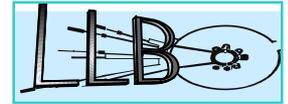


La réflectivité des neutrons

A. Menelle

Laboratoire Léon Brillouin

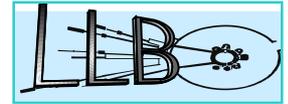
CEA Saclay, 91191 Gif sur Yvette Cedex



- 1 - Spécificités neutrons
- 2 - Indice neutron
- 3 - Le contraste
- 4 - Les réflectomètres
Temps de vol

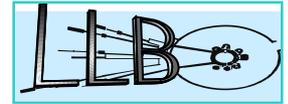
Plan

- 5 - Mesures typiques
Couches pour guides
Diffusion de polymères
Solides-liquides
Non-spéculaire



Références de base

- T.P. Russell, Materials Science reports, 5 (1990), 171-271
- J. Penfold, R.K. Thomas, J. Phys. Condens. Matter., 2 (1990), 1369-1412
- C. Fermon, F. Ott, A. Menelle, « X-Ray and Neutron Reflectivity : Principles and Applications » 163-195 , J. Daillant A. Gibaud (Eds), Springer 1999
- C. Fermon, « La réflectivité de Neutrons » Journal de Physique IV, Proceedings, Ecole thématique SFN, Colleville sur Mer, 22-24 Mai 2000

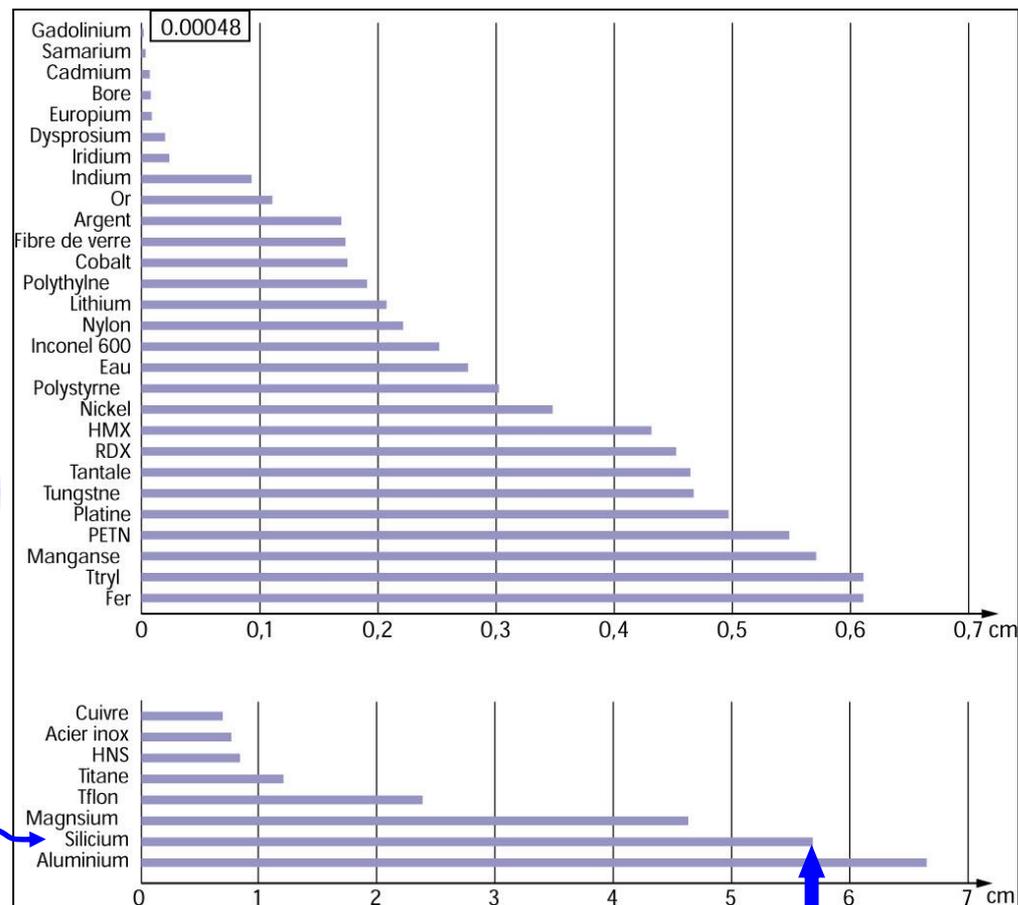


Spécificités neutrons

- Faible absorption (sauf B, Gd, Li, ...)
- Interaction nucléaire
 - non proportionnelle à z
 - dépendant de l'isotope et non de l'élément
- Sensibilité au magnétisme
- Faible énergie des neutrons (qq meV)
- Faibles flux (max $10^6 \text{n/cm}^2/\text{s}$)

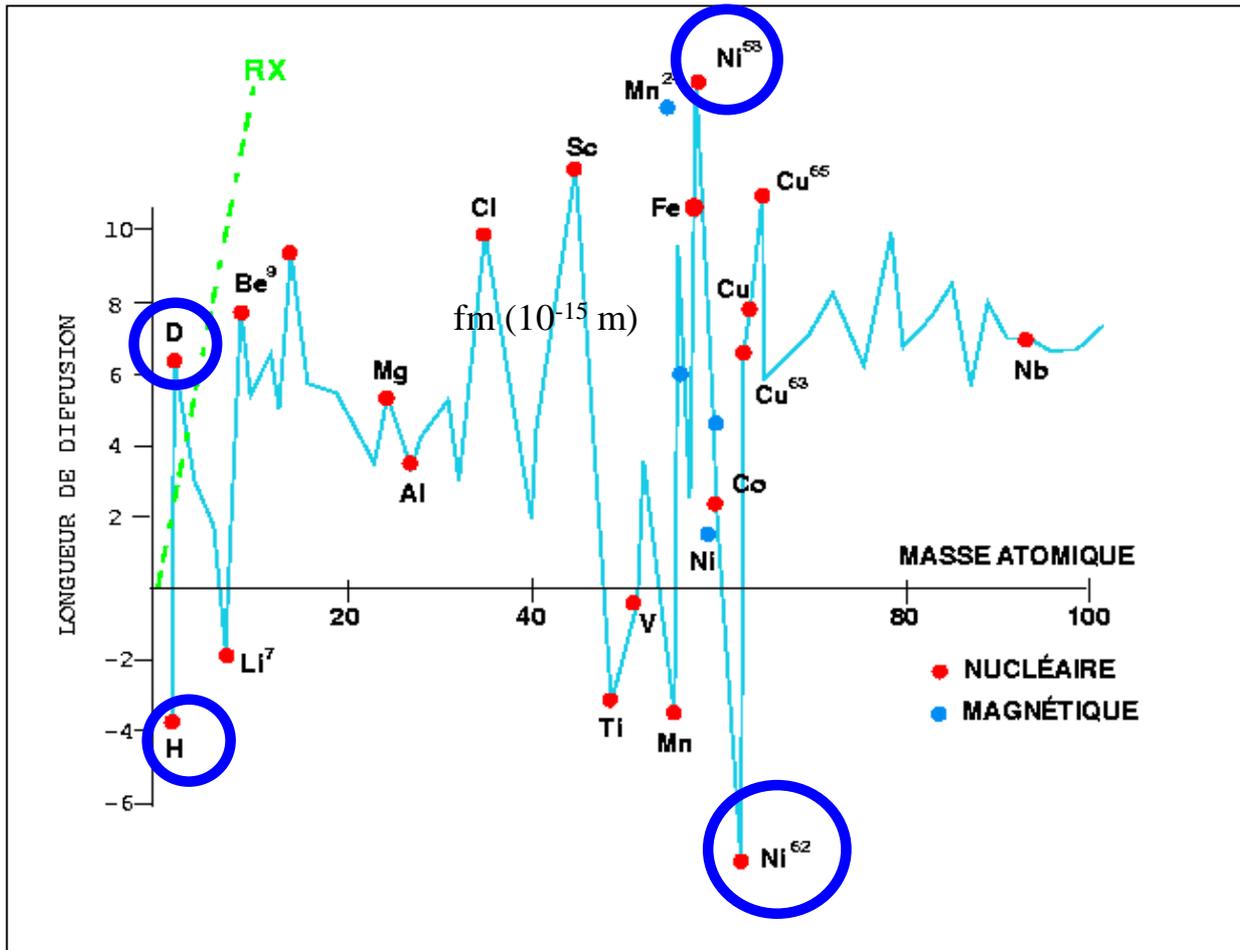
Absorption

Matériaux	σ_s (10^{-24}cm^2)	σ_a (10^{-24}cm^2)
H	82	0.33
D	7.64	0.0005
O	4.23	0.0002
Si	2.16	.17
Ti	4.35	6.09
Ni	18.5	4.5
H ₂ O	168	0.68
D ₂ O	19.5	0.001
PS-h	700	2.69
PS-d	105	0.03
Gd	180	49700



Sections efficaces de diffusion et d'absorption

Longueurs de pénétration

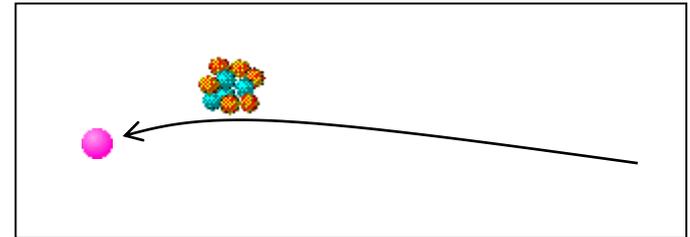


Les longueurs de diffusion

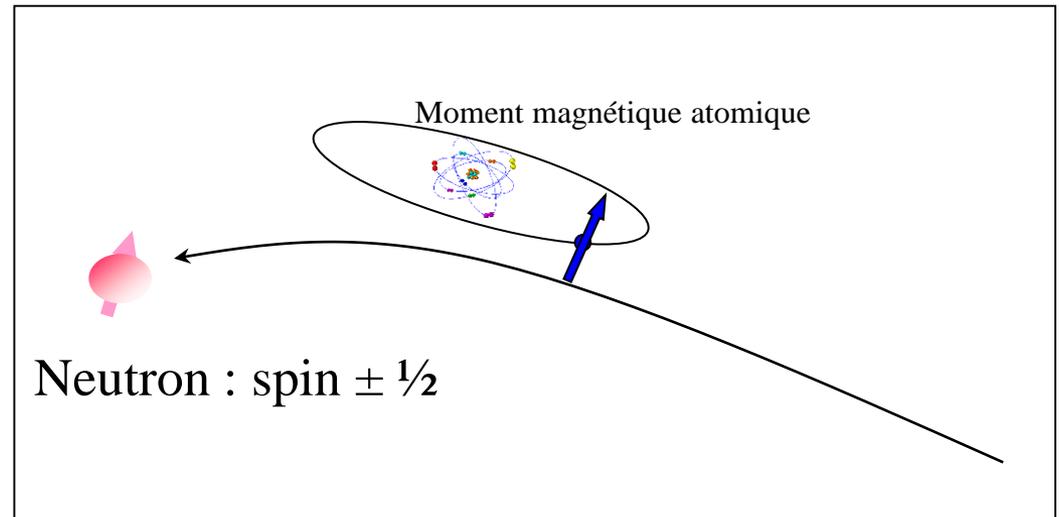
L'interaction neutron-matière varie d'un isotope à l'autre

