$.

4. Les contradictions des modèles « classiques » de l'atome. Il propose de nouvelles hypothèses permettant de formuler en quelque sorte le premier « *modèle quantique* » de l'atome [2]. D'après ce modèle « révolutionnaire » :

- Un électron gravite sur une orbite sans émettre d'énergie rayonnante ; cette orbite est dite « *stationnaire* » (d'énergie constante).

- Un électron ne peut décrire que certaines orbites de rayons déterminés ; il ne peut sortir de son orbite que sous l'action d'une force étrangère qui le fait passer sur une autre orbite de stabilité.

- Quand un électron passe d'une orbite sur une autre, l'énergie rayonnante $E_1 - E_2$ correspond au « *quantum élémentaire d'énergie $h\nu$* ».

Les orbites introduites ici représentent donc des états d'énergie stationnaires à partir desquels l'atome peut émettre ou absorber de l'énergie. Le noyau de l'atome, chargé

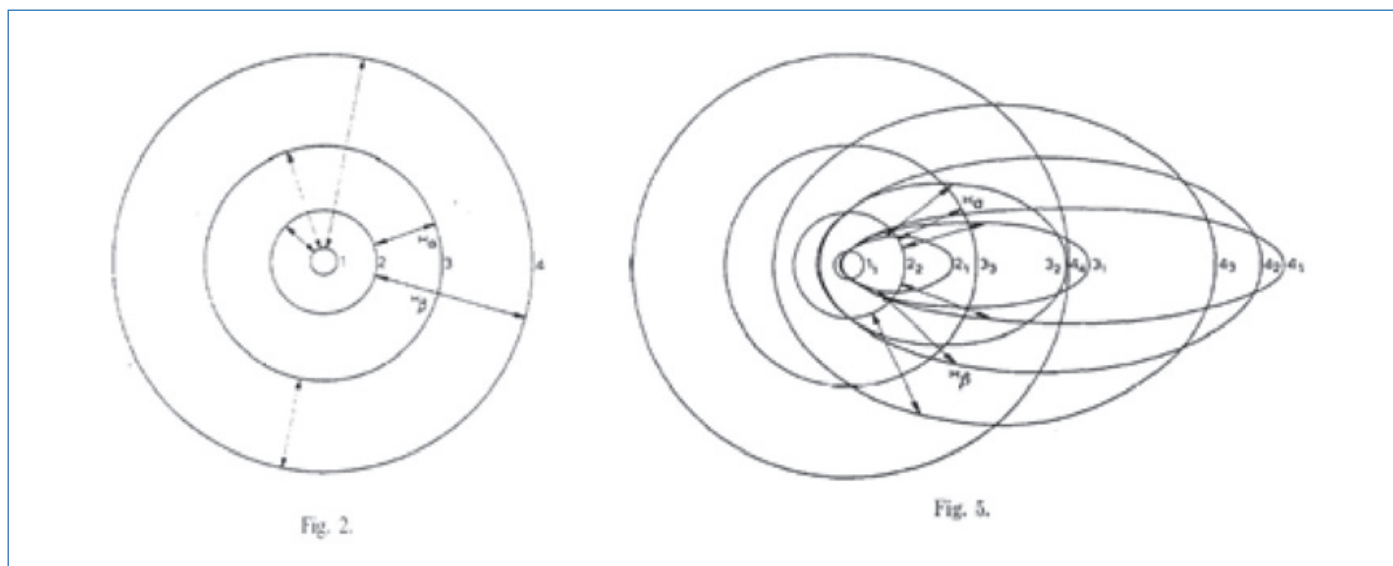


Figure 1 - Représentation donnée par Bohr (Nobel Lecture, 1922) de son modèle pour l'atome d'hydrogène (Fig 2) et des orbites électroniques obtenues en tenant compte de l'hypothèse de Sommerfeld (Fig 5).

positivement, est entouré d'électrons disposés en orbites successives (chacune caractérisée par un nombre quantique distinct appelé initialement τ , puis plus tard n) et susceptibles de « sauter » d'une orbite à l'autre en absorbant ou en émettant un quantum lumineux correspondant à la différence énergétique entre les deux orbites (figure 1).

Dans ce modèle, c'est l'énergie associée au processus de transition qui devient la grandeur fondamentale, reléguant au second plan la nature matérielle des électrons. L'électron n'est plus caractérisé par sa granularité, sa position dans l'espace et l'évolution de celle-ci dans le temps, mais par l'état énergétique dans lequel il se trouve. Ce modèle bien que critiqué, par exemple par Einstein – « *L'avis de Bohr sur le rayonnement m'intéresse fort. Mais [...] l'idée qu'un électron exposé à un rayonnement choisit en toute liberté le moment et la direction où il veut sauter m'est insupportable. S'il en était ainsi, j'aimerais mieux être cordonnier ou même employé dans un tripot que physicien* » [3] –, trouvera une validation à travers l'analyse spectrale des rayons X judicieusement utilisée par Henry Moseley (1887-1915) en 1913. Chaque élément, frappé par des électrons rapides, émet un spectre caractéristique formé de groupes de raies fines, groupes largement séparés dans l'échelle des fréquences. Deux groupes avaient été mis en évidence par Charles Glover Barkla (1877-1944), dont le premier, le plus pénétrant, celui qui correspond aux fréquences les plus élevées a été nommé K et le second L [1]. Les résultats obtenus par Moseley correspondant à la raie dite K_{α} , due à la transition entre la couche L et la couche K, du spectre X émis par chaque élément, sont en accord avec l'hypothèse de Bohr. Ces raies obéissent à une formule analogue à celle de Balmer, soit $\nu = (N - 1) R (3/4)$. Dans cette formule, N est pour Moseley un entier qu'il suppose (en accord avec les travaux de Van den Broek) être le nombre atomique, R étant la constante de Rydberg.

Mais si le modèle de Bohr, caractérisé par un seul nombre quantique, peut permettre aux chimistes de répondre à certaines de leurs interrogations, il se révèle insuffisant pour interpréter la démultiplication des raies du spectre de l'atome d'hydrogène que l'on a pu mettre en évidence en utilisant des spectromètres à haut pouvoir de résolution. De plus, il ne permet pas d'interpréter correctement les spectres d'atomes

à plusieurs électrons. En 1916, Arnold Sommerfeld (1868-1951)⁽¹⁾ introduit un second paramètre, admettant que l'électron peut décrire une ellipse et non un cercle comme le préconisait Bohr (figure 1). Cela revient à dire que le moment cinétique dû au mouvement de l'électron sur son orbite est quantifié. Au nombre quantique principal n de Bohr (relatif à la taille de l'orbite) s'ajoute le nombre quantique azimutal k (qui deviendra l) qui concerne le caractère plus ou moins allongé de l'ellipse et un nombre quantique, dit de latitude, qui détermine l'orientation de l'orbite dans l'espace. Peu de temps après, ce troisième nombre quantique sera remplacé par le nombre quantique magnétique (m) qui quantifie le moment magnétique orbital engendré par la circulation de l'électron, ce qu'Alfred Parson (1889-1970) avait pressenti en 1915. L'introduction de cette triple quantification permet d'interpréter l'effet Zeeman, découvert en 1896 (démultiplication des raies sous l'action d'un champ magnétique), puis l'effet Stark, observé en 1913 (démultiplication des raies sous l'action d'un champ électrique).

Le remplissage des couches électroniques

Entre 1922 et 1924, de nombreux travaux vont être publiés sur le dénombrement des sous-niveaux d'énergie associés aux niveaux d'énergie K, L, M, N... des spectres des rayons X ; on peut signaler les publications de Bohr (en 1922 et 1923) [5], Alfred Landé (1888-1976), Arnold Sommerfeld (1868-1951), Harold Robinson (1889-1955), Louis de Broglie (1892-1987) et Alexandre Dauvillier (1892-1976). L'analyse de ces différents travaux effectuée par Edmund Clifton Stoner (1899-1968) en 1924 l'amène à retenir qu'il existe trois sous-niveaux L voisins, cinq sous-niveaux M et sept sous-niveaux N, chaque sous-niveau étant caractérisé par les nombres quantiques n (principal), k (azimutal) et j (interne) ; k et j étant $\leq n$. Les règles de sélection adoptées et l'hypothèse formulée pour expliquer le dédoublement des raies des métaux alcalins (un seul électron externe), à savoir qu'il y a $2j$ états possibles pour un électron de nombre quantique j (ces $2j$ états résultant de « l'orientation par rapport au champ magnétique » [6]) le conduisent à proposer les distributions électroniques (complètes) suivantes pour les raies K, L, M : (2), (2,2,4) et (2,2,4,4,6).

Tableau - Répartition des électrons dans les couches successives.

n	l	m	Nombre d'électrons	
			par sous-couche	par couche
1	0	0	2	2 (K)
2	0	0	2	8 (L)
	1	+ 1, 0, - 1	6	
3	0	0	2	18 (M)
	1	+ 1, 0, - 1	6	
	2	+ 2, + 1, 0, - 1, - 2	10	
4	0	0	2	32 (N)
	1	+ 1, 0, - 1	6	
	2	+ 2, + 1, 0, - 1, - 2	10	
	3	+ 3, + 2, + 1, 0, - 1, - 2, - 3	14	

On voit apparaître dans le modèle de Stoner la nécessité d'un quatrième nombre quantique. Celui-ci est introduit à la suite des travaux de George Uhlenbeck (1900-1988) et Samuel Abraham Goudsmit (1902-1978) qui montrent que certaines propriétés de l'atome peuvent être expliquées en supposant que les électrons pivotent autour de leur axe. Comme cette rotation (spin) peut être associée à deux sens opposés, une paire de ces électrons pivotant en sens contraires peut compenser de ce point de vue leur influence. Wolfgang Ernst Pauli (1900-1958) propose en 1925, à partir de l'analyse de spectres d'atomes placés dans un champ magnétique, le quatrième nombre quantique s , et présente ce qui deviendra son « principe d'exclusion » : « Deux électrons d'un atome ne peuvent être caractérisés par un ensemble identique de nombres quantiques » [7].

En cette fin du premier quart du XX^e siècle, le développement du modèle de Bohr a donc multiplié les variables quantifiées dont dépend l'état des électrons dans les atomes. Avec les quatre nombres quantiques n , l , m , s , il devient possible d'établir la structure électronique de la totalité des éléments du tableau de Mendeleïev, éléments qui peuvent être décrits en termes de couches, sous-couches et cases quantiques (voir tableau). On est passé de l'élément substance de Mendeleïev, caractérisé par le poids atomique de l'atome et dont l'individualité résulte de ses propriétés spécifiques, à l'élément arithmétique, caractérisé par son numéro atomique et dont les propriétés sont liées à des électrons décrits par quatre nombres quantiques.

L'atome quantique

Comme le fait remarquer Louis de Broglie (1892-1987), « Vers 1923, l'ancienne théorie des quanta semblait avoir atteint les limites de sa puissance explicative » ([8], p. 138). Tout d'abord, elle ne permet pas d'interpréter certains phénomènes spectroscopiques et son caractère hybride reste une difficulté essentielle. Par exemple, les rapports de la physique classique avec l'étrangeté des « sauts quantiques » sont soulignés avec force par de Broglie et Erwin Schrödinger (1887-1961). Leur critique principale peut être résumée par cet extrait tiré d'un ouvrage de de Broglie en 1937 : « Entre les transitions, l'atome est dans un état stable, un des états stationnaire de Bohr, où il semble ignorer le monde extérieur, car il n'y rayonne point d'énergie électromagnétique malgré les prescriptions précises de la théorie électromagnétique ; puis soudain, il saute de cet état stationnaire à un autre en accomplissant une transition

impossible à décrire et à représenter dans l'espèce. Nous voilà maintenant bien loin des conceptions classiques, après les avoir pris comme point de départ » ([9], p. 149-150). L'opposition de Schrödinger est si forte qu'il déclare à Bohr : « Si ces damnés sauts quantiques devaient subsister, je regretterais de m'être jamais occupé de théorie quantique ! » ([10], p. 328).

Dans le but de résoudre ce qu'il appelle « l'énigme de l'atome », Bohr crée en 1921, à Copenhague où il est professeur, un Institut de physique théorique où il fait venir de très nombreux physiciens de divers pays. On parlera par la suite de « l'école de Copenhague ». L'enjeu de ces efforts remarquables est la mise en forme d'une théorie satisfaisante qui doit pouvoir déduire les lois quantiques de principes plus fondamentaux. Deux voies différentes sont utilisées pour tenter d'y arriver : d'une part la mécanique ondulatoire de Schrödinger et de Broglie, et d'autre part la mécanique matricielle d'Heisenberg (1901-1976) avec l'école de Copenhague.

Des mécaniques ondulatoires

Le 25 novembre 1924, Louis de Broglie soutient devant un jury, un peu dubitatif et présidé par Jean Perrin (1870-1942), une thèse intitulée : « Recherche sur la théorie des quanta », dans laquelle il admet que toute particule matérielle en mouvement est toujours associée à une onde. Suggérée par la dualité de la lumière, et par une analogie de forme « entre la dynamique classique des corpuscules et l'optique géométrique », de Broglie prévoit son extension à toute particule, plus précisément à l'électron. Selon l'hypothèse de de Broglie, à tout corpuscule matériel on peut associer une onde dont la longueur d'onde λ est liée à la quantité de mouvement p par la relation $\lambda = h/p$, relation dans laquelle h désigne la constante de Planck. Cette dualité sert de point de départ aux travaux de Schrödinger qui, à la demande de Paul Langevin (1872-1938), a eu à examiner le projet de thèse de de Broglie. En 1926, Schrödinger, qui, nous l'avons vu, était très critique vis-à-vis des sauts quantiques de Bohr, établit sur des bases mathématiques rigoureuses le formalisme de la mécanique ondulatoire (figure 2). On peut lire, dans le début de son mémoire, l'ambition et la signification de sa contribution : « Dans cette communication, je voudrais montrer tout d'abord, sur l'exemple le plus simple possible d'un atome d'hydrogène (sans relativité ni perturbation), que les règles habituelles de quantification peuvent être remplacées par une autre condition, dans laquelle il n'est plus question de "nombres entiers". Ces nombres entiers s'introduisent de la même manière naturelle que le nombre entier des nœuds d'une corde vibrante. Cette nouvelle



Figure 2 - Les créateurs des « mécanique ondulatoire ».

conception est susceptible de généralisation étendue et je crois qu'elle touche de très près la véritable essence des conditions des quanta » [11]. C'est dans cet article qu'apparaît la célèbre équation dite de Schrödinger $\{\Delta\Psi + (8\pi^2m) / h^2 [E-V] \Psi = 0\}$, dans laquelle Δ est l'opérateur laplacien, Ψ la fonction d'onde électronique, E l'énergie totale d'une particule et V son énergie potentielle. Cette équation aux dérivées partielles linéaires du second ordre n'admet de solutions que pour certaines valeurs de E , les « valeurs propres » qui représentent les énergies permises pour l'électron. À chaque valeur de E correspond une ou plusieurs « fonctions propres » décrivant le corpuscule dans cet état énergétique. Pour Schrödinger, « La chose qu'on a toujours nommée particule et qui est encore par la force de l'habitude appelée d'un nom de ce genre, n'est, quoi qu'elle puisse être, certainement pas une entité individuellement identifiable... » ; et il ajoute : « On doit bien entendu abandonner l'idée de l'électron (par exemple) en tant que petit morceau de quelque chose se mouvant à l'intérieur du train d'onde, le long d'une mystérieuse trajectoire inconnaissable » ([12] in [13], p. 25 et 27).

Dans cette conception, l'électron matériel n'est en somme qu'une apparence. Son énergie est de nature ondulatoire et c'est seulement la localisation de cette énergie dans un espace très petit qui la fait considérer comme une particule.

