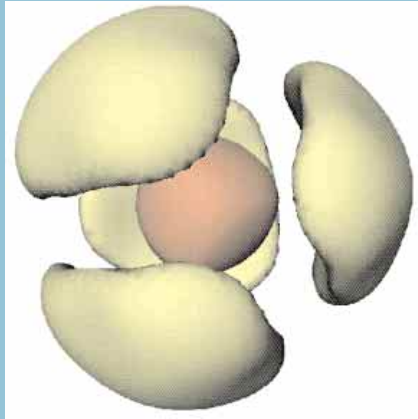


# La diffusion des neutrons thermiques

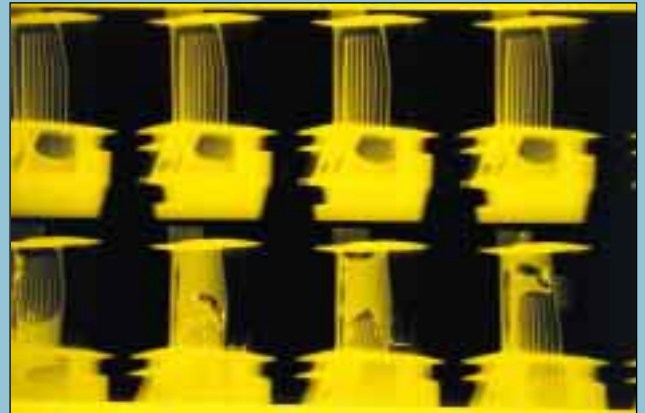
## ETUDES STRUCTURALES TRANSITIONS DE PHASE

- Céramiques, zéolithes, hydrures, alliages...
- Composés d'insertion
- Systèmes moléculaires
- Systèmes quasi-périodiques
- Dynamique de réseau
- ...



Désordre des protons (en jaune) d'un groupement ammonium dans un solide moléculaire  $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$  (reconstruction 3D par Maximum d'Entropie à partir du spectre de diffraction).

## RADIOGRAPHIE AUX NEUTRONS



Contrôle par neutronographie d'une série de 8 turbines à aubes (European Gas Turbine LTD).

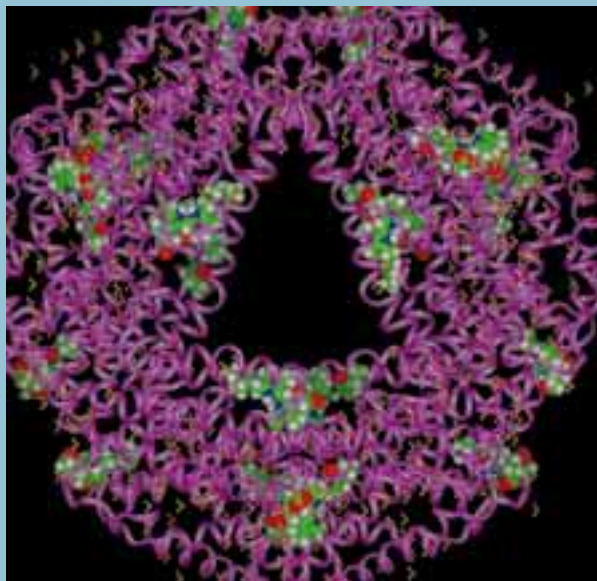
Les ailettes des 4 éléments du bas présentent des défauts de fabrication.

## BIOLOGIE

- Conformation des protéines
- Localisation des molécules d'eau
- Fonctionnement d'une membrane
- ...

## PHYSICO-CHEMIE

- Conformation des polymères
- Vésicules, micelles
- Microémulsions
- Electrolytes, gels
- ...

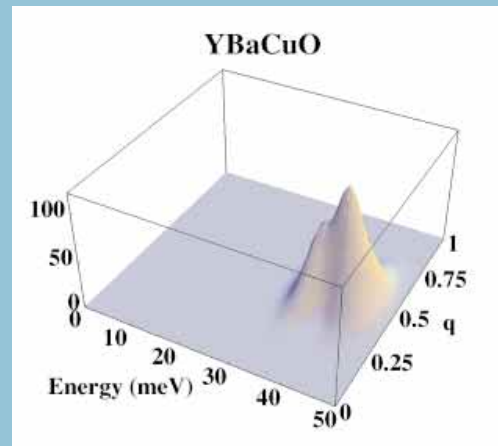


Structure en hélice de l'hexamine de la C-phycocyanine hydratée (simulation).

# La diffusion des neutrons thermiques

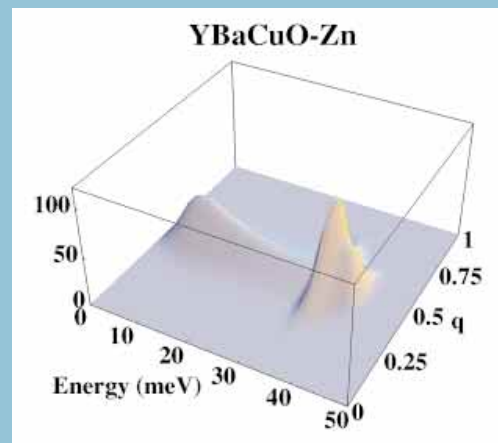
## MAGNETISME

- Magnétisme de basse dimensionnalité
- Magnétisme moléculaire
- Multicouches
- Nano particules
- ...