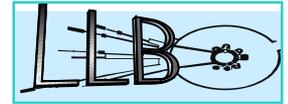
Sensibilité au magnétisme

Interaction nucléaire



Interaction magnétique





Formalisme de calcul

Identique au formalisme rayons X $R_F = \left| \frac{k - k_n}{k + k_n} \right|$

Vecteur d'onde : $k_n^2 = k^2 - 4\pi Nb$

Indice : $n = \frac{k_n}{k} = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} Nb$

N nombre d'atomes par unité de volume (densité)
b longueur de diffusion cohérente (interaction)

Neutrons

Nb

Rayons X

ρr_0

Absorption et magnétisme

Si on ne néglige pas l'absorption :

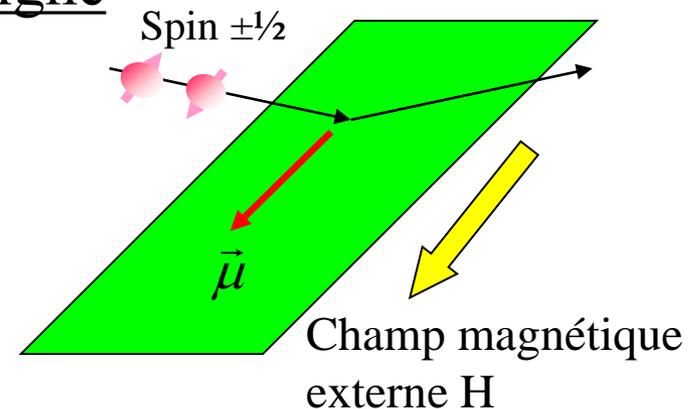
$$n = 1 - \frac{\lambda^2}{2\pi} N b + i \frac{\lambda N \sigma_a}{4\pi}$$

Cas d'un système magnétique aligné

$$n = 1 - \frac{N\lambda^2}{2\pi} (b \pm C\mu)$$

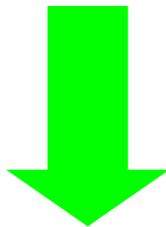
$$C = 0.2645 \cdot 10^{-12} \text{ cm}\mu\text{B}^{-1}$$

μ moment magnétique par atome



Densité de longueur de diffusion

b positifs ou négatif



$n < 1$ ou $n > 1$

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

Matériaux	b (10^{-12}cm)	NB (10^{-6}Å^{-2})
H	-0.373	
D	0.667	
O	0.58	
Si	0.415	2.08
Ti	-0.344	-1.95
Ni	1.03	9.41
H₂O	-0.168	-0.563
D₂O	1.91	6.38
PS-h	2.32	1.42
PS-d	10.65	6.5

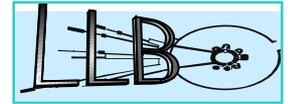
Le contraste

Comment étudier le comportement d'un copolymère Pa-Pb à la surface de l'eau ?

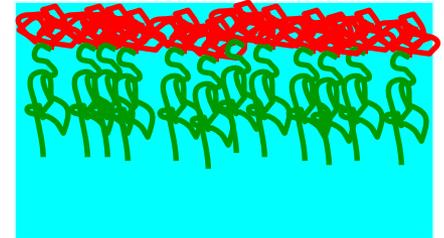


	Chimie	Nb	Neutron
D ₂ O		6.38	
d-Pa		5.4	
d-Pb		4.8	
h-Pb		1.2	
h-Pa		0.5	
H ₂ O		-0.56	

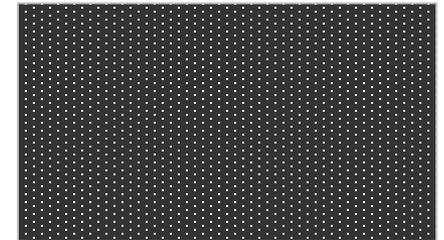
Utilisation du contraste



Le système tel que l'on se le représente →



Le système vu par les X ou les neutrons →



Substitution Isotopique

Systèmes deutérés
sauf la
partie à
voir

d-Pa - **h-Pb** dans
14% H₂O 86% D₂O



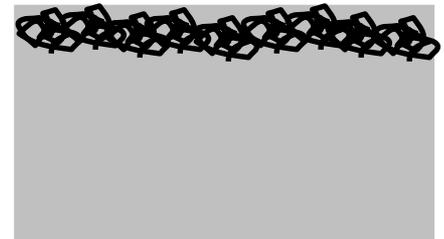
On voit **Pb**
dans l'eau



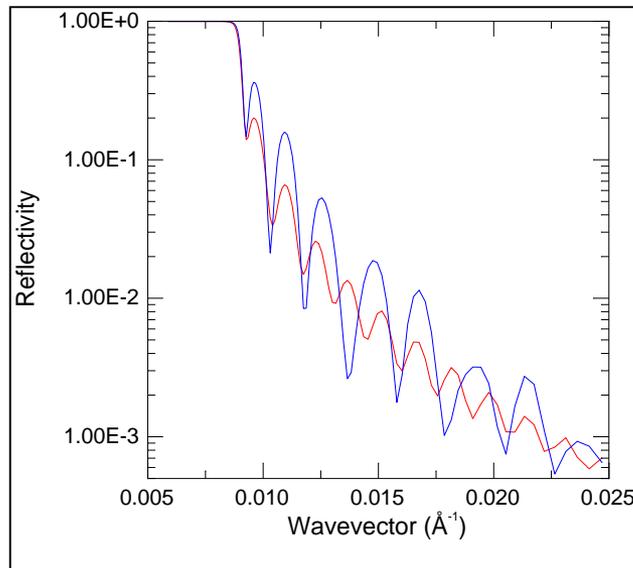
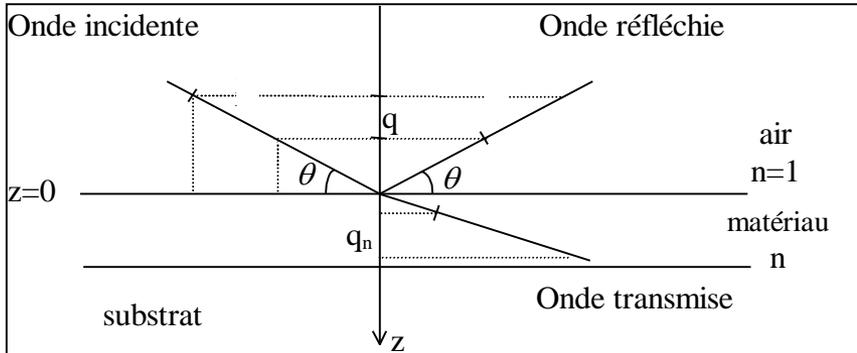
h-Pa - d-Pb dans
23% H₂O 77% D₂O



On voit **Pa**
dans l'eau



Mesure de réflectivité



Composition : q_c

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$q_c^2 = 4\pi N b_s$$

Epaisseur :

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

Rugosité :

$$R = R_F \exp(-4q^2 \sigma^2)$$

Formalisme de Fresnel

Les fonctions d'onde
dans l'air et le substrat

$$\begin{cases} \psi_{air}(z) = Ae^{iqz} + Be^{-iqz} \\ \psi_s(z) = e^{iq_s z} \end{cases}$$

Continuité à l'interface

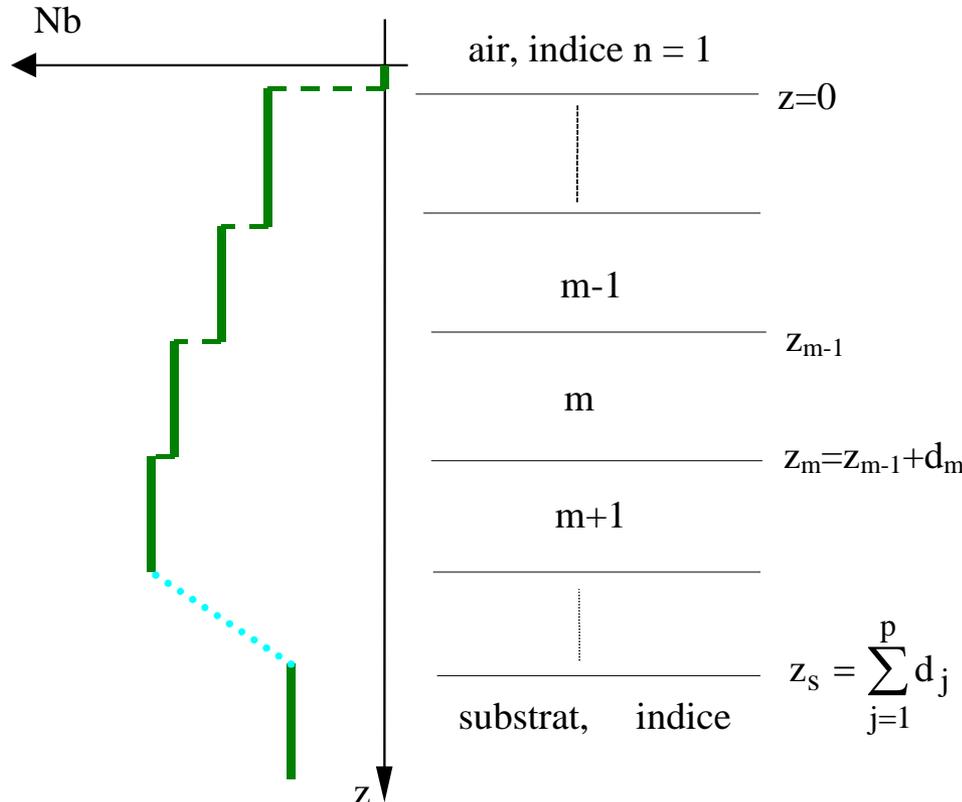
$$\begin{cases} \psi_{air}(0) = \psi_s(0) \\ \psi'_{air}(0) = \psi'_s(0) \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A + B = 1 \\ iq(A - B) = iq_s \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} A = \frac{q + q_s}{2} \\ B = \frac{q - q_s}{2} \end{cases}$$

$$R_F = \left| \frac{B}{A} \right|^2 = \left| \frac{q - q_s}{q + q_s} \right|^2 = \left| \frac{1 - \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q}\right)^2}}{1 + \sqrt{1 - \left(\frac{q_c}{q}\right)^2}} \right|^2$$