La mécanique matricielle de Heisenberg

En 1925, Werner Heisenberg (1901-1976), élève de Sommerfeld à Munich puis doctorant de Max Born (1882-1870) à Göttingen, utilise une mécanique matricielle de son invention (obscur à plaisir confiera Einstein) pour décrire les états de l'électron. La non-commutation de ces matrices, ces nouveaux opérateurs représentatifs des grandeurs physiques, introduit en 1927 la relation d'incertitude $\Delta q \Delta p \geq h/2\pi$ (2). Le principe d'incertitude énonce qu'il y a une limite intrinsèque à la précision simultanée de deux variables conjuguées, telles que la position et la vitesse d'une particule en mouvement. Plus la mesure de la position est précise, moins celle de la vitesse l'est et vice versa. Cette imprécision n'est pas le fait de l'expérimentateur, mais une conséquence des équations de la mécanique quantique. Le principe d'incertitude est une limitation fondamentale et incontournable à la connaissance du monde. Bien plus, il n'y a plus de causalité absolue. Ceci a contribué à ce que l'on a appelé « l'interprétation de Copenhague de la mécanique quantique » (ou mécanique des

matrices). Selon Heisenberg, Paul Adrien Maurice Dirac (1902-1984), Ernst Pascual Jordan (1902-1980) et Max Born qui collaborèrent avec Bohr, une théorie physique doit introduire uniquement des grandeurs dont la valeur peut être directement observée et éviter toute représentation dont certains éléments seraient inaccessibles à l'expérience. On est donc en présence d'un pur formalisme rejetant toute image du monde microphysique, mais susceptible de rendre compte de tous les phénomènes observables à l'échelle atomique, tels que l'existence de sauts quantiques et de discontinuité à l'intérieur des atomes à l'aide de simples calculs algébriques.

L'interprétation probabiliste de Born et le principe de complémentarité

Une interprétation différente est proposée par Born en 1926. Pour lui, le caractère de l'onde demeure purement statistique, susceptible de décrire des probabilités de localisation de l'état de mouvement dans l'espace et le temps. Le principe de Born s'énonce de la façon suivante : « Le carré du module de la fonction d'onde Ψ mesure en chaque point et à chaque instant la probabilité pour que le corpuscule associé soit observé à ce point » [14]. Le corpuscule et l'onde perdent d'un même coup leur réalité. Comme le précise de Broglie : « Dans cette interprétation, il n'y a plus en physique quantique que des lois de probabilité "pure" sans aucun mécanisme causal sous-jacent et ignoré. L'onde de la mécanique ondulatoire n'est plus aucunement une réalité : elle n'est plus qu'une équation aux dérivées partielles du type classique de l'équation des ondes, solution qui se trouve être l'instrument mathématique approprié pour la représentation de la probabilité du résultat de certaines mesures. Le corpuscule lui aussi prend un aspect fantomatique : il n'a plus ni localisation permanente dans l'espace, ni valeur à chaque instant de son énergie et de sa quantité de mouvement, il est en général présent à l'état potentiel dans toute une région étendue de l'espace et réparti statistiquement entre plusieurs états de mouvement ». Et, ajoute de Broglie : « Pour traduire les apparences corpusculaires et ondulatoires si nettement caractérisées dans le cas de la lumière par l'effet photoélectrique d'une part, par les interférences d'autre part, dans le cas des électrons par les trajectoires visibles dans les chambres de Wilson d'une part, la diffraction par les cristaux d'autre part, Bohr introduit la notion de complémentarité : le corpuscule et l'onde seraient complémentaires de la réalité, d'une réalité qui échapperait à toute description plus intelligible » ([8], p. 142).

Le principe de complémentarité, selon lequel « [...] il existe des couples de grandeurs toutes deux nécessaires à la description complète d'un phénomène atomique, mais dont l'observation et la définition précise de l'un exclut l'observation et la définition précise de l'autre », conduit à considérer que « certaines grandeurs ne sont ainsi pas observables simultanément », émerge entre 1925 et 1927. Ce principe est présenté par Bohr lors de son intervention au congrès international de physique de Côme en septembre 1927. Bernadette Bensaude Vincent relève trois idées essentielles qui apparaissent dans ce principe [15] : l'existence de plusieurs descriptions nécessaires d'un même phénomène ; l'idée qu'il existe des couples de descriptions mutuellement exclusives, qui ne peuvent être appliquées simultanément ; l'idée que ni l'une ni l'autre n'est suffisante pour donner une description exhaustive du phénomène en question ; et que par conséquent, une description exhaustive au sens classique est impossible. Il s'agit donc, dans l'esprit de Bohr, d'une complémentarité des possibilités de définition et d'observation.



Bohr et Einstein (1925)



Eisenberg et Bohr (1934)

Figure 3 - Rencontres entre savants aux congrès Solvay.

La confrontation des points de vue : le V^e congrès Solvay

Le 24 octobre 1927 s'ouvre le V^e Conseil de physique Solvay [4, 16], qui a pour thème « Électrons et photons ». De Broglie se rend à Bruxelles pour présenter sa théorie de l'« onde pilote » selon laquelle le corpuscule est entraîné par une loi bien définie par la propagation même de l'onde. De son côté, Schrödinger entend y défendre sa « mécanique ondulatoire » et son hypothèse du « train d'onde ». Enfin, les groupes de Göttingen (Born, Heisenberg...) et de Copenhague (Bohr...) se présentent soudés, avec la ferme intention de faire adopter le « principe de complémentarité ». Ce V^e congrès Solvay est l'occasion de la première discussion approfondie de l'interprétation de Copenhague. Il revêt un indéniable caractère mythique. La ligne de partage entre les partisans et les adversaires de la nouvelle théorie physique est largement dessinée. L'attitude de Born, soutenu par l'équipe de la jeune génération autour de Bohr, est très assurée. On remarque le silence des autres (Schrödinger, Planck...) et (déjà !) l'obstination assez peu loquace d'Einstein. Une seule fois, et en quelques minutes l'illustre savant prend la parole pour rejeter en termes très simples l'interprétation probabiliste : « Laissons un moment l'incertitude et les probabilités de côté... Dieu ne joue pas aux dés, M. Bohr ! »⁽³⁾.

Des discussions animées de l'hôtel Métropole aux promenades de Bohr avec Einstein dans les rues de Bruxelles, « c'est là, dira Langevin, que la confusion des idées atteint son comble » [4]. Cependant, c'est dans ce débat très intense que la complémentarité commence à cristalliser beaucoup de sa force au sein du savoir savant. De Broglie analysera plus tard (en 1947) le comportement des participants et avouera avoir évolué dans ses idées à la suite de ce congrès : « [...] Les discussions sur ce sujet au Conseil Solvay furent assez vives. Lorentz dans un beau discours inaugural avait soutenu et défini avec une grande précision le point de vue de la physique classique. MM. Born, Heisenberg et Bohr affirmaient la nécessité des conceptions en quelque sorte révolutionnaires qu'entraînaient les relations d'incertitude. M. Schrödinger gardait une orientation assez classique, plutôt favorable encore à l'image des corpuscules trains d'ondes. M. Einstein opposait aux idées nouvelles d'Heisenberg d'habiles objections que M. Bohr réfutait par de subtils raisonnements. [...] Rentré à Paris, je me mis à réfléchir

longuement sur les incertitudes d'Heisenberg ». Et il ajoute : « [...] Invité à faire des conférences à l'Université de Hambourg au printemps de 1928, j'y donnais pour la première fois en public mon adhésion formelle aux idées nouvelles » ([17], p. 188-189).

Dans leur *Histoire de l'atome* (1988), P. Radvai et M. Bordry soulignent : « Il fallut de longues discussions entre Bohr et Heisenberg, avec la participation de Klein et de Pauli, pour arriver à la conclusion que le principe d'incertitude, qui constitue une relation de limitation réciproque, est un cas particulier du principe général de complémentarité : position et vitesse étaient complémentaires ; de même étaient complémentaires ondes et corpuscules » ([18], p. 103).

Le V^e congrès Solvay n'est pas un aboutissement. Il se présente au contraire comme un moment essentiel d'une « révolution des esprits » (figure 3) qui suscite inévitablement des polémiques pouvant s'exprimer parfois très durement. En démontrant « le lien intime, extrêmement serré » entre la mécanique quantique matricielle de Heisenberg-Born-Jordan et sa propre mécanique ondulatoire, Schrödinger « menace » sans doute la structure même de l'interprétation de l'école de Copenhague. « Les auteurs (de la mécanique de Heisenberg), dit Schrödinger, appellent eux-mêmes leur théorie "la vraie théorie du discontinu". Par contre, la mécanique ondulatoire marque un progrès par rapport à la mécanique classique, en une direction exactement opposée, c'est à dire une théorie du continu » ([19], p. 45), ce continu que les physiciens ont tant de mal à abandonner.

Indéterminisme et causalité

Les interprétations de la mécanique quantique par l'école de Copenhague ont aussi été contestées, dès leur origine, par certains physiciens (et non des moindres ! Einstein est le plus célèbre) car ils ne veulent pas abandonner le principe de causalité et ils s'élèvent contre l'interprétation probabiliste de Born ; cette description ne donne pas, selon Einstein, une description complète de la réalité. C'est aussi l'avis de Schrödinger qui est très insatisfait par cette théorie non intuitive et qui conteste le principe de complémentarité. Suivant Schrödinger (1953), « Il a dû être donné à Louis de Broglie le même coup et la même déception qui me furent donnés à moi-même, lorsque nous apprîmes qu'une sorte d'interprétation transcendante, presque psychique, du phénomène ondulatoire avait été mise en avant, qui fut très vite saluée par la majorité des

maîtres théoriciens comme la seule conforme à l'expérience et qui est devenue désormais le dogme orthodoxe, accepté par presque tous » [20].

L'opposition d'Einstein

Celui qui fut, et est resté, l'opposant le plus déterminé à la mécanique quantique de Bohr est Einstein. Voici la description qu'il donne de la physique quantique en 1938 : « *La lumière est-elle une onde ou une pluie de photons ? Un rayon d'électrons est-il une pluie de particules élémentaires ou une onde ? Ces questions fondamentales sont imposées à la physique par l'expérience. En cherchant à y donner une réponse nous devons renoncer à décrire les événements atomiques comme se passant dans l'espace et le temps, nous devons nous éloigner encore davantage de l'ancienne conception mécanique. La physique quantique formule des lois qui régissent des foules et non des individus. Ce ne sont pas des propriétés, mais des probabilités qui sont décrites : elle ne formule pas des lois qui dévoilent l'avenir des systèmes, mais des lois qui régissent les changements des probabilités dans le temps et se rapportant à de grands ensembles d'individus* » ([21], p. 277). C'est l'aspect indéterministe de cette théorie à caractère essentiellement statistique, c'est le fait qu'il est fondamentalement impossible de connaître tous les paramètres nécessaires à une détermination complète des processus, qu'Einstein ne veut pas admettre. Pour lui, l'état réel d'un système doit pouvoir être décrit par une théorie physique. En 1953, il écrit : « *Ce que je trouve de non satisfaisant dans la théorie se situe ailleurs, dans l'interprétation que l'on donne de la fonction Ψ . En tout cas, ceci est à l'origine de ma conception d'une thèse qui se trouve catégoriquement rejetée par les plus grands théoriciens actuels. Il y a quelque chose comme l'état réel d'un système physique qui existe objectivement, indépendamment de toute observation ou mesure, et qui peut en principe se décrire par les moyens d'expression de la physique* » ([22], p. 7).

Pour Bohr, au contraire, la conception classique d'une réalité physique indépendante de toute observation n'a pas de sens : « *Notre tâche n'est pas de découvrir l'essence des choses, dont nous ignorons de toute manière le sens, mais uniquement de développer des concepts qui nous permettent de parler des phénomènes de la nature d'une façon productive* »⁽⁴⁾. Dans cette citation, le mot phénomène se réfère naturellement à la définition qu'il en donne lui-même et qui englobe d'une façon indissociable l'objet d'étude et les moyens utilisés pour cette étude ; il y a dans le « monde atomique » perturbation de l'objet d'étude par l'observateur, mais nous ne disposons que des relevés des appareils d'observation.

Heisenberg, qui a été un participant actif au débat, fait bien ressortir (1972) la difficulté, on pourrait dire l'obstacle (qui peut être qualifié de déterministe) qu'Einstein n'arrivait pas à franchir : « *Je réalisais à quel point il est difficile pour un physicien d'abandonner les idées qui ont jusque-là constitué la base de sa pensée et son travail scientifique. Pour Einstein, l'œuvre de sa vie avait consisté à analyser ce monde objectif des phénomènes physiques qui se déroulent dans le temps et l'espace, indépendamment de nous, selon des lois fixes. Pour lui, les symboles mathématiques de la physique théorique devaient reproduire ce monde objectif et, par conséquent, rendre possibles des prédictions concernant son comportement futur. Et maintenant, on venait lui affirmer qu'au niveau des atomes un tel monde objectif, dans l'espace et dans le temps, n'existait pas, et que les symboles mathématiques de la physique théorique ne pouvaient reproduire à ce niveau, que le possible et non le réel. Einstein n'était pas*

prêt à accepter qu'on lui enlevât - c'est ce qu'il devait ressentir - le sol sous les pieds » ([23], p. 146).

Avec la mécanique quantique, les atomes (les corpuscules) n'ont pas seulement perdu toutes leurs qualités concrètes pour se réduire à des structures mathématiques ; ils ont également perdu leur identité et sont devenus indiscernables. Le point de vue des anti-atomistes, Ostwald et Duhem, pour qui la physique doit abandonner les images et travailler sur des fonctions mathématiques, triomphe. C'est l'énergie qui devient la grandeur physique fondamentale, reléguant au second plan la nature matérielle de l'électron. Citons à ce propos Heisenberg (1961) : « [...] *Les particules élémentaires en physique moderne ont une masse, au même sens limité dans lequel elles ont d'autres propriétés. Etant donné que masse et énergie, d'après la théorie de la relativité, sont essentiellement le même concept, nous pouvons dire que toutes les particules élémentaires consistent en énergie. Cela pourrait s'interpréter en définissant l'énergie comme la substance primordiale du monde. Elle a en vérité la propriété essentielle qui appartient au mot substance, à savoir qu'elle se conserve* » ([26], p. 66).

[1] Pour plus d'informations, voir [25], p. 127-129, et [26], p. 196-198.

[2] Δq : incertitude sur la position d'une entité ; Δp : incertitude sur la quantité de mouvement.

[3] Cité par C. D'Outremont et M. Solvay (voir [4, 16]).

[4] Cité par [10], p. 370.

[1] A. Dumon, De l'atome particule à l'atome polycorpusculaire, *L'Act. Chim.*, **2022**, 473-474, p. 98-103.

[2] N. Bohr, On the spectrum of hydrogen, Manuscrit adressé à la Société Physique de Copenhague le 20 déc. **1913** ; *Fysisk Tidsskrift*, **12**, p. 97 (webservice.lemoyne.edu/giunta/bohr.html) ; On the structure of atoms and molecules, *Philosophical Magazine*, juil. **1913**, série 6, 26, p. 1-25.

[3] Lettre du 29 avril 1924, in *Correspondance Einstein - Born*, Le Seuil, Paris, **1972**. Cité par [4].

[4] *Les conseils Solvay et les débuts de la physique moderne*, P. Marage, G. Wallenborn (eds), Université libre de Bruxelles, **1995**.

[5] N. Bohr, Atomic structure, *Nature*, **1921**, p. 208-209 (Chemteam.info). Voir également Bohr, The structure of the atom, *Nobel Lecture*, 11 déc. **1922**, (Nobel Foundation).

[6] E.C. Stoner, The distribution of electrons among atomic levels, *Philosophical Magazine*, **1924**, 6^e série, 48, p. 719-736 (chemteam.info).

[7] W.E. Pauli, On the connexion between the completion of electron groups in an atom with the complex structure of spectra, *Zeitschrift für Physik*, **1925**, 765, p. 31 (chemteam.info).

[8] L. de Broglie, La physique atomique et quantique contemporaine, in *Histoire générale des sciences*, R. Taton (dir.), t. 3, vol. 2, Presses Universitaires de France, **1964**.

[9] L. de Broglie, *La physique nouvelle et les quantas*, Flammarion, Paris, **1937**.

[10] B. Pullman, *L'atome dans l'histoire de la pensée humaine*, Fayard, Paris, **1995**.

[11] E. Schrödinger, Quantisierung als Eigenwertproblem, *Annalen der Physik*, **1926**, 79, p. 489-528, et 80, p. 437-491 (Gallica) ; cité par Pullman, p. 339.

[12] E. Schrödinger, La signification de la mécanique ondulatoire, in [13].

[13] *Louis de Broglie, physicien et penseur*, A. Georges (dir.), Albin Michel, **1953**.

[14] M. Born, Zur Quantenmechanik der Stoßvorgänge, *Zeitschrift für Physik*, **1926**, 37, p. 863-867, et 38, p. 803-827 ; cité par B. Vidal, *La liaison chimique : le concept et son histoire*, Vrin, Paris, **1989**, p. 91.

