

Résolution d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles

D. Lairez

Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

INTRODUCTION

1. RÉOLUTION D'UN SPECTROMÈTRE DE DIFFUSION AUX PETITS ANGLES

- 1.1. Distribution en longueurs d'onde
- 1.2. Résolution angulaire liée au collimateur
- 1.3. Résolution angulaire liée au détecteur
- 1.4. Fonction de résolution globale d'un spectromètre

2. AMÉLIORATION DE LA DÉFINITION PAR LA TECHNIQUE DE TEMPS DE VOL

- 2.1. Principe de la mesure, résolution et définition du spectromètre en « temps de vol »
- 2.2. Exemple d'application à l'étude de la structure macrocristalline de solutions semi-diluées de copolymères

CONCLUSION

RÉFÉRENCES ET NOTES

INTRODUCTION

Pour permettre l'observation d'objets de tailles comprises entre 0.1 et 10nm et compte tenu des longueurs d'onde des neutrons usuellement comprises entre 0.5 et 1.5nm, un appareil de diffusion aux petits angles doit être capable d'effectuer des mesures à des angles inférieurs au degré. Il est clair que pour cela, la résolution de l'appareil doit être optimisée et que ses effets doivent être appréciés pour mieux interpréter les résultats obtenus. Classiquement, un tel spectromètre comporte un monochromateur, un collimateur et un détecteur (Figure 1), chacun de ces éléments influençant sa résolution finale. Dans la première partie, leurs contributions à la fonction de résolution de l'appareil seront décrites afin de pouvoir estimer la résolution globale du spectromètre. Seront donnés ensuite quelques exemples d'incidence de la résolution sur les mesures d'intensité diffusée. Dans la deuxième partie sera présentée, à travers un exemple, la technique de mesure par temps de vol qui permet d'augmenter la résolution d'un appareil et surtout sa définition.

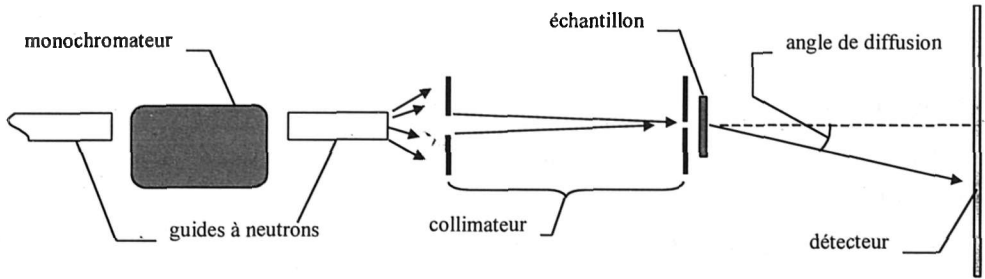


Figure 1 : Synoptique d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles.

1. RÉOLUTION D'UN SPECTROMÈTRE DE DIFFUSION AUX PETITS ANGLES

1.1. Distribution en longueurs d'onde

La dualité onde-particule d'un photon permet de relier longueur d'onde λ et quantité de mouvement p . En effet, les relations de Planck ($E=h\nu$), d'Einstein ($E=mc^2$) et l'égalité très générale pour une onde $c=\lambda\nu$, conduisent à la relation :

$$p=h/\lambda \quad (1)$$

où $h=6.626 \times 10^{-34}$ J.s est la constante de Planck. Cette relation a été généralisée par de Broglie et devient pour une particule quelconque¹ :

$$\lambda = \left(\frac{h}{m} \right) \times \frac{1}{v} \quad (2)$$

où m est la masse de la particule égale à 1.675×10^{-27} kg dans le cas du neutron ($h/m=3.956 \times 10^{-7}$ m²/s), v sa vitesse et λ la longueur d'onde associée.

1.1.1. Monochromateur

Le monochromateur type d'un spectromètre de diffusion de neutrons aux petits angles est un sélecteur mécanique². Il permet de sélectionner dans le faisceau incident les neutrons ayant une vitesse donnée v et d'absorber les autres. Cette sélection mécanique est faite par un rotor cylindrique en matériau absorbant les neutrons comportant une hélice qui permet leur passage. Son axe de rotation est parallèle au faisceau de neutrons et son sens de rotation est opposé au sens de l'hélice. Par exemple, une hélice droite (« tire bouchon ») tournera en sens inverse des aiguilles d'une montre par rapport aux neutrons. On peut schématiser cette hélice en considérant uniquement ses deux points extrêmes A et B, qui devront constituer respectivement les portes d'entrée et de sortie des neutrons ayant une vitesse v . Soit L la distance entre les plans P_A et P_B perpendiculaires au faisceau et contenant respectivement A et B. Soit α l'angle de l'hélice entre les points A et B et ω sa vitesse de rotation exprimée en rad/s. Un neutron ayant

passé la porte A sera sélectionné si son arrivé en P_B coïncide avec l'arrivée de la porte B sur sa trajectoire. Son temps de vol $t = (m/h) \times L \times \lambda$ est alors égal à α/ω , d'où :

$$\lambda = \left(\frac{h}{m} \right) \frac{\alpha/\omega}{L} \quad (3)$$

Valeurs typiques : $L=1\text{m}$ et $\alpha=25^\circ$, conduisent à λ compris entre 1.65nm et 0.33nm pour des vitesses usuelles du rotor comprises entre 1000 et 5000 tours/min.

Dans la pratique, pour assurer un flux raisonnable, les portes A et B ne sont pas ponctuelles mais ont une certaine taille r . On sélectionne ainsi une bande de largeur $\Delta\lambda$ dans la distribution en longueurs d'onde du faisceau blanc. Pour exprimer cette largeur, introduisons l'angle δ formé par la droite (AB) avec la direction du faisceau. On montre que $\delta = (\alpha R/L) \pm (r/L)$, où R est le rayon du cylindre de révolution de l'hélice. L'équation (3) devient :

$$\lambda = \left(\frac{h}{m} \right) \frac{\delta/\omega}{R} \quad (4)$$

et

$$\frac{\Delta\lambda}{\lambda} = \frac{r}{\delta L} \quad (5)$$

Les équations (4) et (5) montrent que la longueur d'onde nominale et la largeur relative de la distribution en longueurs d'onde du faisceau sortant varient en sens inverse par rapport à δ . Concrètement, il est possible pour un sélecteur donné de faire varier δ en désalignant l'axe de rotation du sélecteur et la direction du faisceau et de faire varier ainsi la longueur d'onde nominale et la résolution du sélecteur. Pour une géométrie donnée, le rapport $\Delta\lambda/\lambda$ est indépendant de la longueur d'onde. Les géométries usuelles conduisent à un rapport $\Delta\lambda/\lambda$ de l'ordre de 5 à 10% et à une fonction de distribution qui s'ajuste correctement par une loi normale (voir paragraphe suivant Figure 3).

