

Introduction à l'interaction rayonnement matière

G. Heger

*RWTH, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule, Jägerstraße 17-19,
52066 Aachen, Germany*

e-mail : heger@xtal.rwth-aachen.de

QUELQUE REMARQUES ET CONSIGNES DE DÉPART :

La diffraction des rayons X et des neutrons sont des méthodes complémentaires pour l'analyse de structure. Les techniques des rayons X en utilisant l'équipement conventionnel du laboratoire sont les méthodes standards.

- Tout ce que vous savez sur la radiocristallographie standard (rayons X) est très utile pour la recherche de diffraction en appliquant les rayons X-synchrotron et les neutrons.
- Utilisez les rayons X-synchrotron et les neutrons intelligemment en tirant parti de leurs propriétés uniques.
- Dans votre laboratoire de recherche normalement vous ne disposez pas d'un synchrotron. Le flux des rayons X du synchrotron (p. e. ESRF, SOLEIL) est au moins 10^5 plus important par rapport aux sources des rayons X de l'équipement conventionnel du laboratoire.
- Les neutrons sont seulement disponibles dans quelques réacteurs et sources à spallation. La recherche de diffusion neutronique est sérieusement limitée par le très faible flux de neutrons ($\sim 10^{-3}$ plus faible qu'un tube à rayons X), même aux réacteurs ORPHEE et le réacteur à haut flux de l'ILL.
- N'oubliez pas d'autres méthodes (e.g. RMN/RQN), vous pouvez gagner beaucoup plus d'information par une combinaison de méthodes complémentaires bien choisies.

La diffusion des rayons X et des neutrons est spécialement qualifiée pour obtenir des informations détaillées et précises sur la structure et la dynamique du solide cristallisé.

Les rayons X (ondes électromagnétiques) interagissent avec les électrons: l'analyse de structure par diffraction des rayons X mène à la densité électronique des atomes. Les atomes lourds avec beaucoup d'électrons dominant.

L'interaction nucléaire des neutrons (ondes corpusculaires) s'effectue avec le potentiel nucléaire: l'analyse de structure par diffraction des neutrons mène donc à la localisation des noyaux atomiques. Différents isotopes d'un élément peuvent être distingués. Les éléments légers peuvent être étudiés en détail.

1. LES PROPRIÉTÉS DU NEUTRON

Le neutron est une particule élémentaire qui a été découverte en 1932 par James Chadwick (prix Nobel de Physique 1935). Il a été utilisé pour la première fois par Clifford Shull en 1946 (prix Nobel de Physique 1994 avec Bertram Brockhouse) comme outil pour des expériences de diffusion. Cette technique s'est constamment développée pour concerner tous les aspects de la matière condensée : physique, chimie, matériaux, science de la terre, biologie. Le neutron possède des propriétés uniques et particulièrement adaptées pour ces études - complémentaire surtout aux rayons X (dans le contexte de cette introduction les propriétés des neutrons sont principalement comparées avec celles des rayons X).

Le neutron est constitué de 1 *quark up* + 2 *quarks down* ce qui nous amène à une charge électrique (globale) nulle :

$$2/3e^- + 2(-1/3e^-) = 0e^-.$$

Il est une particule radioactive (non stable!) avec une désintégration β :

$$n \rightarrow p^+ + e^- + \nu (+0.77 \text{ MeV}).$$

La durée de vie du neutron a été déterminée expérimentalement : $\tau = (878,5 \pm 0,8) \text{ s}$. Cette durée de vie limitée d'environ 15 minutes est sans importance pour les expériences de diffusion neutronique. Avec une vitesse des neutrons thermiques de $v_n = 3000 \text{ m/s}$, une longueur de trajet de 100 m est parcourue en 1/30 s.

L'énergie cinétique du neutron

$$E_n = \frac{1}{2} m_n v_n^2 \quad (1)$$

peut être exprimée en plusieurs unités : $1 \text{ meV} = 1.6021773 \cdot 10^{-22} \text{ J (Joule)}$.

En spectroscopie optique on utilise à sa place $\Rightarrow 8.06554 \text{ cm}^{-1}$ (nombre d'onde).

Par la formule

$$E = h\nu \quad (2)$$

on peut relier une énergie de 1 meV à une fréquence de $0.2417988 \cdot 10^{12} \text{ Hz (Thz)}$.

Suivant

$$E = k_B T \quad (k_B \text{ est la constante de Boltzmann}) \quad (3)$$

1 meV correspond à une température de 11.60 K.

Une mesure de l'énergie des neutrons est la vitesse :

$$v_n = (2E_n/m_n)^{1/2}. \quad (4)$$

La longueur d'onde des neutrons (de Broglie) est donnée par

$$\lambda_n = h/m_n v_n = h/(2m_n E_n)^{1/2}. \quad (5)$$

Le neutron porte un spin $s = 1/2$ et, associé au spin, un moment magnétique :

$$\mu_n = -1.91304275(45) \mu_p \text{ (magnéton de Bohr nucléaire)}.$$

Tableau 1. Comparaison Neutrons ÷ rayons X.

	Rayons X: ondes électromagnétiques (photons)	Neutrons: ondes de particules
masse	$m_{\text{Phot}} = 0$	$m_n = 1.674929(1) \cdot 10^{-27} \text{ kg}$
charge	—	—
spin	1	1/2
moment magnétique	0	$\mu_n = -1.91304275(45) \mu_p$ $\mu_p = e \hbar / 4\pi m_p c$ $\mu_p = \text{magnéton nucléaire}$
énergie typique	10 keV	50 meV
longueur d'onde	$\lambda_x = c \hbar / E = 1.24 \text{ \AA}$	$\lambda_n = \hbar / (2 E m_n)^{1/2}$ $\lambda_n [\text{\AA}] \approx 0.00286 / (E [\text{eV}])^{1/2}$ $\lambda_n = 1.28 \text{ \AA}$
vitesse	$c = 2.9979246 \cdot 10^8 \text{ m/s}$	$v_n = (2 E / m_n)^{1/2}$ $= 3.09 \cdot 10^3 \text{ m/s}$

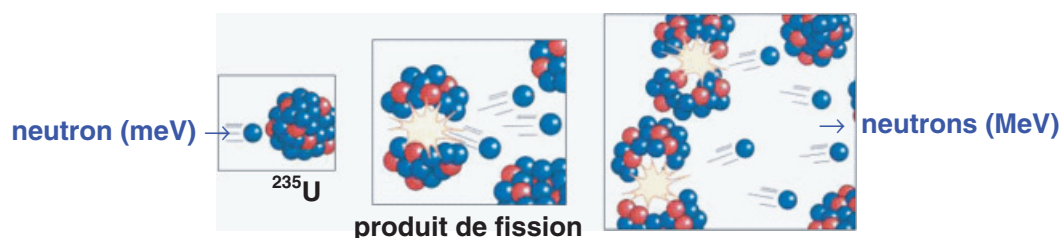


Figure 1. Réactions de fission.