Réflectivité de Fresnel

$$\text{Pour } q \gg q_c : R_F \propto \left(\frac{q_c}{q} \right)^4$$

Profil de densité



$$\psi_0(z) = A_0 e^{iq_z z} + B_0 e^{-iq_z z}$$

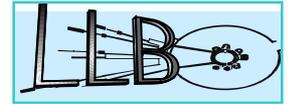
$$\psi_{m-1}(z) = A_{m-1} e^{iq_{m-1} z} + B_{m+1} e^{-iq_{m-1} z}$$

$$\psi_m(z) = A_m e^{iq_m z} + B_m e^{-iq_m z}$$

$$\psi_{m+1}(z) = A_{m+1} e^{iq_{m+1} z} + B_{m+1} e^{-iq_{m+1} z}$$

$$\psi_s(z) = e^{iq_s z}$$

Réflexivité d'un profil



Continuité de la fonction d'onde : $\psi_m(z_m) = \psi_{m+1}(z_m) = u(z_m)$

Continuité de sa dérivée : $\psi'_m(z_m) = \psi'_{m+1}(z_m) = u'(z_m)$

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

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

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

(Méthode matricielle)

$$\text{On obtient la réflectivité : } \mathbf{R} = \left| \frac{B_0}{A_0} \right|^2$$

Réflectivité d'un profil (Méthode de récurrence)

$$R = r \times r^*$$

Réflectance sans tenir
compte des réflexions
multiples

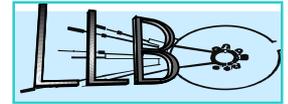
$$r_{m,m+1}^1 = \frac{q_m - q_{m+1}}{q_m + q_{m+1}}$$

$$r_s = \frac{q - q_s}{q + q_s}$$

$$r_{m-2,m-1} = \frac{r_{m-2,m-1}^1 + r_{m-1,m} \exp(2id_{m-1} - q_{m-1})}{1 + r_{m-2,m-1}^1 r_{m-1,m} \exp(2id_{m-1} q_{m-1})}$$

Relation de récurrence entre $r_{m-2,m-1}$ et $r_{m-1,m} \Rightarrow$ On peut calculer r_0 à partir de r_s

Rugosité

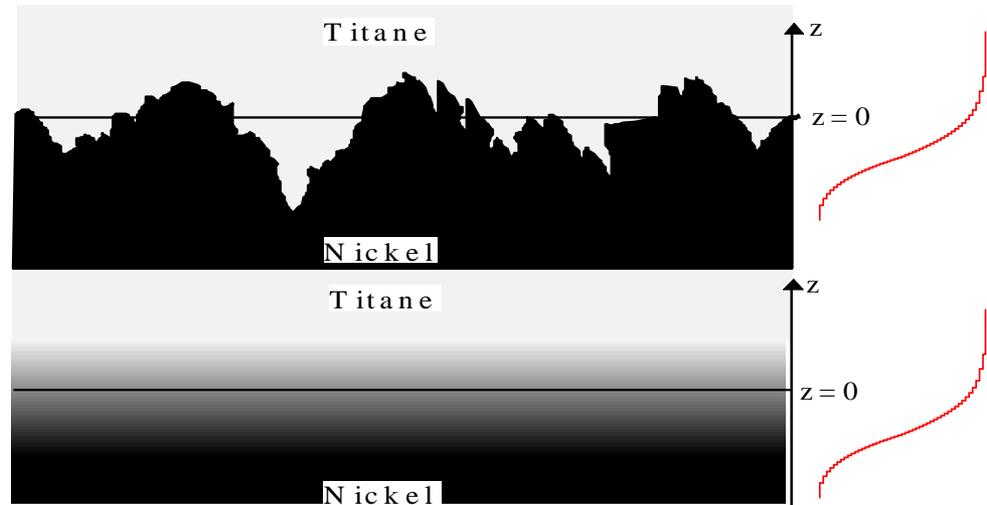


- *la rugosité*

Avec diffusion non spéculaire

- *l'interdiffusion*

Sans diffusion non spéculaire



Deux effets **indiscernables** en réflectivité

Approximation :

Profil de Nb décrit par :

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

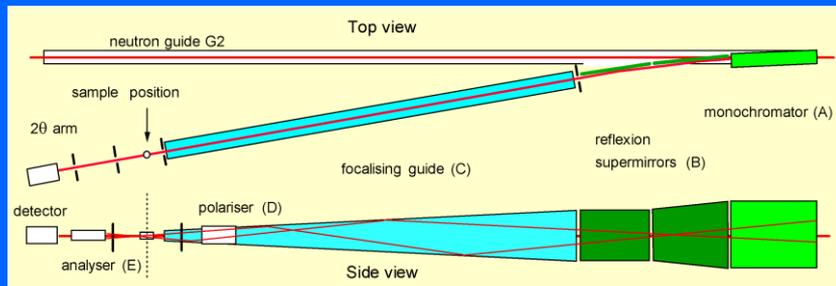
Facteur type DebyeWaller :

$$R = R_F \exp(-4q_m q_{m+1} \sigma_{m/m+1}^2)$$

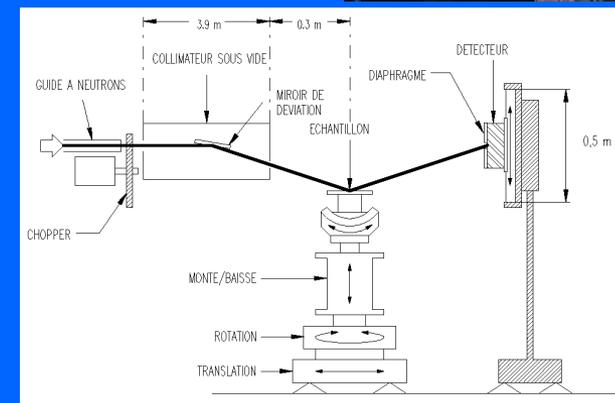
$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

Les réflectomètres

A longueur d'onde fixe
PRISM



En temps de vol
EROS

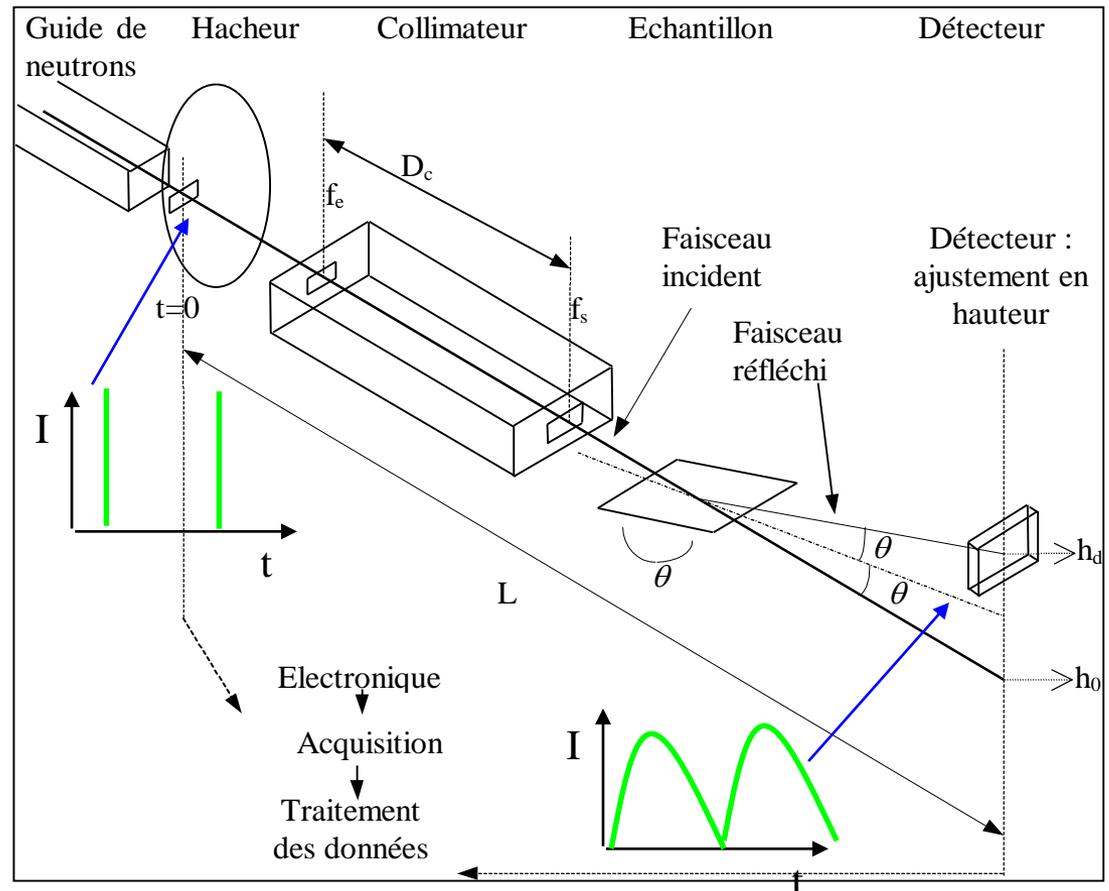


Le temps de vol

$$q = \frac{2\pi}{\lambda} \sin \theta$$

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{t(\mu\text{s})}{252,7L(m)}$$