1.1.2. Mesure de la distribution en longueurs d'onde par la méthode de temps de vol

Pour mesurer la distribution en longueurs d'onde du faisceau et étalonner ainsi le sélecteur mécanique, la méthode usuelle consiste à mesurer le temps de vol t des neutrons sur une distance D connue. La relation (2) donne $t = \lambda D / 3.96 \times 10^{-7}$, où le temps est exprimé en s et les longueurs en m. A une distance de 4m, les temps à mesurer sont de l'ordre de 10ms/nm. Pour ces mesures, des bouffées de neutrons sont produites, chacune déclenchant l'échantillonnage de l'acquisition sur le détecteur. La période de récurrence de ces bouffées doit être telle qu'elle permette aux neutrons les plus lents d'atteindre le détecteur avant l'arrivée des neutrons les plus rapides de la bouffée suivante. On réitère l'échantillonnage sur un nombre suffisant de ces périodes pour assurer une bonne statistique. Les bouffées sont produites au moyen d'un « chopper » : disque absorbant en rotation, comportant une ouverture à sa périphérie passant devant le faisceau à intervalle régulier. L'incertitude sur la mesure du temps de vol est liée au temps d'échantillonnage, à l'incertitude sur la distance parcourue du fait de l'épaisseur du détecteur, ainsi qu'à la durée des bouffées. Cette dernière contribution est la plus importante. Elle varie comme $\Delta t = \frac{1}{2} t_r (r_1 + r_c) / (2\pi r)$, où t_r est la période de révolution du chopper, r son rayon, r_c la taille de son ouverture et r_1 celle du faisceau. Les valeurs usuelles pour ces grandeurs conduisent à une incertitude Δt de l'ordre de 0.05ms. Ce qui correspond à une distance de 4m, à une incertitude sur la mesure de la longueur d'onde de l'ordre de $\Delta\lambda = 5 \times 10^{-3}$ nm.

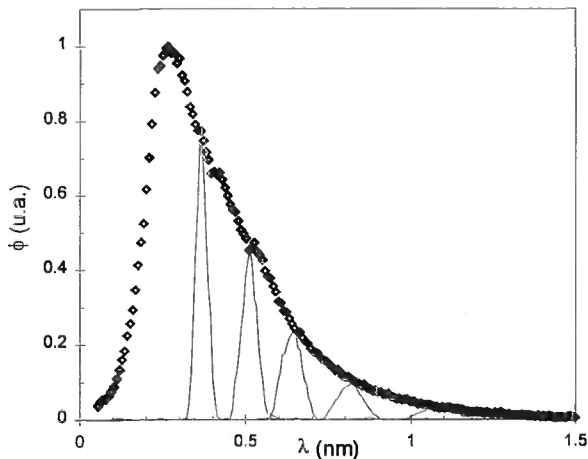


Figure 2 : Exemple de distributions en longueurs d'onde déterminées par mesure de temps vol sur le spectromètre PACE (LLB), dans le cas du faisceau blanc (points) et après sélection mécanique (lignes) pour différentes vitesses de rotation du sélecteur. Au delà de 0.5nm la distribution du faisceau blanc varie grossièrement comme $1/\lambda^4$, mais est mieux ajustée par la loi exponentielle $e^{-\lambda/0.23}$.

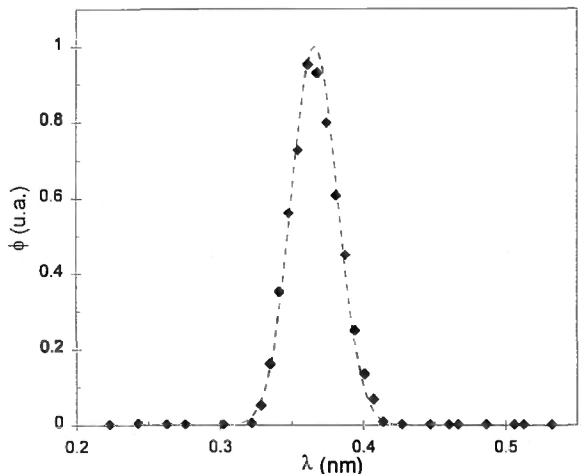


Figure 3 : Distribution en longueurs d'onde mesurée sur PACE, pour une vitesse de rotation du sélecteur égale à 5550 tours/min. Les pointillés correspondent à l'ajustement par la loi normale : $e^{-((\lambda-0.37)/0.016)^2/2}$. En négligeant la fonction d'appareil en temps de vol on obtient ainsi $\Delta\lambda/\lambda=5\%$.

1.2. Résolution angulaire liée au collimateur

La divergence d'un faisceau de neutrons à la sortie d'un guide est égale à $2\theta_c$, où θ_c est l'angle d'incidence en dessous duquel les neutrons sont totalement réfléchis. Cette divergence est proportionnelle à la longueur d'onde mais dépend aussi de la nature du matériau dans lequel est réalisé la surface du guide. Dans le cas de revêtement en nickel, l'angle θ_c est égal à $1^\circ/\text{nm}$. Cette divergence du faisceau implique une distribution des angles d'incidence sur l'échantillon étudié et un angle de diffusion d'autant moins bien défini. De plus, un appareil de diffusion de neutrons aux petits angles couvre classiquement une gamme de vecteur de diffusion q allant de 0.03 à 6nm^{-1} . Compte tenu des longueurs d'onde accessibles, la valeur minimum du vecteur de diffusion correspond à un angle de diffusion θ de l'ordre de 0.5° . L'utilisation en DNPA du faisceau tel qu'il sort d'un guide ferait que sa transmission deviendrait prédominante aux petits angles par rapport à l'intensité diffusée. La collimation du faisceau avant l'échantillon a pour but de diminuer ces effets.

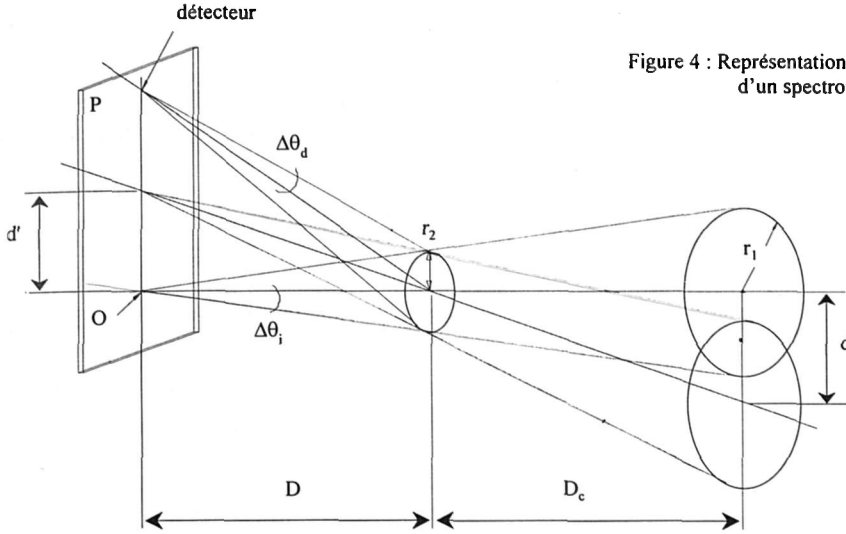


Figure 4 : Représentation schématique du collimateur d'un spectromètre.