[15] B. Bensaude Vincent, L'évolution de la complémentarité dans les textes de Bohr (1927-1939), *Revue d'histoire des sciences*, **1985**, t. 38, n° 3-4, p. 231-250 (Persée).

[16] Institut international de physique Solvay, *Electrons and photons : rapports et discussions du cinquième Conseil de physique tenu à Bruxelles du 24 au 29 octobre 1927*, Gauthier-Villars, Paris, **1928** (digithèque ULB) ; B. Diu, *Le congrès Solvay de 1927 : petite chronique d'un grand événement*, Bibnum, **2009** (en ligne) ; C. D'Outremont, M. Solvay, *Fantaisies quantiques*, Éditions Saint-Simon, Paris, **2020**.

[17] L. de Broglie, *Physique et microphysique*, Albin Michel, **1947**.

[18] P. Radvai, M. Bordry, *Histoire de l'atome*, Belin, **1988**.

[19] E. Schrödinger, On the relation between the quantum mechanics of Heisenberg, Born and Jordan, and that of Schrödinger, *Annalen der Physik*, **1926**, 79(4), in *Schrödinger collected papers*, **1908**, p. 45 (archive.org).

[20] E. Schrödinger, La signification de la mécanique ondulatoire, **1953**, in [13].

[21] A. Einstein, L. Infeld, *L'évolution des idées en physique*, Flammarion, **1983**.

[22] A. Einstein, Remarques préliminaires sur les concepts fondamentaux, **1953**, in [13].

[23] W. Heisenberg, *La partie et le tout. Le monde de la physique atomique (souvenirs 1920-1965)*, Flammarion, **1972**.

[24] W. Heisenberg, *Physique et philosophie*, Albin Michel, **1961**.

[25] B. Fernandez, *De l'atome au noyau*, Ellipses, Paris, **2006**.

[26] C. Gruber, P.-A. Martin, *De l'atome antique à l'atome quantique*, Presses polytechniques et universitaires romandes, **2013**.

Alain DUMON,
Professeur émérite, ESPE d'Aquitaine.

* alain.dumon@neuf.fr

Des rendements de synthèse plus élevés, des temps de réaction plus courts !

Développez vos synthèses organiques ou peptidiques avec de nouveaux outils !



Discover 2.0

Réacteur sous
micro-ondes
focalisées



MultiPep 1

Synthétiseur de
peptides en parallèle
automatisé



Liberty Blue 2.0

Synthétiseur de
peptides par micro-onde
automatisé

Nous créons des solutions innovantes permettant de répondre à de nombreux défis scientifiques. Nos matériels sont utilisés dans le monde entier, pour améliorer les processus de différentes analyses chimiques, contrôler la qualité des productions industrielles et accélérer la synthèse chimique au sens large qui conduira aux médicaments de demain.

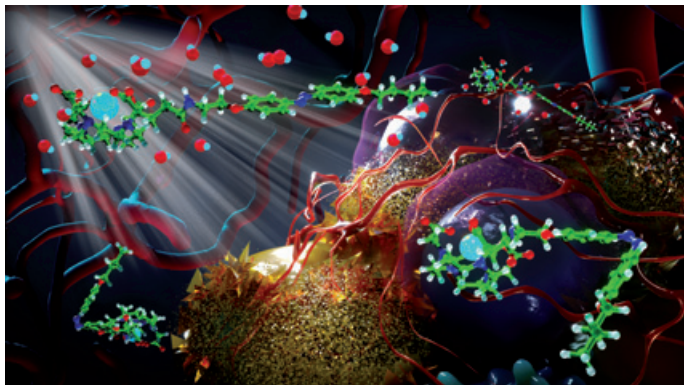
Depuis 1978, de nombreuses entreprises profitent de nos technologies plus rapides, plus sûres et plus efficaces.

The CEM logo, consisting of the letters 'CEM' in a bold, white, sans-serif font with horizontal lines through them, set against a blue background.

Tél. : +33 (0)1 69 35 57 80
info.fr@cem.com
www.cem.com

Recherche et développement

La radiothérapie pour déclencher une action thérapeutique au plus profond du corps



© Guillaume Bort.

Le développement d'outils thérapeutiques anticancéreux conduisant à une action toxique sur demande et dans une zone précise de l'organisme est un défi majeur dans le domaine en émergence de la médecine personnalisée. La recherche de composés photoactivables capables d'induire des actions pharmacologiques déclenchées par la lumière a suscité un fort engouement au cours des cinquante dernières années. Néanmoins, les composés actuels nécessitent une activation par des photons ne pénétrant pas les tissus biologiques au-delà de 1 ou 2 cm, ce qui limite leurs applications cliniques aux cancers de la peau, oculaires, ou nécessite l'utilisation d'endoscopes intrusifs.

Afin de s'affranchir de cette limite, des chimistes de l'Institut Lumière Matière (CNRS/Université Claude Bernard Lyon 1) et de l'Institut Galien Paris-Sud (CNRS/Université Paris-Saclay)* ont développé de nouveaux composés capables de s'activer par des rayonnements ionisants comme ceux utilisés en radiothérapie. En ajoutant un substituant inorganique à base de gadolinium à l'azobenzène, composé pouvant changer de forme (« photoswitch ») parmi les plus étudiés en photoactivation, ils ont obtenu une nouvelle prodrogue dont la photoactivation est déclenchée par radiothérapie. Les scientifiques ont démontré l'efficacité de la transformation de cette prodrogue en drogue pour différentes sources de radiothérapie (photons et électrons à différentes énergies), et ont mis en évidence un mécanisme d'activation original établi par des études en radiobiologie et simulations Monte-Carlo. Enfin, des études de cytotoxicité sur cellules cancéreuses du pancréas et de lymphocytes T ont confirmé l'efficacité de ce protocole visant à transformer des prodrogues inactives en drogues toxiques sous radiothérapie, à des doses compatibles avec une utilisation clinique.

Ces travaux, brevetés, ont conduit au développement de composés théranostiques (effets diagnostique et thérapeutique combinés) adaptés pour une activation sans limite de profondeur dans les tissus biologiques, ouvrant ainsi de nouvelles perspectives pour l'étude d'approches thérapeutiques anticancéreuses originales.

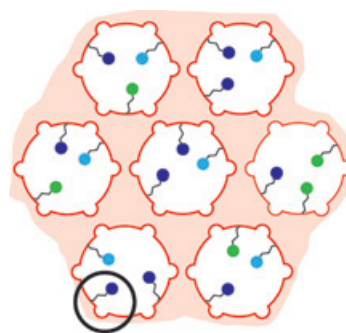
* Source : CNRS, 06/09/2022.

Réf. : A. Guesdon-Vennerie, P. Couvreur, F. Ali, F. Pouzoulet, C. Roulin, I. Martínez-Rovira,

G. Bernadat, F.-X. LeGrand, C. Bourgaux, C.L. Mazars, S. Marco, S. Trépout, S. Mura, S. Mériaux, G. Bort, Breaking photoswitch activation depth limit using ionising radiation stimuli adapted to clinical application, *Nat. Commun.*, 2022, 13, 4102, www.nature.com/articles/s41467-022-30917-0

*Ces études, développées en collaboration avec l'Institut Curie (CNRS/Inserm/Université Paris-Saclay), l'Université autonome de Barcelone, BioCIS (CNRS/Université Paris-Saclay) et le centre NeuroSpin (CEA, Gif-sur-Yvette), ont permis d'agréger des expertises en chimie de synthèse, calculs théoriques, radiobiologie, physico-chimie et biologie cellulaire.

La complexité structurale insoupçonnée des catalyseurs déposés sur surface



© Anne Lesage.

Imaginer des catalyseurs hétérogènes toujours plus actifs et sélectifs s'inscrit dans une approche de chimie durable. On les immobilise pour cela en les fixant sur un support pour permettre leur séparation (simple filtration) des produits de réaction, faciliter leur recyclage et permettre leur utilisation dans des procédés en flux continu particulièrement prisés à l'échelle industrielle.

Les complexes à base de métaux de transition peuvent présenter un intérêt catalytique tout particulier car leur sphère de coordination peut être ajustée avec précision pour optimiser leur efficacité et leur sélectivité. C'est par exemple le cas pour des complexes d'iridium, au cœur de cette étude, impliqués dans des réactions d'hydrogénation d'oléfines au cœur de nombreux processus de synthèse en pétrochimie et en chimie fine.

Mais visualiser la structure à l'échelle atomique de complexes moléculaires supportés, étape indispensable pour comprendre les propriétés catalytiques et les améliorer, reste encore un défi. D'où l'approche originale proposée par des scientifiques du Centre de RMN à très hauts champs de Lyon (CNRS/ENS Lyon/UCBL) et du Laboratoire de catalyse, polymérisation, procédés et matériaux (CNRS/CPE/UCBL) qui leur a permis de décrire la structure 3D d'un complexe d'iridium immobilisé sur une surface de silice. Pour cela, ils ont mis au point un marquage isotopique au ^{13}C et ^{15}N du catalyseur supporté nécessaire à la mise en œuvre d'expériences de RMN du solide spécifiques pour sonder les conformations des espèces de surface tout au long de la synthèse en présence du catalyseur. Ces espèces habituellement très difficiles à observer étant donnée leur faible concentration ont pu cette fois l'être grâce au pouvoir amplificateur de la polarisation dynamique nucléaire (DNP) combinée à ce nouveau marquage isotopique qui augmente considérablement la sensibilité de la RMN.

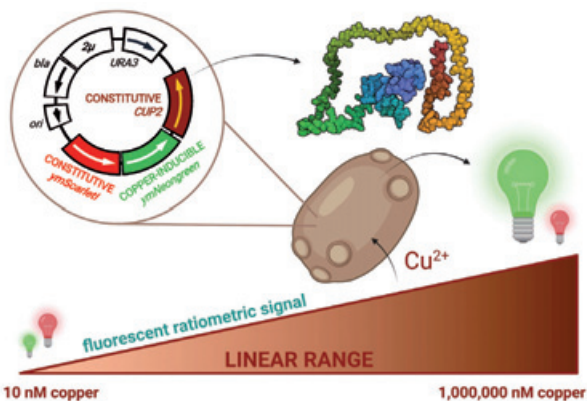
Cette nouvelle approche a ainsi permis de mettre en évidence des structures de surface inédites et surprenantes qui n'avaient jamais été observées auparavant avec ce niveau de détails. Contrairement aux hypothèses qui avaient été formulées, l'atome d'iridium n'est pas stabilisé par les oxygènes de surface mais se révèle être entouré d'atomes de chlore et de ligands cyclo-octadiène ou NHC.

Ces résultats devraient permettre d'optimiser la conception de nouveaux catalyseurs encore plus efficaces.

• Source : CNRS, 23/08/2022.

Réf. : R. Jabbour, M. Renom-Carrasco, K. Wing Chan, L. Völker, P. Berruyer, Z. Wang, C.M. Widdifield, M. Lelli, D. Gajan, C. Copéret, C. Thieuleux, A. Lesage, Multiple surface site three-dimensional structure determination of a supported molecular catalyst, *J. Am. Chem. Soc.*, 2022, <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c01013>

Des levures pour évaluer la présence de cuivre dans l'environnement



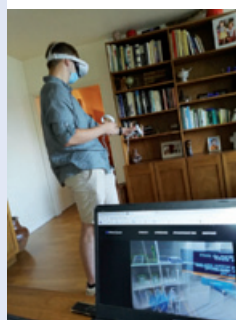
© Béatrice Vallée.

Le cuivre est un élément naturellement très abondant sur Terre, peu coûteux, et de plus en plus utilisé dans de nombreuses technologies comme la production des batteries ou par l'industrie agroalimentaire (engrais, fongicide, insecticide...). De nombreux chercheurs travaillent également sur le remplacement de certains éléments rares ou sensibles comme le platine, le palladium... par du cuivre. Sa présence dans les cours d'eau et les sols s'accroît donc progressivement. Si, à des concentrations raisonnables, le cuivre est un micronutriment essentiel à la vie, dont la carence peut d'ailleurs engendrer des problèmes neurologiques et sanguins, il devient toxique à des concentrations plus élevées. Cet élément constitue donc un polluant émergent critique. Son suivi dans les eaux, et plus particulièrement sous ses formes biodisponibles c'est-à-dire susceptibles de pénétrer dans les tissus et les cellules des organismes vivants, constitue un enjeu sociétal et environnemental majeur.

Les méthodes analytiques actuelles de détection du cuivre reposent malheureusement sur des technologies qui nécessitent un appareillage coûteux et une forte expertise expérimentale. De plus, ces méthodes quantifient la quantité totale de cuivre présent dans un échantillon, d'eau par exemple, mais ne différencient pas le cuivre assimilable par les organismes vivants.

Des chercheurs du Centre de biophysique moléculaire (CNRS) viennent de développer un nouveau système de détection du cuivre : un biocapteur à base de la levure *Saccharomyces cerevisiae*. Cette levure est un organisme unicellulaire eucaryote présent dans la nature, intrinsèquement capable d'assimiler le cuivre et un excellent modèle de laboratoire. Le biocapteur développé dans cette étude est extrêmement sensible et facile à mettre en œuvre. Il permet la détection de cuivre de manière ratiométrique, c'est-à-dire que le signal détecté, ici l'émission d'une protéine fluorescente, est directement corrélée à la concentration en cuivre biodisponible. En effet, l'expression de cette protéine fluorescente est sous le contrôle du promoteur CUP1, séquence d'ADN dont l'activité est corrélée à la concentration en cuivre présent dans la cellule et bien caractérisé chez *Saccharomyces cerevisiae*.

Un laboratoire de chimie virtuel



Louis Tellier testant le VR.e.Lab (ChSF, DR).

VR.e.Lab, un laboratoire de travaux pratiques de chimie en réalité virtuelle a été imaginé par les bénévoles de l'association Chimistes sans Frontières (ChSF), avec l'implication de la Société Chimique d'Afrique Centrale et Grands Lacs (SOCACGL), et le soutien des groupes Arkema et Solvay et de la Fondation Eurofins.

L'application multilingue (français et anglais) a été réalisée par la société 6Freedom, spécialisée dans le domaine de l'« expérience reality ».

Les premiers élèves ont ainsi pu s'immerger dans ce laboratoire virtuel et manipuler produits et équipements pour réaliser deux premières expériences. Cet outil pédagogique vient d'être transmis à l'Université Marien Ngouabi de Brazzaville (Congo) pour évaluations, éventuelles adaptations et compléments d'expériences. L'objectif est d'étendre l'accès de ce laboratoire virtuel aux régions défavorisées d'Afrique, permettant ainsi aux élèves et étudiants des établissements scolaires et universitaires de découvrir la chimie et d'améliorer leurs connaissances.

• Source : ChSF, 11/08/2022.

www.chimistessansfrontieres.fr/association.html

Les chercheurs ont modifié génétiquement les levures afin de créer différents variants et d'optimiser leur sensibilité au cuivre et leur rôle de biocapteur. Ils ont ainsi mis au point des cellules capables de détecter le cuivre biodisponible à une concentration inférieure limite de 10 nM, dans une gamme linéaire allant de 10^{-3} à 10^{-8} M. Ces données surpassent toutes celles obtenues par les biocapteurs actuels. Ce biocapteur a également été testé avec succès sur des échantillons « réels » (compléments alimentaires, engrais) dont les concentrations en cuivre détectées correspondent tout à fait avec celles annoncées par les fabricants. Simple, robuste et facile à mettre en œuvre, ce biocapteur pourrait bien devenir un nouvel outil précieux pour évaluer la concentration de cuivre présent dans nos rivières.

• Source : CNRS, 06/09/2022.

Réf. : B. Zunar, C. Mosrin, H. Bénédicti, B. Vallée, Re-engineering of CUP1 promoter and cup2/ace1 transactivator to convert *Saccharomyces cerevisiae* into a whole-cell eukaryotic biosensor capable of detecting 10 nM of bioavailable copper, *Biosensors and Bioelectronics*, 2022, <https://doi.org/10.1016/j.bios.2022.114502>

À l'écoute des réactions chimiques pour mieux les comprendre

Le broyage à billes connaît un développement considérable dans les laboratoires, mais également dans des processus industriels car il permet de se dispenser complètement, ou presque, de l'utilisation de solvant. Pour provoquer la rencontre des différents réactifs solides en l'absence ou la quasi-absence de liquide, ces derniers sont placés dans des réacteurs contenant des billes et agités vigoureusement pour mettre en mouvement les billes à l'intérieur des réacteurs afin de mélanger et faire réagir les réactifs.