## SUPRA-CONDUCTIVITE

- Structure
- Diagrammes de phase
- Excitations
- Corrélations électroniques
- ...



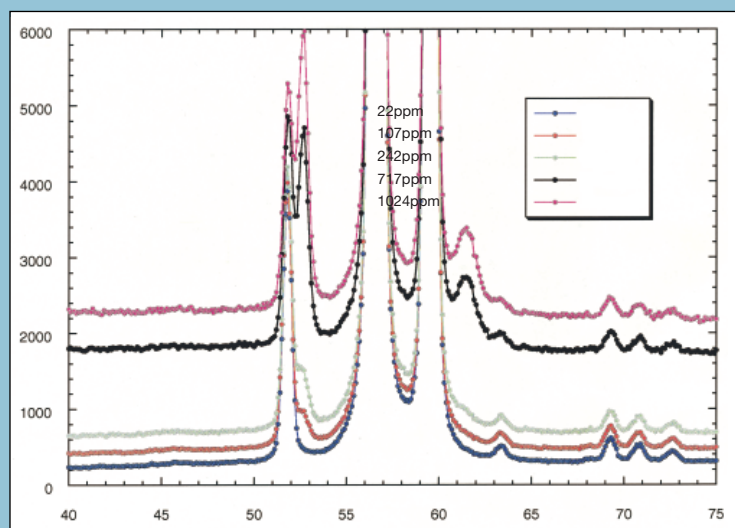
Spectres des excitations électroniques obtenus par diffusion inélastique de neutrons de :  
1) YBaCuO pur (supraconducteur)  
2) YBaCuO dopé au zinc (non supraconducteur)

## MATERIAUX

- Textures
- Contraintes
- Précipités
- Cavités
- Composites
- ...

## SYSTEMES DESORDONNES

- Alliages
- Nanostructures
- Liquides, amorphes
- Dynamique
- Transition vitreuse
- ...



Dosage de l'hydrogène dans une gaine de combustible par diffusion incohérente de neutrons.

# La diffusion des neutrons thermiques

## 1 - Rayonnement et matière

La connaissance des interactions entre ses constituants élémentaires est essentielle pour expliquer les propriétés physiques d'un matériau ou d'une classe de composés. A l'échelle microscopique, ces interactions déterminent :

- les relations d'ordre entre les atomes (ou les molécules) et entre les moments magnétiques électroniques,
- les caractéristiques dynamiques de chaque atome (dynamique individuelle) et les corrélations de phase entre les mouvements de 2 atomes distincts (dynamique collective). L'analogie existe pour les moments magnétiques.

Depuis plus d'un siècle se sont développées de nombreuses techniques regardant à l'échelle atomique qui permettent au physicien de décrire avec une précision toujours croissante ces interactions fondamentales. Une place privilégiée est occupée par les techniques où interviennent les interactions d'un rayonnement avec la matière : faisceaux de photons, d'électrons, de protons, de noyaux d'hélium... et de neutrons lents.

### Dualité Onde-Corpuscule

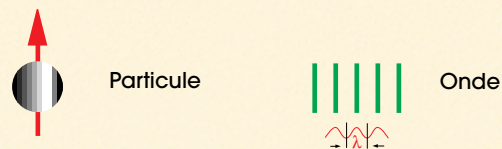
En 1924, Louis de Broglie écrit dans son traité de mécanique ondulatoire :

« A toute particule matérielle il convient d'associer une onde ; le mouvement de la particule se déduit des lois de propagation de l'onde associée ».

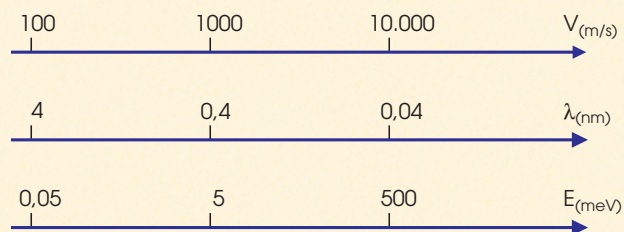
Cet énoncé, dont de nombreuses expériences sur les électrons et les photons montraient la pertinence, a longtemps divisé le monde scientifique sur la base d'une rationalité qui voudrait qu'un objet soit blanc ou noir, mais pas les deux à la fois : « Il est manifeste que l'application simultanée, sans critique, des deux représentations, ondulatoire et corpusculaire, conduit à des contradictions immédiates. On peut donc en conclure que l'emploi de ces représentations doit avoir des limites fixées par la nature ».

(W. Heisenberg, Les principes physiques de la théorie des Quanta, 1932).