La résolution angulaire $\Delta\theta_{\text{collim}}$ due à la collimation du faisceau a deux contributions³. La première est liée à la largeur $\Delta\theta_i$ de la distribution des angles d'incidence sur l'échantillon, la seconde à l'aire de l'échantillon éclairée par le faisceau. Du fait de cette aire finie, un détecteur ponctuel recueille des neutrons diffusés selon un angle $\theta \pm \Delta\theta_d$. Pour évaluer ces contributions, on considérera ici une collimation réalisée au moyen de deux diaphragmes. Le premier de rayon r_1 est placé à la sortie du guide à neutrons, le second de rayon r_2 est placé juste devant l'échantillon (qui est supposé plus grand). On note D_c la distance de collimation, c'est à dire la distance séparant les deux diaphragmes et D la distance échantillon-détecteur. Ces distances sont suffisamment grandes comparées aux tailles des diaphragmes et à la distance détecteur-faisceau pour que tous les angles α considérés soient tels que $\cos(\alpha) \cong 1$. D'après la Figure 4, on peut montrer que :

$$\Delta\theta_i = \frac{r_1 + r_2}{D_c} \quad \text{et} \quad \Delta\theta_d = \frac{r_2}{D} \quad (6)$$

Pour une résolution donnée :

$$\Delta\theta_{\text{collim}} = \frac{r_1}{D_c} + r_2 \left(\frac{1}{D} + \frac{1}{D_c} \right) \quad (7)$$

il s'agit de trouver les paramètres r_1 , r_2 et D_c qui fournissent le flux maximum dans le plan P du détecteur, qui sera quant à lui proportionnel à :

$$\phi = \left(\frac{r_1 \times r_2}{D \times D_c} \right)^2 \quad (8)$$

En substituant à r_1 son expression obtenue à partir de l'équation (7), on peut chercher par exemple la condition pour laquelle $\partial\phi/\partial r_2$ s'annule, on trouve que la collimation optimale est telle que :

$$\frac{r_1}{r_2} = \frac{D + D_c}{D} \quad (9)$$

Ce qui correspond à la situation dans laquelle le cône où s'inscrivent les diaphragmes de rayons r_1 et r_2 a sa pointe O dans le plan P orthogonal au faisceau passant par le détecteur. Dans ces conditions, on obtient en utilisant les Eqs. (7) et (9):

$$\Delta\theta_{\text{collim}} = \frac{2r_1}{D_c} \quad (10)$$

Pour évaluer la forme de la fonction de résolution de l'appareil due à la collimation du faisceau, considérons uniquement les cas répondant au critère d'optimisation de l'équation (9). Cette fonction de résolution est donnée par l'image sur P du faisceau transmis par le collimateur. Dans ce plan, à une distance d du point O, l'intensité du faisceau transmis est proportionnelle à l'aire de recouvrement de deux cercles de même diamètre distants de $d=d'D_c/D$ (voir Figure 4). En prenant r_1 comme unité de longueur, cette aire $a(d)$ s'exprime par l'intégrale :

$$a(d) = 4 \int_{d/2}^1 \sqrt{1-x^2} dx = \pi - \frac{1}{2} d\sqrt{4-d^2} - 2 \times \text{Arc sin}(d/2) = \pi - 2d + d^3/12 + d^5/320 + \dots \quad (11)$$

La Figure 5 permet de comparer la fonction de résolution ainsi calculée et ces approximations par une fonction triangulaire ou gaussienne.

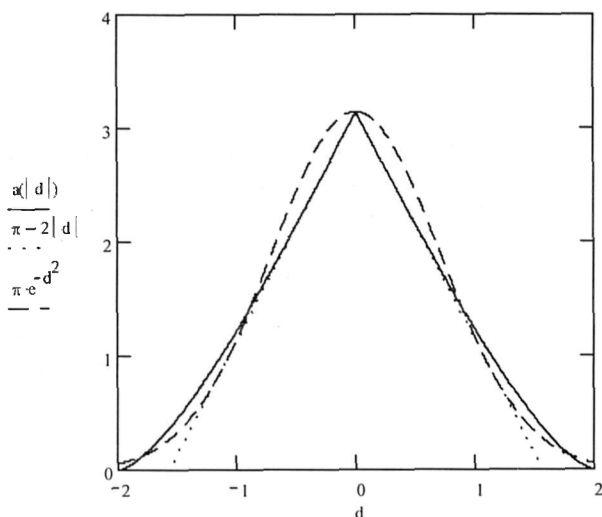


Figure 5: Comparaison entre la fonction de résolution angulaire due à la collimation du faisceau, les approximations triangulaire et gaussienne. La distance d est exprimée en prenant r_1 comme unité. L'angle $\Delta\theta_{\text{collim}}$ est égal au rapport d/D_c . La distribution en angles de diffusion due à la collimation s'obtient donc en multipliant l'axe des abscisses par r_1/D_c .

1.3. Résolution angulaire liée au détecteur

Les détecteurs ne sont pas ponctuels et dans la pratique ont une aire finie. Classiquement en diffusion de neutrons aux petits angles, des multidétecteurs sont utilisés. Ils sont principalement de deux types : « XY » et « $\rho\theta$ ». Les premiers consistent en deux faisceaux de fils parallèles anodiques et cathodiques, ces deux faisceaux étant croisés entre eux et placés dans un gaz ionisable. Pour les seconds, l'une des familles d'électrodes consiste en anneaux concentriques, l'autre a une géométrie radiale. Dans les deux cas, la coïncidence des impulsions reçues par une anode et une cathode données fournit la position dans le plan du multidétecteur du neutron responsable de l'ionisation du gaz. Deux paramètres restreignent la résolution de ce type de multidétecteur : la distance entre les fils et le libre parcours moyen d'une molécule ionisée lié à la pression du gaz. Tous les deux sont limités par des contraintes mécaniques. Les cellules d'un multidétecteur ont ainsi usuellement des tailles comprises entre 5 et 10mm, ce qui à 1m de l'échantillon conduit à une résolution angulaire $\Delta\theta_{\text{détecteur}}$ de l'ordre de 0.15 à 0.3°. Dans le cas d'un multidétecteur à anneaux concentriques, en négligeant les effets de bord (un neutron peut provoquer une impulsion sur deux cellules du multidétecteur) la fonction de résolution radiale est une fonction créneau. Par contre, dans le cas d'un multidétecteur « XY » il s'agit d'une fonction trapézoïdale car les cellules carrées regroupées en anneaux forment des zones qui se chevauchent dans la direction radiale.

1.4. Fonction de résolution globale d'un spectromètre

Pour les petits angles de diffusion, on peut écrire $q=k\theta$, où $k=2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde. La fonction de résolution globale en vecteur de diffusion d'un spectromètre résulte donc de la convolution des fonctions de résolution liées à la distribution en vecteurs d'onde (monochromation) et à celle des angles de diffusion (collimation et détecteur). Sa forme analytique ne peut pas être calculée de façon simple dans le cas général. L'idéal serait de pouvoir l'évaluer en mesurant l'intensité diffusée par un monocristal dont le paramètre de maille serait suffisamment grand par rapport aux échelles de longueur sondées en diffusion aux petits angles. Un tel échantillon est difficile à trouver et on est donc amené à devoir approcher la fonction de résolution par un certain nombre d'approximations.

1.4.1. Calcul et approximation de la fonction de résolution

On considérera ici le cas d'un faisceau monochromatique dont la distribution en longueurs d'onde peut être décrite par une loi normale $f(\lambda, \bar{\lambda}, \Delta\lambda)$ de moyenne $\bar{\lambda}$ et d'écart type $\Delta\lambda$ qui est tel que le rapport $\Delta\lambda/\lambda$ soit indépendant de q (Eq. (5) et Figure 3). La loi de distribution en vecteurs d'onde $f_k(k, \bar{k}) = f(2\pi/k, \bar{\lambda}, \Delta\lambda)$, n'est plus quant à elle une loi normale mais est asymétrique et présente une traînée pour les grandes valeurs de k .