Malgré l'utilisation croissante de ces méthodes de mécano-chimie, peu d'informations sont connues sur les

mécanismes réactionnels mis en jeu lors de ces synthèses à l'état solide. En effet, le suivi d'une réaction chimique est généralement facilité par des changements visuels (dégagements de fumée, changements de couleur) impossibles à détecter dans ce cas puisque les réactions se déroulent principalement dans des réacteurs en acier, clos et opaques.

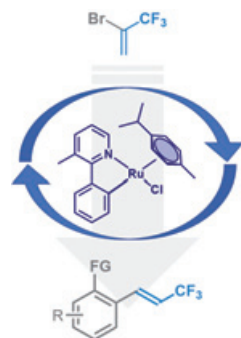
En s'appuyant sur des méthodes analytiques existantes de suivi *in situ/operando*, des scientifiques de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (CNRS/Université de Montpellier/ENSCM) et de l'Institut des biomolécules Max Mousseron (CNRS/Université de Montpellier/ENSCM) proposent une méthode de suivi réactionnel originale reposant sur l'analyse de l'évolution du son lors du broyage à billes. En effet, ces réacteurs produisent des sons très particuliers et distincts intimement liés aux transformations (physico)chimiques qui s'y produisent lors du processus de broyage. Les analyses acoustiques ont révélé qu'il pouvait y avoir un lien étroit entre le mouvement des billes dans le réacteur lors de l'agitation, le changement de température et, dans certains cas, la présence d'intermédiaires réactionnels jusqu'alors jamais observés.

Cette méthode, adaptable *a priori* à tout type de réacteur opaque en acier, pourrait donc fournir des informations impossibles à obtenir par ailleurs sur l'évolution des conditions réactionnelles (tel le mouvement des billes), les propriétés physico-chimiques du milieu réactionnel et plus généralement la cinétique chimique des synthèses en mécano-chimie.

• Source : CNRS, 23/08/2022.

Réf. : C. Leroy, S. Mitteleite, G. Félix, N. Fabregue, J. Špačková, P. Gaveau, T.-X. Métro, D. Laurencin, *Operando acoustic analysis: a valuable method for investigating reaction mechanisms in mechanochemistry*, *Chemical Science*, 2022, <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2022/SC/d2sc01496c>

Vers la synthèse durable et efficace de molécules fluorées à haute valeur ajoutée



© Tatiana Besset

Les caractéristiques uniques de l'atome de fluor – sa très petite taille combinée à une des plus fortes électronégativités – permettent de moduler de nombreuses propriétés comme la stabilité métabolique ou la lipophilie des molécules organiques qui le contiennent. Pour ne citer qu'un exemple, les molécules trifluorométhylées qui contiennent un groupement CF_3 , entrent dans la composition de l'antidépresseur

le plus prescrit au monde avec des ventes annuelles qui se chiffrent en milliards de dollars. Les méthodes existantes de synthèse de ces molécules fluorées nécessitent de partir d'une molécule de base, appelée substrat, qui doit être fonctionnalisée au préalable pour ensuite pouvoir la modifier et obtenir un composé comportant le groupement fonctionnel CF_3 souhaité. Ces procédés nécessitent souvent plusieurs étapes et/ou des réactifs coûteux. Pas étonnant que l'industrie chimique cherche constamment de nouvelles méthodes efficaces, pratiques et sélectives comme alternatives durables aux voies existantes pour introduire ces groupements fluorés sur des briques moléculaires de base.

Une équipe du Laboratoire Chimie organique bioorganique : réactivité et analyse (COBRA, CNRS/INSA Rouen/Université de Rouen Normandie) s'est intéressée à une voie alternative qui partirait d'une molécule de base peu coûteuse et largement

abondante car elle-même déchet d'une autre réaction de chimie organique : le 2-bromo-3,3,3-trifluoropropène (BTP). De ce déchet de l'industrie, ils ont pu générer *in situ* le partenaire de réaction clé à partir duquel les produits fluorés recherchés, les β -trifluorométhylstyrènes, ont pu être obtenus par activation de liaisons C-H catalysée au ruthénium. Ce processus s'est avéré robuste, tolérant à l'air et à l'humidité ainsi qu'à la présence d'autres groupements fonctionnels sur les molécules présentes durant la réaction. Des études mécanistiques poussées associées à des calculs théoriques par DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) leur ont par ailleurs permis de mettre directement en évidence la réactivité unique d'un complexe intermédiaire de ruthénium cyclométallé (cycle de carbone où le ruthénium remplace un atome de carbone).

Cette nouvelle preuve de l'efficacité de ces métallacycles comme espèce catalytiquement active dans des processus d'activation de liaisons C-H vient confirmer leur potentiel catalytique récemment mis en avant par d'autres groupes.

• Source : CNRS, 06/09/2022.

Réf. : M. Vuagnat, V. Tognetti, P. Jubault, T. Besset, Ru(II)-catalyzed hydroarylation of *in situ* generated 3,3,3-trifluoro-1-propyne by C-H bond activation: a facile and practical access to β -trifluoromethylstyrenes, *Chemistry A European Journal*, 2022, DOI: 10.1002/chem.202201928

Industrie

Le projet Northern Lights : une étape majeure dans la décarbonation de l'industrie en Europe

TotalEnergies a annoncé la signature d'un accord commercial entre Northern Lights et Yara pour le transport et la séquestration du CO_2 capté sur le site de Yara Sluiskil, une usine d'ammoniac et d'engrais située aux Pays-Bas.

À partir de début 2025, 800 000 tonnes de CO_2 par an seront captées, comprimées et liquéfiées aux Pays-Bas, puis acheminées jusqu'au site de Northern Lights, afin d'y être définitivement séquestrées dans des couches géologiques enfouies à environ 2 600 m sous les fonds marins, au large d'Øygarden, en mer du Nord norvégienne. Cet accord, le tout premier au monde de ce type, marque une étape majeure de la décarbonation de l'industrie lourde en Europe, ouvrant la voie aux services transfrontaliers de transport et de stockage du CO_2 . Il établit une référence pour les industriels européens souhaitant recourir, dans le cadre de leur stratégie de décarbonation, aux solutions du projet Northern Lights.

Northern Lights, premier projet de création d'une chaîne de valeur transfrontalière, est conçu pour offrir aux industriels européens la possibilité de séquestrer leurs émissions de CO_2 en toute sécurité et de manière permanente sous terre. Les installations de la première phase du projet doivent être opérationnelles en 2024 et permettront de stocker jusqu'à 1,5 million de tonnes de CO_2 par an. Plusieurs secteurs industriels témoignant d'un intérêt croissant pour ces services, des capacités supplémentaires seront développées afin d'accompagner la hausse de la demande, jusqu'à 5 millions de tonnes par an. Northern Lights est détenu à parts égales par TotalEnergies, Equinor et Shell.

TotalEnergies a pour objectif de développer une capacité de plus de 10 millions de tonnes par an de stockage de CO_2 d'ici 2030, incluant le stockage pour ses propres installations ainsi que l'offre de stockage pour ses clients, en ligne avec ses ambitions d'atteindre la neutralité carbone d'ici 2050.

• Source : TotalEnergies, 29/08/2022.

Merck poursuit son développement en France



© Merck.

Avec plus de 2 100 collaborateurs et une production de plus de 10 000 références, le site alsacien de Molsheim est le troisième site le plus important au monde pour les activités Life Science de Merck. Ce site, qui célèbre cette année ses 50 ans, approvisionne le marché mondial, exportant plus de 85 % de sa production. Il héberge trois unités de production : la première regroupe des produits utilisés pour du contrôle microbiologique dans le milieu pharmaceutique et agroalimentaire ; la seconde produit des équipements de purification d'eau permettant de produire de l'eau pure et ultra pure à l'usage des laboratoires ; et la troisième est une activité de conception et fabrication d'équipements pour les industries pharmaceutiques et de biotechnologie.

Après l'annonce en mars 2021 d'un investissement de 25 millions € (M€) incluant la création de 350 emplois sur le site de production de Molsheim, Merck a annoncé son intention de concrétiser la phase 3 du projet Mobius® par un investissement complémentaire de 130 M€ qui conduira au recrutement de 800 nouveaux collaborateurs d'ici à 2028.

Ce site, qui fournit une large gamme de produits essentiels aux clients développant des thérapies vitales (anticorps monoclonaux, vaccins), développe ses activités par la création d'une nouvelle unité de production d'assemblages dans la continuité des deux premières phases amorcées au printemps 2021. L'utilisation de systèmes à usage unique pour les procédés stériles ou de biotechnologie présente de nombreux avantages en lieu et place des traditionnelles infrastructures en acier inoxydable : développement des capacités de production en moins de temps et à moindre coût, diminution des temps de nettoyage et de stérilisation mais aussi des consommations en eau et énergies associées, élimination des étapes de

validations de nettoyage particulièrement complexes pour les produits issus de biotechnologies... Cette expansion entraînera la mise en service de 3 500m² de salles blanches ISO7. Il s'agira de constructions neuves avec des bâtiments à haute performance environnementale.

Les nouvelles installations monteront graduellement en puissance jusqu'à l'horizon 2028. Au total, douze lignes d'assemblage et trois lignes de fabrication de poches automatisées sont prévues pour produire quatre gammes de produits, et couvrir ainsi la quasi-totalité du marché européen. Ces produits à usage unique répondent aux besoins croissants des industries pharmaceutiques dans le développement, la préparation et la fabrication de produits pharmaceutiques jusqu'à l'étape finale de conditionnement.

Récemment, le secteur Life Science de Merck a aussi annoncé des extensions en Allemagne, Irlande, Suisse, en Chine et aux États-Unis. Ces extensions font partie d'un ambitieux programme visant à étendre les capacités industrielles de l'activité Life Science du groupe afin de répondre à la demande mondiale croissante en médicaments vitaux*.

* Source : Merck, 08/09/2022.

* Merck, qui opère dans les domaines de la santé, des sciences de la vie et de l'électronique et emploie 60 000 salariés, a réalisé en 2021 un chiffre d'affaires de 19,7 milliards € dans 66 pays.

Lactips entre dans une nouvelle ère industrielle

Lactips fabrique un polymère naturel biodégradable, aux propriétés techniques multiples et performantes. Répondant aux enjeux de développement durable dans le secteur du packaging et adaptés aux besoins des industriels, les granulés Care-Tips de Lactips sont utilisés pour la fabrication de solutions 100 % naturelles hydrosolubles et biodégradables dans différents milieux. Ce nouveau matériau possède des propriétés barrières aux gaz, graisses et huiles minérales qui le rendent compatible au contact alimentaire.

L'entreprise a inauguré en septembre dernier sa première unité industrielle de 4 200 m² à Saint-Paul-en Jarez dans la Loire, redonnant vie à un ancien site industriel (France Crème) fermé depuis 2018. Le site, qui s'étend sur 12 000 m², accueille une unité de production et un centre de recherche (3 200 m²). La nouvelle usine offre une capacité actuelle de production de 1 500 tonnes par an de granulés avec l'ambition d'atteindre à terme 10 000 tonnes par an. Le site pourra accueillir progressivement six lignes de production et répondre aux normes spécifiques de l'industrie agro-alimentaire. Lactips recrutera prochainement en production une dizaine de nouveaux collaborateurs (conducteurs de ligne, techniciens, opérateurs, issus du domaine de la plasturgie et de l'agro-alimentaire).

Créée en 2014 par Marie-Hélène Gramatikoff, plasturgiste et spécialiste en stratégie d'entreprise, et Frédéric Prochazka, enseignant-chercheur à l'Université de Saint-Etienne*, Lactips rassemble aujourd'hui plus de 50 collaborateurs. Membre du Global Compact des Nations unies, elle fait partie des vingt pépites du programme French Tech Green20, est labellisée GreenTech Innovation et figure parmi les premières sociétés à avoir reçu le label « 1000 Efficient Solutions » de la Fondation Solar Impulse.

Start-up à ses débuts, pionnière dans la transition écologique des plastiques, Lactips est dorénavant une PME industrielle à forte croissance, reconnue sur le marché.

* Source : Lactips, 12/09/2022.

* Voir dans le numéro consacré aux start-up de la chimie : G. Assezat, F. Prochazka, Lactips - Un matériau thermoplastique à base de protéine de lait, *L'Act. Chim.*, 2019, 438-439, p. 62-66.



Les atomes de nos vies

Fer, potassium, cuivre...

Les surprenants pouvoirs des éléments du tableau périodique

A. Røyne

272 p., 19,90 €

Dunod, 2022

L'ouvrage a reçu le prestigieux prix Brage, prix norvégien du meilleur livre de vulgarisation scientifique. L'auteure nous propose un parcours à travers des éléments du tableau périodique, des applications de la chimie dans la vie qui nous entoure, et ses propres réflexions sur la société dans laquelle nous vivons. Ce livre, au style alerte et souvent plein d'humour, s'adresse au grand public.

Il comporte dix chapitres. J'ai été séduit par l'originalité du premier chapitre qui s'inspire du Livre de la Genèse (premier ouvrage de la Bible) et brosse l'histoire du monde et des éléments en sept jours ! Il s'agit d'un changement d'échelle temporelle en réduisant le milliard d'années à une demi-journée, ce qui transforme un million d'années en 45 secondes. Si la naissance de l'Univers a sonné dans la nuit du dimanche au lundi, alors le dimanche suivant la vie apparaît sur la Terre et une demi-seconde avant minuit, c'est l'ère de la civilisation. Pour être plus clair dans les derniers instants, l'auteure propose de changer de nouveau d'échelle : la dernière demi-seconde correspond alors à un sprint de 500 mètres, ou autrement dit chaque mètre de la course correspond à un millième de seconde ou à vingt-trois ans de temps réel ; c'est là que l'agriculture s'est développée, et trois mètres avant l'arrivée, c'est le début de l'exploitation des sources d'énergie fossile. L'auteure se pose la question : dans un millénaire prochain (soit 40 mètres de plus ici...), « aurons-nous tous les éléments pour vivre ? ».

Le deuxième chapitre (20 pages !) traite de l'élément or. Pour expliquer que l'or est un minerai natif, l'auteure dit avec humour « que l'or est très content de ce qu'il a et c'est pourquoi il aime bien être avec d'autres atomes d'or et forme facilement un métal pur » ; c'est là une

pirouette très agréable pour présenter la liaison métallique !

Le chapitre 3 est consacré à l'élément fer. On apprend que le Groënland possède un gisement de fer natif ! L'explication de l'élaboration du fer forgé est très claire. C'est lui qui a été utilisé pour construire la tour Eiffel.

Le chapitre 4 traite du cuivre, de l'aluminium et du titane. Là, l'auteure fait une longue digression sur les hommes-machines ! La miniaturisation des machines est une bonne chose car elles consomment moins d'énergie pour fonctionner, et l'auteure insiste sur ces petites machines qui pourraient même puiser l'énergie qui se trouve à l'intérieur de notre corps pour fonctionner sans batteries devant être rechargées ! Ainsi nous deviendrons, selon l'auteure, « des cyborgs, une sorte d'hybride entre les êtres humains et les machines doués de capacités extraordinaires ».

Le chapitre 5 est consacré au calcium et silicium à travers l'usage des céramiques, des verres, du béton. Ce dernier exemple est très développé : nous y apprenons que les Minoens, peuple marin très important dans le monde de la Méditerranée orientale, semblent avoir été les premiers à fabriquer le ciment hydraulique : ils fabriquaient leur béton en mélangeant la pierre calcaire avec de la cendre volcanique. Ceci s'arrêta avec l'explosion de l'île de Santorin ; le procédé fut repris par les Romains et à la chute de l'Empire romain de nouveau abandonné, avant de retrouver tout son lustre avec le ciment de Portland.

L'élément carbone, et en particulier les polymères, sont traités au chapitre 6. Le caoutchouc naturel fait l'objet d'un paragraphe montrant le rôle épouvantable du roi Léopold III de Belgique. En effet, le caoutchouc était extrait à partir de plantes grimpantes qui poussaient librement mais cela demandait une nombreuse main d'œuvre et les Belges présents à cette époque eurent recours à des méthodes ignobles pour forcer la population congolaise à travailler pour eux, ce qui entraîna la mort d'au moins dix millions de personnes ! L'auteure ajoute à juste titre que « rares sont les personnes faisant des balades à vélo sur leurs pneus gonflables en caoutchouc à connaître les détails de ces atrocités ».