2. COMPARAISON DES PROPRIÉTÉS DES RAYONS X ET DES NEUTRONS

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques (photons) comme la lumière visible. Les caractéristiques des rayons X et des neutrons sont comparées dans le tableau 1.

Une énergie de rayons X typique de 10 keV correspond à une longueur d'onde de $1.24 \text{ \AA}$ tandis que dans le cas des neutrons une énergie de 50 meV (neutrons thermiques) vaut une longueur d'onde de $1.28 \text{ \AA}$. L'unité de longueur

$$1 \text{ \AA} = 0.1 \text{ nm} = 10^{-10} \text{ m} = 1/10\,000\,000\,000 \text{ m}$$

est dans le régime des distances interatomiques. On peut donc étudier la structure atomique principalement par diffraction des rayons X ou des neutrons (ou des électrons). L'énergie des neutrons (6 ordres de grandeur plus faible que celle des rayons X) est très bien adaptée à l'étude des excitations dans la matière condensée.

3. PRODUCTION DE FAISCEAUX DE NEUTRONS

Deux réactions sont utilisées en pratique pour produire des neutrons: la fission et la spallation.

3.1 Fission

Un neutron thermique (énergie typique 30 meV) frappe un noyau de l'isotope ^{235}U . Ce noyau d'uranium devient très excité et se scinde en plusieurs fragments avec émission d'un nombre variable de neutrons: entre 2 et 5, en moyenne 2, 5. L'énergie moyenne de ces neutrons est 2 MeV.

Pour établir une réaction en chaîne dans un réacteur nucléaire, il faut qu'ils perdent 9 ordres de grandeur en énergie par collision avec les noyaux d'un modérateur. Plus ces noyaux ont des masses comparables avec celle du neutron, plus le choc est inélastique et plus efficace est la perte d'énergie des neutrons. Les éléments les plus utilisés pour la modération des neutrons sont H (l'eau), D (l'eau lourde), Be et C (graphite). Après quelques dizaines de collisions, les neutrons sont en équilibre thermique avec le milieu. Un neutron thermalisé de chaque fission est utilisé pour maintenir la réaction en chaîne, 1/2 sont sortis du réacteur dans un canal qui traverse la protection et dirigés vers les postes d'expérience.

3.2 Spallation

Un proton de très haute énergie (GeV), issu d'un accélérateur, frappe une cible composée d'atomes lourds (U, Pb, Hg, ...). Ces noyaux lourds éjectent à partir d'une cascade nucléaire 20–30 neutrons ayant une énergie de quelques MeV. Après modération, les neutrons sont dirigés vers les postes d'expérience. Les jets de protons sur la cible et en conséquence le faisceau de neutrons peuvent être pulsés.

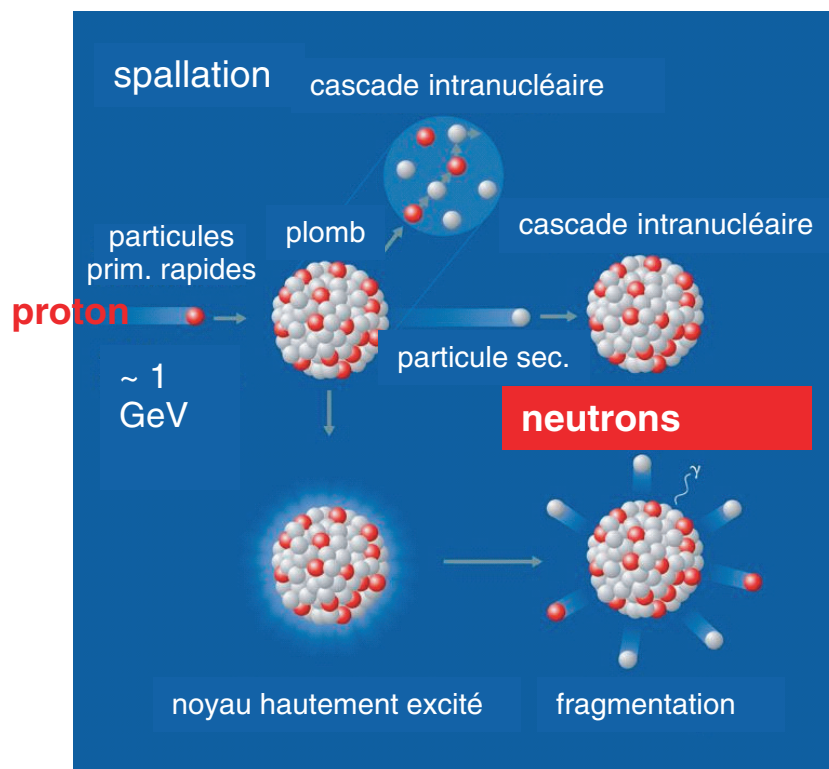


Figure 2. Réactions de spallation.

Les expériences de diffusion neutronique se font avec des neutrons dont l'énergie va d'une fraction de meV à quelques 100 meV. Avec au départ des neutrons de quelques MeV, il y a 9 ordres de grandeurs à perdre pour pouvoir les utiliser. Un modérateur peut être qualifié comme source à neutrons secondaire qui donne des neutrons en équilibre thermique avec la température.

Il existe en pratique différents types de modérateurs :

source chaude (bloc de graphite ca. 2000 K)	→	neutrons chauds: 0.2 – 1.1 Å
source thermique (D ₂ O-liquide ca. 300 K)	→	neutrons thermiques: 0.8 – 3.0 Å
source froide (D ₂ (ou H ₂)-liquide ca. 20 K)	→	neutrons froids: 2.0 – 20 Å.

La direction et géométrie d'un faisceau de neutrons, avec un spectre maxwellien d'énergie (vitesse, longueur d'onde) correspondant à la température du modérateur, est définie par un canal. La disposition des sources et des canaux au nouveau réacteur FRM-II à Garching près de Munich est montrée sur la figure 4.

4. LES INTERACTIONS NEUTRON-MATIÈRE

Le neutron n'interagit pas avec les charges électriques des électrons et noyaux atomiques. Les interactions relevantes pour la diffusion neutronique sont les interactions nucléaires avec les noyaux atomiques et les interactions magnétiques dipolaires avec les moments magnétiques.

