

Diffusion des neutrons aux petits angles : choix de l'échantillon et traitement des données

P. Calmettes

LLB, CEA-CNRS, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette cedex, France

1. INTRODUCTION

2. TRANSMISSION ET DIFFUSION MULTIPLE INCOHÉRENTE

2.1. Transmission d'un échantillon

2.2. Dépendance angulaire de la diffusion

3. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON

3.1. Rapport signal sur bruit

3.2. Effets de la substitution isotopique

4. BRUITS DE FOND ET DIFFUSIONS PARASITES

4.1. Bruits « électronique » et ambiant

4.2. Contribution parasite du faisceau incident

4.3. Diffusion incohérente

4.4. Diffusion cohérente

5. TRAITEMENT DES DONNÉES

5.1. Expression de l'intensité diffusée

5.2. Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

5.3. Soustraction des contributions parasites

5.4. Correction des variations d'efficacité des détecteurs

5.5. Soustraction d'un « témoin »

5.6. Cas des grands angles de diffusion

6. LES MESURES ABSOLUES D'INTENSITÉ

6.1. Pourquoi faut-il faire des mesures absolues ?

6.2. Aucune calibration n'est universelle

6.3. Un spectromètre se calibre facilement

6.4. Comment faut-il procéder ?

6.5. Autres méthodes de calibration

RÉFÉRENCES

1. INTRODUCTION

Un milieu continu, homogène et isotrope ne diffuse pas de manière cohérente. Tout au plus diffracte-t-il, la tache de diffraction étant celle du volume diffusant. Ce sont les *fluctuations de densité* du milieu qui provoquent la diffusion cohérente. C'est en effet, l'existence de gradients spatiaux de densité de section efficace de diffusion qui est à l'origine de la diffusion cohérente¹. A de très courtes distances *ces gradients sont toujours présents dans un système réel* parce qu'il est composé d'atomes et que les positions relatives de ceux-ci sont toujours corrélées en raison de leurs tailles finies ou de la géométrie des liaisons chimiques. A des échelles plus grandes, d'autres causes d'inhomogénéité et d'anisotropie peuvent apparaître du fait de l'existence de structures particulières comme les microstructures d'un solide², les fluctuations critiques, la présence de solutés de taille relativement importante^{3,4}, etc. C'est là le domaine d'utilisation de la diffusion des neutrons aux petits angles (DNPA). A des échelles bien plus grandes le système finit par apparaître homogène, mais pas toujours isotrope. En revanche il n'est jamais continu, ou en d'autres termes, incompressible.

L'objet de ce chapitre est de montrer concrètement, comment la DNPA permet d'obtenir le spectre de diffusion cohérente d'un système quelconque ou de l'un de ses constituants, comme, par exemple, le spectre d'un soluté seul. La difficulté essentielle provient du bruit de fond émis par l'échantillon lui-même, à savoir la partie indésirable de sa diffusion cohérente et, surtout, sa diffusion incohérente. En effet, les neutrons possèdent un spin 1/2 qui interagit avec celui des noyaux atomiques. Pour chaque atome de spin nucléaire non nul, les neutrons ont deux longueurs de diffusion différentes selon la valeur du spin du système total. Ceci donne lieu à une diffusion supplémentaire qui est incohérente parce que les orientations du spin des noyaux atomiques sont aléatoires et que la distribution spatiale de ces longueurs de diffusion l'est donc aussi⁵. La diffusion incohérente due aux spins nucléaires n'a aucun intérêt en DNPA. *C'est la source principale du bruit de fond.*

Les flux de neutrons actuellement disponibles pour la spectrométrie sont relativement faibles comparés à ceux que l'on peut obtenir avec des photons visibles ou X. Ceci conduit à utiliser des échantillons d'épaisseurs suffisamment importantes pour que la diffusion multiple cesse d'être négligeable. Les problèmes liés à ce type de diffusion seront d'abord brièvement décrits car ils conditionnent, le plus souvent, le choix des échantillons. La manière de faire ce choix sera donnée dans la partie suivante. Ensuite sera décrite la façon de traiter les spectres bruts pour obtenir l'information recherchée. Il sera, enfin, expliqué pourquoi il est utile, sinon indispensable, de faire des mesures absolues et comment il faut procéder.

2. TRANSMISSION ET DIFFUSION MULTIPLE INCOHÉRENTE

2.1. Transmission d'un échantillon

Pour des neutrons de longueur d'onde λ , la transmission, $T(\lambda)$, d'un échantillon est le rapport de l'intensité transmise par celui-ci, $I_{\text{Trans}}(\lambda)$, à l'intensité incidente, $I_{\text{Incid}}(\lambda)$. Elle s'exprime de la manière suivante :

$$T(\lambda) = I_{\text{Trans}}(\lambda) / I_{\text{Incid}}(\lambda) = \exp[-\mu(\lambda)e], \quad (1)$$

où e est l'épaisseur de l'échantillon et $\mu(\lambda) = [\mu_{\text{Abs}}(\lambda) + \mu_{\text{Dif}}(\lambda)]$ le coefficient d'atténuation apparent. $\mu_{\text{Abs}}(\lambda)$ est l'absorption réelle due à la capture des neutrons. L'atténuation résultant de la diffusion qui se produit sur le trajet du faisceau traversant l'échantillon est :

$$\mu_{\text{Dif}}(\lambda) = \int_0^{4\pi} [V^{-1} d\sigma(q, \lambda) / d\Omega] d\Omega, \quad (2)$$

où V est le volume diffusant et Ω l'angle solide. $[V^{-1} d\sigma(q, \lambda) / d\Omega]$ est la section efficace différentielle de diffusion par unité d'angle solide de l'unité de volume d'échantillon. q est le module du transfert de

vecteur d'onde ; $q = (4\pi/\lambda) \sin(\theta/2)$ où θ est l'angle de diffusion. $\mu_{\text{Dir}}(\lambda)$ est la section efficace totale de diffusion de l'unité de volume d'échantillon. En optique μ_{Dir} s'appelle la turbidité.