Envisageons tout d'abord le cas de la résolution dans la direction parallèle au vecteur de diffusion. C'est celle d'un spectromètre dont le détecteur est formé d'anneaux concentriques (spectromètre PACE au LLB). Dans ce cas, pour un anneau donné du multidétecteur correspondant à un angle de diffusion moyen $\bar{\theta}$, la résolution angulaire est le produit de convolution de la fonction décrite par l'équation (11) et d'un créneau. Notons $f_\theta(\theta, \bar{\theta}, \Delta\theta)$ cette fonction de résolution angulaire normalisée, où $\Delta\theta$ qui représente la largeur de cette distribution est indépendant de q .

De façon générale, la fonction de résolution $R(q, \bar{q})$ du spectromètre est égale au produit de convolution :

$$R(q, \bar{q}) = \int f_k\left(\bar{k} \frac{q_1}{\bar{q}}, \bar{k}\right) \times f_\theta\left(\bar{\theta} \frac{q_1}{\bar{q}}, \bar{\theta}\right) \times dq_1 \quad (12)$$

En toute rigueur, pour un détecteur donné la forme de cette fonction de résolution dépend de la valeur de \bar{q} , c'est à dire de la cellule considérée. Aux petits angles, le terme dominant sera la fonction de résolution angulaire tandis qu'aux plus grands angles, ce sera la fonction de résolution en vecteurs d'onde. Toutefois, on peut raisonnablement estimer $R(q, \bar{q})$ par une loi normale :

$$R(q, \bar{q}) = \frac{1}{\sqrt{2\pi} \times \Delta q} e^{-\frac{(q-\bar{q})^2}{2\Delta q^2}} \quad \text{avec} \quad \Delta q = \left(\bar{q}^2 \left(\frac{\Delta k}{\bar{k}} \right)^2 + \bar{k}^2 \Delta\theta^2 \right)^{1/2} \quad (13)$$

Qui exprime le fait que dans la mesure où les fonctions f_k et f_θ correspondent à des distributions normales, $R(q, \bar{q})$ est également une loi normale dont la variance est la somme des variances de f_k et f_θ . Dans la pratique, le rapport $\Delta k/k$ est égal à $\Delta\lambda/\lambda$ donc indépendant de q . La largeur $\Delta\theta$ de la fonction de résolution angulaire est elle aussi indépendante de q et pourra s'assimiler à $\Delta\theta = \left(\Delta\theta_{\text{collim}}^2/2 + \Delta\theta_{\text{détecteur}}^2/3 \right)^{1/2}$, avec $\Delta\theta_{\text{collim}} = r_1/D_c$ et $\Delta\theta_{\text{détecteur}} = \Delta R/2D$ où ΔR représente la dimension radiale d'une cellule du détecteur. La Figure 6 montre, pour trois anneaux différents du multidétecteur, la fonction de résolution calculée de façon exacte à partir de l'équation (12) et des paramètres correspondant à une configuration usuelle du spectromètre PACE. On remarquera en particulier la dissymétrie de $R(q, \bar{q})$. Pour la même configuration du spectromètre, la Figure 7 représente la résolution relative $\Delta q/q$ calculée en fonction de q à partir de l'équation (13) et correspondant à un ajustement de la fonction de résolution par une gaussienne.

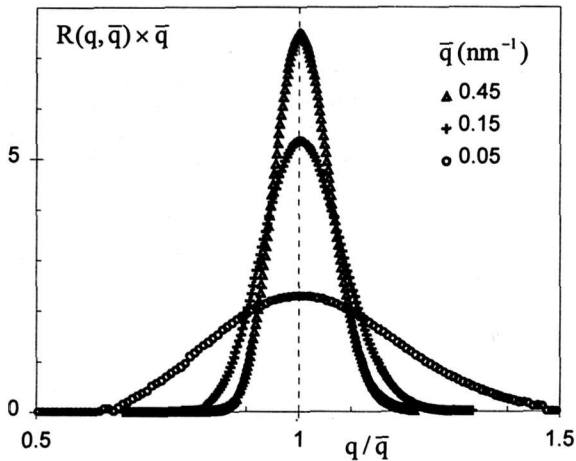


Figure 6 : Fonctions de résolution dans la direction radiale calculée à partir de l'équation (12) pour une configuration usuelle ($D=5m$, $r_1=8mm$, dimension radiale des cellules du multidétecteur $1cm$, $\lambda=1nm$, $\Delta\lambda/\lambda=0.05$). Les fonctions sont normalisées afin de pouvoir comparer leurs largeurs relatives.

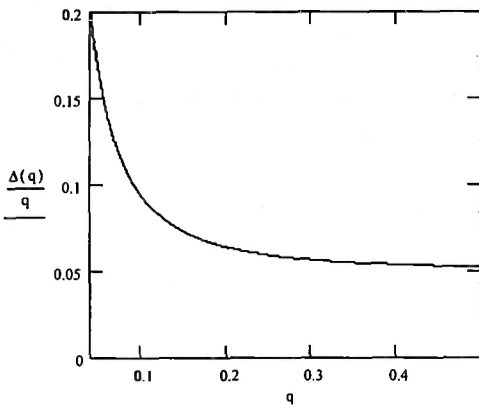


Figure 7 : Largeur relative de la fonction de résolution calculée à partir de l'équation (13) pour une configuration du spectromètre identique à celle de la Figure 6. q est exprimé en nm^{-1} .

1.4.2. Remarque sur la résolution dans la direction perpendiculaire au vecteur de diffusion

Dans le cas d'un détecteur « XY » et pour une diffusion anisotrope (pic de Bragg par exemple) il faut tenir compte du fait que les fonctions de résolution d'un spectromètre sont différentes dans les directions parallèle et perpendiculaire au vecteur de diffusion. La distribution en vecteur d'onde n'a d'influence que dans la direction parallèle à \bar{q} (direction radiale, voir Figure 8). Il s'ensuit que $(\Delta q)_\perp^2 = \bar{k}^2 \Delta\theta^2$ tandis que $(\Delta q)_\parallel^2 = \bar{q}^2 (\Delta k/\bar{k})^2 + \bar{k}^2 \Delta\theta^2$. La fonction de résolution est donc un ellipsoïde orienté radialement par rapport au faisceau transmis. Pour une configuration donnée du spectromètre, les termes $(\Delta k/\bar{k})^2$ et $\bar{k}^2 \Delta\theta^2$ sont indépendants de q , il s'ensuit que l'anisotropie de l'ellipsoïde de résolution augmente avec q .

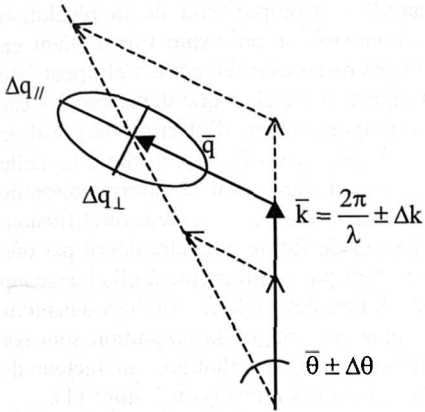
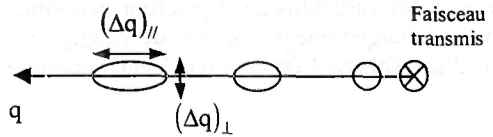


Figure 8 : Schéma de la résolution dans les directions parallèle et perpendiculaire à la direction moyenne vecteur du vecteur de diffusion \bar{q} . La distribution en vecteur d'onde n'a d'influence que dans la direction parallèle à \bar{q} (direction radiale par rapport au faisceau transmis). La fonction de résolution est un ellipsoïde orienté radialement dont l'anisotropie augmente avec q (schéma ci-dessous).