Ce qui est mesuré, dans une expérience de diffusion, c'est la fraction de neutrons d'énergie incidente E , diffusés dans un élément d'angle solide $d\Omega$, avec une énergie entre E' et $E'+dE'$. C'est la section

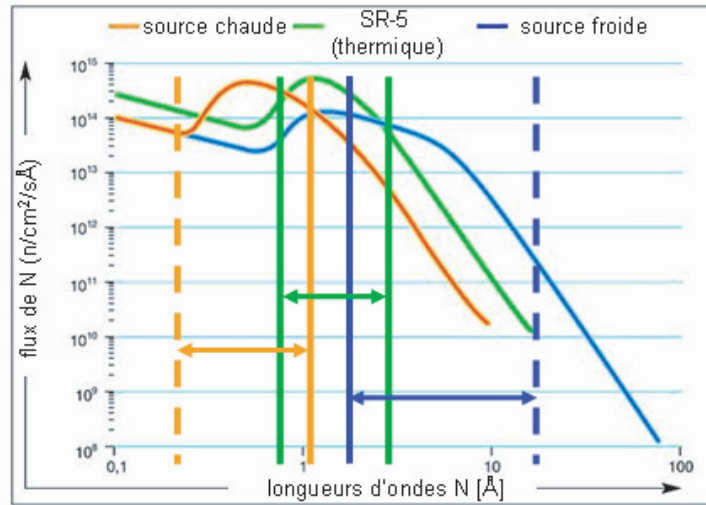


Figure 3. Spectres caractéristiques des différentes sources au FRM-II (Munich).

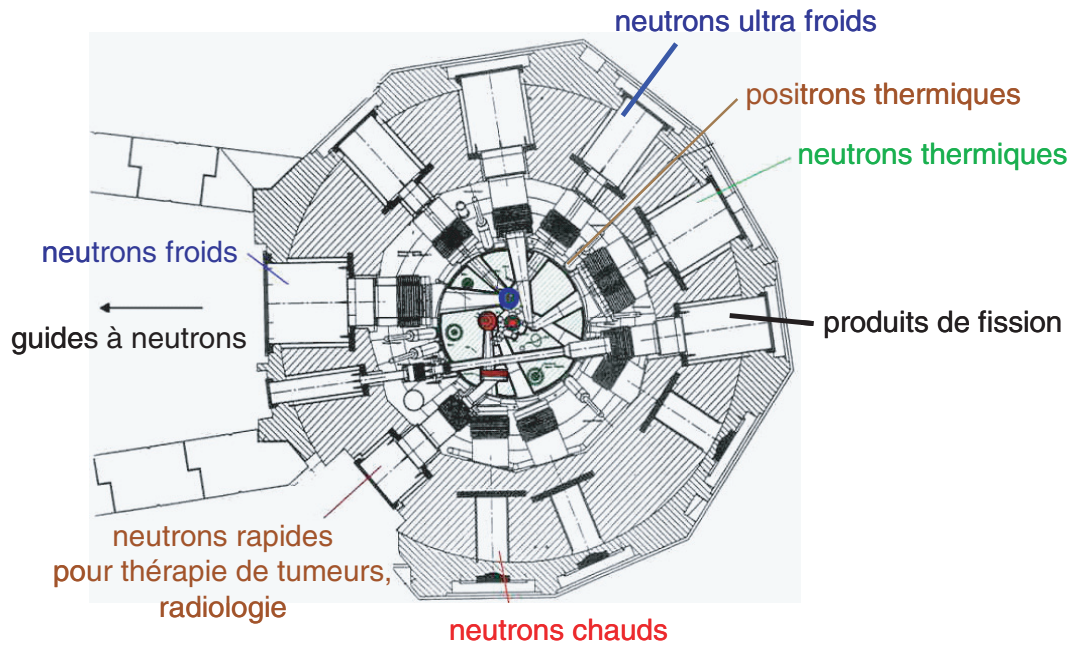


Figure 4. Disposition des sources et des canaux au FRM-II (Munich).

efficace différentielle partielle qui s'exprime en barns ($= 10^{-28} \text{ m}^2$) par stéradian et par unité d'énergie :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right) = \frac{1}{\Phi_0} \frac{\text{nombre de neutrons diffusés par seconde dans } d\Omega \text{ et } dE'}{d\Omega dE'} \quad (6)$$

où Φ_0 est le flux de neutrons incidents, c'est-à-dire le nombre de neutrons par seconde et par unité de surface.

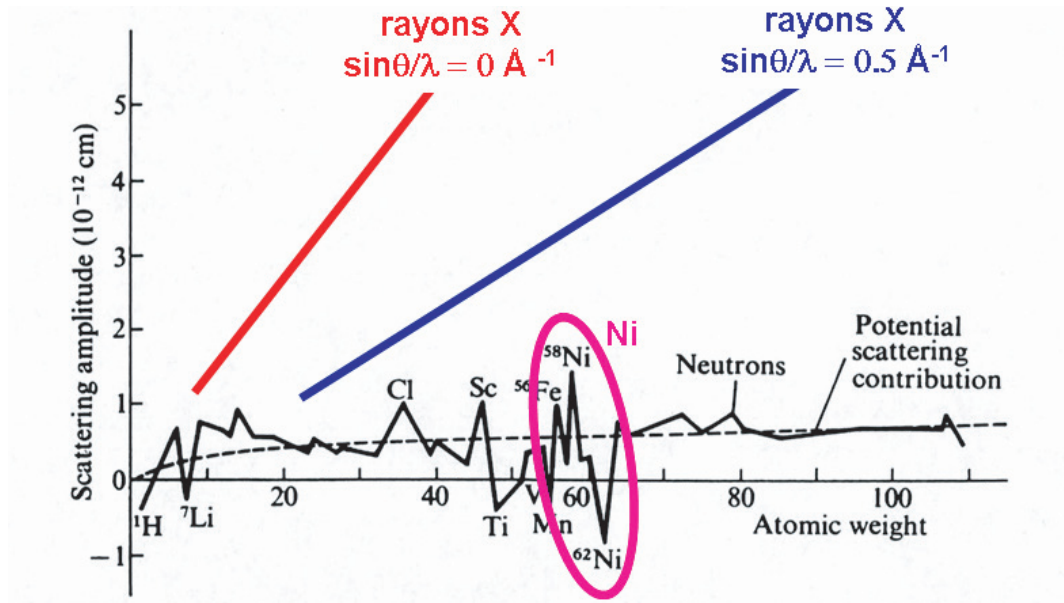


FIG. 22. Irregular variation of neutron scattering amplitude with atomic weight due to superposition of 'resonance scattering' on the slowly increasing 'potential scattering'; for comparison the regular increase for X-rays is shown. (From *Research (London)* 7, 257 (1954).)