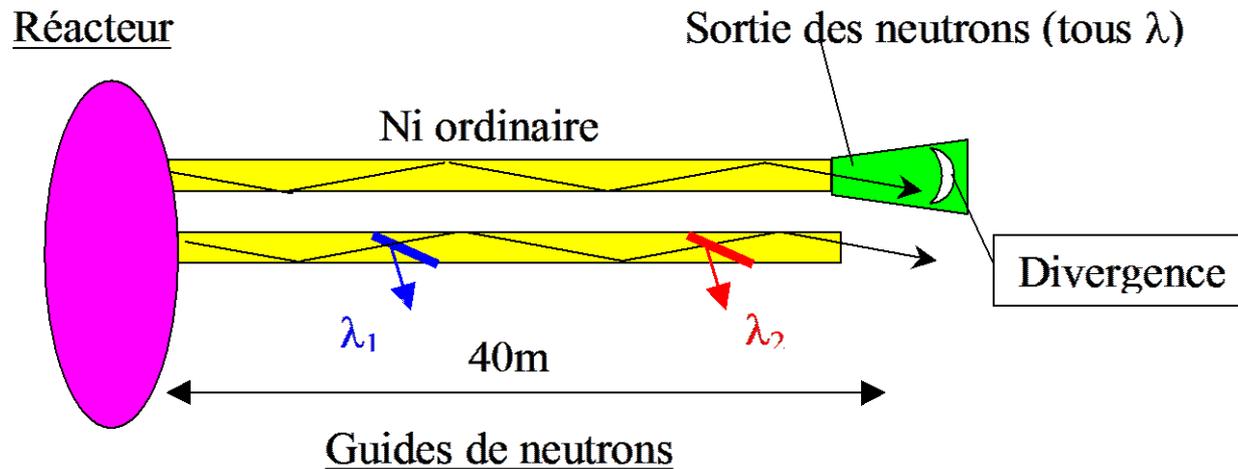
$$R = \frac{I_r}{I_0}$$



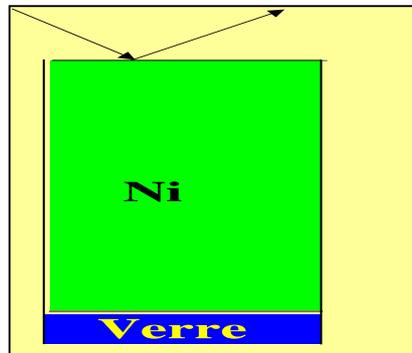
Les guides de neutrons

Conduit de verre revêtu de Nickel ($Nb=9.41 \cdot 10^{-6} \text{ \AA}^{-2}$)

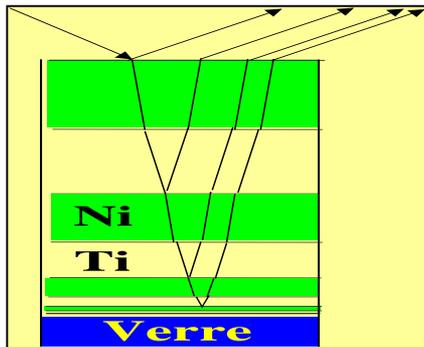
Propagation par réflexion totale



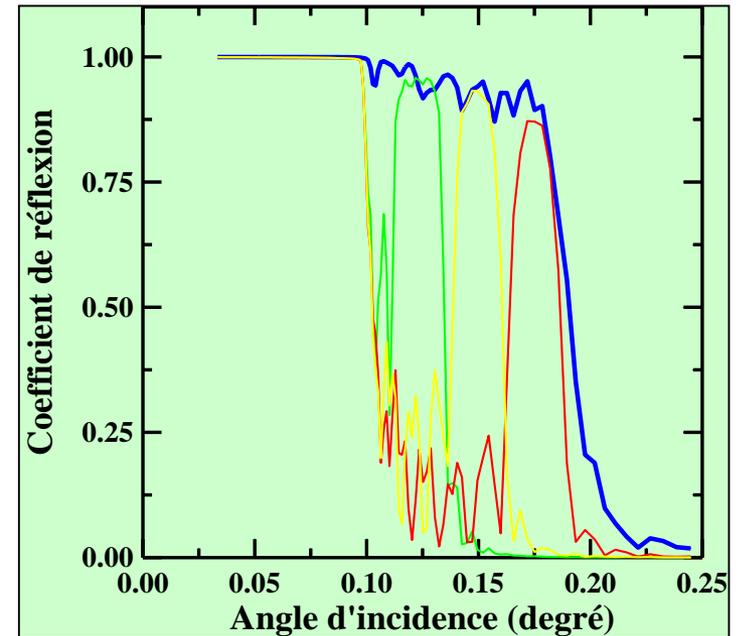
Les supermiroirs neutrons



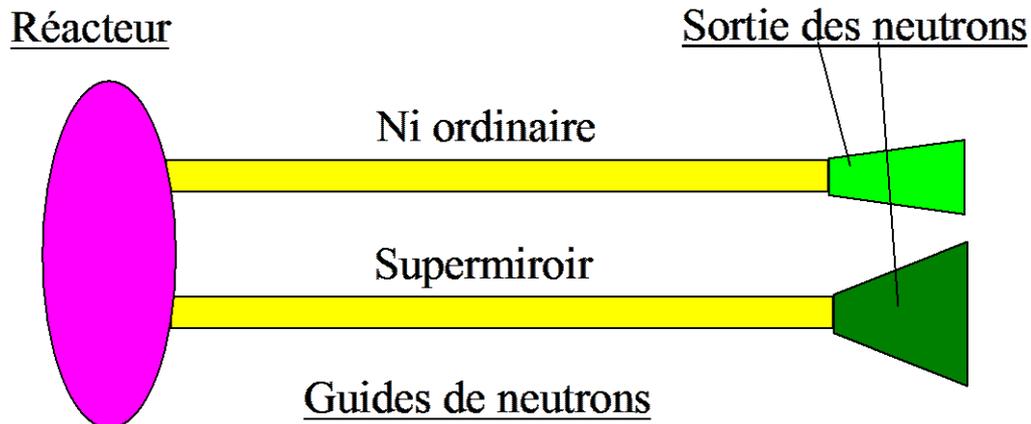
Empilement
apériodiques
de couches
Ni Ti



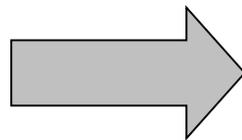
Augmente
l'angle critique
apparent



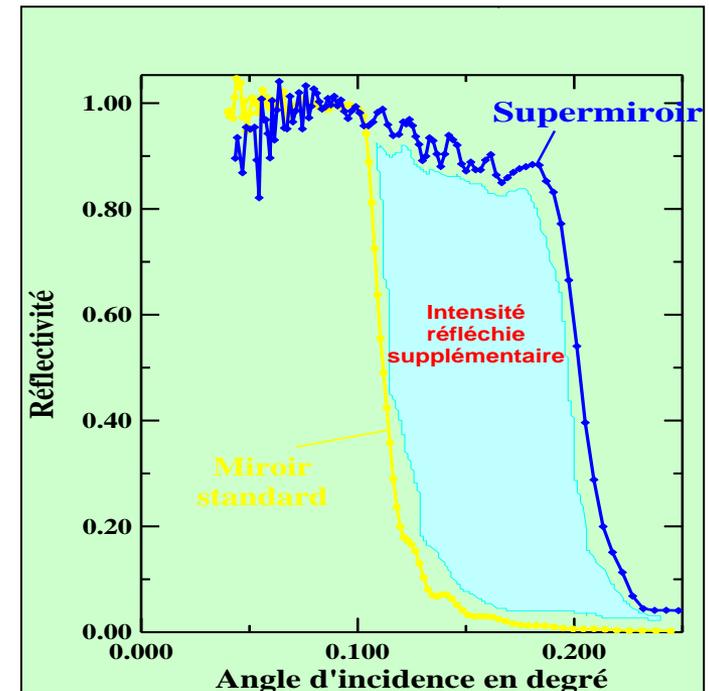
Les guides en supermiroirs neutrons



Augmentation
de la
divergence
transmise

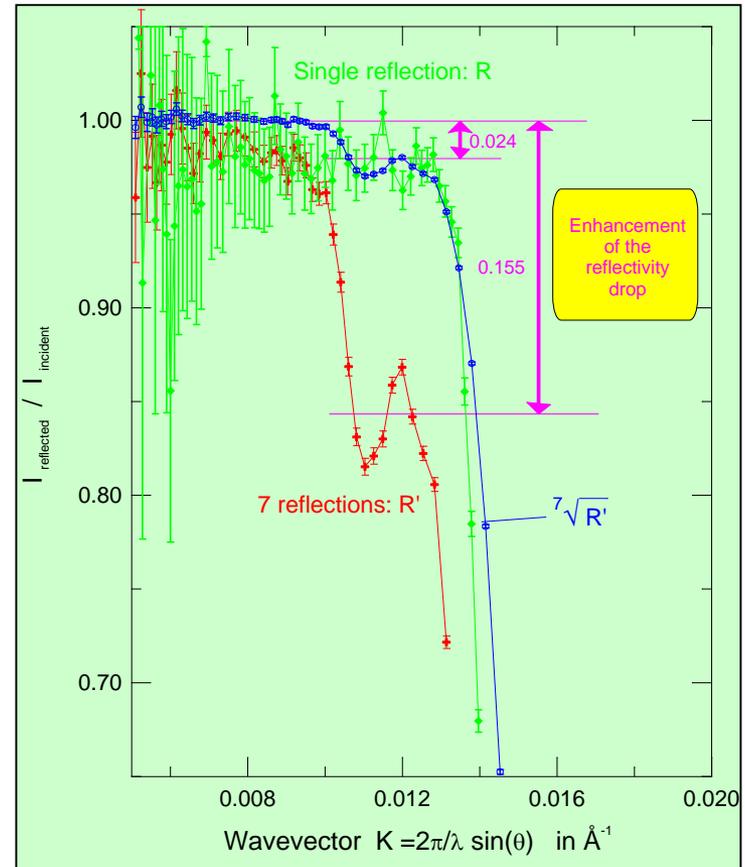
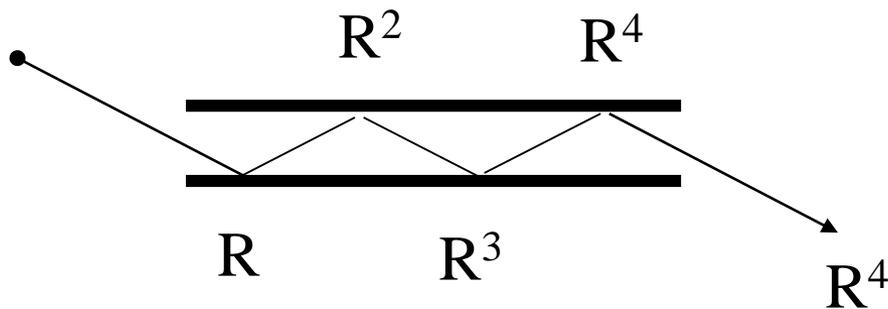