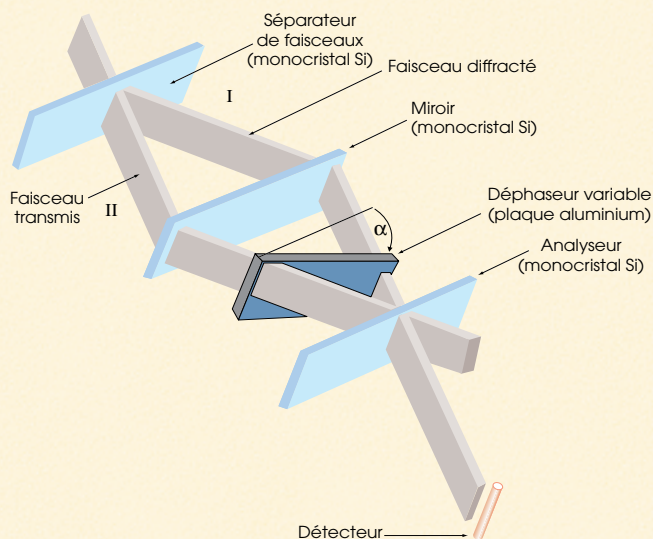
### Paramètres caractéristiques du neutron et expression du moment et de l'énergie dans les deux représentations



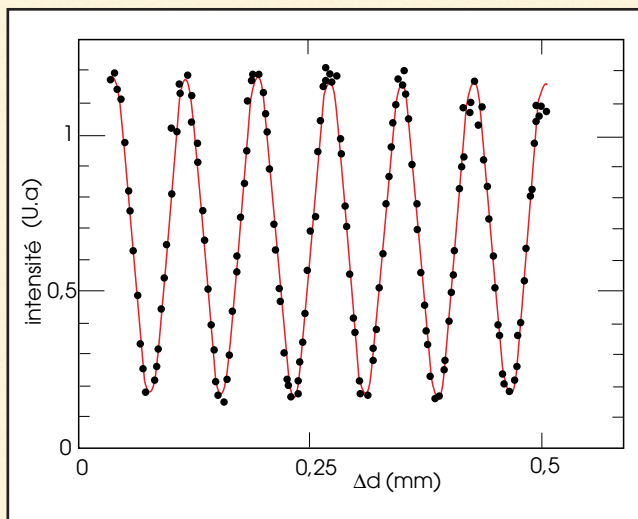
Charge :	0		
Masse :	$m = 1,67 \cdot 10^{-24} \text{ g}$		
Rayon :	$r_0 = 6 \cdot 10^{-16} \text{ m}$	Longueur d'onde :	$\lambda = \frac{h}{m v}$
Spin :	1/2	Nombre d'onde :	$k = \frac{2\pi}{\lambda}$
Moment Magn. :	$\mu = -1,9\mu_N$		
Moment :	$\vec{p} = m \vec{v}$	Moment :	$\vec{p} = \frac{h \vec{k}}{2\pi} = h \vec{k}$
Energie :	$E = \frac{1}{2} m v^2$	Energie :	$E = \frac{h^2 k^2}{2m \lambda^2} = \frac{h^2 k^2}{2m}$
	(v = vitesse)		(h = constante de Planck)



## Interférométrie neutronique



(a) Schéma d'un interféromètre à cristal



(b) Modulation du faisceau par effet d'interférences dans l'analyseur

Une démonstration de la nature ondulatoire du neutron est fournie par les résultats, identiques à ce que l'on connaît depuis longtemps avec la lumière, d'expériences d'interférométrie réalisées avec des faisceaux de neutrons. L'interféromètre est ici constitué par 3 monocristaux de silicium dont les plans réticulaires (plans d'atomes) sont tous parfaitement parallèles à une direction commune (fig a).

La physique ondulatoire nous enseigne que l'intensité du faisceau émergent a pour expression :

$$I = I_0 [ a + b \cos (\Delta d)]$$

où  $\Delta d$  est la différence de «chemin optique» entre les trajets suivis par les faisceaux. En introduisant une plaque d'aluminium (l'aluminium est très transparent pour les neutrons mais son indice neutronique, et donc son chemin optique par unité de longueur, est différent de celui de l'air) on fait varier  $\Delta d$  en changeant l'angle  $\alpha$  (déphaseur variable).

La figure (b) montre le nombre de neutrons compté par unité de temps dans le détecteur en fonction de  $\Delta d$ . La modulation observée signifie que dans le cristal analyseur, les 2 faisceaux se sont recombinés de façon « cohérente », en accord total avec l'hypothèse ondulatoire.

Un faisceau d'énergie et de direction de propagation définies et connues, traverse le matériau à étudier où il interagit avec ses constituants élémentaires. Dans un processus de diffusion, qui a pour conséquence un changement de direction de propagation et/ou d'énergie du rayonnement, l'interaction est spécifique du couple « rayonnement - constituant élémentaire ». Les caractéristiques du faisceau diffusé sont reliées, par la théorie de la diffusion, aux propriétés d'ordre et de dynamique. Ainsi, en utilisant plusieurs « rayonnements sonde », des informations différentes et complémentaires pourront être obtenues.

Parmi d'autres méthodes de mesure fréquemment utilisées, citons : les techniques de Résonance Magnétique (Nucléaire ou Electronique), les différents types de microscopie (électronique, en champ proche, ...), les spectroscopies Infra-Rouge et Raman, ...