Figure 5. Longueurs de diffusion de neutrons b [10^{-14} m] comparés avec les facteurs de diffusion atomique de rayons X, f pour $\sin\theta/\lambda_X = 0$ (= nombre des électrons Z) et pour $\sin\theta/\lambda_X = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$.

En considérant que le vecteur d'onde passe de $\mathbf{k}$ à $\mathbf{k}'$ ($|\mathbf{k}| = \frac{2\pi}{\lambda_n}$) et l'échantillon passe d'un état d'énergie λ à un état λ' , la section efficace différentielle partielle est donnée par

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}', \lambda \rightarrow \lambda'} = \frac{k'}{k} \left(\frac{m_n}{2\pi\hbar^2} \right)^2 \left| \langle \vec{k}' \lambda' | V(\vec{r}) | \vec{k} \lambda \rangle \right|^2 \delta(\hbar\omega + E_\lambda - E_{\lambda'}). \quad (7)$$

L'important pour l'interaction nucléaire du neutron est le potentiel d'interaction $V(\mathbf{r})$ (correspondant au rayon nucléaire $\sim 10^{-14}$ m) représenté par une fonction δ , ce qui signifie que sa portée est très courte par rapport aux longueurs d'ondes utilisées

$$V_j(\vec{r}_j) = \frac{2\pi\hbar}{m_n} b_j \delta(\vec{r}_j) \quad (8)$$

($\lambda_n \gg V(\mathbf{r})$). Le pseudo-potentiel de Fermi ponctuel d'interaction entre neutron et un isotope j est : où $b_j = b_j' + ib_j'' = \text{const.}$ est la longueur de diffusion neutronique caractéristique de chaque noyau d'isotope j (amplitude de l'onde neutronique diffusée). Cette longueur de diffusion est une grandeur complexe, indépendante de l'angle de diffusion mais dépendante de l'énergie. La partie imaginaire b_j'' n'est importante que pour un petit nombre de noyaux qui ont une haute probabilité de subir une réaction nucléaire (n, p^+), (n, α^{2+}), (n, γ), ..., ce qui amène à une forte absorption, importante pour la détection des neutrons.

Les longueurs de diffusion des neutrons (longueurs de Fermi) b ne peuvent être déterminées qu'expérimentalement – voir figure 5 (compilées dans une banque de données par ex. NIST). Leurs précisions sont dans le domaine du %. Ils ont tous le même ordre de grandeur de fm ($1 \text{ fm} = 10^{-15} \text{ m}$).

Différents isotopes j d'un élément peuvent avoir des longueurs de diffusion très différentes. La longueur de diffusion moyenne d'un élément est donnée par une moyenne sur des isotopes où interviennent les abondances isotopiques c_j :

$$\bar{b} = \sum_{\text{isotopes}} c_j \bar{b}_j. \quad (9)$$

Les différences sont spécialement importantes dans le cas des isotopes naturels du Ni avec des valeurs positives ainsi que négatives très grandes :

Tableau 2. Longueurs de diffusion et spin nucléaires des isotopes naturels du Ni ainsi que la moyenne pour la mixture isotopique naturelle du Ni.

Ni-isotope j	b_j [fm]	spin	abondance naturelle
^{58}Ni	$+ 14.4 \pm 0.1$	0	67.88 %
^{60}Ni	$+ 3.0 \pm 0.1$	0	26.23 %
^{61}Ni	$+ 7.6 \pm 0.6$	3/2	1.19 %
^{62}Ni	$- 8.7 \pm 0.2$	0	3.66 %
^{64}Ni	$- 0.37 \pm 0.07$	0	1.08 %
Ni	$+ 10.34 \pm 0.2$		100 %

On peut obtenir pour une mixture spéciale des isotopes du Ni une longueur de diffusion moyenne nulle: $\bar{b}_{\text{Ni}-0} = 0$ fm ! Ce zéro-alliage ne donne pas de réflexions de Bragg. Il est donc utilisé comme matériel de construction de l'environnement d'échantillons (cryostat, four, etc.).

4.1 L'interaction nucléaire des neutrons dépend du spin des noyaux j

Pour un spin $I_j \neq 0$ le spin total (noyau + neutron) prend deux valeurs $J_{j+} = I_j + 1/2$ ou $J_{j-} = I_j - 1/2$ avec les longueurs de diffusion b_{j+} et b_{j-} .

La probabilité pour l'état J_{j+} est $\frac{I_j+1}{2I_j+1}$, tandis que pour J_{j-} elle est $\frac{I_j}{2I_j+1}$.

Dans la pratique les noyaux ne sont pas polarisés et les neutrons sont diffusés au hasard. La longueur de diffusion moyenne est

$$\bar{b} = \frac{I_j + 1}{2I_j + 1} b_{j+} + \frac{I_j}{2I_j + 1} b_{j-}. \quad (10)$$

4.2 Exemple important : l'hydrogène

Pour le proton libre (non fixé au système diffusant) avec $I(^1\text{H}) = 1/2$ il y a $J_+ = 1$ (état triplet) et $J_- = 0$ (singlet) avec $b_+(^1\text{H}) = +5.38$ fm et $b_-(^1\text{H}) = -23.7$ fm

➡
$$\bar{b}_{\text{free}}(^1\text{H}) = 3/4 b_+(^1\text{H}) + 1/4 b_-(^1\text{H}) = -1.89 \text{ fm}.$$

La longueur de diffusion du proton fixé au cristal, qu'on utilise dans les calculs des facteurs de structure (*bound coherent scattering length*), est donnée par

$$\bar{b}_{\text{bound}}(^1\text{H}) = \frac{m_n + m_p}{m_p} \bar{b}_{\text{free}}(^1\text{H}) = -3.741 \text{ fm}. \quad (11)$$

5. DIFFUSION COHÉRENTE ET INCOHÉRENTE

Pour un élément i avec les isotopes j le pseudo-potentiel de Fermi s'écrit

$$V_i(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_j b_j \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (12)$$

et pour la section efficace différentielle de diffusion nucléaire

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'}^N = \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \langle b_j b_{j'} \rangle \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt. \quad (13)$$