La diffusion multiple ne fait que redistribuer différemment dans l'espace les neutrons déjà diffusés une première fois. Elle n'affecte donc pas la valeur de la transmission. Il faut, cependant, que cette dernière soit mesurée dans un angle solide assez faible pour que la diffusion de l'échantillon vers l'avant ne perturbe pas le résultat de la mesure. En raison de la conservation des flux de neutrons entrant dans l'échantillon et sortant de celui-ci, la quantité $I_{\text{Incid}}(\lambda)[1-T(\lambda)]$ représente l'intensité totale réellement diffusée, éventuellement augmentée de l'intensité des neutrons capturés. Par mesure de simplification, l'absorption sera supposée négligeable dans ce qui suit.

2.2. Dépendance angulaire de la diffusion

Dans le cas de la DNPA, la section efficace totale de diffusion incohérente est souvent beaucoup plus élevée que celle de la diffusion cohérente que l'on souhaite étudier. Ceci s'explique simplement par le fait que cette technique permet surtout d'étudier des objets de tailles relativement importantes, comprises entre 1 et 30 nm, environ. Ils diffusent donc dans un angle solide assez petit centré autour du faisceau transmis. De plus ces objets sont souvent inclus dans une matrice, solide ou liquide, très peu compressible dont la diffusion cohérente est donc à peu près négligeable aux petites valeurs de q mais pas à des valeurs supérieures à quelques dizaines de nm^{-1} . Quant à la diffusion incohérente, elle est observable à toutes les valeurs de l'angle de diffusion. Même pour une expérience de DNPA, il est donc nécessaire de considérer ce qui se passe à tous les angles de diffusion, y compris aux plus grands.

Comme le montre la figure 1, la longueur totale du trajet des faisceaux direct et diffusé dans l'échantillon cesse d'être voisine de son épaisseur lorsque l'angle de diffusion devient assez grand. La transmission doit donc être calculée pour chaque valeur de ce dernier. Un faisceau diffusé vers l'avant, à une distance z de la face d'entrée d'un échantillon plat d'épaisseur e , parcourt dans celui-ci un trajet de longueur

$$l = z + (e - z) / \cos\theta. \quad (3)$$

L'intensité diffusée une seule fois dans les directions spécifiées par l'angle θ est proportionnelle à $\exp(-\mu l)$; pour alléger l'écriture de ce paragraphe il ne sera plus indiqué explicitement que certaines grandeurs dépendent de λ . En conséquence, la transmission moyenne des faisceaux diffusés dans cette direction s'écrit :

$$T(\theta) = e^{-1} \int_0^e \exp(-\mu l) dz = \exp(-\mu e / \cos\theta) e^{-1} \int_0^e \exp[-\mu z (1 - 1/\cos\theta)] dz \\ = [\mu e f(\theta)]^{-1} \exp(-\mu e) \{1 - \exp[-\mu e f(\theta)]\} \quad (4)$$

où

$$f(\theta) = [(\cos\theta)^{-1} - 1]. \quad (5)$$

En tenant compte de la définition (1) l'expression (4) peut être réécrite de la manière suivante :

$$T(\theta) = T [T^{f(\theta)} - 1] / f(\theta) L_n T, \quad (6)$$

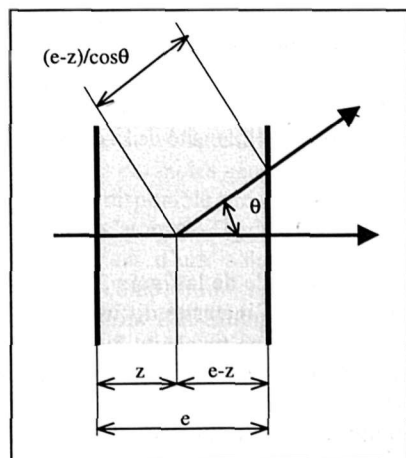


Fig. 1. Trajets des faisceaux direct et diffusé sous un angle θ dans un échantillon plat d'épaisseur e .

lorsque $\theta \leq \pi/2$. Par contre, quand $\pi/2 \leq \theta \leq \pi$, la longueur du trajet des faisceaux direct et rétrodiffusé dans les directions définies par l'angle θ est

$$l = z(1 - 1/\cos\theta). \quad (7)$$

Dans ce cas la transmission moyenne est donc :

$$T(\theta) = [T^{f(\theta)} - 1]/[f(\theta)]L_n T. \quad (8)$$

Les expressions (6) et (8) montrent que $T(\theta)$ dépend non seulement de l'angle de diffusion mais aussi fortement de l'épaisseur de l'échantillon par l'intermédiaire de la transmission T . Dans la figure 2, la courbe en pointillé représente la variation angulaire de la transmission $T(\theta)$ qui est aussi celle de l'intensité, $I(\theta)$, des neutrons diffusés une seule fois par un hypothétique diffuseur isotrope. On remarquera, d'une part, que l'échantillon ne diffuse pas dans un plan perpendiculaire au faisceau car ses dimensions y sont très supérieures à μ^{-1} et, d'autre part, que la rétrodiffusion est légèrement amplifiée. Pour de très faibles valeurs de la transmission les neutrons sont presque totalement rétrodiffusés.