## 2 - Interaction avec la matière

### A : Fonction de diffusion

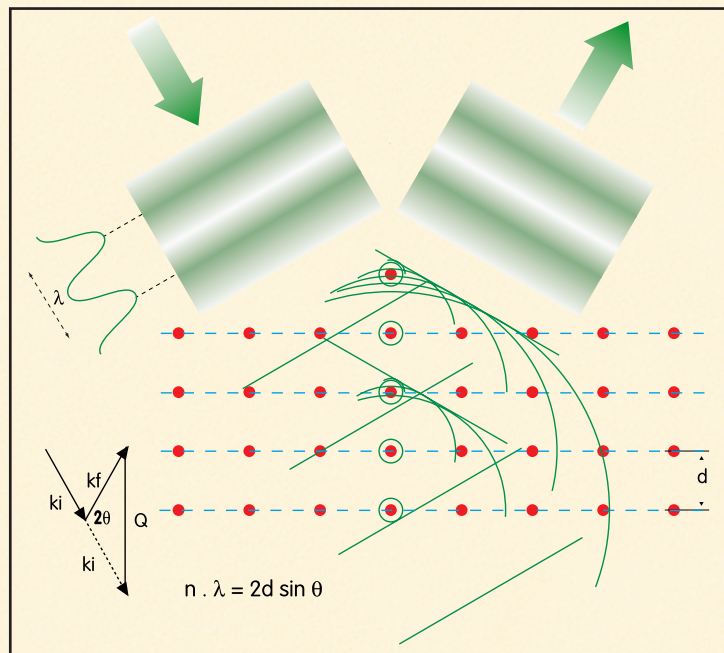
Revenons un instant sur la dualité onde-corpuscule. Lorsque les particules ont une grande énergie (pour les neutrons,  $E = 40 \text{ keV}$  correspond à  $\lambda = 10^{-4} \text{ nm}$ , très inférieur aux distances entre atomes dans la matière), la vision « corpusculaire » correspondant à l'image du choc entre 2 boules de billard est parfaitement justifiée (cf. « Processus de thermalisation » dans le chapitre « La source et les faisceaux sortis »). Au contraire, nous nous intéressons ici à des neutrons thermalisés dont la longueur d'onde est comprise entre 0,05 et 2 nm, donc comparable aux distances inter-atomiques. La théorie nous indique que dans ces conditions, ce sont les phénomènes de « diffraction » qui sont alors prédominants, et ceux-ci ne se traitent de manière rigoureuse que dans une vision « ondulatoire ».

Dans le faisceau incident, un neutron est défini par son vecteur d'onde  $\vec{k}_i$  et son énergie  $E_i$  ; après diffusion, son vecteur d'onde est devenu  $\vec{k}_f$  et son énergie  $E_f$ . A partir des lois de conservation (moment et énergie) résultant de l'application des premiers principes de la physique, on déduit que le neutron et le système diffusant ont échangé :

- un moment  $\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$   $\vec{Q} = \text{transfert de moment}$
- une énergie  $\hbar \omega = E_i - E_f$   $\Delta E = \hbar \omega = \text{transfert d'énergie}$

### La diffraction de Bragg

Si les diffuseurs (atomes) présentent un ordre périodique, on obtient dans certaines directions une superposition cohérente (c'est-à-dire ayant toutes la même phase à  $2\pi$  près) des ondes sphériques produites par chaque diffuseur. Au total on aura dans ces directions une onde plane de grande amplitude (diffraction de Bragg). L'angle  $2\theta$  dont est dévié le faisceau dépend de la périodicité du réseau ( $d$ ) et de la longueur d'onde incidente ( $\lambda$ ).

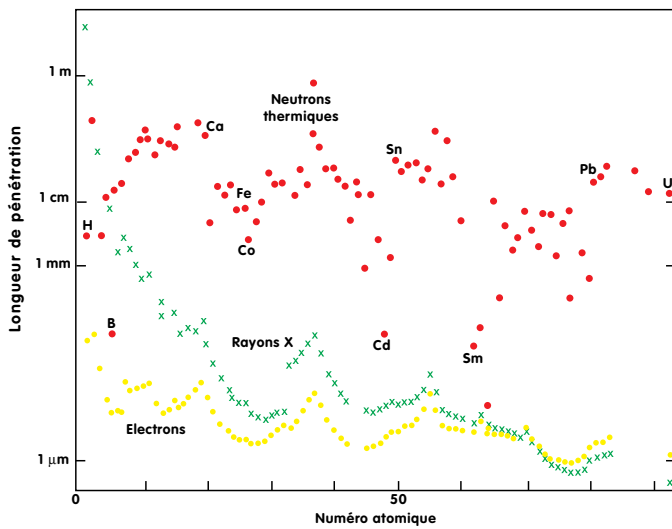


Diffusion d'une onde par un plan d'atomes ordonnés.

La probabilité de cet échange (notée  $S(\vec{Q}, \omega)$ , fonction de diffusion) est mesurée par le nombre de neutrons ( $k_f, E_f$ ) ; elle est directement liée à la nature et à la force des interactions entre l'onde et le diffuseur.

Ce sont les caractéristiques de cette interaction qui vont faire connaître les propriétés des diffuseurs accessibles à l'expérience. Ce sont elles qui, comme nous allons le voir maintenant, font de la diffusion neutronique un outil indispensable pour l'étude de nombreuses propriétés de la matière condensée.

## B : Interaction neutron - atome



Profondeur de pénétration d'un faisceau de neutrons thermiques (0,18 nm), de rayons X (0,1 nm) ou d'électrons (0,003 nm) en fonction du numéro atomique. (Notez l'échelle logarithmique en ordonnée).