Le problème de la pollution des matières

plastiques est ensuite abordé avec les 400 millions de tonnes produites par an. J'ai bien apprécié le couplet sur « l'île oubliée d'Henderson », située dans le Pacifique au bord d'un vortex issu des forts courants marins et qui fait office de rassemblement pour tout ce qui est perdu et oublié... : le poids total des déchets a été estimé à plus de 17 tonnes sur les plages de l'île où seulement 2 millièmes étalent constitués d'autres déchets !

Le septième chapitre aborde les éléments azote, potassium et phosphore. J'ai apprécié l'analyse de l'auteure sur la disparition progressive de la surface de la mer Morte qui provient de stations de pompage construites dans les années 1970 pour l'irrigation et l'alimentation des villes, ce qui a entraîné une baisse de plus de 40 mètres du niveau d'eau par rapport à l'époque antérieure à ces travaux et favorisé l'évaporation, faisant apparaître un minéral, en particulier la carnallite, source de potassium local utilisé pour faire des engrais.

Par ailleurs, l'azote naturel de l'air n'est pas assimilable directement par les plantes. Mais on apprend qu'au tout début du XX^e siècle les Norvégiens Brikeland et Eyde, avec un éclair artificiel au laboratoire, obtenaient des molécules d'oxydes d'azote. Ce procédé fut industrialisé pour faire des engrais en raison du bas prix de l'énergie électrique produite par les nombreuses centrales hydrauliques locales. Ce procédé fut assez rapidement remplacé par le procédé Haber-Bosch.

Je me permets ici une réflexion personnelle : à l'heure actuelle, on essaie de fabriquer de l'ammoniac par voie électrochimique moins polluante !

Dans les trois derniers chapitres, l'auteure aborde le problème de l'énergie – « Sans énergie il ne se passe rien » –, et propose un « plan B » avec le réacteur nucléaire à fusion où pendant plus de cinq pages le sujet est traité, avec beaucoup de pédagogie, avec les procédés : d'abord ITER, où les ingénieurs espèrent contenir le plasma pendant au moins une demi-heure pour permettre la fusion nucléaire, puis le « stellarator » avec un plasma d'hydrogène à plus de 10 millions de degrés.

Le livre se termine par une très importante bibliographie (plus de 30 pages !)

chapitre par chapitre, mais avec des références facilement accessibles (livres, sites documentaires).

J'ai beaucoup aimé lire ce livre de vulgarisation de qualité, très original, qui intéressera beaucoup de lecteurs.

Jean-Pierre Foulon



Biorefinery: from biomass to chemicals and fuels
Towards circular economy (2nd ed)

M. Aresta, A. Dibenedetto,
F. Dumeignil (eds)
650 p., 133,95 €
De Gruyter, 2022

La seconde édition de l'ouvrage précédemment paru il y a dix ans s'est enrichie de plusieurs chapitres, mais pour ce qui concerne la conversion des huiles végétales ou quelques données économiques, il faudra se référer à la première édition. On appréciera que dans cette nouvelle édition les illustrations et photographies sont maintenant en couleur. L'ouvrage bénéficie d'une introduction par Maria Georgiadou qui est et a été le « project officer » de nombreux projets européens et qui connaît particulièrement bien le sujet.

Le chapitre sur la production de plantes oléagineuses et lignocellulosiques a été profondément revu et inclut les derniers résultats obtenus dans des projets européens tels que COSMOS, MAGIC et PANACEA. Le chapitre concernant la production de biomasse aquatique (micro- et macroalgues) a maintenant aussi une partie sur l'analyse de cycle de vie, qui sont malheureusement bien souvent trop rares dans le domaine. Le lecteur devra garder en tête que les modes de culture et les conditions de culture dépendent fortement de l'algue considérée. Bien souvent, des performances d'algues d'eau de mer sont attendues pour des algues d'eau douce, ou des performances sur des consortium de microalgues sont espérées pour des algues individuelles. Le mode de culture en biofilm décrit dans l'ouvrage est par exemple bien adapté au traitement final d'eaux usées, les microalgues collectées pouvant alors être vendues comme fertilisant naturel.

Les exemples de bioconversion sont illustrés dans un nouveau chapitre sur la base

de la conversion de glycérol en 1,3-propanediol et 1-butanol. Il s'agit donc d'un procédé différent/alternatif de celui de Dupont qui ne produit que du 1,3-propanediol ou de celui de Metabolic Explorer. Le chapitre illustre les synergies de la coproduction; cependant, bien souvent, les industriels cherchent à éviter les cas de figure de deux produits qui ont des marchés radicalement différents.

La conclusion du chapitre concernant le prétraitement de la biomasse lignocellulosique a été réorganisée pour prendre en compte les progrès des dix dernières années. Le chapitre sur la conversion catalytique des molécules plateformes dérivées de biomasse lignocellulosique en biocarburant a été profondément remanié. Les chimies décrites incluent les réactions de kétonisation et d'aldolisation, et d'hydrogénation en hydrocarbures.

La conversion de cellulose en lipides est abordée dans un nouveau chapitre. La conversion de sucres en lipides a été développée par des sociétés comme Solazymes par exemple, mais nécessite au moins trois tonnes de sucre par tonne d'huile. C'est donc une solution pertinente pour des huiles et acides gras à forte valeur ajoutée, comme des acides gras essentiels.

Le chapitre sur la valorisation de la lignine a été complètement revu et inclut maintenant une partie sur les fibres de carbone. C'est un axe de développement qui s'est effectivement beaucoup développé ces dix dernières années.

La gazéification de la biomasse a été beaucoup étudiée au cours de la précédente décennie. Assez logiquement, le chapitre correspondant est relativement identique à celui de la précédente édition. Par contre, le chapitre sur la conversion du gaz de synthèse en carburants et produits chimiques a été revu et complété avec les développements récents sur la purification du gaz de synthèse. Le chapitre sur la production de biogaz a été réorganisé et s'enrichit

d'une partie sur les équipements de laboratoire nécessaires pour la production de biogaz, ainsi que les réacteurs/fermenteurs industriels.

La catalyse homogène trouve aussi sa place dans cette édition, et le chapitre correspondant a été revu en profondeur. Les réactions exemplifiées incluent aussi bien des conversions de cellulose, d'huiles et acides gras, que des molécules plateformes. Le chapitre sur la conversion par catalyse hétérogène porte sur la conversion de biomasse en molécules plateformes, de terpènes, de polyols par oxydation ou réduction, d'esters d'acides gras par oxydation ou hydrogénation et sur la valorisation du glycérol.

La catalyse hybride combinant catalyse enzymatique et catalyse homogène ou hétérogène fait l'objet d'un nouveau chapitre dédié. L'industrie exploite déjà la catalyse enzymatique, par exemple pour la production d'acrylamide produit à partir d'acrylonitrile, lui-même obtenu par catalyse hétérogène par ammoxxydation du propylène. Mais la catalyse hybride consiste à combiner à un niveau plus profond les types de catalyse. Un exemple illustré dans le chapitre consiste en la fermentation couplée avec une électroréduction : la fermentation conduit à la formation d'acide muconique (un diacide linéaire à six atomes de carbone et deux insaturations), et la réduction conduit au diacide hexènedioïque. Ce diacide est un monomère prometteur qui pourrait être utilisé dans le même type d'applications que l'acide adipique.

La biomasse solide peut aussi être utilisée pour stabiliser des émulsions, comme illustré dans le chapitre 16. Un autre nouveau chapitre concerne les bioplastiques avec une vision focalisée sur des biopolyesters.

En conclusion, cette seconde édition complète assez bien la première, avec les développements de ces dix dernières années.

Jean-Luc Dubois

Bulletin de l'Union des professeurs de physique et de chimie (« Le Bup »)

La rédaction de *L'Actualité Chimique* a sélectionné pour vous les articles suivants :



N° 1047 (octobre 2022)

- Sécurité en travaux pratiques de chimie, par E. Antonot et P. Gutehrlé.
- Intérêt de la méthode des ajouts dosés en spectroscopie UV-visible d'absorption et d'émission : application aux boissons Tonic (partie 4 : dosage de la quinine dans le Pink Tonic Schweppes®), par J. Piard et S. Sripathy.
- Détermination de la balance hydrophile lipophile critique (HLB critique) des émulsions huile dans l'eau (H/E) par conductimétrie, par L. Solé-Violan et B. Devallez.

• [Sommaires complets, résumés des articles et modalités d'achat sur www.udppc.asso.fr](http://www.udppc.asso.fr)

18 octobre 2022

Hommage à Bernard Bigot

Paris

<http://actions.maisondelachimie.com/colloque/hommage-a-bernard-bigot>

23-27 octobre 2022

GHGT-16

16th Greenhouse gaz control technologies conference

Lyon

<https://ghgt.info>

24-28 octobre 2022

PDT 2022

Clinical photodynamic therapy

Nancy

www.pdt2022.com

24-28 octobre 2022

Matériaux 2022

Lille

<https://materiaux2022.org>

2-4 novembre 2022

Journées de chimie organique

Palaiseau

Voir *L'Act. Chim.*, 476, p. 62

www.jco2022.com

2-4 novembre 2022

TERS-8

8th International conference on TIP-enhanced Raman spectroscopy

Paris & online

Voir p. 64.

<https://ters8-sorbonne.com>

2-5 novembre 2022

69^e Congrès des professeurs de physique et de chimie

Lille

<https://udppc-lille2022.sciencesconf.org>

7 novembre 2022

29th SCI young chemist in industry 2022

Alderley Edge (Royaume-Uni)

www.soci.org/events/young-chemists-panel/2022/29th-sci-young-chemist-in-industry-2022

8-10 novembre 2022

4th International symposium on chemical biology

Genève (Suisse) & online

www.symposium.nccr-chembio.ch

9 novembre 2022

Chimie et matériaux stratégiques

Paris

Dans le cadre des colloques « Chimie et... »

<https://actions.maisondelachimie.com/colloque/chimie-et-materiaux-strategiques>

9-11 novembre 2022

Madica 2022

Matériaux et applications aux dispositifs et capteurs

Monastir (Tunisie)

<https://madica2022.sciencesconf.org>

14-16 novembre 2022

Solar fuels 2022

Colloque du GdR Solar fuels

Fréjus

Voir p. 64.

<https://solarfuels.cnrs.fr/evenement/reunion-annuelle-2022>

14-17 novembre 2022

JDN 2022

Journées de la diffusion neutronique

Biarritz

Voir p. 44.

<https://jdn-conference.net>

15 novembre 2022

Challenges in catalysis VII

Londres (Royaume-Uni)

www.soci.org/events/fine-chemicals-group/2022/challenges-in-catalysis-vii

21-25 novembre 2022

GFP 2022

50^e Colloque national du GFP

Montpellier

Voir p. 65.

<https://gfp2022.sciencesconf.org>

21-25 novembre 2022

SPSSM 2022

8th International symposium on structure-property relationships in solid state materials

Online

<https://spssm2022.casconf.cn>

22 novembre 2022

Le recyclage chimique ou biologique des plastiques

Dîner-débat UNAFIC

Paris

www.unafic.org

23-25 novembre 2022

Climat et impacts 2022

Gif-sur-Yvette

Christine.Hatte@lscce.ipsl.fr

27 novembre-1^{er} décembre 2022

SIPS 2022

Alario-Franco international symposium on solid-state chemistry

Phuket (Thaïlande)

www.flogen.org/sips2022

28-30 novembre 2022

EA3G 2022

Ozone and advanced oxidation

Toulouse

www.ioa-ea3g.org/congress

28-30 novembre 2022

Journées de formulation

Limoges & online

Voir p. 65.

www.jf2022.unilim.fr

30 novembre-2 décembre 2022

PBN 2022 congress

10th International congress of food technologists, biotechnologists and nutritionists

Zagreb (Croatie)

<https://pbn2022congress.pbf.hr>

4-7 décembre 2022

ICBS 2022

11th Annual conference of the International Chemical Biology Society

Brisbane (Australie)

www.chemical-biology.org

5 décembre 2022

2^e Rencontres académie-industrie du CNC

Le recyclage chimique en science des matériaux : vers une économie circulaire

Paris

www.cncchimie.org/rencontres-cnc-2

Chemistry Europe et open access

WILEY-VCH

Chemistry Europe

What if your Chemistry research received 2x the citations and 3x the amount of downloads?

The benefits for you as an author publishing open access are clear: Articles published open access have wider readership and are cited more often than comparable subscription-based articles.

Submit your paper today. www.chemistry-europe.org

Chemistry Europe, qui regroupe seize sociétés savantes de chimie européennes, dont la SCF, publie une famille de revues de chimie de haute qualité, couvrant un très large éventail de disciplines. Devant l'importance de mettre en valeur la recherche française, nous vous invitons à publier dans ces journaux, dont certains sont en open access*. Les avantages sont nombreux et la SCF, tout comme les auteurs, en tireront profit. Un accord de publication (« Publish & Read ») a été négocié par Couperin pour les revues Wiley pour la période 2022-2024**.

Le Bureau de la SCF

• <https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com>

*<https://chemistry-europe.onlinelibrary.wiley.com/hub/open-access>

**<https://authorservices.wiley.com/author-resources/Journal-Authors/open-access/affiliation-policies-payments/couperin-agreement.html>

Prix des entités 2022

Division Chimie physique

Prix Chercheur confirmé



• Marc Robert

Marc Robert est professeur de chimie de classe exceptionnelle à l'Université Paris Cité. Membre junior de l'Institut Universitaire de France (2007-2012), puis membre senior depuis 2017, il dirige une équipe au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire (UMR CNRS 7591). Il développe des travaux fondamentaux dans le domaine de la chimie des transferts d'électrons, notamment les transferts d'électrons dissociatifs et le couplage électron-proton, en combinant des approches électrochimiques mais également photochimiques. Au-delà des aspects mécanistiques, ces travaux trouvent des applications dans le domaine de l'activation des petites molécules pour la conversion et le stockage de l'énergie*. Depuis 2012, ses travaux se sont ainsi concentrés sur la réduction catalytique du CO₂ en carburants par électrochimie et photochimie avec des extensions récentes à l'activation de l'azote et à des réactions de couplage, par exemple pour la création de liaisons C-N. Parmi divers prix et distinctions, il a été en 2015 Research Fellow de la Japan Society for the Promotion of Science (JSPS), a reçu le premier prix international « Essential Molecules Challenge » décerné par la société Air Liquide en 2016, et le prix Recherche Chimie et Énergie de la SCF en 2019.

Auteur de plus de 170 articles, il a donné plus de 200 conférences invitées. Il est co-inventeur de neuf brevets et cofondateur d'une startup, Carboneo. Il est membre des comités éditoriaux internationaux de plusieurs journaux (*ChemSusChem*, *ChemPhysChem*, *Angewandte Chemie International Edition*).

En mai dernier, il a été reconduit pour cinq ans comme membre senior de l'Institut Universitaire de France sur une chaire Innovation.

*Voir N. von Wolff, J. Bonin, M. Robert, Activation de petites molécules par catalyse redox photo-assistée au fer : quelques exemples pour la réduction du CO₂, de N₂ et la création de liaisons C-C, *L'Act. Chim.*, 2022, 473-474, p. 79.



• Cyrille Costentin

Élève de l'École Normale Supérieure de Caen, Cyrille Costentin a effectué sa thèse sur l'étude des mécanismes des réactions S_{RN}1 (dir. J.-M. Savéant et P. Hapiot) à l'Université Paris Diderot (1997-2000), puis un postdoctorat à l'Université de Rochester (2001). Il est recruté maître de conférences au Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire de l'Université Paris Diderot où il travaille en étroite collaboration avec J.-M. Savéant et M. Robert et est nommé professeur en 2007. De 2016 à 2019, il est « visiting scholar » à l'Université de Harvard (groupe de D. Nocera). Depuis 2019, il est en délégation au département de Chimie moléculaire (DCM) de l'Université de Grenoble Alpes où il est nommé professeur en 2022 et au sein duquel il a contribué à créer une nouvelle équipe, « Electrochimie Moléculaire et Photochimie Redox » (EMPRE). Ses travaux de recherche, qui se situent dans le domaine de la chimie-physique, utilisent l'outil électrochimique d'une part pour mettre à jour des éléments de la réactivité chimique associée au transfert d'électron, et d'autre part pour élucider les mécanismes physico-chimiques gouvernant la catalyse de réactions électrochimiques et le stockage de charge. Ces travaux, qui permettent un développement de l'outil électrochimique lui-même, en particulier la voltammétrie cyclique, s'étendent désormais aux processus de photochimie redox. Ses recherches dans le domaine de l'électrochimie moléculaire se sont tout d'abord concentrées sur la description de l'association entre transfert d'électron et coupure de liaison et en particulier sur le couplage électron-proton. Les concepts développés ont trouvé une application dans le domaine de la catalyse moléculaire de réactions électrochimiques, et tout particulièrement pour l'activation de petites molécules (réductions de CO₂, O₂ ou N₂O, production de H₂, oxydation de l'eau).