La diffusion multiple est intimement liée à l'anisotropie de diffusion qui vient d'être décrite. Pour l'hypothétique diffuseur précédent dont la section efficace différentielle de diffusion est indépendante θ , le rapport de l'intensité de la diffusion simple à celle de la diffusion totale est :

$$(4\pi)^{-1} \int_0^{4\pi} T(\theta) d\Omega = (T - 1)/L_n T. \quad (9)$$

Dans l'exemple de la figure 2, où $T = 0,5$, l'intensité de la diffusion simple ne représente donc seulement que 72% de l'intensité diffusée totale. Le reste, qui n'est pas diffusé au voisinage du plan $\theta = \pi/2$, est rediffusé une ou plusieurs fois vers l'avant et l'arrière de l'échantillon comme la figure 3 le montre très schématiquement. En conséquence, et en première approximation, l'intensité réellement diffusée dans ces deux directions est en fait supérieure d'environ 39% à celle de la diffusion simple. C'est donc la diffusion multiple qui fait, qu'aux petites valeurs de θ , l'intensité diffusée par un échantillon dans l'unité d'angle solide est supérieure à $[I_{\text{incid}}(1-T)/4\pi]$.

Pour une géométrie de diffusion et une longueur d'onde données, il serait, en principe, possible de calculer exactement l'indicatrice de diffusion incohérente, $I_{\text{incoh}}(\theta)$, car elle ne fait intervenir aucune fonction de corrélation spatiale. En réalité le problème est assez difficile parce que la diffusion incohérente est souvent inélastique et ne reste donc jamais constante dans un grand domaine de transfert de vecteur d'onde. Par exemple, l'intensité diffusée par l'eau légère décroît avec les valeurs croissantes de q , principalement à cause d'effets inélastiques donnant lieu à des modifications spectrales répertoriées sous le nom générique de « corrections de Placzek »^{6,7}. Or une expérience réalisée avec des neutrons de 0,5 nm de longueur d'onde couvre un domaine de valeurs de q atteignant 25 nm^{-1} en rétrodiffusion. De plus, dans une telle gamme de valeurs de q , le spectre de diffusion reflète aussi la structure du milieu et la forme des molécules qui le composent. Le premier pic de structure se trouve, en général, au voisinage de la limite supérieure de cette gamme^{6,7}. Il pourra donc être à l'origine d'une

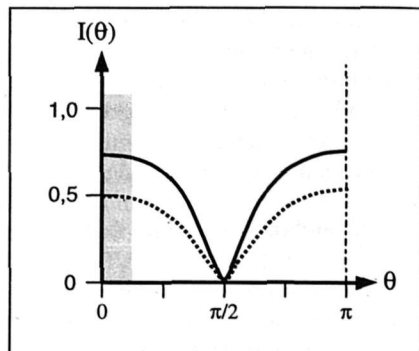


Fig. 2. Variation angulaire de l'intensité, $I(\theta)$, diffusée par un hypothétique diffuseur isotrope. La courbe en trait pointillé correspond aux Eqs. (6) et (8) avec $T = 0,5$. Elle néglige la diffusion multiple. Par contre, la courbe en trait plein tient compte. La zone grisée correspond au domaine angulaire habituel de la DNPA.

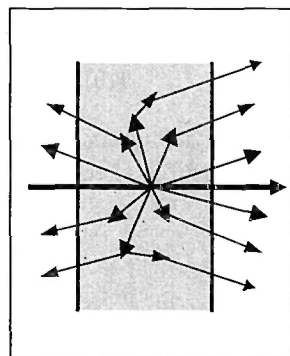


Fig. 3. Dans un échantillon plat la diffusion multiple se produit vers l'avant et l'arrière de celui-ci.

rétrodiffusion supplémentaire plus ou moins importante. L'anisotropie de diffusion résultant de ces différents phénomènes n'est donc pas négligeable et les effets inélastiques augmentent avec la longueur d'onde des neutrons⁷.

Cependant la dépendance en q des effets inélastiques reste relativement faible dans le domaine de transfert de vecteur d'onde correspondant aux conditions usuelles d'utilisation de la DNPA. La diffusion incohérente simple peut donc être considérée comme constante. En pratique, cette constante dépend de la longueur d'onde des neutrons incidents car la section efficace de diffusion des éléments légers et la réponse des détecteurs varient significativement avec celle-ci. D'autre part, comme le montre la figure 2, la diffusion incohérente multiple reste, elle aussi, à peu près constante dans le domaine angulaire habituellement couvert par la DNPA ; en effet, celui-ci dépasse rarement 25° . Si besoin est, on pourra corriger les spectres mesurés à l'aide de l'expression (6). Cependant, la valeur du rapport $[T(\theta)/T]$ reste assez voisine de l'unité pour des angles n'excédant pas 25° ; par exemple $[T(25^\circ)/T] = 0,966$ lorsque $T = 0,5$. La diffusion multiple incohérente n'affectera donc qu'assez peu la forme des spectres de diffusion cohérente aux petits angles. Par contre, l'intensité de la diffusion multiple incohérente dépend fortement de la nature de l'échantillon et des conditions expérimentales. Celles-ci devront donc être maintenues identiques lorsque l'on envisage de comparer les spectres d'échantillons différents, comme il est nécessaire de le faire lors du traitement des données brutes (cf. § 5.5).