Cette différence de résolution dans les deux directions peut être à l'origine d'une anisotropie apparente des taches Bragg, comme c'est illustré sur la Figure 9.

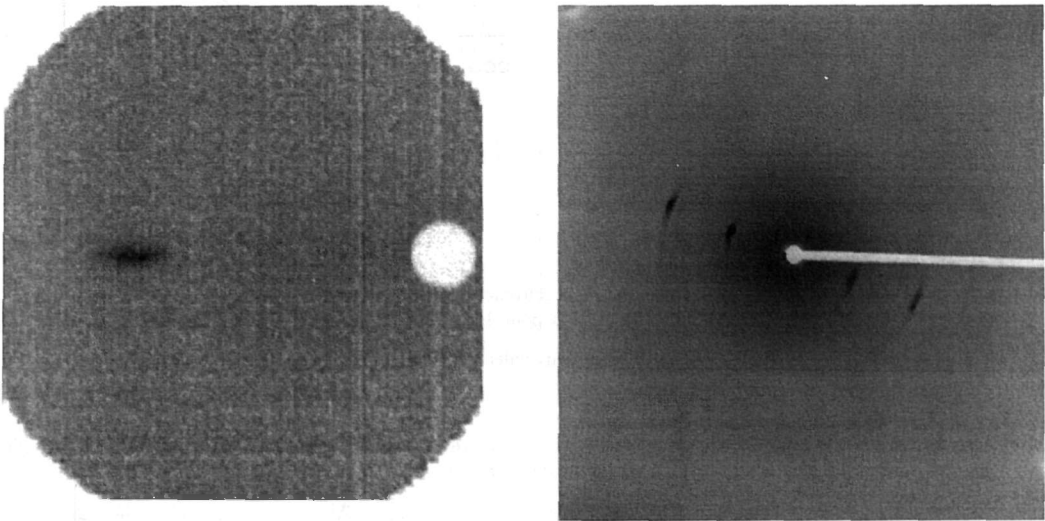


Figure 9 : Exemple de l'influence de la résolution sur la forme d'une tache correspondant à un pic de Bragg. L'échantillon est un polymère cristal liquide dans une phase smectique A d'épaisseur caractéristique 2.5nm^2 . L'image de gauche correspond au résultat obtenu en diffusion de neutron sur le spectromètre PAXY du LLB ($D=1\text{m}$, $\lambda=0.5\text{nm}$). L'image de droite correspond au même échantillon observé sur un spectromètre de diffusion des rayons X du LPS, Université Paris-Sud ($D=0.2\text{m}$, $\lambda=0.154\text{nm}$). Le contraste étant différent pour les deux techniques, le premier pic est visible uniquement aux rayons X. La tache observée aux rayons X, technique pour laquelle la résolution est très bonne, est allongée tangentiellement du fait de la mosaïcité du cristal. Par contre, la tache observée aux neutrons est allongée radialement du fait de la résolution du spectromètre.

1.4.3. Incidence de la fonction de résolution sur le profil d'intensité diffusée

Connaissant la fonction de résolution d'un spectromètre, il est possible de calculer l'intensité $I(q)$ diffusée par un échantillon :

$$I(\bar{q}) = \int R(q, \bar{q}) \cdot s(q) \cdot dq \tag{14}$$

où $s(q)$ est la section efficace par unité de volume de l'échantillon. Compte tenu de la résolution relativement basse d'un spectromètre de diffusion de neutrons comparée à celle que l'on obtient en diffusion X, il est nécessaire de s'interroger sur son incidence sur les mesures effectuées. Cela peut être fait en utilisant les expressions (13) et (14) pour quelques cas simples. Il est clair que dans tous les cas pour lesquels la variation de $s(q)$ est faible, la résolution n'aura pratiquement pas d'effet sur le profil de l'intensité diffusée. C'est par exemple le cas des objets observés à $qR_g < 1$, où R_g représente leur taille caractéristique. Cela signifie entre autres que la résolution n'a aucune incidence sur la détermination de cette taille selon les procédures classiques d'ajustement de $I(q)$ dans ce domaine de vecteur de diffusion. C'est également le cas des chaînes idéales de polymère, dont le facteur de forme peut être décrit par une fonction de Debye et pour lesquelles les effets de la résolution ne se font pas sentir même à qR_g beaucoup plus grand que 1 (voir Figure 10). En revanche, les effets de la résolution deviendront notables dans tous les cas où les variations de $s(q)$ seront très fortes. Les effets les plus évidents de la résolution sont par exemple l'élargissement des pics de Bragg, ou encore l'amortissement des oscillations du facteur de forme d'une sphère. Certaines représentations accentuent particulièrement ces effets (voir Figure 11).

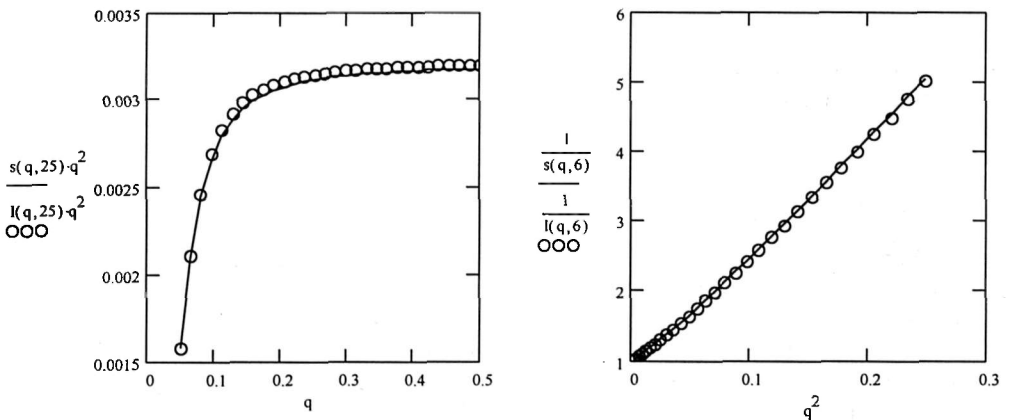


Figure 10 : Effet de la résolution pour une configuration du spectromètre identique à celle de la Figure 6. L'intensité diffusée est calculée à partir des expressions (13) et (14) pour le facteur de forme d'une chaîne idéale de polymère $s(q, R_g) = 2(e^{-qR_g} - 1 + (qR_g)^2)/(qR_g)^4$, pour deux valeurs différentes de R_g (en nm).