En supposant que les différents isotopes d'un élément soient distribués dans un cristal d'une manière aléatoire sur son site atomique et que les orientations de spins isotopiques soient aléatoires (sauf exception à une température extrêmement basse dans un champ magnétique appliqué), la longueur de diffusion pour chaque isotope j peut être écrite par

$$b_j = \bar{b} + \Delta b_j \quad \text{avec } \langle \Delta b_j \rangle = 0 \quad (\Delta b_j = \text{écart moyenne}). \quad (14)$$

On peut calculer la moyenne des produits $b_j b_{j'}$ pris sur tous les couples $j-j'$

$$\begin{aligned} \langle b_j b_{j'} \rangle &= \langle (\bar{b} + \Delta b_j) (\bar{b} + \Delta b_{j'}) \rangle = \langle \bar{b}^2 + \bar{b} \Delta b_j + \bar{b} \Delta b_{j'} + (\Delta b_j) (\Delta b_{j'}) \rangle \\ \langle b_j b_{j'} \rangle &= \langle \bar{b}^2 + (\Delta b_j) (\Delta b_{j'}) \rangle. \end{aligned} \quad (15)$$

Quant à la moyenne sur $(\Delta b_j)(\Delta b_{j'})$, il faut distinguer :

$$\langle (\Delta b_j) (\Delta b_{j'}) \rangle = 0 \quad \text{si } j' \neq j \quad \text{et} \quad \langle (\Delta b_j) (\Delta b_{j'}) \rangle = \overline{(\Delta b)^2} \quad \text{si } j' = j. \quad (16)$$

La section efficace différentielle partielle se sépare donc en deux parties, une partie cohérente et une partie incohérente

$$\begin{aligned} \left(\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} \right)_{\vec{k} \rightarrow \vec{k}'}^N &= \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} (\bar{b})^2 \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt \\ &+ \frac{1}{2\pi\hbar} \frac{k'}{k} \overline{(\Delta b)^2} \sum_{jj'} \int_{-\infty}^{+\infty} \left\langle e^{-i\vec{Q}\vec{R}_j(0)} e^{i\vec{Q}\vec{R}_{j'}(t)} \right\rangle e^{-i\omega t} dt. \end{aligned} \quad (17)$$

On peut donc définir la section efficace totale pour chaque élément

$$\sigma_{\text{total}} = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}} = 4\pi(\bar{b})^2 \quad (18)$$

avec la partie cohérente :

$$\sigma_{\text{coh}} = 4\pi(\bar{b})^2 \quad (19)$$

et la partie incohérente :

$$\sigma_{\text{incoh}} = 4\pi\overline{(\Delta b)^2} - 4\pi(\bar{b})^2. \quad (20)$$

Seul la partie cohérente contribue à la diffraction et à l'analyse de structure !

La diffusion de neutrons en matière condensée est déterminée par les longueurs de diffusion cohérente et incohérente de chaque noyau: *bound coherent scattering lengths* et *bound incoherent scattering lengths* (ces longueurs de diffusion considèrent que les noyaux sont fixes, car fixement

Neutron scattering lengths and cross sections of hydrogen ($v_n = 2200$ m/s)							
Isotope	concentration	coh b [10^{-15} m]	inc b [10^{-15} m]	coh σ [10^{-28} m ²]	inc σ [10^{-28} m ²]	total scatt σ [10^{-28} m ²]	scattabs σ [10^{-28} m ²]
H (natural)	---	- 3.7390	---	1.7568	80.26	82.02	0.3326
¹ H	99.985	- 3.7406	25.274	1.7583	80.27	82.03	0.3326
² H $\equiv$ D	0.015	+ 6.671	4.04	5.592	2.05	7.64	0.000519
³ H $\equiv$ T	(12.32 a)	+ 4.792	-1.04	2.89	0.14	3.03	0

Neutron scattering lengths and cross sections of helium ($v_n = 2200$ m/s)							
Isotope	concentration	coh b [10^{-15} m]	inc b [10^{-15} m]	coh σ [10^{-28} m ²]	inc σ [10^{-28} m ²]	total scatt σ [10^{-28} m ²]	scattabs σ [10^{-28} m ²]
He	---	3.26	---	1.34	0	1.34	0.00747
³ He	0.00014	5.76 -1.483i	-2.5 +2.568i	4.42	1.6	6	5333.
⁴ He	99.99986	3.26	0	1.34	0	1.34	0

liés au système diffusant) donnés en fm = 10^{-15} m et les sections efficaces cohérente et incohérente (en barns = 10^{-28} m²). Dans la compilation du NIST (<http://webster.nsl.nsl.gov/resources/n-lengths/>) sont ajoutées les sections efficaces d'absorption des neutrons à cause de réactions nucléaires et de diffusion. Dans l'exemple de l'hydrogène on voit que la diffusion incohérente du proton domine et mène à une absorption de diffusion importante : $\sigma_{\text{abs}}(^1\text{H}) = 0.3326$ barns.

5.1 Diffraction des neutrons par l'hydrogène en matière cristalline

Les longueurs de diffusion du proton et du deuteron sont du même ordre de grandeur que les b_j pour tous éléments j : $b_H = -3.7406$ fm et $b_D = +6.671$ fm. En diffraction des neutrons H et D sont des atomes "ordinaires". Les différents signes de b_H et b_D peuvent amplifier le contraste dans la synthèse de Fourier.

Les conditions expérimentales, comme le bruit de fond et l'absorption effective, peuvent être rendues difficiles par la section efficace incohérente extrême du proton ($\sigma_{\text{inc}}(\text{H}) = 80.27$ barns par rapport à $\sigma_{\text{inc}}(\text{D}) = 2.05$ barns). Pour cette raison, on utilise souvent des échantillons entièrement deutérés, afin de profiter de la plus grande valeur de b_D et de réduire le bruit de fond lors de la mesure. Ce bruit de fond diffus dépend du volume de l'échantillon et n'est pas gênant pour des mesures sur monocristaux (taille typique : 10 mm³), mais il peut rendre l'étude d'échantillons protonés par diffraction de neutrons sur poudres (taille typique : 1 cm³) impossible.

Neutron scattering lengths and cross sections of lead ($v_n = 2200$ m/s)							
Isotope	concentration	coh b [10^{-15} m]	inc b [10^{-15} m]	coh σ [10^{-28} m ²]	inc σ [10^{-28} m ²]	total scatt σ [10^{-28} m ²]	scattabs σ [10^{-28} m ²]
Pb	---	9.405	---	11.115	0.003	11.118	0.171
204Pb	1.4	9.90	0	12.3	0	12.3	0.65
206Pb	24.1	9.22	0	10.68	0	10.68	0.03
207Pb	22.1	9.28	0.14	10.82	0.002	10.82	0.699
208Pb	52.4	9.50	0	11.34	0	11.34	0.00048

Dans un cristal l'atome d'hydrogène est lié d'une manière covalente, par ex. à l'oxygène. Le seul électron de H/D, étant engagé dans la liaison covalente O-H/D, est délocalisé par rapport à la position du proton/deuteron en direction de l'oxygène.