3. CHOIX DE L'ÉCHANTILLON

3.1. Rapport signal sur bruit

Pour réussir une expérience de DNPA, il est souvent nécessaire de faire en sorte que l'échantillon diffuse suffisamment de manière cohérente, surtout si l'on s'intéresse à la forme des spectres à de relativement grandes valeurs de q où cette intensité devient très faible. Pour cela il est possible de jouer à la fois sur la valeur de la section efficace de diffusion cohérente et sur la taille du volume diffusant.

En ce qui concerne la première, les cas sont si variés que seuls quelques exemples généraux peuvent être mentionnés. S'il s'agit d'un corps pur, on choisira l'espèce isotopique disponible présentant la plus grande longueur de diffusion cohérente. Par exemple une molécule dont les atomes d'hydrogène auront été remplacés par des atomes de deutérium diffusera bien plus. Dans le cas d'une solution ou d'un mélange binaire on pourra augmenter le contraste⁵, en jouant sur la composition isotopique des constituants, la masse de l'un de ceux-ci et, éventuellement, la concentration. Par exemple, l'une des espèces sera deutérée alors que l'autre ne le sera pas. Dans le cas de macromolécules ou de colloïdes en solution, on ne les choisira pas systématiquement le plus gros possible car la mesure de leur rayon de giration pourra nécessiter l'emploi de neutrons de grandes longueurs d'onde dont les flux sont relativement faibles.

Pour augmenter la diffusion il est aussi possible d'agir sur le volume de l'échantillon et, en particulier, sur son épaisseur. Il faudra alors s'assurer qu'il conserve une transmission suffisante, c'est-à-dire supérieure à environ 0,5. Cette valeur est à peu près celle que donne un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur avec des neutrons de longueur d'onde $\lambda \approx 0,75$ nm. Par contre, un échantillon d'eau lourde de 5 mm d'épaisseur a une transmission supérieure, d'environ 0,75, à la même longueur d'onde. Cette énorme différence provient essentiellement de l'importance de la longueur de diffusion incohérente de l'atome d'hydrogène⁵. En conséquence, la valeur de la transmission d'un échantillon contenant beaucoup d'atomes d'hydrogène dépend fortement de sa diffusion incohérente, parfois de son absorption, mais rarement de sa diffusion cohérente qui demeure relativement faible.

Comme cela a déjà été mentionné dans l'introduction, la diffusion incohérente est la source principale du bruit de fond. On a donc tout intérêt à la réduire au minimum, ce qui diminuera les effets liés à la diffusion multiple et permettra, éventuellement, d'accroître l'épaisseur de l'échantillon. A cette fin, on aura recours à la substitution isotopique, le plus souvent à l'échange des atomes d'hydrogène par ceux de deutérium dont la section efficace incohérente est environ 40 fois plus faible. L'épaisseur de l'échantillon sera choisie telle que sa transmission soit supérieure ou égale à environ 0,5. En l'absence de diffusion multiple l'intensité diffusée maximale est théoriquement obtenue pour une transmission $T = 1/e = 0,368$, où e est, ici, la base des logarithmes naturels. Mais elle n'est seulement que 6% supérieure à celle que donnerait une transmission de 0,5. Par contre, le niveau de la diffusion multiple

augmenterait d'environ 14% aux petits angles, réduisant ainsi le rapport signal sur bruit.

Enfin, lorsque les diffusions incohérente et cohérente indésirable sont faibles comparées à la diffusion cohérente que l'on souhaite étudier, il est nécessaire d'utiliser des échantillons dont l'épaisseur assure une transmission supérieure à 0,9 en l'absence d'absorption. Autrement la diffusion multiple cohérente deviendrait trop importante et modifierait, de façon significative, la forme des spectres. Il est parfois souhaitable de s'assurer que la valeur du ou des paramètres mesurés n'est pas affectée par la diffusion multiple en utilisant deux échantillons d'épaisseurs différentes.

3.2. Effets de la substitution isotopique

Comme on vient de le voir, la substitution isotopique est très utilisée en diffusion des neutrons pour optimiser les conditions expérimentales. Elle permet aussi de faire varier le contraste de diffuseurs cohérents, ou celui d'une partie de ceux-ci, et d'obtenir ainsi des informations structurales qui ne pourraient l'être autrement. Il s'agit de la méthode de variation de contraste qui est exposée dans l'un des chapitres précédents⁵.

Il est impératif de garder à l'esprit que la substitution isotopique peut modifier fortement les propriétés physiques d'un système. Ceci est particulièrement vrai lors de l'échange de l'hydrogène par du deutérium dans un système dont les propriétés dépendent beaucoup des liaisons hydrogène. Les différences entre eau légère et eau lourde sont bien connues tant du point de vue thermodynamique que structural. Un autre exemple est la modification des coordonnées du point critique d'un mélange binaire. Elles peuvent varier considérablement, surtout la température critique qui, généralement, diminue : la concentration critique du mélange de nitrate d'éthylammonium et d'octanol reste sensiblement la même mais une diminution de 12,63°C de la température critique est observée avec de l'octanol deutéré³. De plus, en régime biphasique le comportement critique peut être complètement altéré par la présence de plusieurs espèces isotopiques différentes résultant du caractère labile de certains atomes d'hydrogène et de deutérium⁹. Un dernier exemple concerne stabilité des protéines qui augmente dans l'eau lourde où elles deviennent plus difficiles à dénaturer.