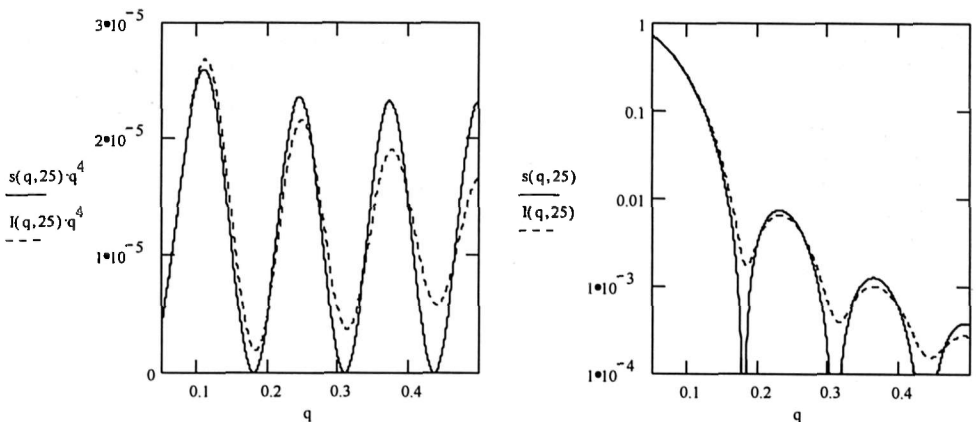


Figure 11 : Exemple d'effet de la résolution sur le facteur de forme d'une sphère $s(q, R) = (3(\sin(qR)) - qR \cos(qR))/(qR)^3$ pour une configuration du spectromètre identique à celle de la Figure 6. q est exprimé en nm^{-1} .

La représentation de Iq^4 en fonction de q souligne nettement l'amortissement des oscillations qui peuvent même complètement disparaître pour des sphères très grandes. On ne mesure dans ce cas que l'enveloppe des oscillations qui est proportionnelle à q^{-4} . Il apparaît alors une autre conséquence d'une résolution imparfaite qui est liée au fait que de très gros objets, par rapport à l'échelle d'observation, diffusent essentiellement à très petit angle ($q \rightarrow 0$). La largeur de la distribution des angles de diffusion fait que les cellules du détecteur les plus proches du faisceau comptabilisent des neutrons correspondant à cette diffusion centrale, l'intensité mesurée étant alors supérieure à celle attendue. Il faut souligner que cette « remontée » de l'intensité à petit angle n'est pas liée à la transmission du faisceau incident qui déborde plus ou moins sur les premières cellules du multidétecteur. Ce dernier effet se corrige très bien par la soustraction du spectre mesuré en l'absence d'échantillon, tandis que ce n'est pas le cas des conséquences de la résolution conjuguée avec une diffusion centrale. La Figure 12 illustre cet effet conjugué dans le cas particulier de la diffusion par un milieu poreux simulée par une section efficace de la forme $s(q) = 1/(1 - q^2L^2 + q^4L^4)$, qui présente un maximum pour $qL = 1/\sqrt{2}$ puis une décroissance en q^{-4} au delà. Sur cette figure sont représentés les résultats qui seraient obtenus pour le même échantillon pour deux configurations différentes du spectromètre permettant d'accéder à deux domaines complémentaires du vecteur de diffusion. Dans la configuration couvrant le domaine des grands vecteurs de diffusion, on voit nettement la remontée de l'intensité dont est responsable la résolution de l'appareil. Il y a là l'une des raisons (parmi d'autres) du possible mauvais raccordement des courbes d'intensité diffusée obtenues selon des configurations différentes.

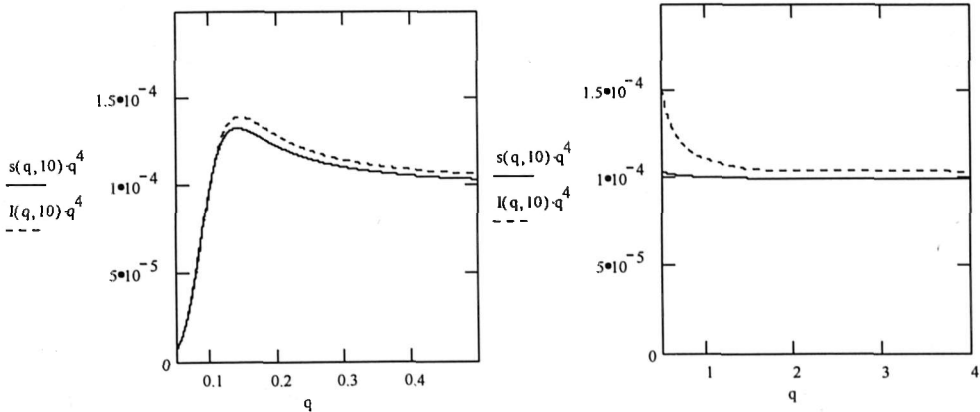


Figure 12 : Effets de la résolution sur l'intensité diffusée par un milieu poreux simulée par une section efficace de la forme $s(q) = 1/(1 - q^2L^2 + q^4L^4)$ avec $L = 10 \text{ nm}$. La représentation de Iq^4 en fonction de q présente un maximum pour $qL = \sqrt{2}$ (figure de gauche), puis le plateau caractéristique d'une loi de Porod. A plus grand q (figure de droite) les effets conjugués de la résolution et d'une forte diffusion centrale sont responsables de la remontée de l'intensité pour des valeurs décroissantes de q . Le vecteur de diffusion est exprimé en nm^{-1} . Figure de gauche : $D = 5 \text{ m}$, $\lambda = 1 \text{ nm}$; figure de droite : $D = 1 \text{ m}$, $\lambda = 0.5 \text{ nm}$. Dans les deux cas la collimation est optimisée pour répondre au critère décrit dans la partie 1.2.

1.4.4. Remarque sur le problème inverse : déconvolution

Ayant fait une mesure de l'intensité diffusée par un échantillon et disposant d'une approximation de la fonction de résolution de l'appareil, il est tentant de vouloir déconvoluer pour accéder à la section efficace réelle de l'échantillon. Toutefois, dans la pratique ce n'est pas possible car une mesure ne permet pas d'accéder la plupart du temps à tout le spectre d'intensité diffusée. Pour résoudre ce genre de problème, la démarche qui est suivie⁶ consiste à paramétrer la section efficace que l'on suppose *a priori* d'une forme connue puis à convoluer par la fonction de résolution. On recherche alors selon une méthode de moindres carrés, les paramètres optimum qui permettent d'approcher au mieux le spectre mesuré.

2. AMÉLIORATION DE LA DÉFINITION PAR LA TECHNIQUE DE TEMPS DE VOL

La taille finie des cellules d'un multidétecteur détermine leur nombre et donc la définition des mesures. Résolution et définition ne sont pas nécessairement liées. Imaginons une expérience visant l'étude d'un pic d'intensité diffusée. Même dans le cas où l'intensité diffusée est mesurée pour des valeurs du vecteur de diffusion parfaitement résolues, le nombre discret des mesures limite les interprétations qui pourront être faites (position du pic par exemple). La technique de mesure du temps de vol permet d'améliorer la résolution en vecteur de diffusion du spectromètre mais surtout d'augmenter sensiblement la définition⁷. C'est la technique utilisée par les spectromètres implantés autour des sources à neutrons pulsés.

2.1. Principe de la mesure, résolution et définition du spectromètre en « temps de vol »

Pour ce type de mesure, le faisceau incident est laissé polychromatique. On applique alors la technique de mesure du temps de vol détaillée dans le paragraphe 1.1.2 pour analyser à un angle donné le spectre en longueurs d'onde (et donc en vecteurs de diffusion) des neutrons diffusés. Les spectres sont recueillis à différents angles sur un multidétecteur et sont normalisés par la distribution en longueurs d'onde du faisceau incident. Ils permettent de couvrir en une seule mesure pratiquement toute la gamme de vecteurs de diffusion accessible sur le spectromètre.