Augmentation
du flux
transmit

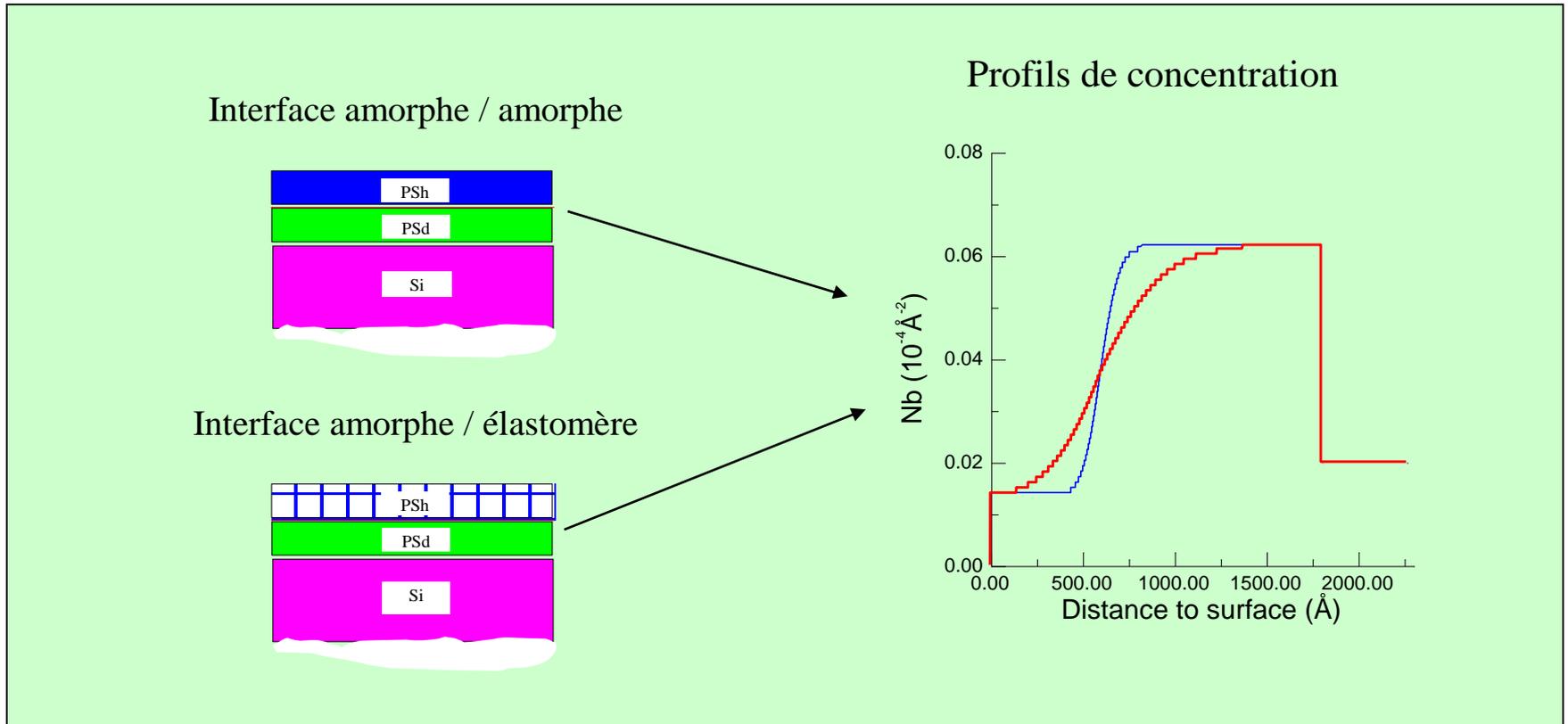
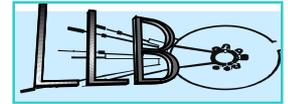


Multiréflexion

Augmentation de la sensibilité
Réduction du temps de comptage



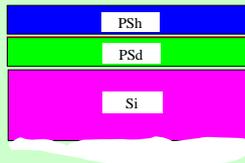
Interdiffusion



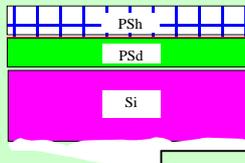
Mesure de l'épaisseur de l'interface

Mesure des largeurs

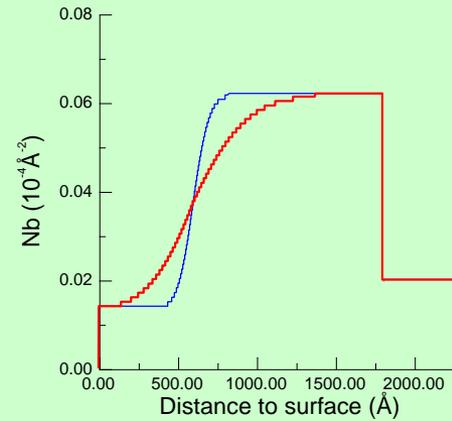
Interface amorphe / amorphe



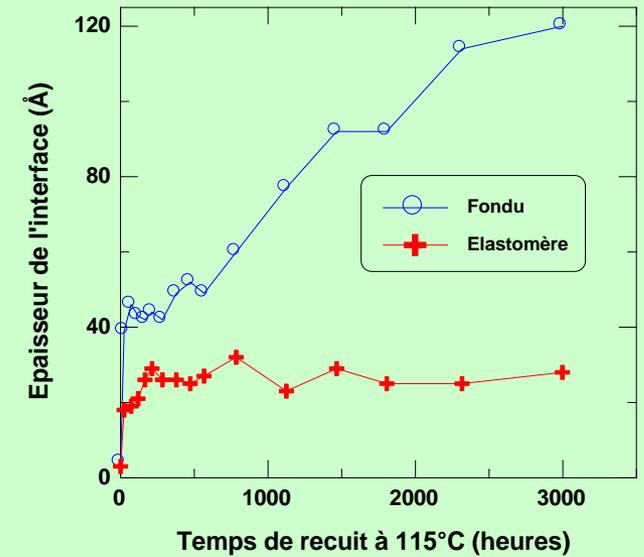
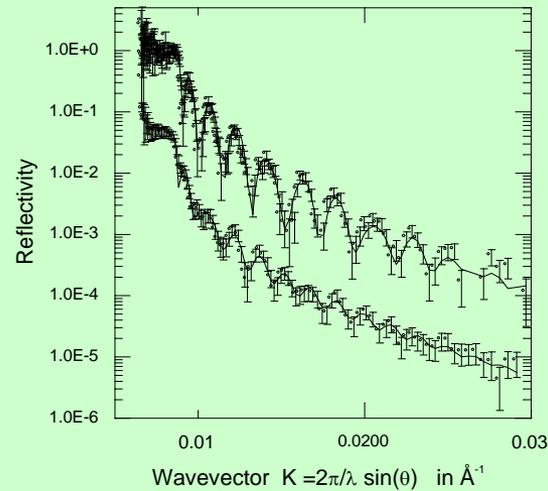
Interface amorphe / élastomère



Profils de concentration



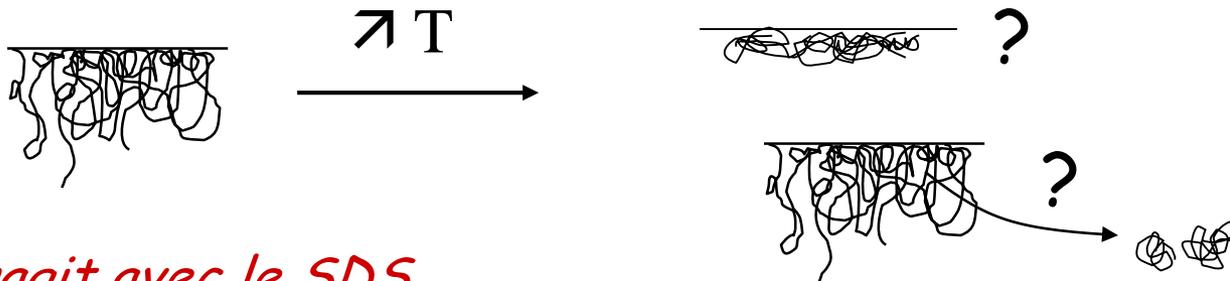
Réflectivités mesurées



Que se passe t-il à l'interface eau/air avec PNIPAM ?