- ❑ Ne portant pas de charge électrique, le neutron n'a pas d'interaction électrostatique avec le nuage électronique de l'atome.
- ❑ En revanche, il est sensible aux nucléons du noyau de l'atome. C'est avec ce dernier qu'il interagit par des forces « nucléaires », c'est-à-dire à très courte portée (diamètre d'un noyau  $\approx 10^{-12}$  cm).

Ces caractéristiques entraînent 3 différences importantes entre neutrons et rayons X (RX) :

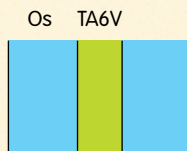
- Du fait de ses faibles interactions avec la matière, le neutron possède un grand pouvoir de pénétration. Contrairement aux RX qui ne voient les atomes que sur une épaisseur de quelques  $\mu\text{m}$  ( $10^{-6}$  m) à partir de la surface, les neutrons permettent de sonder la totalité des atomes d'un échantillon massif.

## Mesure de contraintes résiduelles dans une prothèse de hanche

Les prothèses de hanche sont des structures en titane massif (TA6V) recouvertes d'une couche de quelques dizaines de  $\mu\text{m}$  d'hydroxyapatite (HAp).



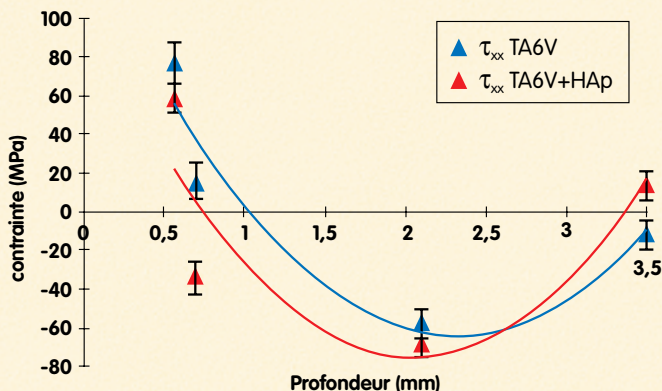
La prothèse est implantée au sein de l'os.



Celui-ci « colonise » la couche de HAp et, en quelques mois la transforme en os, assurant l'adhérence avec le titane.



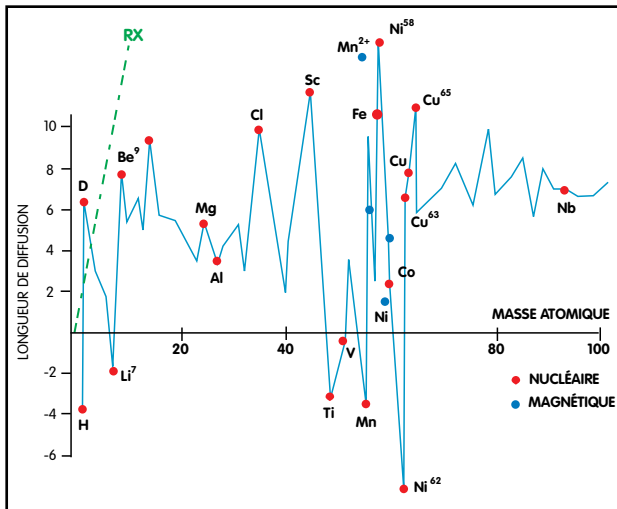
Au bout d'un temps moyen de 20 ans, on observe une perte d'adhérence due à des « décollements ». Une nouvelle intervention est alors nécessaire.



Contrainte résiduelle dans le titane en fonction de la profondeur.

Une des causes possibles de cette durée de vie limitée pourrait être l'apparition de contraintes dans le titane au cours de la phase de transformation HAp  $\rightarrow$  Os. Grâce à leur grand pouvoir de pénétration, les neutrons permettent la mesure de ces contraintes au sein de la prothèse. Le résultat présenté ci-contre montre que, avant implantation, le dépôt du revêtement HAp n'a que peu de conséquences sur le niveau des contraintes internes, au demeurant globalement faibles.

- L'interaction « nucléaire » dépend du nombre de nucléons du noyau et des niveaux d'énergie qu'ils occupent. Elle varie sans corrélation avec le numéro atomique Z alors que, pour les RX, elle est proportionnelle au nombre d'électrons présents. Les neutrons permettent ainsi de « voir » certains atomes légers peu visibles par les RX. Une application importante est la localisation de l'hydrogène dans les systèmes biologiques cristallisés et les cristaux moléculaires.

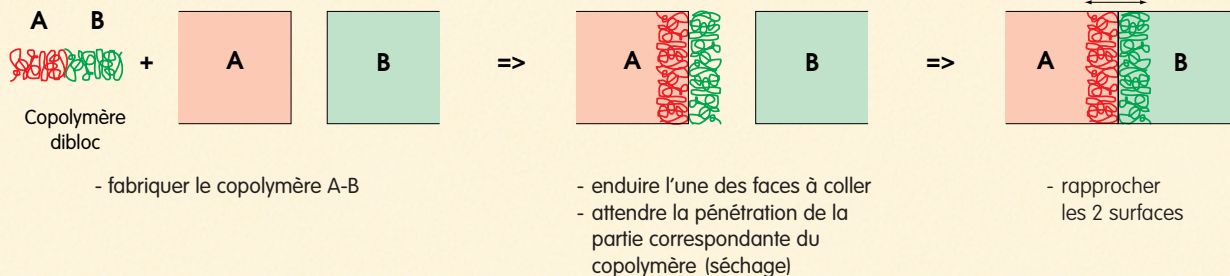


Longueur de diffusion des neutrons thermiques par divers atomes.