La diffraction des rayons X et des neutrons donne principalement des informations différentes ! La diffraction des rayons X mène à la densité électronique de la liaison O-H/D tandis que la diffraction des neutrons donne la position du proton/deuteron. Les deux méthodes ensemble sont nécessaires pour obtenir l'information complète sur la liaison hydrogène.

La diffusion anormale du ^3He - voir ci-jointe - en rapport avec une longueur de diffusion complexe $b(^3\text{He}) = 5.76 - 1.483i$ (analogue à la dispersion de la diffusion des rayons X) est liée à une forte probabilité pour une réaction nucléaire (n, p^+) :



correspondant à une section efficace d'absorption géante : $\sigma_{\text{abs}}(^3\text{He}) = 5333$ barns.

Les neutrons n'ont pas de charges électriques. Cette réaction nucléaire est utilisée pour la détection indirecte des neutrons. Les particules chargées émises par la réaction nucléaire ionisent le gaz du compteur (chambre à gaz contenant ^3He) et sont enregistrées suivant le principe du compteur proportionnel.

Le plomb (Pb), comme élément très lourd $Z = 82$, possède dans le cas des rayons X un très grand facteur de diffusion et surtout une forte absorption. Il est donc souvent utilisé pour la protection des rayons X.

Dans le cas de la diffusion neutronique le Pb possède également une longueur de diffusion relativement grande, les valeurs pour les isotopes naturels ne varient guère. La diffusion incohérente du Pb est négligeable. L'absorption des neutrons par le plomb est très faible ($\sigma_{\text{abs}}(\text{Pb}) = 0.171$ barns).

L'absorption très différente des rayons X et des neutrons donne des informations complémentaires en radiographie/tomographie. Les possibilités spécifiques de la neutron-radiographie sont démontrées pour une camera avec objectif (voir figure 6).

On peut constater premièrement que la boîte métallique de l'appareil est transparente. Le système optique est constitué d'un ensemble de lentilles diverses. L'alignement mécanique de cette configuration hautement délicate peut être contrôlé par la méthode de radiographie neutronique à cause de l'absorption neutronique importante du verre de bore. Les lentilles de verre de silice au milieu par contre ont une absorption beaucoup plus faible.

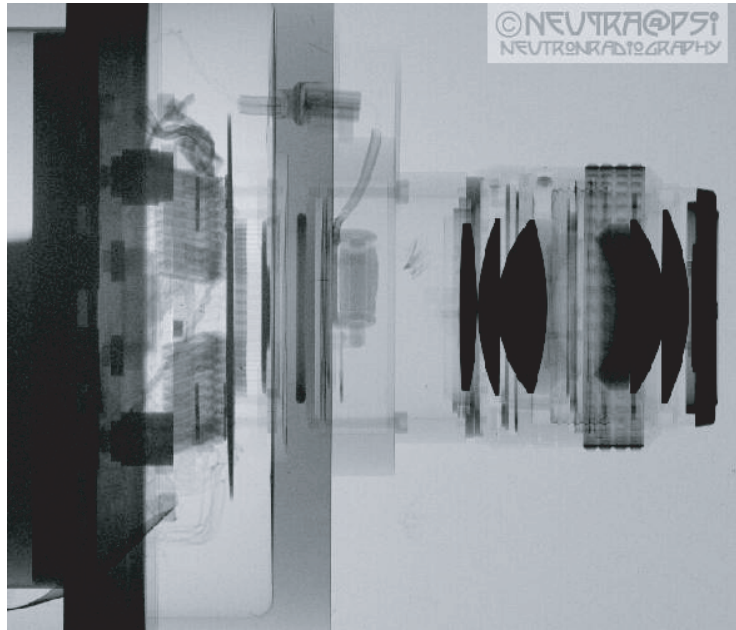


Figure 6. Neutron-radiographie d'une camera optique.

6. PRINCIPE DE DIFFRACTOMÈTRE

En diffusion neutronique sur la matière condensée on mesure en général le facteur de structure dynamique

$$S(\mathbf{Q}, \omega) \quad (\text{scattering function})$$

$$\text{avec le transfert de moment} \quad \hbar \vec{Q} = \hbar(\vec{k}_i - \vec{k}_f) \quad (21)$$

$$\text{et le transfert d'énergie} \quad \Delta E = \hbar \omega = E_i - E_f = \frac{\hbar^2}{2m_n}(\vec{k}_i^2 - \vec{k}_f^2). \quad (22)$$

Dans la configuration d'un spectromètre trois axes (voir figure 7) un faisceau incident monochromatique (E_i , λ_i , $\mathbf{k}_i$ définie) est obtenu par réflexion de Bragg sur une série de plans réticulaires (hkl) d'un monocristal appelé monochromateur :

$$2d(hkl) \cdot \sin \theta = \lambda \quad (\text{loi de Bragg}). \quad (23)$$

L'énergie de neutrons diffusés par l'échantillon dans la direction $\mathbf{k}_f$ est déterminée par un cristal analyseur (analogue au monochromateur).

Sans analyseur, le détecteur mesure l'intensité (section efficace différentielle) diffusée dans la direction $\mathbf{k}_f$ en intégrant sur tous les changements d'énergies des neutrons ΔE (dans la limite de la résolution énergétique du compteur). L'intensité diffusée est largement dominée par la diffusion élastique ($E_i = E_f$). Avec un diffractomètre on enregistre donc pratiquement la section efficace différentielle élastique :

En méthode « angle dispersive » avec un faisceau primaire monochromatique, les intensités des réflexions de Bragg à $d(hkl)$ sont mesurées en fonction de $\theta(hkl)$.

La méthode « energy dispersive » utilise un faisceau poly-chromatique pulsé de neutrons primaires et les intensités des réflexions de Bragg à $d(hkl)$ sont mesurées en fonction de $\lambda(hkl)$, i.e. en fonction de l'énergie ou de la vitesse des neutrons, avec l'angle de diffraction $\theta = \text{fixe}$.