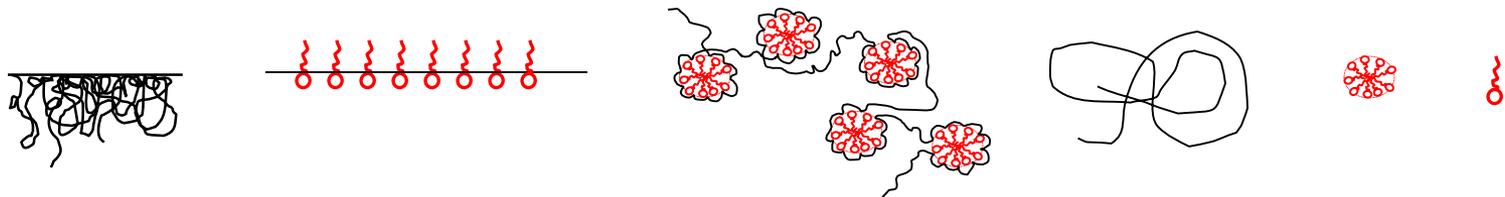
PNIPAM = Polymère *tensioactif*
thermosensible

↪ effet de la température sur la couche adsorbée ?



qui interagit avec le SDS

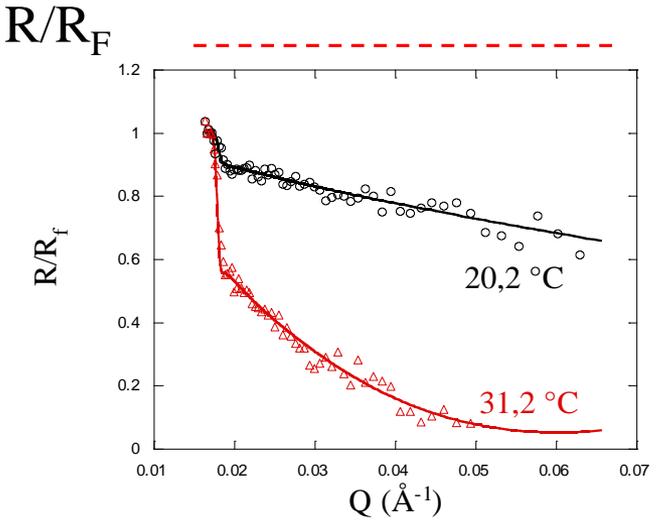
↪ effet de l'addition de tensioactifs ?



Bruno Jean, Lay-Theng Lee, Bernard Cabane

Réflectivité des neutrons à l'interface air-solution de PNIPAM

Réflectivité normalisée

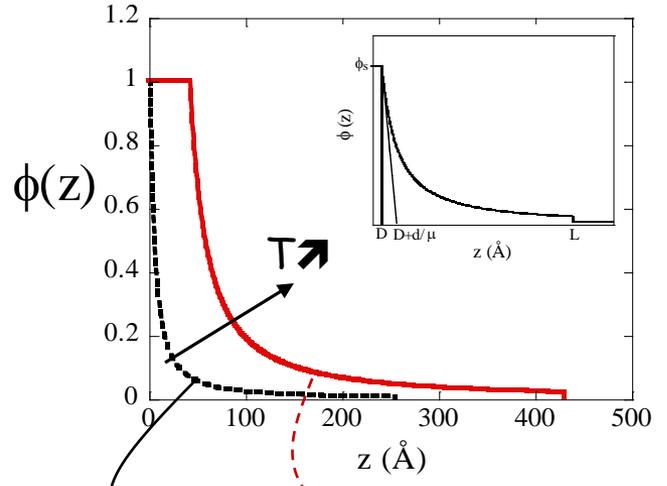


$$R(q) \Rightarrow \phi(z)$$

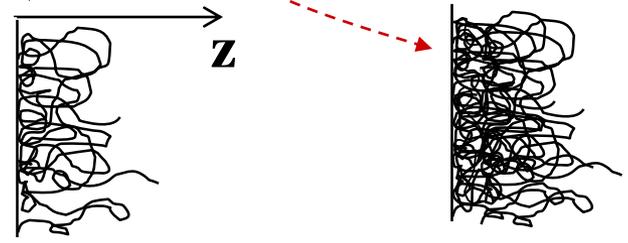


$$\int \phi(z) dz = \Gamma$$

Profils de concentration correspondant



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



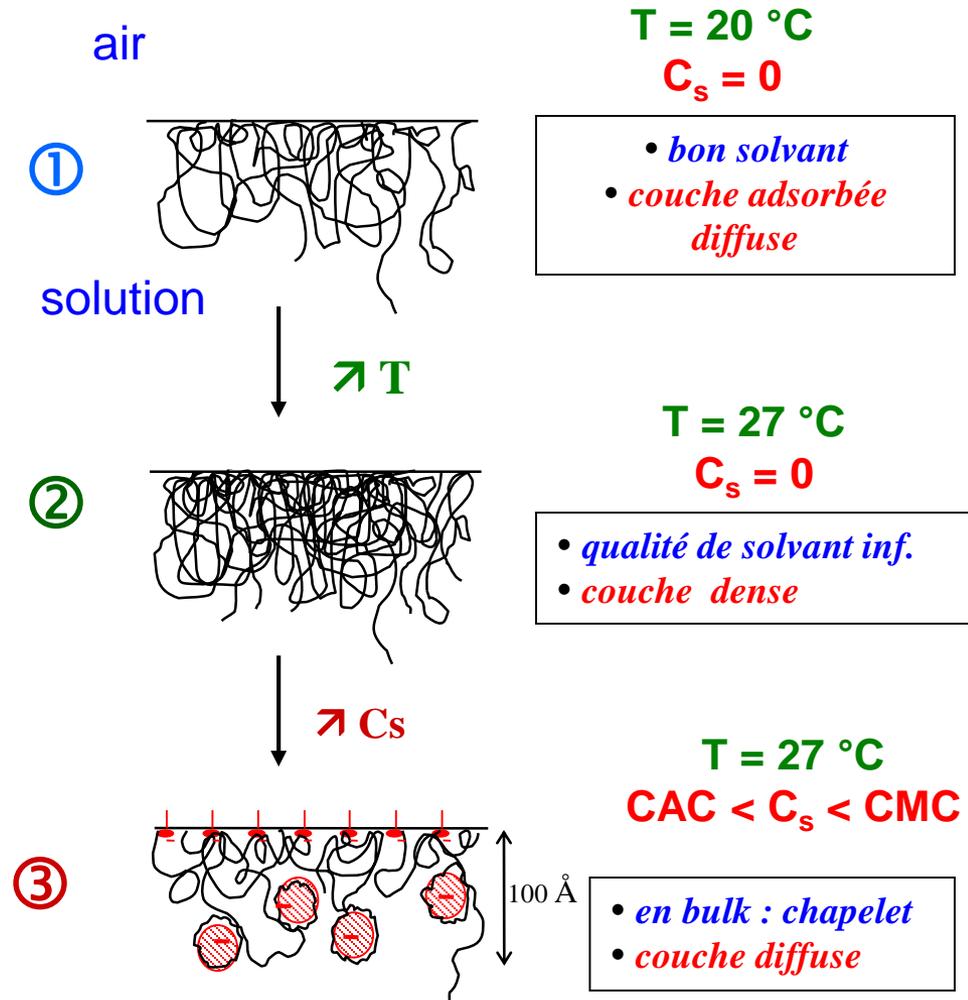
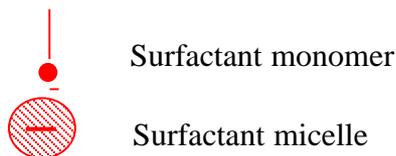
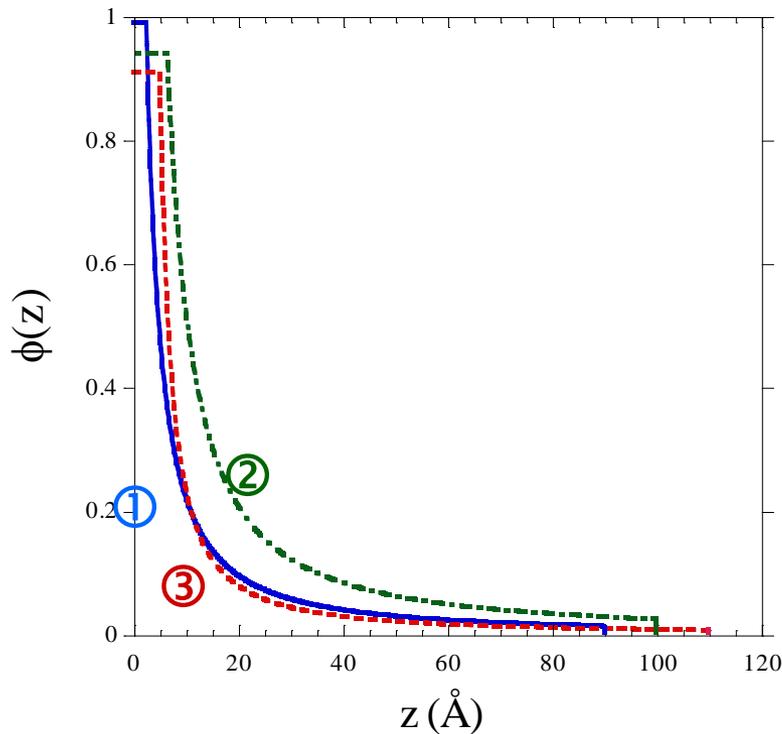
$T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

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

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

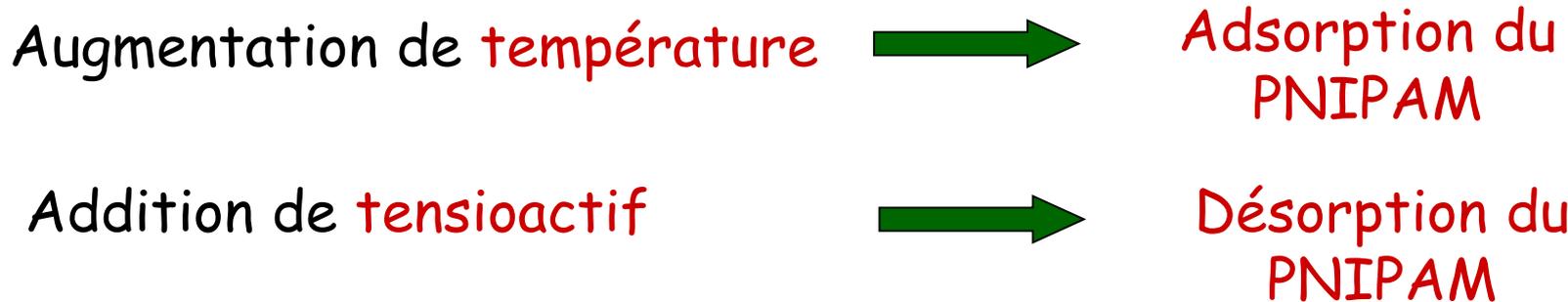
$\Gamma_p = 10 \text{ mg/m}^2$

Structure de la couche de PNIPAM adsorbée



Conclusion de l'étude

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

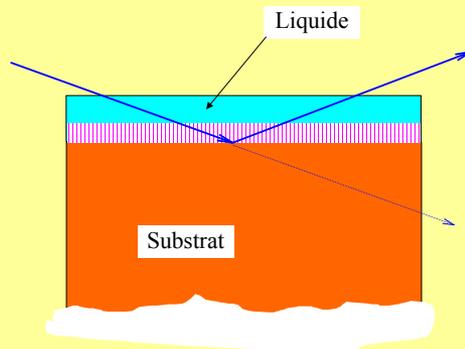


Contrôle de la structure de la couche de polymère adsorbée avec C_{SDS} et Température