D'une manière tout à fait générale, l'échange isotopique affecte la forme des spectres de diffusion tant aux petites qu'aux grandes valeurs de q . Ces changements sont, non seulement les conséquences des modifications des interactions entre diffuseurs, mais aussi de celles de leurs facteurs de forme induites par la substitution. Par exemple, le rayon de giration des protéines est, en général, plus faible dans l'eau lourde que dans l'eau légère^{10,11}. Ceci est attribué soit au fait que les résidus d'acides aminés hydrophiles situés à la périphérie de la molécule ont un contraste plus faible dans la première que dans la seconde, soit au changement de signe de la valeur du contraste de leur couche d'hydratation. Un autre exemple concerne le rayon de giration de la section transverse d'une chaîne polymérique partiellement ou totalement deutérée^{4,12}. Dans certains cas, il peut même être négatif ! L'oubli de ces effets, qui peuvent apparaître dans des systèmes divers, peut conduire à des interprétations erronées des spectres de diffusion.

4. BRUITS DE FOND ET DIFFUSIONS PARASITES

4.1. Bruits « électronique » et ambiant

Les bruits de fond « électronique » et ambiant sont le plus souvent assez faibles et peuvent donc être négligés. Il est très facile de s'en assurer car ils se mesurent rapidement en substituant à l'échantillon un fort absorbant. En général, on se contente d'une seule mesure et on admet donc, implicitement, qu'ils sont stationnaires. Dans les cas difficiles ou douteux, il sera bon de vérifier, par exemple, que le changement des conditions expérimentales d'un spectromètre voisin ne modifie pas de manière significative le niveau du bruit de fond ambiant (neutrons et rayons γ).

4.2. Contribution parasite du faisceau incident

Lors de la mesure d'un spectre de diffusion, le faisceau transmis par l'échantillon est arrêté par un écran absorbant de taille convenable, placé devant le détecteur du spectromètre. Lorsque la collimation est insuffisante le faisceau incident irradie faiblement le détecteur tout autour de l'ombre que porte l'écran

sur ce dernier. Ceci est illustré dans la figure 4. Cette contribution parasite peut, évidemment, être réduite en améliorant la collimation, mais cela se fait toujours au détriment de l'intensité incidente. Il est donc souvent plus judicieux, sinon parfois indispensable, de conserver une collimation légèrement inadaptée et de corriger les spectres de diffusion de la contribution parasite due aux ailes du faisceau direct. Pour que la correction soit efficace il faut que cette contribution reste bien inférieure à l'intensité diffusée par les divers échantillons étudiés.

4.3. Diffusion incohérente

La diffusion incohérente est le plus souvent la source de bruit de fond la plus gênante, surtout aux moyennes et aux relativement grandes valeurs de q ($q < 10 \text{ nm}^{-1}$) où l'intensité cohérente étudiée devient souvent très faible. La diffusion incohérente provient principalement des atomes d'hydrogène de l'échantillon, mais aussi, dans une moindre mesure, d'autres diffuseurs incohérents tels que le vanadium, le deutérium, etc. Comme cela a déjà été expliqué au § 2, il n'est pas possible de l'évaluer simplement à partir des valeurs tabulées, tant à cause de la présence de diffusion multiple que des effets inélastiques qui apparaissent lorsque la masse des diffuseurs est relativement faible. Elle doit donc toujours être mesurée.

Il y a deux méthodes principales pour réaliser une telle mesure : celle dite du « point loin » et celle qui utilise un « témoin ». Dans la première on mesure le spectre de diffusion à des valeurs de q assez élevées, de 5 à 8 nm^{-1} par exemple, et l'on considère que l'intensité minimale obtenue dans cette région représente le niveau du bruit de fond pour toutes les valeurs de q inférieures. Cette manière de procéder est tout à fait satisfaisante pour des systèmes dont l'intensité cohérente décroît suffisamment vite avec q . La seconde méthode consiste à préparer un témoin de composition chimique aussi voisine que possible de celle de l'échantillon, puis à ajuster sa transmission à celle de ce dernier et à mesurer son spectre de diffusion dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles employées pour l'échantillon. Cependant, cette manière de procéder, qui joue principalement sur la proportion des diffuseurs incohérents, assimile souvent la diffusion cohérente de l'échantillon à une contribution incohérente. De plus les natures moléculaires de l'échantillon et du témoin pouvant être assez différentes, les effets inélastiques pourront aussi être mal corrigés.

Ces deux méthodes permettent de tenir compte des incertitudes et des erreurs de préparation des échantillons. La dernière est la plus utilisée car elle demande beaucoup moins de temps. Elle est moins rigoureuse, mais elle est suffisante tant que la diffusion cohérente n'est pas trop faible.

D'autres méthodes peuvent être envisagées selon la nature des échantillons. Lorsque la diffusion incohérente est très faible et pas trop inélastique, elle peut être évaluée par le calcul si la composition chimique du système est suffisamment bien connue. Bien que le résultat du calcul ne soit, en principe, qu'approximatif il peut être suffisant. Il est, cependant, toujours préférable de le confronter à celui de mesures, surtout si la transmission est inférieure à 0,9.