Prix de thèse SCF-Occitanie Méditerranée

Appel à candidatures

Depuis 2011, la section régionale récompense les travaux de thèse d'un(e) doctorant(e), réalisés sur son périmètre géographique. Ce prix vise à récompenser un jeune chercheur dont les travaux ont conduit à des résultats originaux et innovants permettant de faire progresser les connaissances scientifiques. Cette année, les critères d'éligibilité évoluent et concernent désormais les candidats ayant une soutenance sur l'année en cours (et non plus sur l'année précédente). Afin que ce changement ne pénalise pas les docteurs diplômés en 2021, cet appel s'adresse exceptionnellement à la fois aux docteurs ayant obtenu leur diplôme en 2021, et aux doctorants ayant leur soutenance prévue d'ici le 31 décembre 2022.

Le/la lauréat(e) se verra doté(e) d'une récompense de 600 € et sera invité(e) à présenter ses travaux de thèse lors des Journées méditerranéennes des jeunes chercheurs (JMJC) fin 2023 à Montpellier et à rédiger un article dans *L'Actualité Chimique*.

• https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/occitanie-mediterranee/prix-et-laureats-occitanie-mediterranee

Prix Jeune chercheur



• Federica Agostini

Maître de conférences à l'Université Paris Saclay, Federica Agostini travaille dans le domaine de la chimie théorique et de la modélisation computationnelle, s'intéressant aux phénomènes photochimiques et photophysiques dans des systèmes moléculaires isolés et environnés.

Le défi majeur auquel les chercheurs doivent faire face dans ce domaine est la complexité des processus hors équilibre qui se manifestent à l'échelle microscopique dus aux interactions lumière-matière, souvent dans le régime non perturbatif.

Afin de surmonter ce défi, et en collaboration avec des chercheurs de l'Institut de Chimie Physique et des collaborateurs en France et à l'étranger, Federica Agostini développe des approches théoriques et numériques pour traiter en simulation la dynamique ultra rapide des électrons et des noyaux, en prenant en compte les effets des états électroniques excités, dits effets non adiabatiques. Ces approches combinent techniques de dynamique moléculaire et de structure électronique (modèle et *ab initio*).

Dernièrement, elle s'est intéressée aux réactions de collision atome-molécule en présence de couplage spin-orbite, aux réactions photo-induites d'isomérisation dans des molécules de rétinol, ou à la dynamique non adiabatique induite par des champs laser à ondes entretenues.



• Ali Abou-Hassan

Ali Abou-Hassan a obtenu son doctorat en chimie-physique portant sur les microréacteurs et la physico-chimie des nanoparticules magnétiques en 2009 au Laboratoire PECSA à l'Université Pierre et Marie Curie, sous la

direction de Valérie Cabuil (il a obtenu en 2010 le prix de thèse de la DCP pour ses travaux). Après un séjour postdoctoral en Allemagne à l'Institut Max Planck des colloïdes et des interfaces (MPIKG) où il a travaillé avec Helmut M \ddot{o} hwald et Dayang Wang sur l'assemblage de colloïdes plasmoniques, il a été recruté en 2010 comme enseignant-chercheur au Laboratoire PHENIX à Sorbonne Université où il mène depuis ses recherches dans une approche interdisciplinaire combinant nanochimie et physico-chimie en bulk et en microfluidique pour l'élaboration de systèmes colloïdaux simples ou multifonctionnels multi-échelles optimisés pour différentes fonctions comme les thérapies thermiques ou pour mimer des systèmes biologiques. En utilisant la physico-chimie et la science des matériaux, il s'intéresse particulièrement au lien qui existe entre la structure de ces systèmes, leurs propriétés

(statiques ou dynamiques, simples ou collectives) ainsi que leurs fonctions.

Président de la section régionale SCF Ile-de-France depuis 2019, Ali Abou-Hassan est cofondateur de la startup Activ-H et vient d'être nommé membre junior de l'Institut Universitaire de France.

Prix de thèse



• Laura Scalfi

Franco-italienne, Laura Scalfi a intégré en 2014 l'École Normale Supérieure à Paris et effectué pendant sa scolarité divers stages en laboratoire de recherche, à l'University College London, à l'Institut de recherche de Chimie Paris et à l'University of California Berkeley. Elle a commencé en 2018 sa thèse de doctorat en chimie physique et théorique au Laboratoire PHENIX (Sorbonne Université) sous la direction de Benjamin Rotenberg. Elle a obtenu pour ses travaux la bourse L'Oréal-UNESCO Pour les Femmes et la Science en 2021. Elle est désormais en postdoctorat à la Freie Universität Berlin en Allemagne.

Laura Scalfi s'intéresse à la physico-chimie des interfaces et développe des outils théoriques et de simulation numérique, s'appuyant notamment sur des dynamiques biaisées. Ses travaux de thèse portent sur les interfaces entre électrodes et électrolytes et la caractérisation, grâce à des simulations à potentiel constant, de l'impact de la métallicité des électrodes sur les propriétés structurales, la dynamique, la tension de surface et les performances de condensateurs pour le stockage d'énergie. Parallèlement, elle est l'une des principales contributrices au logiciel de simulation MetalWalls développé au Laboratoire PHENIX par Mathieu Salanne, qui a été rendu public en 2020 et a reçu le prix spécial Atos-Joseph Fourier en 2021.

Division Chimie du solide

Prix de thèse



• Abderrahime Sekkat

L'objectif principal de la thèse, réalisé au Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique (LMGP), Institut de Microélectronique Electromagnétisme et Photonique (IMEP-LAHC), et Laboratoire des Science et Ingénierie des Matériaux et Procédés (SIMaP) était de développer des couches minces fonctionnelles, à savoir de l'oxyde cuivreux de type-p (Cu_2O) en utilisant un système innovant et une approche

évolutive connue sous le nom d'AP-SALD (dépôt de couche atomique spatiale à pression atmosphérique). Cette technique est en cours de développement dans une poignée de laboratoires à travers le monde, dont le LMGP (Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique, Université Grenoble Alpes), pionnier en France et un des leaders mondiaux. L'évaluation du potentiel d'utilisation de couches comme absorbeur dans des cellules solaires tout oxyde ou comme couche de transport de trous pour des cellules solaires à hétérojonction en silicium permet de remplacer des matériaux critiques tout en obtenant des performances similaires, voire meilleures.

Au cours de sa thèse, Abderrahime Sekkat a mené des travaux sur l'élaboration des matériaux en étudiant en détail tous les paramètres intrinsèques de l'oxyde cuivreux (Cu_2O), puis s'est concentré sur l'intégration de l'oxyde métallique développé dans des composants optoélectroniques qui s'est accompagnée en parallèle d'une simulation numérique approfondie. Il a également démontré qu'il est possible de contrôler les états d'oxydation du cuivre pour obtenir les trois phases principales (Cu , Cu_2O et CuO) à basse température (160-260 °C) en utilisant le même précurseur métallique et en changeant seulement la nature du co-réactif (O_3 , H_2O ou N_2) et la température de dépôt. Ce qui lui a permis de démontrer que l'on pouvait proposer des solutions innovantes basées sur la chimie douce pour élaborer des matériaux photovoltaïques à bas coût et sans utilisation de matériaux critiques.

Il est maintenant maître de conférences à l'ENSIACET et poursuit ses activités de recherche au Laboratoire de Génie Chimique de Toulouse sur les matériaux fonctionnels utilisant les méthodes ALD et CVD pour diverses applications.



• Yang Song

Yang Song a réalisé son doctorat en sciences des nanomatériaux à Sorbonne Université au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris. Son travail a porté sur la conception de nanoparticules de siliciures métalliques dans des sels fondus pour la catalyse de l'électrolyse de l'eau. Ses travaux élargissent considérablement la gamme des solides accessibles à l'échelle nanométrique et permettent d'envisager de nouveaux électrocatalyseurs à base d'éléments abondants pour la production d'hydrogène.

La rareté des nanomatériaux de siliciures des métaux de transition a entravé l'étude de leurs propriétés. La thèse de Yang Song a été consacrée à l'exploration de voies de synthèse de nanocristaux de siliciures des métaux de transition, puis à l'étude de leurs propriétés électrocatalytiques pour l'électrolyse de l'eau et de leurs propriétés magnétiques.

La limitation fondamentale dans la conception des siliciures nanostructurés est la nécessité d'apporter suffisamment d'énergie pour déclencher la cristallisation de leurs structures cristallines complexes. Cela se fait généralement en augmentant les températures de réaction, ce qui engendre une forte croissance cristalline, donc de gros objets. Pour contourner ce verrou scientifique, deux stratégies ont été envisagées en s'appuyant sur des sels fondus comme solvants inorganiques. Ces milieux fonctionnent généralement entre 100 et 1 000 °C, améliorent les vitesses de réaction par rapport à des réactifs à l'état solide et favorisent une nucléation intensive plutôt que la croissance, d'où la conception de nano-objets. Contrairement aux solvants organiques, les nanoparticules produites dans les sels fondus sont exemptes de ligand organique, ce qui est bénéfique pour l'accès aux sites

catalytiques. Pour ces approches, a aussi été développée l'utilisation de nanoparticules de silicium ou de métaux comme réactifs en tirant profit de leur rapport surface sur volume élevé. Ainsi, les deux nouveautés fortes de la thèse en termes de méthodes de synthèse ont été l'exploration dans des solvants inorganiques de la chimie non oxydique du silicium, et de la réactivité de nanoparticules. Ce travail a fourni des voies vers des nanoparticules d'un large éventail de composés : des siliciures de métaux de transition binaires (M-Si , $\text{M} = \text{Ni, Fe, Co}$) aux siliciures ternaires multimétalliques (Ni-Fe-Si) et aux silicophosphures de nickel ternaires (Ni-Si-P). Les deux phases ternaires correspondent à des nouveaux composés, jamais répertoriés auparavant même à l'état massif. Les propriétés électrocatalytiques de ces matériaux ont été mises en évidence pour les deux demi-réactions de l'électrolyse de l'eau envisagée pour produire du dihydrogène. La nature des espèces catalytiques actives a pu être étudiée via des études *post mortem* ainsi que *in situ* sous rayonnement synchrotron. Outre l'électrocatalyse, ceci a également permis d'étudier le rôle de la taille nanométrique sur les propriétés magnétiques d'un siliciure de cobalt.



Chemistry Europe Award: Call for nominations

This new Chemistry Europe Award recognizes outstanding contributions to the field of chemistry for sustainability, energy, materials, and the environment.

Nomination deadline : November 1, 2022.

• www.chemistryviews.org/chemistryeuropeaward

catalytiques. Pour ces approches, a aussi été développée l'utilisation de nanoparticules de silicium ou de métaux comme réactifs en tirant profit de leur rapport surface sur volume élevé. Ainsi, les deux nouveautés fortes de la thèse en termes de méthodes de synthèse ont été l'exploration dans des solvants inorganiques de la chimie non oxydique du silicium, et de la réactivité de nanoparticules.

Ce travail a fourni des voies vers des nanoparticules d'un large éventail de composés : des siliciures de métaux de transition binaires (M-Si , $\text{M} = \text{Ni, Fe, Co}$) aux siliciures ternaires multimétalliques (Ni-Fe-Si) et aux silicophosphures de nickel ternaires (Ni-Si-P). Les deux phases ternaires correspondent à des nouveaux composés, jamais répertoriés auparavant même à l'état massif. Les propriétés électrocatalytiques de ces matériaux ont été mises en évidence pour les deux demi-réactions de l'électrolyse de l'eau envisagée pour produire du dihydrogène. La nature des espèces catalytiques actives a pu être étudiée via des études *post mortem* ainsi que *in situ* sous rayonnement synchrotron. Outre l'électrocatalyse, ceci a également permis d'étudier le rôle de la taille nanométrique sur les propriétés magnétiques d'un siliciure de cobalt.

Subdivision Electrochimie

Prix Jeunes chercheurs

Ces prix bisannuels, décernés avec le parrainage de l'International Society of Electrochemistry (ISE), récompensent des jeunes chercheurs talentueux, âgés de moins de 41 ans, développant des recherches originales et remarquables dans la discipline.



• Estelle Lebègue

Estelle Lebègue est enseignante-chercheuse au Laboratoire Chimie et Interdisciplinarité, Synthèse, Analyse et Modélisation (CEISAM, Nantes Université), où elle développe des méthodologies basées sur de la nano-électrochimie pour la détection bactérienne.

Après son doctorat effectué à Angers et Nantes (2010-2013) sur le greffage de molécules électroactives sur carbones activés pour le stockage électrochimique de l'énergie (dir. Charles Cougnon et Thierry Brousse), elle a effectué plusieurs postdoctorats : à l'Université du Québec à Montréal (Canada) dans le groupe de Daniel Bélanger (2013-2014), à l'Université du Texas à Austin (E.-U.) avec Allen J. Bard (2014-2015), puis à l'Université de Rennes 1 (2016-2017) avec Frédéric Barrière. Elle a obtenu une bourse européenne Marie Skłodowska-Curie (2017-2019) dans le cadre du programme Horizon 2020. Projets financés : Étoile Montante Région Pays de la Loire e-NANOBI (2021-2023) visant à développer et optimiser l'électrochimie des impacts individuels sur ultra-microélectrode

Prix de la médiation scientifique SCF-IdF 2022

-« Ma thèse en BD : l'ADN médicament, le chitosan et moi ! », par Fannie Le Floch et Thibault Roy (Université Créteil Paris-Est et Palais de la découverte).

-« Design-moi la photoluminescence !!! Quand le design graphique nous éclaire sur la photoluminescence », par Jonathan Piard et Mathieu Lambert (École Estienne et ENS Paris Saclay).

-« Promenades scientifiques, l'appli gratuite destinée aux curieux d'histoire et de science », par Romain V.H. Dagnelie et Ginette Gablot (Université Paris-Saclay et Parcours des sciences).

Les lauréats présenteront leurs travaux lors de la Journée des jeunes talents en chimie qui se tiendra le 21 octobre sur le campus Pierre et Marie Curie de Sorbonne Université.

Créé en 2021 et attribué par la section régionale Ile-de-France (SCF-IdF), ce prix récompense les actions de sensibilisation/médiation scientifique destinées à un public de non-spécialistes. Retrouvez les résumés des différents projets sur le site de la SCF-IdF*.

*https://new.societechimiquedefrance.fr/sections_regionales/ile-de-france/votez-pour-les-prix-sensibilisation-mediation-scientifique

Groupe Chémobiologie

Prix Jeune chercheuse

• Daniela Verga

Daniela Verga est chargée de recherche CNRS au Laboratoire de Chimie et Modélisation pour la Biologie du Cancer (CMBO) de l'Institut Curie à Orsay.

Après son doctorat de chimie organique obtenu en 2010 à l'Université de Pavia (Italie) sous la direction du Pr. Freccero, Daniela Verga a poursuivi ses recherches en tant que postdoctorante à l'Institut Curie dans l'équipe de M.P. Teulade-Fichou, puis a obtenu une bourse von Humboldt pour travailler dans



le groupe d'A. Marx (Konstanz, Allemagne). Elle est recrutée au CNRS en 2015 en tant que chargée de recherche pour travailler sur le développement d'outils de chémobiologie et de nouveaux tests biochimiques et biophysiques, afin d'étudier des structures d'ARN et d'ADN non conventionnelles à l'Institut Curie d'Orsay. Ses recherches se focalisent sur l'étude des structures G-quadruplex et sur leurs fonctions physiologiques et pathologiques.