Interface solide/liquide

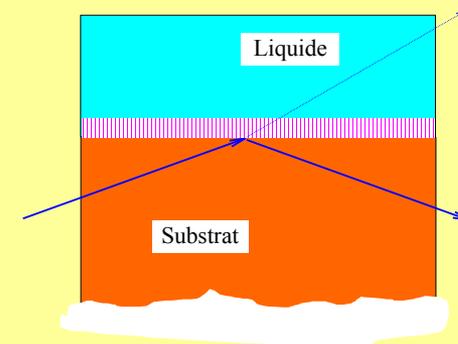
Mesure à travers le liquide

(délicat car un contrôle rigoureux de l'épaisseur de liquide est indispensable)

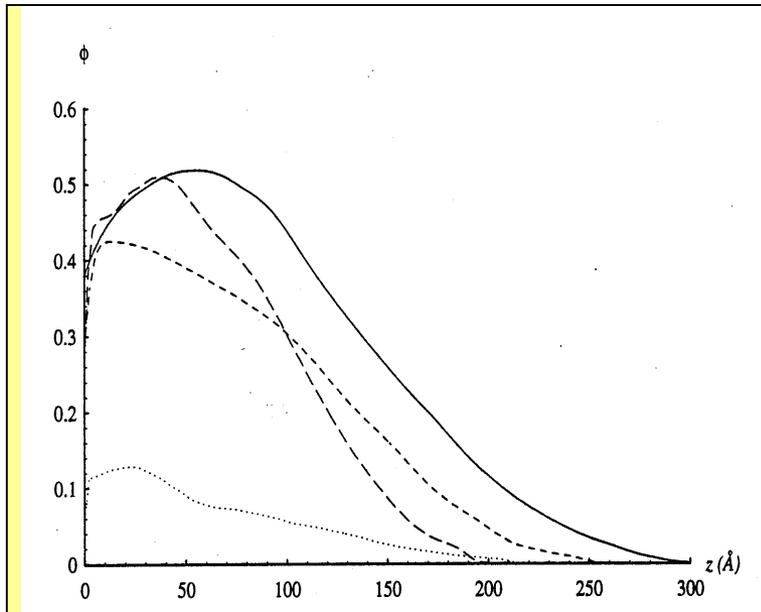


Mesure à travers le substrat

(facile pour les neutrons à travers Si ou SiO₂)



Interface PDMS-I/PDMS-s



Profils de couches greffées de PDMSd d'épaisseur h_0
face à des fondus de PDMSh

- $h_0=30\text{Å}$, $mP=92000\text{g/mole}$
- $h_0=96\text{Å}$, $mP=18000\text{g/mole}$
- $h_0=65\text{Å}$, $mP=36000\text{g/mole}$
- .-.- $h_0=69\text{Å}$, $mP=92000\text{g/mole}$

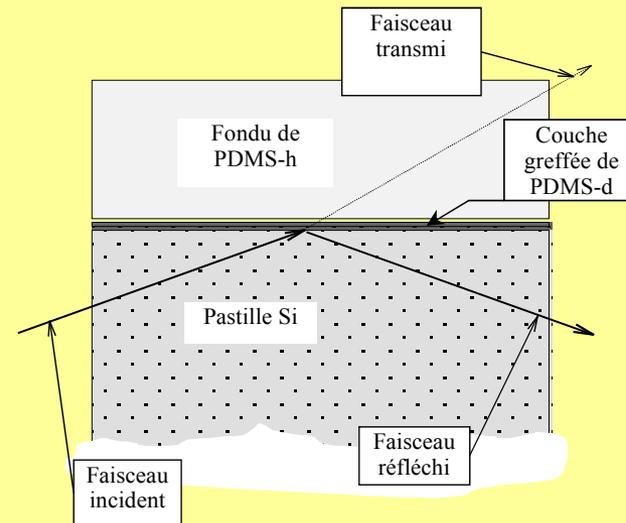
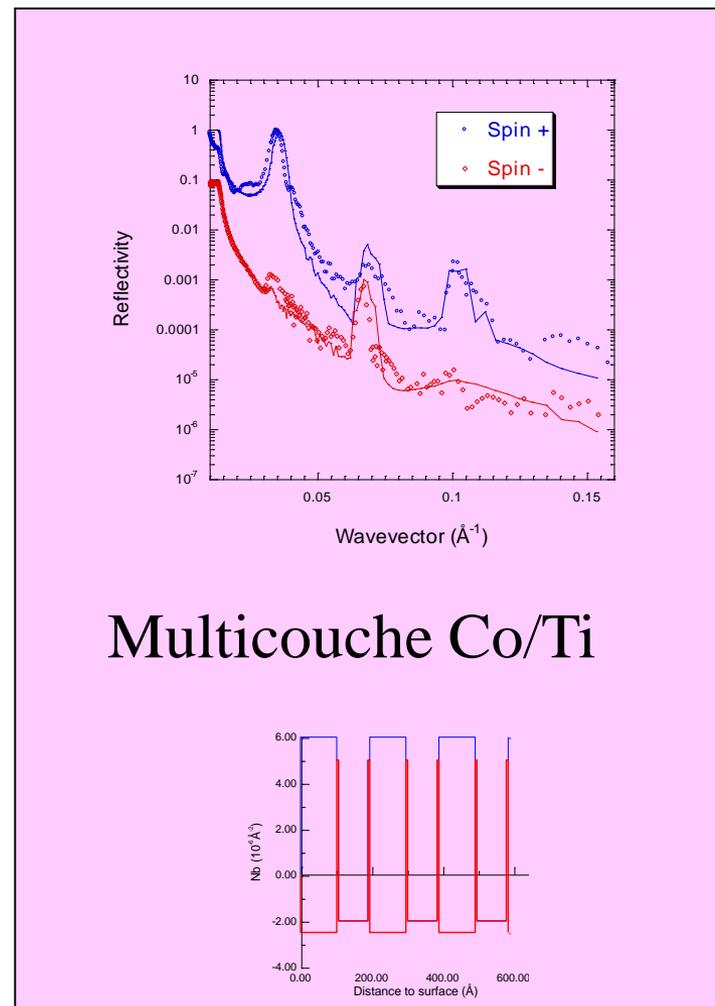
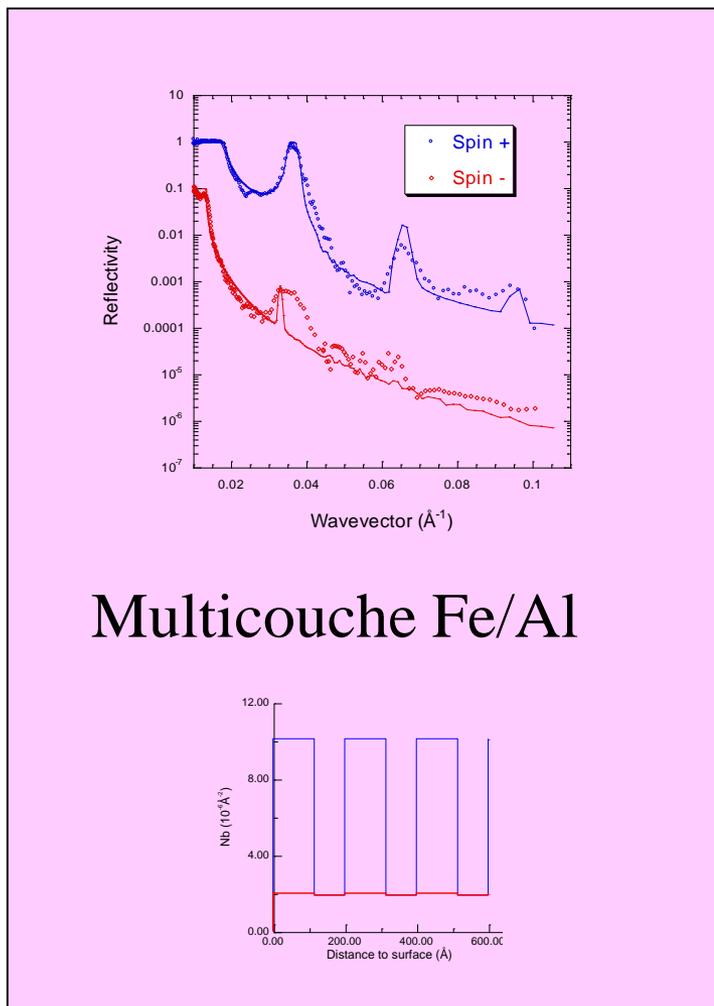