4.4. Diffusion cohérente

Dans certains cas, une partie de la diffusion cohérente peut être regardée comme une contribution parasite. Par exemple, si l'on s'intéresse seulement à la diffusion provenant d'un soluté, la contribution du

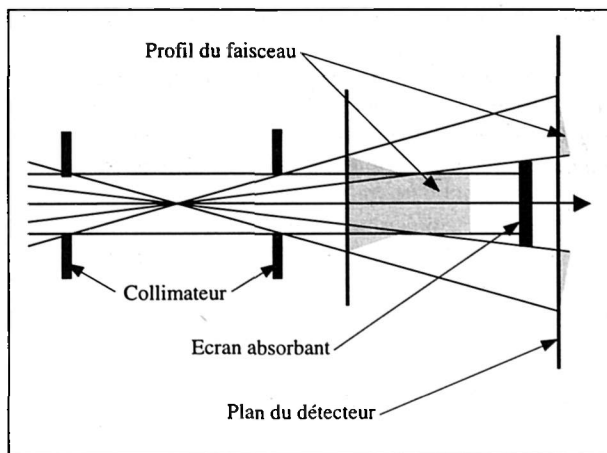


Fig. 4. Lorsque la collimation est insuffisante le faisceau incident irradie faiblement le détecteur tout autour de l'ombre que porte l'écran sur ce dernier.

solvant est indésirable. Aux petits angles, celle-ci est en général très faible parce que les liquides et les solides sont peu compressibles. De plus le facteur de structure correspondant est à peu près constant dans le domaine de q couvert par la DNPA. Les procédures décrites au § 4.3 éliminent presque totalement cette contribution car les valeurs de la compressibilité isotherme du solvant seul et dans la solution sont, le plus souvent, très voisines.

Lorsque le solvant est un mélange les *fluctuations de concentration des constituants* sont à l'origine d'une diffusion supplémentaire. Si le système n'est pas trop proche d'un point critique de miscibilité, cette contribution est faible, mais pas toujours négligeable. Là encore, les procédures décrites au § 4.3 éliminent presque totalement cette contribution si le soluté ne perturbe pas trop le solvant.

De la même manière un mélange d'isotopes purs, ou de molécules marquées différemment, crée une diffusion cohérente supplémentaire dues aux fluctuations de concentration des diverses espèces. D'une manière générale, un mélange d'isotopes ou d'espèces de composition isotopique différente doit être considéré comme un mélange ordinaire. De plus, il est impératif de tenir compte des réactions d'échange qui se produisent lorsque les isotopes sont labiles car elles augmentent le nombre d'espèces présentes dans le système^{8,9}. Malheureusement, les constantes d'équilibre et les compressibilités osmotiques de tels mélanges sont le plus souvent inconnues.

Enfin la diffusion multiple cohérente peut être la source d'erreurs importantes. Tout comme sa contrepartie incohérente, elle dépend fortement de la géométrie de diffusion. Elle est quasiment impossible à évaluer par le calcul car elle fait intervenir des corrélations à plus de deux corps. Elle peut, cependant, être réduite aisément en diminuant l'épaisseur de l'échantillon.

5. TRAITEMENT DES DONNÉES

5.1. Expression de l'intensité diffusée

L'intensité diffusée aux petits angles ($\theta \leq 10^\circ$) par un échantillon X, quelconque, peut être écrite de la manière suivante :

$$I_X(q, \lambda) = A \Phi e_X T_X \Delta\Omega [V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_X, \quad (10)$$

où A est l'aire de la section du faisceau incident ou de l'échantillon, et Φ le flux de neutrons incidents sur ce dernier. L'intensité incidente est donc $I_{\text{incid}} = (A\Phi)$. L'angle solide de collection du détecteur considéré est :

$$\Delta\Omega = S / D^2, \quad (11)$$

où S est l'aire de ce dernier et D la distance entre l'échantillon et celui-ci.

5.2. Soustraction du bruit de fond et normalisation à la transmission

Si besoin est, tous les spectres bruts sont d'abord ramenés à l'unité d'aire du détecteur. Cela est nécessaire pour un spectromètre comportant des détecteurs annulaires de surface variable, comme PACE au L.L.B. Le spectre des bruits de fond « électronique » et ambiant, $I(\theta)_{\text{BdF}}$, est ensuite soustrait de chacune des courbes de diffusion. Pour pouvoir être comparés entre eux, les spectres résultants sont enfin divisés par les transmissions correspondantes. On obtient ainsi :

$$I_X^{(1)}(q, \lambda) = [I_X(q, \lambda) - I(\theta)_{\text{BdF}}] / S T_X, \quad (12)$$

5.3. Soustraction des contributions parasites

Si l'échantillon est contenu dans une cellule de mesure, la diffusion de cette dernière est soustraite de celle de l'ensemble. En l'absence de cellule, c'est le spectre que donne le faisceau direct qui doit être retranché. La justification de cette procédure a été donnée au § 4.2. Elle conduit à évaluer la quantité :

$$I_X^{(2)}(q, \lambda) = I_X^{(1)}(q, \lambda) - I_{CV}^{(1)}(q, \lambda), \quad (13)$$

où $I_{CV}^{(1)}(q)$ est soit le spectre de la cellule vide, soit celui correspondant aux ailes du faisceau direct. Cette opération est inutile si l'on doit, par la suite, soustraire le spectre d'un témoin obtenu dans les mêmes conditions expérimentales que l'échantillon et ayant la même transmission que celui-ci. Comme il a été expliqué au § 4.3 ceci est impératif lorsque la diffusion indésirable, le plus souvent incohérente, n'est pas négligeable (cf. § 5.5).