Manifestations

2-4 novembre 2022

TERS-8

8th International conference on TIP-enhanced Raman spectroscopy
Paris & online

La spectroscopie Raman exaltée de pointe (TERS) est une technique en expansion, et la communauté scientifique organise une réunion spécifique tous les deux ans réunissant chercheurs académiques et industriels pour présenter et discuter de leurs derniers résultats et innovations, échanger des idées et inspirer de nouvelles réflexions.

La conférence est prévue pour aborder à la fois les principes fondamentaux et les applications de la TERS avec un accent particulier sur la résolution spatiale, l'instrumentation, la méthodologie et les mesures operando. Ce sera également l'occasion d'intégrer d'autres nanospectroscopies telles que l'AFM-IR, la fluorescence, ou les approches non linéaires.

Conférenciers invités : Alexandre Dazzi (Université Paris-Saclay), Andreij Gadelha (Federal University of Minas Gerais, Brésil), Nan Jiang (University of Illinois, Chicago, E.-U.), Naresh Kumar (ETH Zürich, Suisse), Dzmitri Kurouski (Texas A & M University, E.-U.), Patryk Kusch (Freie Universität Berlin, Allemagne).

• <https://ters8-sorbonne.com>

14-16 novembre 2022

Solar fuels 2022

Colloque du GdR Solar fuels

Fréjus

Le colloque, soutenu par la division Chimie de coordination, rassemblera la communauté des chimistes travaillant dans le domaine des carburants solaires autour d'un programme scientifique comprenant trois conférences plénières, vingt-cinq communications orales et une session posters avec des présentations flash.

pour détecter et identifier diverses souches bactériennes avec des hautes sensibilité et sélectivité ; ANR JCJC ELIPOX (2022-2025) traitant de l'électrochimie des nano-impacts de liposomes redox pour la détection de facteurs de virulence (toxines) produites par des bactéries pathogènes impliquées dans les infections nosocomiales.



• Emmanuel Mousset

Emmanuel Mousset est chercheur CNRS au Laboratoire Réactions et Génie des Procédés (LRGP, Nancy) au sein de l'axe PERSeVAL (procédés pour l'environnement, la sécurité et la valorisation des ressources), où il travaille sur le

développement de systèmes électrochimiques pour le traitement des eaux et la valorisation de leurs ressources.

Il a obtenu sa thèse Erasmus en science et technique de l'environnement dans le cadre du programme ETecos³ (2010-2013), conjointement avec l'Université Paris-Est, l'Université de Cassino et du sud du Latium (Italie) et l'Institut UNESCO-IHE (Delft, Pays-Bas). Après une année d'ATER à l'Université Paris-Est Marne-La-Vallée et dans le laboratoire principal de sa thèse (Laboratoire Géomatériaux et Environnement, Université Paris-Est) (2013-2014), il a poursuivi ses travaux de recherche en tant que postdoctorant à la National University of Singapore (NUS) (2014-2016) puis à l'Helmholtz Centre for Environmental Research (UFZ) à Leipzig (Allemagne) en 2016 grâce à la bourse Ernst-Wagemann qu'il a obtenue.

Ses travaux combinent des études aux interfaces matériaux/électrolytes, de cinétiques et réactivité (électro)-chimiques et de génie électrochimique, en collaboration avec des académiques et des industriels à l'échelle nationale et internationale. Il développe notamment le concept d'électro-mélanges réactifs qu'il a initié. Ses travaux sont financés par le secteur privé et publique, dont l'ANR JCJC REMixSyn (2022-2025), et lui ont valu en 2018 le prix « Green electrochemistry » délivré par la Société internationale d'électrochimie (ISE) et Elsevier, ainsi que la médaille Carl Wagner remise en 2020 par le groupe de génie électrochimique de la Fédération européenne de génie chimique (EFCE).



5 décembre 2022
Maison de la Chimie, Paris

Deuxièmes Rencontres académie-industrie du Comité National de la Chimie

Le recyclage chimique en science des matériaux : vers une économie circulaire

Inscription gratuite et obligatoire

• www.cnchimie.org/rencontres-cnc-2

Conférenciers au programme : Athanassios G. Coutsolelos (Université de Crète, Héraklion, Grèce), Vera Krewald (Université de Darmstadt, Allemagne), Inès Pereira (Université de Lisbonne, Portugal).

• <https://solarfuels.cnrs.fr/evenement/reunion-annuelle-2022>

21-25 novembre 2022 GFP 2022 50^e Colloque national du GFP Montpellier

Le Groupe français d'études et d'applications des polymères (GFP) a fêté ses 50 ans. Le programme scientifique de l'édition 2022 est ainsi orienté vers les enjeux et les défis scientifiques qui attendent les polyméristes dans les cinquante prochaines années. Académiques, industriels, étudiants, jeunes chercheurs ou confirmés, partageront leurs dernières avancées scientifiques. Les thèmes sélectionnés autour de la chimie et de la physique des polymères aborderont notamment l'utilisation de nouvelles ressources renouvelables, mais aussi les enjeux de réduction des impacts environnementaux à travers le recyclage ou la gestion de la fin de vie des polymères. Seront concernés également les polymères pour la mobilité, la santé, l'énergie, ainsi que les nouveaux procédés de fabrication multi-échelle et les polymères du futur.

Le programme sera réparti sur huit demi-journées et sera accompagné d'une session de mise en réseau avec les industriels pour les jeunes polyméristes, ainsi qu'une session de présentation des nouveaux outils de financement de projets. Conférenciers invités : Elisabeth Charlaix (Liphy, Université Joseph Fourier, Grenoble), Christophe Chassenieux (IMMM, Le Mans Université), Julien Gautrot (Queen Mary University, R.-U.), Nathanaël Guigo (Institut de chimie de Nice), Cristina Iojoiu (LEPMI, Université Grenoble Alpes), Ramani Narayan (Michigan State University, E.-U.), Virginie Ponsinet (Centre de recherche Paul Pascal, Pessac), Emilie Verneuil (SIMM, ESPCI Paris-PSL).

• <https://gfp2022.sciencesconf.org>

28-30 novembre 2022 Journées de formulation Limoges & online

Ces journées sont co-organisées par le Laboratoire IRCER (Institut de Recherche sur les Céramiques), le groupe Formulation de la SCF, le Groupe Français de la Céramique (GFC), en partenariat avec le Pôle européen de la céramique, et avec le concours financier de l'Université de Limoges, le CNRS, la SCF et la Région Nouvelle-Aquitaine.

Le colloque est couplé cette année à une journée thématique du GFC. Il regroupera les acteurs majeurs du monde académique et industriel de la formulation des charges minérales. Le thème retenu pour cette édition – «La formulation des charges minérales : préserver, valoriser, recycler» – permettra d'aborder l'intégration de l'économie circulaire, ou comment la formulation des charges minérales s'adapte à la diminution des ressources naturelles et aux contraintes législatives et industrielles pour produire et développer des matériaux compétitifs et de nouvelles filières de l'économie des territoires tout en préservant, valorisant et recyclant les ressources.

Les journées regrouperont un ensemble de conférences plénières invitées et des présentations de posters.

Le colloque fait partie du programme de l'Année internationale des sciences fondamentales pour le développement durable et a obtenu le label IYBSSD 2022.

• www.jf2022.unilim.fr

Congrès SCF2023
26 au 28 juin 2023
Cité des Congrès de Nantes
Chimie, Lumière, Couleur
<http://scf2023.fr/> contact@scf2023.fr
Week-end Grand Public
au Muséum de Nantes : 24 et 25 juin 2023
Ouverture des inscriptions et des soumissions : 1^{er} septembre 2022
Fermeture des soumissions : fin février 2023

TFChim 2022, Le Tournoi français des chimistes



Durant deux jours, la chimie et ses applications ont été à l'honneur durant le Tournoi français des chimistes 2022 (TFChim 2022), parrainé par la SCF et la section SCF Ile-de-France, et organisé en mars dernier à Chimie ParisTech-PSL après la première édition organisée à l'ENS de Lyon en 2021. Le tournoi est une manifestation scientifique récente à destination des étudiants dans l'enseignement supérieur en chimie, au cours de laquelle plusieurs équipes d'étudiants exposent leur projet et débattent ensemble sur des problématiques diverses de chimie. Les équipes échangent sur des problèmes ouverts de chimie qu'ils préparent dans leur établissement en amont du tournoi, encadrés par une équipe enseignante. Ces joutes oratoires scientifiques se déroulent devant un jury composé d'académiques et d'industriels de la chimie.

Lors des rencontres, les équipes endossent différents rôles (orateurs vs contradicteurs) pour lesquels les étudiants vont tour à tour présenter des résultats, critiquer et argumenter sur le travail d'une autre équipe, ou encore modérer un débat scientifique.

Cette année, le tournoi a permis de faire rencontrer sept équipes de six étudiants, venant chacune des établissements suivants : ENS de Lyon, ENS-PSL, ESPCI Paris-PSL, École Polytechnique, Université de Montpellier, ENS Paris Saclay et Chimie ParisTech-PSL.

Les équipes ont travaillé sur huit sujets qui balayaient un large spectre de la chimie et de ses interfaces :

• La terre est bleue comme une orange

Ce sujet était basé sur la célèbre bande dessinée *Tintin et les oranges bleues*, où le célèbre reporter est confronté à la découverte d'une variété d'agrumes d'un bleu surprenant, à l'origine d'une nouvelle aventure. Le challenge posé était ainsi de proposer une méthode chimique pour rendre une orange bleue, et de déterminer si cela rendait l'orange impropre ou non à la consommation.

• Poivre peureux, poivre heureux

L'objectif était ici de se baser sur l'observation de la manipulation de chimie amusante du « poivre peureux » : lorsqu'on saupoudre un récipient rempli d'eau de poivre, puis qu'on pose à la surface une pointe préalablement trempée dans du savon, le poivre s'en éloigne instantanément pour aller en direction des parois. Le challenge consistait à proposer des méthodes pour observer non pas un comportement « peureux » du poivre, mais un comportement « heureux », en le menant à se rassembler autour de la pointe au lieu de la faire fuir.

• Piles-miroirs

En se basant sur le principe d'une pile de concentration, le challenge était d'étudier la possibilité de récupérer une tension à partir non pas d'une différence de concentration, mais d'une différence d'excès énantiomérique. Il était ainsi demandé aux équipes de proposer un système chimique qui soit en mesure de restituer de l'énergie électrique à partir d'une molécule et de son énantiomère en proportions variables, et qui puisse se mettre en forme sur le modèle d'une pile.

• Ce que nous ne voyons pas, qui est immense

Le contexte de ce sujet est la technique photographique de l'autochrome, brevetée par les frères Lumière en 1903, qui a permis de capturer et fixer pour la toute première fois les couleurs d'une scène saisie sur l'instant. À partir des principes de cette technique de l'autochrome, le challenge était de proposer un système qui puisse capturer sur une épreuve photographique ce que verrait un être à la vision sensible aux rayonnements ultraviolets.

• La teinture maudite

Ce sujet se place dans le contexte de la coloration des tissus en vert, une couleur longtemps restée un casse-tête pour les teinturiers. Le challenge posé était de proposer une stratégie qui permette de teindre une étoffe en vert en utilisant la chlorophylle produite naturellement par les plantes. La couleur utilisée devait être aussi robuste et résistante que possible face aux agressions subies par le tissu au cours de son existence.

• L'odeur de l'eau

La plupart des gens sont capables simplement grâce au nez, que ce soit sur la plage, au bord d'un lac ou à proximité d'une pelouse fraîchement arrosée, d'affirmer que « ça sent la mer », « on est proche de l'eau » ou de savoir si l'on va se mouiller l'arrière-train à s'asseoir dans l'herbe... Les objectifs du sujet portaient ainsi sur la détermination des molécules responsables de cette reconnaissance olfactive, leur synthèse et leur mélange afin de former « l'odeur de l'eau ». Les étudiants étaient invités à privilégier des voies de synthèse biosourcées et/ou bioinspirées.

• Mille façons de se faire cuire un œuf

Ce sujet se plaçait dans le cadre de l'« œuf parfait », plat inventé à la fin des années 1980 par le physico-chimiste Hervé This et le chef étoilé Pierre Gagnaire. Élaboré à partir des connaissances issues de la gastronomie moléculaire, il se distingue par les textures atypiques de son jaune et de son blanc, obtenues par une cuisson lente à une température d'environ 65 °C, donc nettement inférieure à la température d'ébullition de l'eau utilisée pour les cuissons d'œuf « classiques ». Le challenge était de proposer d'autres méthodes permettant de faire « cuire » un œuf, mais cette fois sans cuisson, et d'en expliquer les phénomènes physiques et chimiques en jeu au cours de la transformation, tant à l'échelle microscopique que macroscopique.

• Chimie de l'iris

La couleur des yeux d'un individu est la superposition de deux phénomènes : une couleur physique par diffusion de la lumière sur la structure fine du fond de l'iris, et une couleur chimique due à un pigment, la mélanine. L'objectif était de reproduire en laboratoire, en solution par exemple, ce mécanisme de pigmentation, tout en étudiant également si d'autres couleurs de yeux seraient atteignables en modifiant la nature des espèces chimiques et l'agencement structural en jeu dans cet édifice.

Chaque équipe a fait des propositions originales pour répondre aux problématiques posées. À l'issue de la notation par les jurys de chaque équipe lors des différentes rencontres (quatre rencontres par équipe au total), le palmarès du tournoi 2022 a été le suivant :

- 1^{er} prix : équipe de l'ENS-PSL.

- 2^e prix : équipe de l'ESPCI-PSL.

- 3^e prix : équipe de l'Université de Montpellier.

Chaque équipe a reçu des médailles pour chacun de ses membres et six ouvrages des éditeurs sponsorisant l'évènement (De Boeck, Lavoisier et Dunod).

Sophie GRIVEAU, maître de conférences, et **Mélinda TOEN**, chargée de communication, Chimie ParisTech-PSL

* sophie.griveau@chimieparitech.psl.eu; melinda.toen@chimieparitech.psl.eu

• www.tfchim.fr

Analyse d'ADN à haute sensibilité par la technologie μ LAS

Exemple d'industrialisation d'une technologie académique

La crise sanitaire internationale est venue montrer dans notre quotidien la performance des technologies d'analyse génomique, qui permettent d'identifier et de séquencer les souches virales de virus à l'échelle mondiale. Cette situation est le fruit d'un investissement de recherche et développement considérable depuis plus de quarante ans, dont le séquençage constitue le meilleur exemple puisque les outils de lecture du génome ont progressé presque continuellement à partir de 1975, l'année de la preuve de principe [1], jusqu'aux technologies de troisième génération à partir de 2010 [2]. Les technologies de la micro/nanofluidique, qui permettent de contrôler et mesurer des solutions dans des canalisations de dimensions inférieures à 100 μm environ, ont contribué à cette intensification des procédés, à la fois pour la manipulation des échantillons et les procédés analytiques [3]. Dans le domaine des analyseurs d'ADN, l'appareil de référence s'intitule Femto Pulse (Agilent) ; il présente une sensibilité de 50 fg/ μL sur des échantillons de 2 μL et avec une analyse rendue en 40 minutes. D'autres innovations sont en développement, dont la technologie μ LAS (μ -laboratoire d'analyse et de séparation) présentée ici. Inventée et brevetée en 2014 au LAAS-CNRS, elle est aujourd'hui industrialisée par la société Adelis Technologies avec le support de la société d'accélération de transfert technologique de Toulouse (TTT). Pour rappel, les analyseurs d'ADN permettent de mesurer la distribution en masse moléculaire des espèces dans un échantillon, le plus souvent purifié au préalable. Tirant parti du fait que les acides nucléiques sont chargés négativement, l'électrophorèse à travers une matrice formée d'un gel ou d'une solution concentrée de polymère neutre constitue la méthode de séparation de référence. L'électrophorèse est conduite dans des capillaires de verre de 30 cm de longueur et dont le diamètre intérieur mesure de l'ordre de 100 μm . L'objectif de la technologie μ LAS est de réaliser l'analyse des ADN en intégrant les opérations analytiques et pré-analytiques dans un seul et même module, en offrant donc une analyse sensible et rapide sans compromis sur la qualité de l'échantillon.