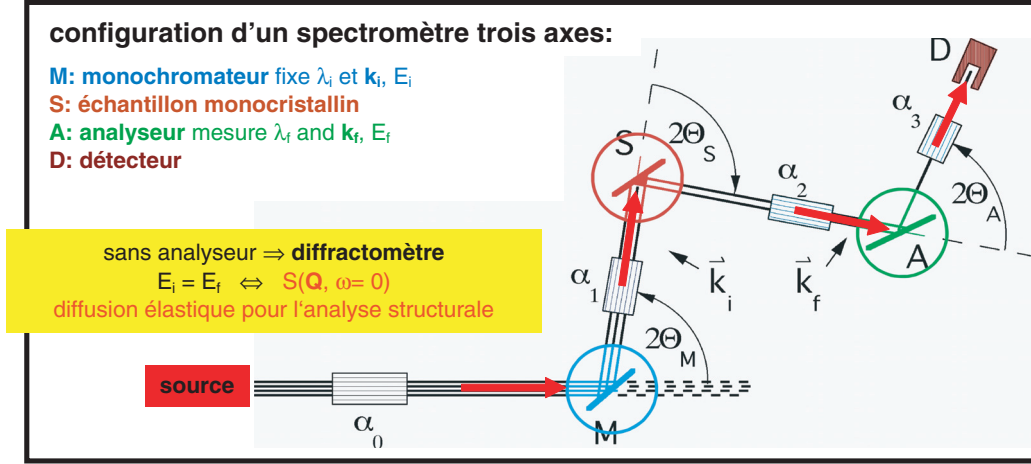


Figure 7. Configuration d'un spectromètre trois axes.

7. FACTEUR DE STRUCTURE NUCLÉAIRE ET MAGNÉTIQUE

En cristallographie, l'amplitude de l'onde de diffusion élastique cohérente par un cristal est dénotée facteur de structure

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{m.e.} f_j(\vec{H}, \lambda) \cdot \exp[2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{H})] \cdot T_j(\vec{H}) \quad (24)$$

$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{m.e.} f_j(\vec{H}, \lambda) \cdot \exp[2\pi i(x_j h + y_j k + z_j l)] \cdot T_j(\vec{H}) \quad (25)$$

$$F(\vec{H}) = |F(\vec{H})| \cdot \exp[\phi_i(\vec{H})]. \quad (26)$$

La somme contient tous les atomes de la maille élémentaire (m.e.). Le facteur de structure est défini seulement pour les nœuds du réseau réciproque correspondants au vecteur de diffusion

$$\mathbf{H} = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* \quad (27)$$

avec les vecteurs de base du réseau réciproque $\mathbf{a}^*$, $\mathbf{b}^*$, $\mathbf{c}^*$ et les indices de Miller h , k , l (nombres entiers).

$$\text{Le module de } \mathbf{H} : |\mathbf{H}| = 1/d(hkl) = 2\sin\theta/\lambda. \quad (28)$$

Le facteur de forme d'atome/ion j de la diffusion des rayons X

$$f_j(\mathbf{H}, \lambda) = f_{0j}(\mathbf{H}) + f'_j(\lambda) + if''_j(\lambda) \quad (29)$$

est la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho_j(\mathbf{r})$ d'atome/ion j

$$f_j(\vec{H}) = \int_{r=0}^{\infty} \rho_j(\mathbf{r}) \cdot \exp[2\pi i(\mathbf{r} \cdot \vec{H})] \cdot d\mathbf{r}. \quad (30)$$

Dans le cas de la diffusion de neutrons nucléaire $f_j(\mathbf{H}, \lambda)$ est remplacé par la longueur de diffusion neutronique de l'élément j : $f_j(\mathbf{H}, \lambda) \rightarrow b_j(\mathbf{H}) = b_j = \text{const.}$

La position moyenne $\mathbf{r}_j$ du noyau j dans la maille élémentaire est donnée par

$$\mathbf{r}_j = x_j\mathbf{a} + y_j\mathbf{b} + z_j\mathbf{c} \quad (31)$$

avec les coordonnées fractionnelles x_j , y_j et z_j , ($0 \leq x_j < 1$, $0 \leq y_j < 1$, $0 \leq z_j < 1$).

$T_j(\mathbf{H})$ est le facteur de Debye-Waller pour les déplacements dynamiques et statiques.

L'Intensité d'une réflexion de Bragg (intensité intégrale de la réflexion $\mathbf{H}$) est proportionnelle au carré du facteur de structure

$$I(\mathbf{H}) = SCALE \cdot L \cdot P \cdot A \cdot E \cdot |F(\mathbf{H})|^2 \quad (\text{monocristal}) \quad (32)$$

où "SCALE est le facteur d'échelle pour les mesures relatives des intensités (en diffraction les conditions expérimentales pour toutes les réflexions sont normalement conservées constantes). L (facteur de Lorentz), P (facteur de polarisation), A (correction d'absorption) et E (correction d'extinction) sont les facteurs à considérer.

L'intensité de Bragg $I(\mathbf{H})$ obtenue par diffraction donne seulement le module du facteur de structure, $|F(\mathbf{H})| \propto \sqrt{I(\mathbf{H})}$, non pas la phase $\varphi(\mathbf{H})$, nécessaire pour la transformée de Fourier inverse (Fourier synthèse) pour obtenir directement l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire. **Ce manque d'information sur la phase est connu comme "problème de phase" de la cristallographie.**

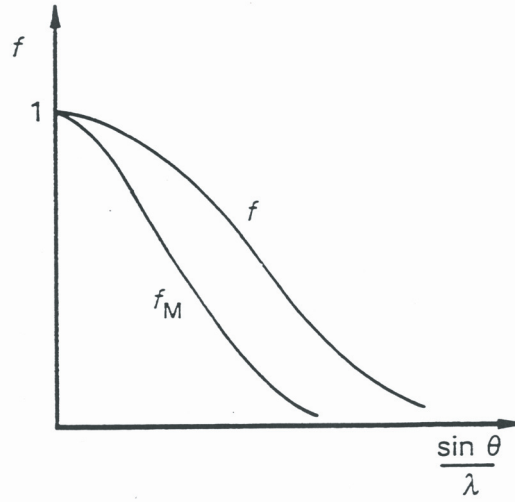


Figure 8. Facteur de forme atomique de la diffraction X $f_j(|\mathbf{H}|) = f_j(1/d(hkl) = 2\sin\theta/\lambda)$ en comparaison avec le facteur de forme magnétique $f_{Mj}(\mathbf{H})$ neutronique.