5.4. Correction des variations d'efficacité des détecteurs

Tous les spectres sont ensuite ramenés à la même épaisseur d'échantillon. Ils sont enfin divisés par celui du diffuseur incohérent de référence. Il s'agit le plus souvent d'un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur, mais cela peut être aussi une plaque de plexiglass ou, plus avantageusement, du vanadium monocristallin dont la diffusion incohérente est bien moins inélastique. Cette opération donne :

$$I_X^{(3)}(q, \lambda) = e_{\text{Réf}} I_X^{(2)}(q, \lambda) / e_X I_{\text{Réf}}^{(2)}(q, \lambda), \quad (14)$$

où l'indice « Réf » indique qu'il s'agit du diffuseur incohérent de référence.

Une telle normalisation est indispensable car elle permet de corriger les données brutes des variations d'efficacité des divers détecteurs.

5.5. Soustraction d'un « témoin »

La soustraction du spectre d'un témoin s'avère presque toujours nécessaire pour éliminer la diffusion indésirable, qu'elle soit incohérente ou non ; par exemple pour obtenir le spectre de diffusion cohérente d'un soluté seul. Le spectre du témoin, mesuré dans des conditions expérimentales rigoureusement identiques à celles utilisées pour l'échantillon, est d'abord traité comme celui de ce dernier, puis soustrait. On obtient ainsi :

$$I_{\text{Ech}}^{(4)}(q, \lambda) = I_{\text{Ech}}^{(3)}(q, \lambda) - I_{\text{Tém}}^{(3)}(q, \lambda), \quad (15)$$

où les indices « Ech » et « Tém » précisent qu'il s'agit, respectivement, des spectres de l'échantillon et de son témoin. *Leurs transmissions doivent être identiques.*

Dans le cas des solutions relativement diluées, il est courant de choisir le solvant comme témoin, surtout s'il s'agit du tampon deutéré dans lequel l'échantillon a été dialysé soigneusement. Si la solution n'est pas extrêmement diluée le spectre du solvant devra être pondéré par sa fraction volumique $(1 - \phi)$:

$$I_{\text{Ech}}^{(4)}(q, \lambda) = I_{\text{Ech}}^{(3)}(q, \lambda) - (1 - \phi) I_{\text{Tém}}^{(3)}(q, \lambda). \quad (16)$$

Ceci permet d'éliminer totalement la contribution incohérente du solvant, mais seulement partiellement sa contribution cohérente à cause des interactions entre les deux constituants. Ce problème concerne l'interprétation des résultats qui n'est pas l'objet de ce chapitre. Lorsque le soluté contient des diffuseurs incohérents il est, finalement, nécessaire d'enlever leur contribution à la diffusion en soustrayant une constante $\Delta I(\lambda)$:

$$I_{\text{Ech}}^{(5)}(q, \lambda) = I_{\text{Ech}}^{(4)}(q, \lambda) - \Delta I(\lambda). \quad (17)$$

Si $\Delta I(\lambda)$ est très faible, elle pourra être déterminée approximativement par calcul en tenant compte, le mieux possible, des phénomènes décrits dans le § 2. Dans le cas contraire il faudra avoir recours à un témoin. Lors de l'analyse des résultats, il est souvent nécessaire de considérer $\Delta I(\lambda)$ comme un paramètre ajustable dans des limites correspondant aux incertitudes des évaluations précédentes.

5.6. Cas des grands angles de diffusion

Il n'y a pas de correction supplémentaire à apporter. *En effet, la variation de l'angle solide de collection des différents détecteurs avec l'angle de diffusion, $\Delta\Omega = [S \cos\theta / D^2]$, est corrigée par la normalisation des spectres à celui du diffuseur incohérent utilisé comme référence. C'est surtout cette variation d'angle solide qui explique pourquoi la diffusion incohérente de la référence ne semble pas rester constante à des valeurs de $\theta \geq 10^\circ$.*

6. LES MESURES ABSOLUES D'INTENSITÉ

6.1. Pourquoi faut-il faire des mesures absolues ?

Il est très utile, sinon indispensable, de réaliser des mesures absolues de l'intensité diffusée de manière cohérente. Cela permet de savoir si ce que l'on mesure est bien ce que l'on croit. Il est, en effet, possible d'en tirer directement des informations concernant l'absence ou la présence de diffusion multiple, d'interactions attractives ou répulsives, d'agrégation, de dissociation, de dégradation, etc. La connaissance de la valeur absolue de l'intensité cohérente permet aussi de déterminer certains paramètres du système, comme sa compressibilité isotherme ou osmotique, la masse moléculaire ou la surface spécifique d'un soluté, la masse par unité de longueur d'un polymère, etc.

6.2. Aucune calibration n'est universelle

La calibration dépend de l'appareil utilisé et des conditions expérimentales. En DNPA, l'eau légère est souvent utilisée comme étalon secondaire. *Il n'existe pas de courbe de calibration universelle pour cet étalon secondaire* car, à cause de la diffusion multiple incohérente et des effets inélastiques, elle dépend de la distribution de longueur d'onde des neutrons incidents, de l'épaisseur du volume diffusant, de la géométrie de diffusion, du type de détecteur, etc. Par exemple, les spectromètres PACE et PAXE du L.L.B., qui diffèrent principalement par leur détecteur, donnent des sections efficaces de diffusion différentes pour un échantillon d'eau légère de 1 mm d'épaisseur. Avec PAXE la section efficace à la même valeur à $\lambda = 0,5$ nm qu'à $\lambda = 1,1$ nm, alors qu'avec PACE les valeurs diffèrent d'environ 20%.