Mécanisme de séparation en taille par μ LAS

Le procédé μ LAS consiste à contrôler la migration de fragments d'ADN dans une canalisation microfluidique. L'originalité tient à la combinaison d'un écoulement hydrodynamique à une vitesse de l'ordre de 1 mm/s avec une force électrophorétique orientée en sens opposé associée à une migration à 0,1 mm/s environ (figure 1, flèches bleue et rouge). Les molécules baignent de plus dans une solution concentrée en polymère neutre (le plus souvent de la poly-vinylpyrrolidone), qui présente des propriétés viscoélastiques. Ce caractère viscoélastique modifie la migration des molécules : en plus des forces hydrodynamiques et électrophorétiques dans l'axe de l'écoulement des capillaires, les molécules subissent une force transverse orientée vers les parois (figure 1, flèche verte). Cette force de migration transverse, dite « de plaquage », est déterminée par la vitesse de l'écoulement, le champ électrique et la taille de l'ADN en paires de bases [4]. Aussi, plus une molécule est longue, plus elle est plaquée vers la paroi, et plus sa vitesse hydrodynamique est faible car elle est entraînée par les veines de liquides lentes du profil parabolique des vitesses de l'écoulement (figure 1). Comme la vitesse électrophorétique

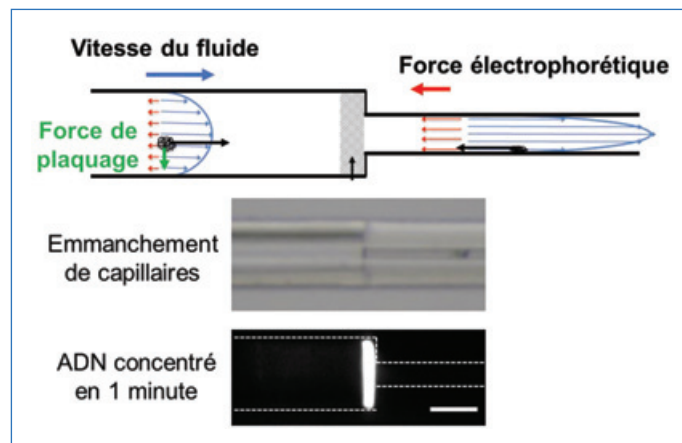


Figure 1 - Principe de la technologie μ LAS. En haut : schéma de la migration des molécules d'ADN avec un actionnement électrohydrodynamique et soumises à une force de plaquage d'origine viscoélastique. La migration dans le grand canal de 360 μm de diamètre est dominée par la force hydrodynamique, alors que le plaquage des molécules dans le petit canal de 40 μm de diamètre est associé à un régime de migration électrophorétique. En bas : assemblage de capillaires visualisé en microscopie en lumière blanche et ADN concentré observé en fluorescence après une minute d'actionnement. Barre d'échelle : 200 μm .

est indépendante de la position par rapport aux parois, μ LAS est un mécanisme de séparation en taille d'ADN. Les performances séparatives de μ LAS sont particulièrement intéressantes pour les molécules de grande masse moléculaire : nous avons démontré la séparation de quinze fragments de taille comprise entre 10^3 et $150 \cdot 10^3$ paires de bases en 5 minutes [5].

Intégration des opérations de concentration et séparation pour une détection sensible

La microfluidique, qui permet de contrôler la géométrie des canalisations, offre un potentiel supplémentaire à μ LAS. En diminuant la section du canal, on peut augmenter la force transverse de plaquage (figure 1, panneau du milieu). Cet effet est directement expliqué par les lois de conservation qui impliquent que la vitesse du flux hydrodynamique et le champ électrique augmentent dans le petit capillaire, et en conséquence la force de plaquage [6]. Cette modification de la force transverse entraîne un changement de régime de migration. Dans le grand canal, la force de plaquage est faible et la migration dominée par l'hydrodynamique, alors que la migration est dominée par l'électrophorèse dans le petit canal où la force de plaquage est grande. Les molécules d'ADN s'accumulent donc en flux continu dans l'emmanchement des deux canalisations, comme en atteste le cliché de fluorescence du panneau du bas dans la figure 1.

L'originalité du concentrateur μ LAS tient à son caractère dynamique dans la mesure où l'arrêt du champ électrique permet de libérer l'ADN piégé dans l'emmanchement. Cette fonctionnalité permet de réaliser les opérations de concentration et séparation de manière intégrée dans la mise en œuvre technologique développée par Adelis Technologies [7]. Un fort champ électrique de 25 kV est d'abord appliqué pendant 10 minutes pour concentrer un échantillon de 1 μL (figure 2A, courbe noire). Le champ

Intégrer la purification pour l'analyse d'échantillons complexes : le cas de l'ADN circulant dans le sang

Dans le domaine de la médecine de précision pour traiter des pathologies comme le cancer, l'analyse de l'ADN résiduel circulant dans le sang, que l'on isole à partir du plasma, constitue une option de choix [9]. L'ADN circulant contient en effet des molécules issues des tumeurs, ouvrant la voie, à partir ainsi de prélèvements simples à répéter dans le temps, à la détection des signaux associés à la résurgence de la maladie. L'analyse de cet ADN circulant nécessite néanmoins une purification rigoureuse car les sels et protéines concentrés dans le plasma empêchent les caractérisations avec les analyseurs du marché. Or l'opération de purification de l'ADN peut être incluse dans le procédé μ LAS. En effet, pendant la phase de concentration, les sels et les protéines sont entraînés par le flux hydrodynamique, ce qui permet de rincer l'échantillon avec le tampon de séparation avant son analyse par le même procédé décrit précédemment. En dépit de la faible quantité totale d'ADN circulant (quelque pg/ μ L), la sensibilité de μ LAS permet de fournir une caractérisation avec 1 μ L de plasma seulement. La comparaison des spectres entre un échantillon analysé directement ou après purification par colonnes d'extraction commerciale montre des pics comparables (figure 2B, courbes orange et verte), le principal de 150 paires de bases et le secondaire de 300. Compte tenu des différences d'abondance entre ces pics principaux pour des patients atteints de cancer par rapport à des individus sains [8], cette analyse directe et intégrée suscite de l'intérêt pour une validation pré-clinique sur une cohorte médicale.

L'histoire du procédé μ LAS montre le temps nécessaire à la maturation d'un procédé d'analyse génétique issu du monde académique à partir de 2015. La démocratisation de cet outil et son exploitation pour des applications cliniques abouties restent encore à réaliser, mais les premières pierres sont déjà solidement installées.

- [1] F. Sanger, A.R. Coulson, A rapid method for determining sequences in DNA by primed synthesis with DNA polymerase, *J. Mol. Biol.*, **1975**, *94*, p. 441-448.
- [2] E.R. Mardis, Next-generation sequencing platforms, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, **2013**, *6*, p. 287-303.
- [3] J. Legros, Synthèse organique en réacteurs miniaturisés en flux continu : faire plus et mieux avec moins, *L'Actual. Chim.*, **2021**, *467*, p. 7-13.
- [4] B. Chami, A. Bancaud *et al.*, Modeling of DNA transport in viscoelastic electrohydrodynamic flows for enhanced size separation, *Soft Matter*, **2018**, *14*, p. 5069-79.
- [5] B. Chami, A. Bancaud *et al.*, Single-step electrohydrodynamic separation of 1-150 kbp in less than 5 min using homogeneous glass/adhesive/glass microchips, *Talanta*, **2020**, *217*, 121013.
- [6] H. Ranchon, A. Bancaud *et al.*, DNA separation and enrichment using electro-hydrodynamic bidirectional flows in viscoelastic liquids, *Lab. Chip*, **2016**, *16*, p. 1243-53.
- [7] www.adelis-tech.com/product/biabooster
- [8] C.-L. Andriamanampisoa *et al.*, BIABooster: online DNA concentration and size profiling with a limit of detection of 10 fg/ μ L and application to high-sensitivity characterization of circulating cell-free DNA, *Anal. Chem.*, **2018**, *90*, p. 3766-74.
- [9] G. Rossi, M. Ignatiadis, Promises and pitfalls of using liquid biopsy for precision medicine, *Cancer Res.*, **2019**, *79*, p. 2798-804.

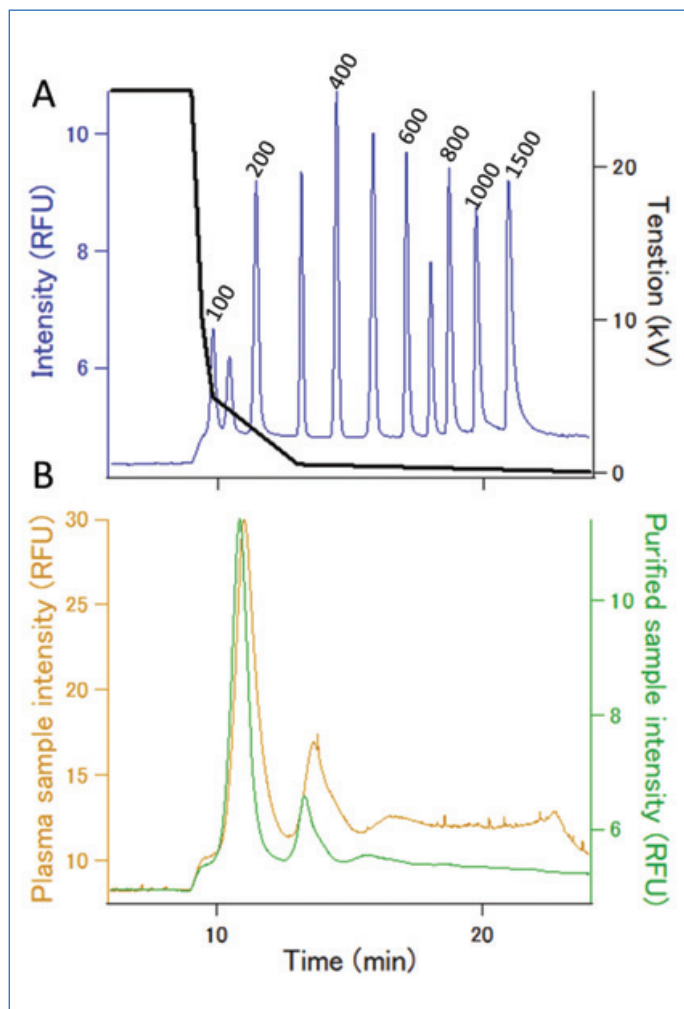


Figure 2 - Spectre de taille de l'ADN circulant mesuré par μ LAS. (A) Le graphe en bleu représente l'intensité de fluorescence collectée au cours du temps pour un standard d'ADN dont les tailles sont inscrites au-dessus des pics. La courbe superposée noire montre le profil du champ électrique au cours du temps, avec une phase à haute tension pendant 9 minutes, puis la décroissance progressive de la tension jusqu'à zéro à 25 minutes. (B) Les deux courbes représentent l'intensité de fluorescence au cours du temps pour le même échantillon d'ADN plasmatisé, soit avec une analyse directe par le procédé μ LAS (en orange), soit avec une étape préliminaire de purification sur colonne d'affinité commerciale (en vert).

électrique est ensuite abaissé pendant une dizaine de minutes jusqu'à zéro de façon à libérer les ADN progressivement, les courtes chaînes s'échappant en premier du concentrateur et celles de plus haute masse moléculaire en dernier. Grâce à un détecteur optique placé en aval dans le petit canal, on réalise une analyse de spectre en taille avec des seuils de détection très bas d'environ 10 fg/ μ L (figure 2A, courbe bleue) [8]. L'opération automatisée complète est terminée en 25 minutes. Ces performances placent donc la technologie au meilleur niveau des analyseurs génétiques.

Cette fiche a été préparée par **Aurélien BANCAUD**, directeur de recherche au CNRS, LAAS-CNRS (Laboratoire d'analyse et d'architecture des systèmes), Toulouse (abancaud@laas.fr).

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées et en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.

Abonnez-vous pour un an (numéros spéciaux inclus)

Cochez la case qui correspond à l'abonnement auquel vous voulez souscrire :

	Abonnement papier + électronique*			Abonnement électronique seul*	
	France métropolitaine	DROM-COM / Zone 1**	Zone 2**	France / Étranger	
Particuliers	<input type="checkbox"/> 105 €	<input type="checkbox"/> 145 €	<input type="checkbox"/> 160 €	Particuliers	<input type="checkbox"/> 55 €
Lycées	<input type="checkbox"/> 120 €	<input type="checkbox"/> 160 €	<input type="checkbox"/> 175 €	Lycées	<input type="checkbox"/> 70 €
Institutions	<input type="checkbox"/> 205 €	<input type="checkbox"/> 245 €	<input type="checkbox"/> 260 €	Institutions	<input type="checkbox"/> 155 €

* Courriel obligatoire ** Zone 1 : Union européenne, Royaume-Uni et Suisse; Zone 2 : reste du monde.

Complétez votre collection

Les sommaires de tous les numéros peuvent être consultés sur notre site www.lactualitechimique.org

Tous les articles et numéros de plus de cinq ans sont téléchargeables gratuitement

Numéros spéciaux également disponibles en **version électronique** sur le site à un tarif préférentiel

Dernières parutions :

- La diffusion de neutrons (octobre 2022) : 20 €
- Le fer en catalyse : un élément d'avenir (mai-juin 2022) : 32 €
- Répondre aux menaces : explosifs, déminage et management de crises (avril 2022) : 20 €
- La chémobiologie explore le vivant (décembre 2021) : 20 €
- Hydrogène décarboné (octobre 2021) : 20 €
- De la chimie du solide aux batteries de demain (juillet-août 2021) : 20 €
- Substances naturelles et chimie durable (mai 2021) : 20 €
- Radiochimie et chimie sous rayonnement (mars-avril 2021) : 32 €
- Le jubilé du Groupe Français d'Études & d'Applications des Polymères (nov.-déc.-janv. 2020-2021) : 32 €
- Pigments et colorants (oct.-nov. 2019) : 32 €
- La montée en puissance de la RPE (sept. 2019) : 20 €
- Les applications actuelles de la calorimétrie (juin 2019) : 20 €
- Quelles réponses aux menaces chimiques, biologiques et radiobiologiques ? (mai 2019) : 20 €
- Les startups de la chimie (mars-avril 2019) : 32 €
- La chimie supramoléculaire (juin-juil.-août 2018) : 32 €
- Chimie et développement durable (mars-avril 2018) : 32 €
- Polymères de demain, boosters d'innovations (oct.-nov. 2017) : 32 €
- Chimie et miniaturisation (mai-juin 2017) : 32 €



Collection "Chimie et...", co-éditée et diffusée par EDP Sciences

Dernières parutions :

- Chimie et énergies nouvelles (mars 2022) : 25 €
- Chimie et lumière (janv. 2021) : 25 €
- Chimie et nouvelles thérapies (sept. 2020) : 25 €
- Chimie et Alexandrie dans l'Antiquité (janv. 2020) : 25 €
- Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies (sept. 2019) : 25 €
- Chimie et biologie de synthèse - Les applications (janv. 2019) : 25 €
- Chimie, aéronautique et espace (sept. 2018) : 25 €
- La chimie et les sens (janv. 2018) : 25 €
- La chimie et les grandes villes (sept. 2017) : 25 €
- Chimie, dermo-cosmétique et beauté (janv. 2017) : 25 €
- Chimie et changement climatique (sept. 2016) : 25 €
- Chimie et expertise : santé et environnement (janv. 2016) : 25 €



À commander
chez votre libraire
ou directement sur
laboutique.edpsciences.fr

Bon de commande

Nom Prénom

Adresse (pour les particuliers, préciser l'adresse personnelle)

Code postal Ville Pays

Tél Courriel

Adresse IP (pour l'abonnement multiple).....

Montant total de la commande (frais de port inclus) :

Mode de règlement

- sur facturation (joindre obligatoirement le bon de commande)
- par chèque bancaire ou postal libellé à l'ordre de la SCF souhaite recevoir une facture acquittée
- par virement bancaire ou postal
France Société Générale Paris Seine Amont, 03081/00037265820/87 CCP Paris 30041 Compte 070786U020/90
Étranger IBAN FR7630003030810003726582087 Swift.Sogefrpp
- par carte bancaire (Visa, Eurocard Mastercard) Validité /
Cryptogramme visuel (les trois derniers chiffres du numéro imprimé au dos)

L'Actualité Chimique

SCF, Service Abonnement, 250 rue Saint-Jacques, 75005 Paris - Tél. : 01 40 46 71 66/60.

abonnement@lactualitechimique.org - www.lactualitechimique.org

69^{ème} congrès national des professeurs de physique et de chimie

Lille



2 - 5
novembre
2022

SCIENCE
EN NORD