La résolution du spectromètre dans ce mode de fonctionnement est liée à la l'incertitude Δt sur la mesure du temps de vol (voir paragraphe 1.1.2), à la résolution angulaire liée à la collimation et à la dimension radiale du détecteur recueillant le spectre de temps de vol. Par rapport à un mode de fonctionnement classique du spectromètre on gagne donc dans le meilleur des cas le rapport $\Delta\lambda/\lambda$ lié au monochromateur. Par contre la définition des mesures, qui était liée à la résolution du multidétecteur dans un mode de fonctionnement classique, n'est maintenant limitée que par l'échantillonnage du signal.

La technique présente donc des avantages majeurs. Toutefois, dans le cas des spectromètres utilisant des sources continues de neutrons, la contrepartie réside dans la perte de flux liée à l'utilisation d'un « chopper » pour générer les bouffées⁸. Elle doit donc être réservée à l'étude de systèmes ayant une diffusion importante (très bon contraste, pics de Bragg etc...).

2.2. Exemple d'application à l'étude de la structure macrocristalline de solutions semi-diluées de copolymères⁹

Les résultats présentés ici à titre d'exemple concernent un copolymère linéaire formé de trois séquences de natures chimiques différentes : deux séquences terminales de polystyrène séparées par une séquence de polyisoprène. On étudie ce copolymère en solution dans l'heptane qui est un solvant sélectif du polyisoprène. Dans ces conditions, la minimisation de l'énergie interfaciale des séquences de polystyrène est responsable de l'agrégation des chaînes. En solution semi-diluée, c'est à dire à des concentrations telles que les sphères contenant les pelotes statistiques que forment les chaînes se recouvrent, le polymère forme un réseau tridimensionnel dont les nœuds, constitués de séquences de polystyrène, sont reliés entre eux par les séquences de polyisoprène. La structure de ce réseau a été étudiée tout d'abord par diffusion de neutrons aux petits angles selon la technique conventionnelle. Un pic dans l'intensité diffusée apparaît nettement. Sa position q^* varie comme la puissance 1/3 de la concentration en polymère et vaut $q^*=0.17\text{nm}^{-1}$ pour une concentration de 0.16g/cm^3 . Une étude plus fine de la structure a été menée en utilisant la technique de temps de vol.

La Figure 13 montre un exemple de spectres bruts obtenus par temps de vol. Pour un angle de diffusion donné, il apparaît clairement dans la distribution en longueurs d'onde des pics qui sont absents de celle mesurée pour le faisceau transmis. Leurs positions correspondent à des valeurs particulières du vecteur de diffusion, ils se déplacent donc vers les plus grandes longueurs d'onde pour des angles de diffusion croissants.

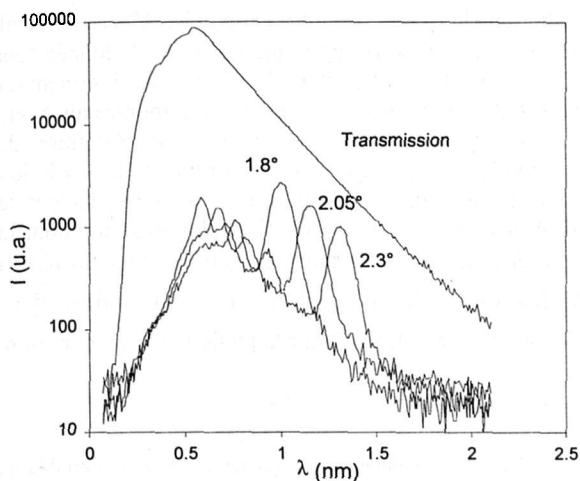


Figure 13 : Exemples de spectres de temps de vol obtenus sur un échantillon de copolymère triséquencé (polystyrène / poly-isoprène / polystyrène) en solution à $0.16\text{g}/\text{cm}^3$ dans l'heptane. Mesures effectuées sur le spectromètre PACE (LLB) pour une distance échantillon-détecteur égale à 4.5m . La courbe du haut représente la distribution en longueurs d'onde du faisceau transmis par l'échantillon. Les courbes du bas représentent les spectres mesurés pour trois angles de diffusion correspondant à trois anneaux différents du multi-détecteur.

Classiquement, l'intensité diffusée par un échantillon est inversement proportionnelle à sa transmission¹⁰, grandeur qui dépend de la longueur d'onde. De plus, en temps de vol les spectres mesurés sur une cellule donnée du multidétecteur, doivent être normalisés par la distribution en longueurs d'onde du faisceau incident. La normalisation par ces deux grandeurs (transmission et distribution incidente en longueurs d'onde) revient à diviser les spectres de diffusion par la distribution en longueurs d'onde du faisceau transmis par l'échantillon (courbe du haut de la Figure 13). Une fois cette première opération effectuée, le traitement des données est identique à celui des expériences de DNPA conventionnelle. Avec le spectromètre PACE, on obtient ainsi 30 spectres (un par cellule annulaire du multidétecteur) pour l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion. Ceux-ci peuvent être regroupés et moyennés par tranche de $\Delta q/q$ constant. La Figure 14 montre un exemple de résultat final ainsi obtenu et permet la comparaison avec les mesures effectuées de façon conventionnelle. La meilleure résolution et définition des pics que l'on obtient par temps de vol permet d'identifier clairement la structure du réseau comme étant cubique.

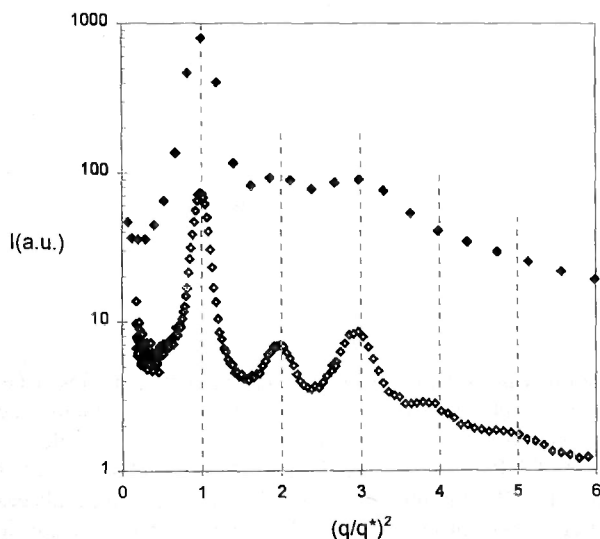


Figure 14 : Intensité diffusée en fonction du rapport $(q/q^*)^2$, avec $q^*=0.17\text{nm}^{-1}$. Mesure effectuée à 20°C pour une concentration en polymère égale à $0.16\text{g}/\text{cm}^3$. La courbe du haut a été obtenue avec le spectromètre PACE (LLB) selon la technique conventionnelle (distance échantillon-détecteur $D = 3.2\text{m}$, $\lambda = 1\text{nm}$). La courbe du bas a été obtenue avec le même spectromètre en utilisant la technique de temps de vol pour une distance échantillon-détecteur $D = 4.5\text{m}$ et en regroupant les données collectées par les cellules annulaires 15 à 30 du multidétecteur par tranche de $\Delta q/q = 1\%$.