6.3. Un spectromètre se calibre facilement

La méthode consiste à mesurer l'intensité du faisceau incident avec le ou les mêmes détecteurs que ceux utilisés pour l'intensité diffusée^{13,14}. De cette manière on s'affranchit de leur variation d'efficacité avec la longueur d'onde. Avec un appareil équipé d'un détecteur (x,y) il n'y a aucun problème particulier car le faisceau direct et l'intensité diffusée sont toujours mesurés avec le même type de détecteur. Par contre, il est nécessaire de déplacer latéralement le compteur d'un spectromètre comme PACE qui possède quatre cellules centrales, employées pour le centrage et la mesure des transmissions, et 30 détecteurs annulaires concentriques, de type différent, pour la diffusion.

6.4. Comment faut-il procéder ?

Comme expliqué au § 5.4, les spectres de diffusion sont toujours normalisés à ceux d'un diffuseur incohérent de référence. Il suffit donc de mesurer la section efficace de diffusion de cette référence aux petits angles pour obtenir la valeur absolue de tous les spectres mesurés.

Si le faisceau direct était envoyé sur les détecteurs servant à mesurer la diffusion, ceux-ci seraient complètement saturés. *Il est donc indispensable d'atténuer suffisamment le faisceau direct afin d'éviter tout effet de ce genre.* Ceci est réalisé à l'aide d'un absorbant convenable dont le facteur d'atténuation, T_a , est déterminé en mesurant les spectres de diffusion d'un même échantillon (graphite, Téflon ou même eau légère) avec et sans atténuateur, et en en faisant le rapport. *Il ne faut pas oublier de tenir compte des bruits de fond électronique et ambiant, surtout lorsque l'atténuateur est en place.*

L'intensité du faisceau transmis par l'atténuateur est :

$$I_{FD}(\lambda) = T_{\alpha} A \Phi. \quad (18)$$

Les équations (11) et (18) permettent de réécrire l'expression (10) sous la forme suivante :

$$I_X(q, \lambda) = [V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_X I_{FD}(\lambda) e_X T_X S / T_{\alpha} D^2. \quad (19)$$

Après avoir traité le spectre du diffuseur incohérent de référence de la manière décrite au § 5, la valeur absolue de sa section efficace de diffusion peut donc se calculer de la manière suivante :

$$[V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_{R\acute{e}f} = I_{R\acute{e}f}^{(2)}(q, \lambda) [T_{\alpha} D^2 / e_{R\acute{e}f} I_{FD}(\lambda)]. \quad (20)$$

Pour obtenir la valeur absolue de spectres précédemment normalisés au diffuseur de référence (§ 5.4) il suffit donc de les multiplier par la valeur expérimentale de $[V^{-1} d\sigma(q, \lambda)/d\Omega]_{R\acute{e}f}$. Dans le cas où la réponse des différents détecteurs est assez hétérogène la calibration pourra être affinée en tenant compte de l'efficacité relative du, ou des détecteurs particuliers utilisés pour la mesure de l'intensité du faisceau direct.

6.5. Autres méthodes de calibration

Il existe d'autres façons de calibrer un spectromètre de DNPA¹⁴. Elles font appel à différents types d'étalons secondaires diffusant de manière cohérente. Elles impliquent que certaines propriétés de ces étalons aient été mesurées préalablement par des techniques différentes et appropriées. Il peut s'agir, par exemple, de la masse d'un soluté, de la masse par unité de longueur d'une chaîne polymérique, de la compressibilité osmotique d'un mélange ou d'une solution, etc.

RÉFÉRENCES

- 1 L. Auvray, cours sur le serveur de l'I.L.L., http://www.ill.fr/Inf_diff_neutrons/auvray.
- 2 M.-H. Mathon, C.-H. de Novion, dans cet ouvrage.
- 3 F. Nallet, dans cet ouvrage.
- 4 M. Rawiso, dans cet ouvrage.
- 5 J.-P. Cotton, dans cet ouvrage.
- 6 J. C. Dore, *J. Physique (Paris)* 45 (1984) C7-49.
- 7 M.-C. Bellissent-Funel, L. Bosio, J. Teixeira, *J. Phys.:Condens. Matter* 3 (1991) 4065.
- 8 M. Bonetti, P. Calmettes, *Int. J. Thermophys.* (1998), à paraître.
- 9 E. Gulari, B. Chu, D. Wörmann, *J. Chem. Phys.* 73 (1980) 2480.
- 10 B. Jacrot, *Rep. Prog. Phys.* 39 (1976) 911.
- 11 D.I. Svergun, S. Richard, M.H.J. Koch, Z. Sayers, S. Kuprin, G. Zaccaï, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 95 (1998) 2267.
- 12 M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot, *Macromolecules* 20 (1987) 630.
- 13 V. Luzzati, *Acta Cryst.* 13 (1960) 939.
- 14 J.-P. Cotton, in *Neutron, X-ray and Light Scattering*, P. Lindner and T. Zemb Eds., (1991)19.