Interaction du neutron avec l'élément correspondant, mesurée en unité de longueur ( $10^{-12}$  cm). Dans un matériau constitué de plusieurs types d'atomes, chaque espèce contribue à la diffusion par le carré de sa longueur de diffusion. La droite en tirets verts est la même quantité pour les rayons X.

- Enfin, 2 isotopes d'un même élément auront des interactions différentes ce qui n'est pas le cas pour les RX (2 isotopes ont le même nombre d'électrons). Cette propriété est à la base de mesures « différentielles » par substitution isotopique, telles que la mesure de facteurs de structure partiels ou de la conformation d'objets (macromolécules, micelles, vésicules,...) par variation de contraste.

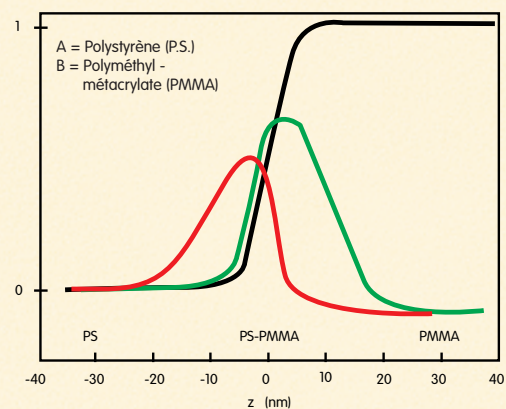
Une méthode pour coller 2 objets, l'un en polymère A, l'autre en polymère B, consiste à :



En première approximation, tous les polymères sont constitués de carbone et d'hydrogène en proportions voisines et donc possèdent le même pouvoir diffusant (pas de contraste).

Grâce à la deutération sélective de l'un ou de l'autre des composants de ce système (A, B, A-B), les neutrons permettent de quantifier la concentration des différentes macromolécules lorsqu'on traverse la zone de collage.

- PS(h)/PS(h) - PMMA(d)/PMMA(d) : concentration totale en PMMA
- PS (h)/PS(d) - PMMA(h)/PMMA(h) : concentration en PS appartenant au copolymère
- PS(h)/PS(h) - PMMA(d)/PMMA(h) : concentration en PMMA appartenant au copolymère

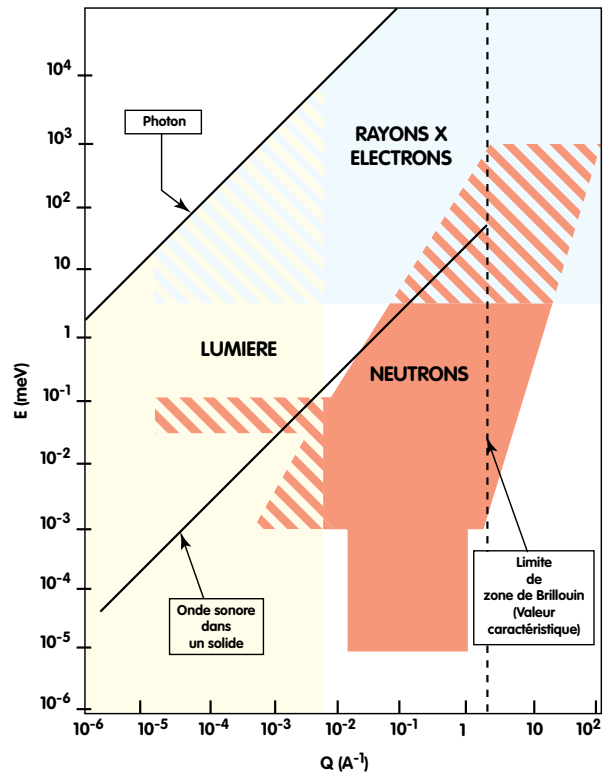


Concentration des différentes composantes en fonction de la position.

□ Numériquement, la relation qui lie l'énergie  $E$  du neutron et sa longueur d'onde associée ( $\lambda$ ) est tout-à-fait favorable à l'étude de la matière condensée. En effet, la masse du neutron permet de satisfaire simultanément 2 exigences :

- une longueur d'onde comparable aux distances interatomiques (qqs  $10^{-1}$  nm) et donc la possibilité de figures d'interférence (diffraction),
- une énergie du même ordre de grandeur que les énergies d'excitation des diffuseurs (atomes ou moments magnétiques) qui sont ainsi facilement mesurables.

Régions de l'espace [transfert de moment ( $Q$ ), transfert d'énergie ( $E$ )] accessibles par différents rayonnements sondes.