En analogie avec le facteur de structure de la diffusion nucléaire de neutrons on peut écrire le facteur de structure magnétique pour la diffusion magnétique de neutrons

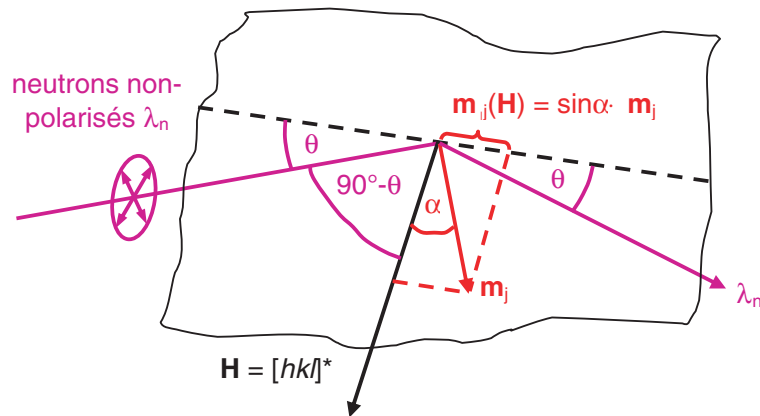
$$F_M(\vec{H}) = \sum_{j=1}^{m.e.} b_{Mj}(\vec{H}) \cdot \exp[2\pi i(\vec{r}_j \cdot \vec{H})] \cdot T_j(\vec{H}) \quad (33)$$

avec l'amplitude de diffusion magnétique

$$b_{Mj}(\mathbf{H}) = (e^2\gamma/2m_e c^2) \cdot f_{Mj}(\mathbf{H}) \cdot \sigma \cdot \mathbf{m}_{\perp j}(\mathbf{H}) \quad (34)$$

- où $1/2\sigma$ est l'opérateur de spin du neutron
- et $\mathbf{m}_{\perp j}(\mathbf{H})$ est la projection du moment magnétique $\mathbf{m}_j$ sur le plan de diffusion (hkl) .
- Le facteur de forme magnétique $f_{Mj}(\mathbf{H})$ est la transformée de Fourier de la densité électronique magnétique normalisée $M_j(\mathbf{r})$ de l'atome j (voir figure 8)

$$f_{Mj}(\mathbf{H}) = \int_V M_j(\mathbf{r}) \cdot \exp[2\pi i(\mathbf{H} \cdot \mathbf{r})] \cdot d\mathbf{r} \quad (35)$$



- avec $f_M(0) = \int_V M_j(\mathbf{r}) \cdot d\mathbf{r} = 1$.

L'intensité d'une réflexion magnétique de Bragg dépend de l'orientation relative du moment magnétique $\mathbf{m}_j$ et du vecteur de diffusion $\mathbf{H} = [hkl]^*$:

$$\alpha = \text{angle}(\mathbf{m}_j, \mathbf{H}). \quad (36)$$

L'amplitude de diffusion magnétique est $b_{Mj}(\mathbf{H}) = (e^2\gamma/2m_e c^2) \cdot f_{Mj}(\mathbf{H}) \cdot \sigma \cdot \mathbf{m}_{\perp j}(\mathbf{H})$ avec $\mathbf{m}_{\perp j}(\mathbf{H}) = \sin \alpha \cdot \mathbf{m}_j$.

Le facteur de structure magnétique (ordre colinéaire) :

$$F_M(\mathbf{H}) \propto \sin \alpha \cdot \mathbf{m}_j \quad \text{et} \quad I_M(\mathbf{H}) \propto \sin^2 \alpha.$$

Cas limites:

- $\alpha = 90^\circ$
 $\Rightarrow \sin^2 \alpha = 1$
maximum $I_M(\mathbf{H})$
- $\alpha = 0^\circ$
 $\Rightarrow \sin^2 \alpha = 0$
 $I_M(\mathbf{H}) = 0$

- Les intensités des réflexions de Bragg magnétiques et nucléaires sont du même ordre de grandeur.
- Pour des **neutrons non-polarisés** il y a une superposition incohérente des contributions magnétiques et nucléaires

$$I(\mathbf{H}) = I_N(\mathbf{H}) + I_M(\mathbf{H}) \sim |F_N(\mathbf{H})|^2 + |F_M(\mathbf{H})|^2 \quad (37)$$

- Pour des **neutrons polarisés** il y a une superposition cohérente des contributions magnétiques et nucléaires

$$[|F(\mathbf{H})|^2]^\pm = |F_N(\mathbf{H}) \pm F_M(\mathbf{H})|^2 \quad (38)$$

avec le terme d'interférence $\pm 2 \cdot |F_N(\mathbf{H}) \cdot F_M(\mathbf{H})|$ à cause de deux directions de polarisations possibles (+ et -).

8. QUELQUES AVANTAGES SPÉCIFIQUES DE LA DIFFRACTION NEUTRONIQUE EN ANALYSE DE STRUCTURE

- ✓ **Localisation précise d'éléments légers :**
le plus important est le cas de l'hydrogène
- ✓ **Distinction entre éléments voisins :**
par ex. métaux de transition 3d comme Cr – Mn – Fe ou Mg^{2+} – Al^{3+} – Si^{4+}
(important pour les minéraux)
- ✓ **Distinction entre isotopes d'un élément :**
le plus important est le cas proton/deutéron
- ✓ **Distribution atomique précise et détaillée :**
déplacement carré moyen d'origine dynamique et statique, désordre atomique et moléculaire, potentiel harmonique et anharmonique
- ✓ **Méthode standard pour la détermination de structures magnétiques :**
toutes sortes de ferromagnétiques, antiferromagnétiques, ferrimagnétiques ainsi que systèmes d'ordre non-collinaire et hélicoïdal
- ✓ **Détermination de la densité de spin par neutrons polarisés :**
exemples récents: systèmes magnétiques moléculaires.

References

- [1] Sears V. F., Neutron Scattering Length and Cross Sections, Neutron News **3**, 26 (1992)
<http://webster.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths/>.
- [2] Bacon G. E., Neutron Diffraction (Clarendon Press, Oxford, 1975).
- [3] Squires G. L., Introduction to the Theory of Thermal Neutron Scattering (Cambridge University Press, Cambridge, 1978).
- [4] Dobrzynski L. and Blinowski K., Neutrons and Solid State Physics, Ellis Horwood Series in Physics and its Applications, New York (1994).
- [5] Réacteur ORPHEE: La Source et les faisceaux sortis,
http://www-drecam.cea.fr/llb/presllb/Part_2.pdf.
- [6] Laboratoire Léon Brillouin: La diffusion des neutrons thermiques,
http://www-drecam.cea.fr/llb/presllb/Part_1.pdf.