Schéma du montage utilisé

Magnétisme



$$n_{\pm} = 1 - \frac{N}{2\pi} \lambda^2 (b \pm C\mu)$$



Non spéculaire

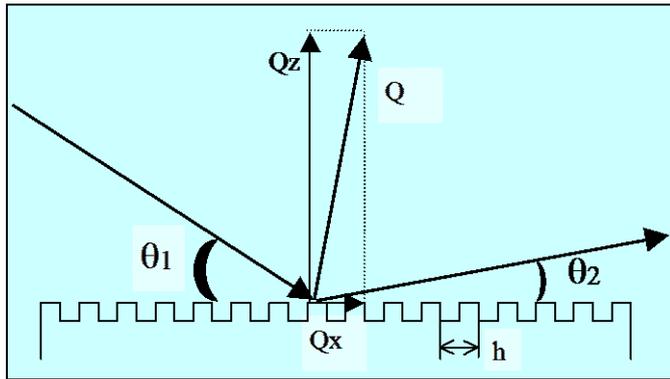
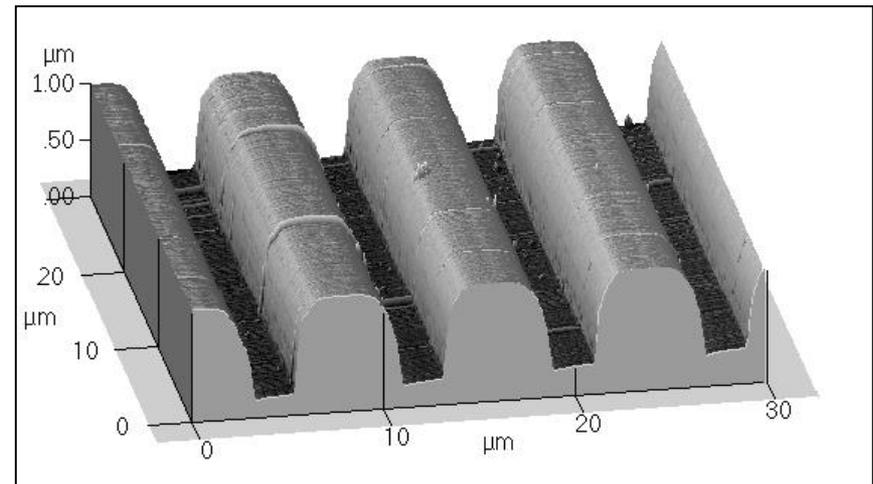
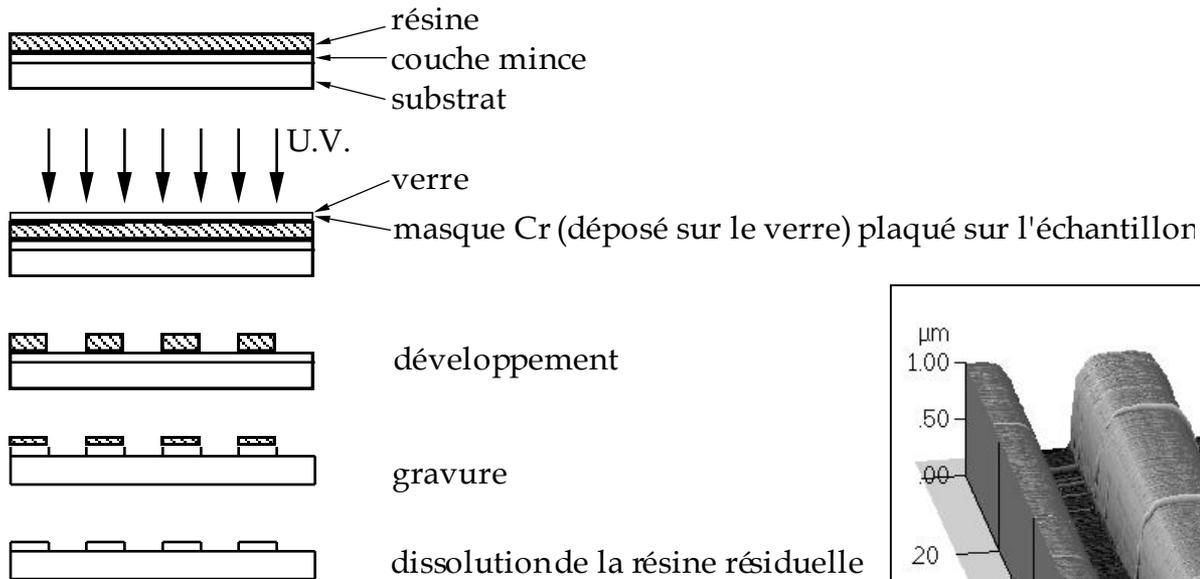


Schéma de mesure

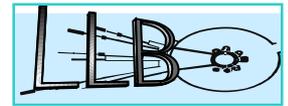
Une composante du vecteur de diffusion est dans le plan.

- Domaines magnétiques
- Organisation de polymères en surface

Réseaux gravés



Réseaux gravés



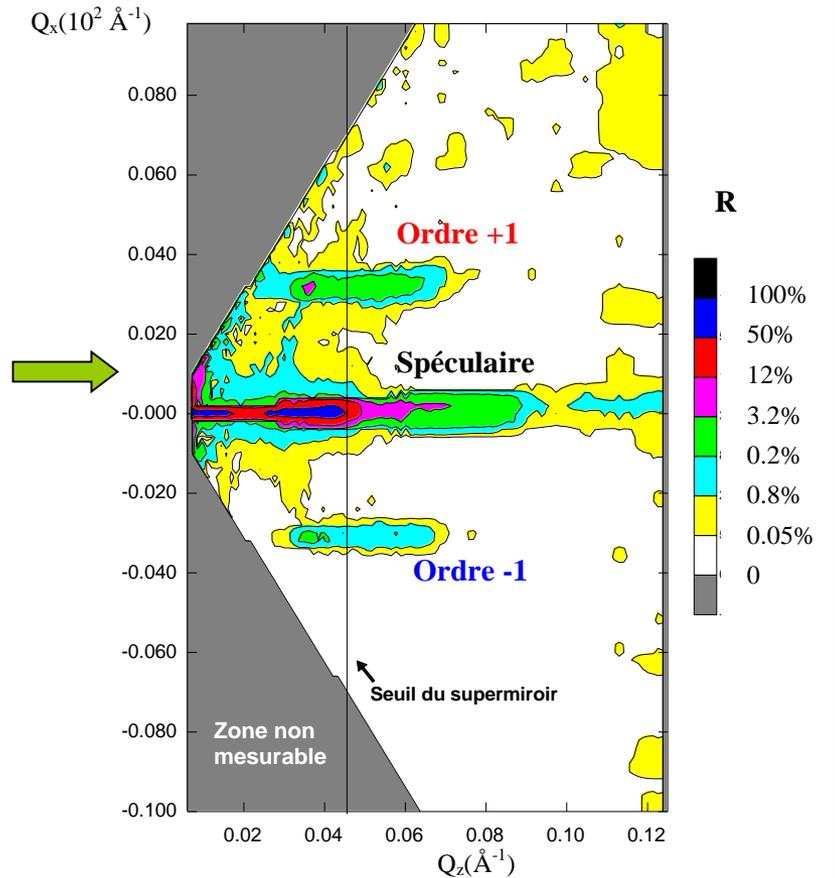
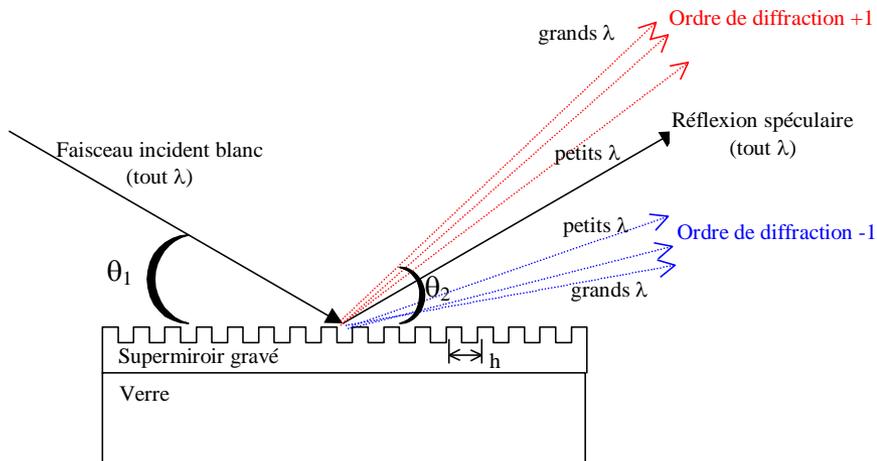
**Détecteur sensible
en position X ou XY**

h : pas du réseau ($2 \mu\text{m}$)

λ : longueur d'onde

$$Q_x = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \sin\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)$$

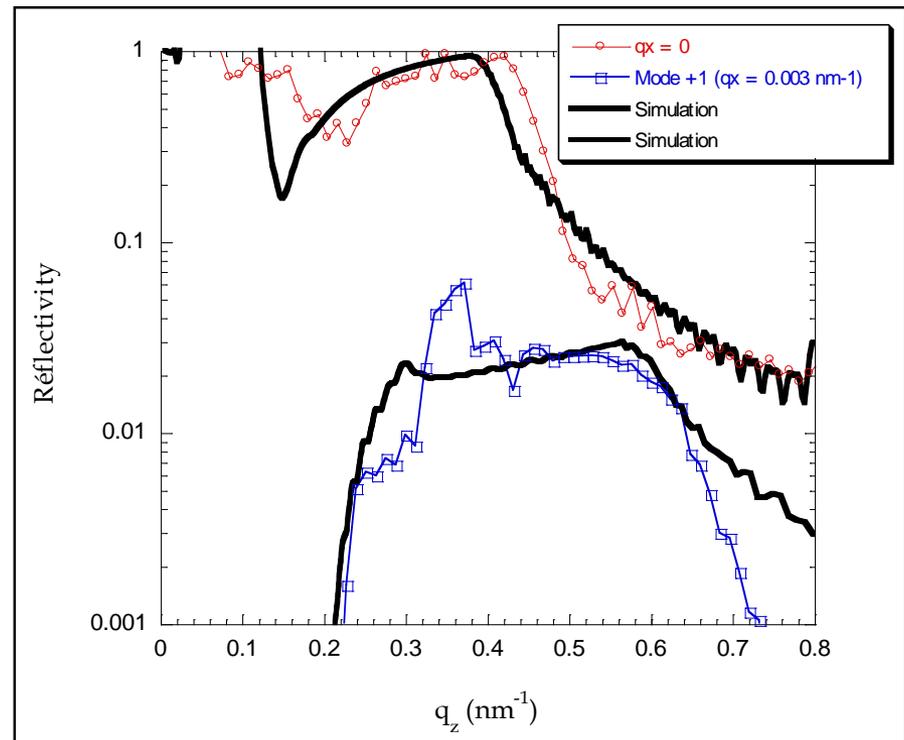
$$Q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2}\right) \cos\left(\frac{\theta_2 - \theta_1}{2}\right)$$



Simulations

Calcul de l'intensité
diffractée dans les
différents ordres possible

Calcul non encore
quantitatif



Conclusions

- Réflectivité neutrons et X : similaires

Spécificités neutrons

- Substitution isotopique (H/D)
- Faible absorption
- Sensibilité au magnétisme