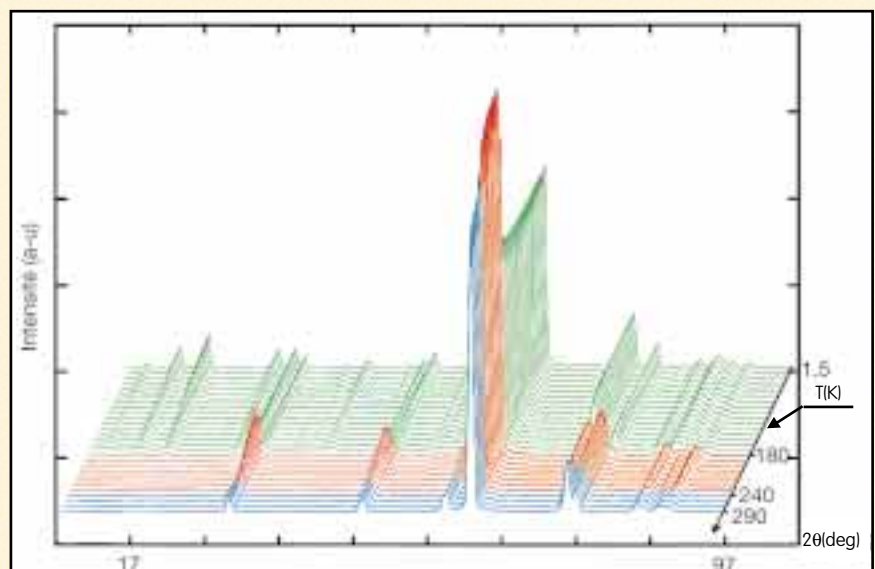
□ Le neutron porte un spin 1/2. Il est équivalent à un moment magnétique  $\vec{\mu}_N$  et de ce fait, sensible aux champs magnétiques créés par les électrons non appariés présents dans le matériau étudié. Dans ces matériaux magnétiques, le potentiel d'interaction matière-neutron comprend un terme de couplage « spin neutron - moment magnétique atomique » qui, de façon similaire au terme d'interaction neutron-noyaux, permet d'étudier l'ordre (structures magnétiques) et la dynamique de ces moments.

## Transitions de phase magnétique

La perovskite de manganèse  $Pr_{0.5}Ca_{0.09}Sr_{0.41}MnO_3$  présente, en fonction de la température, une succession de transitions de phase structurale et magnétique qui s'exprime par des modifications du diagramme de diffraction :

- $T > 240$  K, phase paramagnétique (courbes bleues)
- $240 > T > 180$  K, phase ferromagnétique (courbes rouges)
- $T < 180$  K, phase antiferromagnétique (courbes vertes) avec un ordre de charge des ions  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$

Diagrammes de diffraction neutronique à différentes températures.





## Voir l'atome d'hydrogène

Lorsqu'une même structure associe des éléments de numéros atomiques  $Z$  très différents, l'élément le plus léger ne donne qu'une contribution très faible au faisceau de rayons X diffracté (chaque espèce  $y$  contribue proportionnellement à  $Z^2$ ). Au contraire les neutrons thermiques ont une forte interaction avec l'hydrogène.

*Les composés de type  $AB_5$  ont la propriété de stocker, de façon réversible, de grandes quantités d'hydrogène à température et pression ambiantes. Le remplacement d'une fraction des atomes  $B$  par un autre métal améliore souvent les performances de ce stockage. Dans la maille hexagonale de  $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}$  il est possible d'insérer jusqu'à près de 6 atomes d'hydrogène (ou de deutérium). La diffraction de neutrons a permis de localiser précisément leurs positions.*

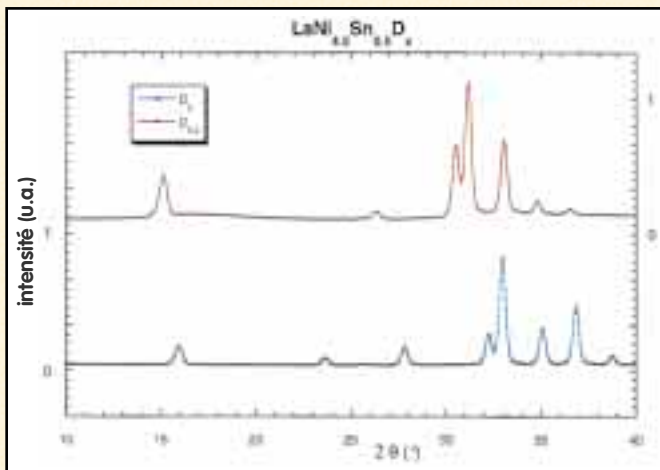
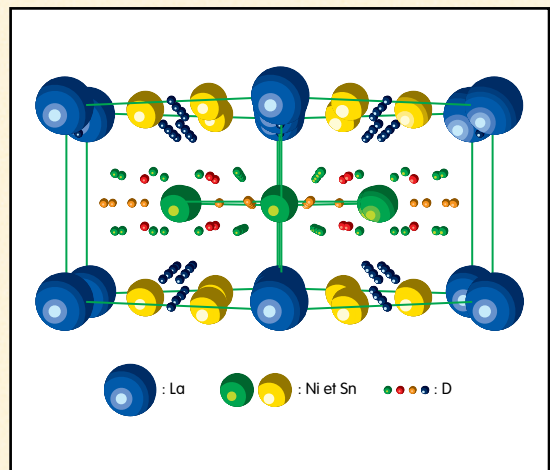
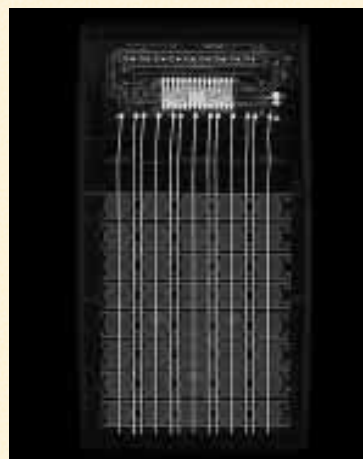
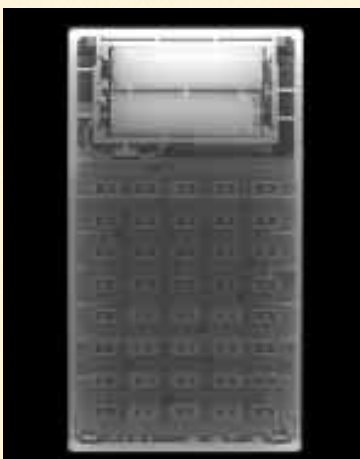