Pour une cellule donnée du multidétecteur le spectre de temps de vol permet d'accéder à l'intensité diffusée en fonction du vecteur de diffusion avec une résolution Δq constante, tandis que ce n'est pas le cas lorsque l'on utilise la méthode conventionnelle. Par contre cette résolution change d'une

cellule à l'autre puisqu'elle est la somme des contributions liées à la résolution angulaire $\Delta\theta$ et à celle Δt de la mesure du temps de vol. La largeur relative Γ/q^* d'un pic de Bragg à une position q^* donnée sera donc d'autant plus grande qu'il est observé à petit angle. Il est ainsi possible d'étudier l'élargissement du pic en fonction de la fonction d'appareil. Les Figures 7 et 8 en donnent un exemple. On montre ainsi que dans le cas du système étudié, la largeur du pic est toujours due essentiellement à la résolution de l'appareil ce qui rend difficile son interprétation en terme de taille de domaines cristallins. Si la résolution de l'appareil était négligeable et en négligeant également toute diffusion autre que celle due au facteur de structure du réseau, nous pourrions écrire l'intensité diffusée sous la forme d'une lorentzienne dont la largeur Γ représente l'inverse de la longueur de corrélation ξ des domaines cristallins. Pour un réseau cubique centré, la distance entre premiers voisins est égale à $a = 2\pi\sqrt{2}/q^*$. On obtient donc $a/(\xi 2\pi\sqrt{2}) = \Gamma/q^*$. Dans notre cas, la valeur minimale de la résolution pour laquelle le pic a été mesuré permet uniquement d'écrire $a/\xi < 1/3$.

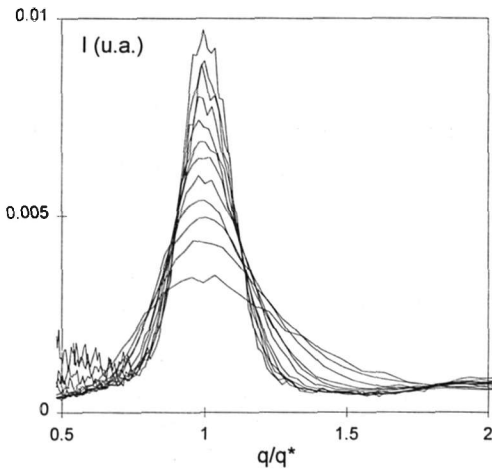
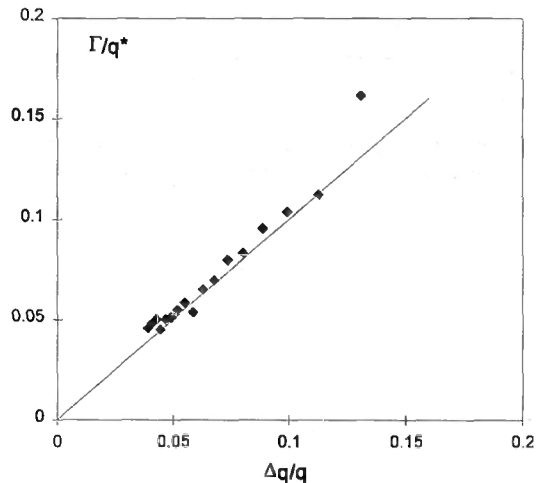


Figure 16 : Largeur relative du pic en fonction de la résolution de l'appareil. La droite a une pente égale à 1 et représente l'élargissement dû à la fonction d'appareil d'un pic de Bragg infiniment étroit.

Figure 15 : Copolymère triséquencé en solution semi-diluée : effet de la fonction d'appareil sur l'élargissement du premier pic d'intensité diffusée mesuré par temps de vol sur différent anneaux du multidétecteur. On notera l'asymétrie du pic due à la fonction de résolution de l'appareil (cf. Figure 6).



CONCLUSION

Dans cette partie, la fonction de résolution d'un appareil de diffusion aux petits angles a été étudiée. Plus qu'un résultat directement utilisable, il faut y voir une méthode d'étude des problèmes de résolution applicable aux cas que l'on pourra rencontrer. Etant donné les faibles valeurs d'angles de diffusion, la résolution relative d'un spectromètre en DNPA n'est pas très bonne. On s'attend alors à avoir des effets significatifs de la résolution sur les mesures. Pour la plupart des expériences qui sont réalisées sur les spectromètres de DNPA, ce n'est pas le cas. Souvent en effet, soit la dépendance en vecteur de diffusion de la section efficace est faible (cas par exemple des polymères pour lesquels $s(q)$ varie au plus comme q^{-2}), soit une faible polydispersité vient gommer les effets de la résolution (cas de sphères). Restent les cas de fortes variations de l'intensité diffusée (pic de Bragg...) pour lesquels la technique de temps de vol pourra être utilisée avec profit.

RÉFÉRENCES ET NOTES

¹ Dans le cas d'une particule lente (non relativiste) comme le neutron, la vitesse de la particule correspond à la vitesse de groupe $v=d\omega/dk$ (qui correspond à la vitesse de battement des ondes associées à chaque particule, c'est à dire à la vitesse de transport de l'énergie), où $\omega=2\pi\nu$ est la pulsation et $k=2\pi/\lambda$ est le vecteur d'onde. L'énergie de la particule est son énergie cinétique. L'égalité $\frac{1}{2}mv^2 = \hbar\omega$, où $\hbar = h/2\pi$, conduit à $v = (mv/\hbar)dv/dk$, d'où $m.dv = \hbar.dk$ qui par intégration redonne l'équation (1).

² Rosta L. « *Neutron physical properties of a multidisk velocity selector* », ICNS'88 Grenoble, 12-17 Juillet 1988.

³ Mildner D.F.R., Carpenter J.M. « *Optimization of the experimental resolution for small-angle scattering* », J.Appl.Cryst., **1984**, 17, 249; « *Resolution of small-angle scattering with soller collimation* », J.Appl.Cryst., **1987**, 20, 419; Pedersen J.S., Posselt D., Mortensen K. « *Analytical treatment of the resolution function for small-angle scattering* », J.Appl.Cryst., **1990**, 23, 321.

⁴ L'égalité (10) concerne l'extremum de la distribution des angles due à la collimation, en terme de variance cela introduit le coefficient 1/2. En ce qui concerne la distribution des angles due à la taille finie du détecteur dans la direction radiale, le coefficient 1/3 provient du calcul de la variance pour un créneau.

⁵ Noirez L. à paraître dans Europhys. Lett.

⁶ J.S. Pedersen, « *Resolution effects and analysis of small-angle neutron scattering data* », J. Physique IV, **1993**, C8, 3, 491

⁷ Cotton J.P., Teixeira J. « *Time of flight as a monochromation technique for SANS* », Physica B, **1986**, 136, 103

⁸ Il faut toutefois noter que la durée d'une expérience en temps de vol est diminuée par le fait que tout le domaine de vecteur de diffusion est couvert en une seule mesure, sans que l'on ait besoin de changer la configuration du spectromètre (distance du détecteur et longueur d'onde).

⁹ Raspaud E., Lairez D., Adam M., Carton J.-P. « *Triblock copolymers in a selective solvent. 2-semi-dilute solutions* », Macromolecules, **1996**, 29, 1269

¹⁰ Calmettes P., *Choix de l'échantillon et traitement des données*, dans cet ouvrage.