Diagramme de diffraction par une poudre de  $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}$  et  $LaNi_{4.5}Sn_{0.5}D_{5.2}$ .



Position des atomes dans la maille.

*L'insertion de deutérium gonfle la maille (les pics de diffraction se déplacent) et change les intensités relatives de certains pics.*



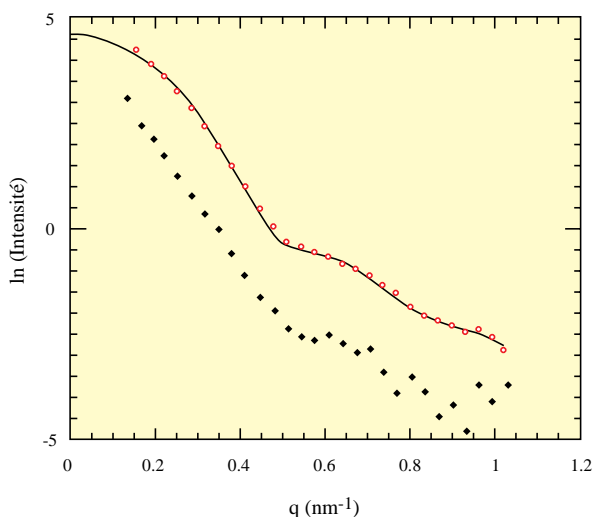
Clichés « neutrons » et « rayons X » d'une calculatrice Texas Instrument.

Une application pratique de cette grande « visibilité » de l'hydrogène est de permettre la visualisation, par « neutronographie » d'un matériau organique (c'est-à-dire contenant principalement du carbone et de l'hydrogène) enfermé dans un récipient métallique. C'est ainsi que les dispositifs pyrotechniques qui assurent la séparation en vol des différents étages du lanceur Ariane sont systématiquement « neutronographiés » grâce aux neutrons produits par le réacteur Orphée.

### 3 - Apport spécifique de la spectrométrie neutronique

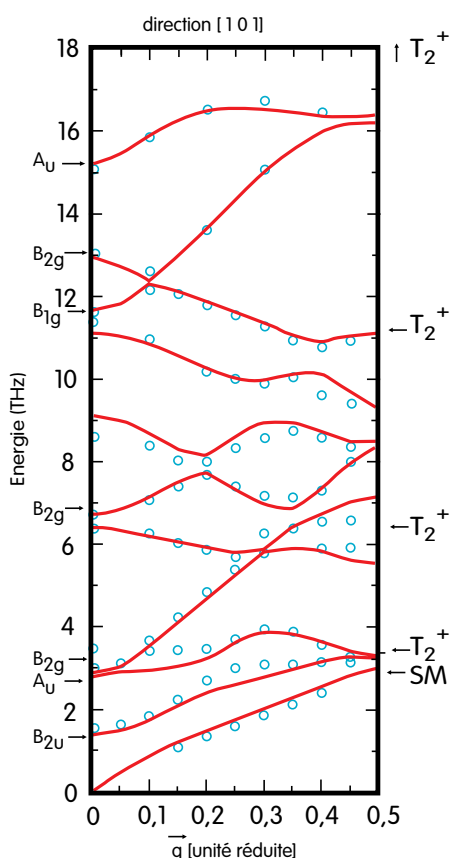
Ainsi, résultant de ses caractéristiques (charge nulle, masse, spin) le neutron possède, d'une part des propriétés uniques (interaction différente avec 2 isotopes, pouvoir de pénétration, interaction magnétique), et d'autre part, des propriétés que l'on ne trouve réunies dans aucun autre rayonnement sonde. Donnons, pour terminer ce chapitre, quelques exemples dans lesquels ces propriétés s'appliquent :

- Plus intense, plus facile à produire et à mettre en œuvre, l'utilisation des faisceaux de RX doit être à la base de toute étude structurale. Mais si l'on veut localiser des atomes légers au milieu d'atomes lourds, mettre en évidence des corrélations spécifiques entre certains atomes dans un liquide ou caractériser des amas dans un alliage, l'intérêt des faisceaux de neutrons est aisé à démontrer. Par exemple, l'utilisation de l'interaction magnétique entre le neutron et l'atome de fer permet de mettre en évidence la précipitation d'amas de cuivre dans certains aciers soumis à un rayonnement neutronique important.



Diffusion de neutrons par un échantillon polycristallin de Fe Cu<sub>1,5</sub>% après vieillissement thermique (312h, 500°C).

Intensités mesurées en diffusion aux petits angles en appliquant un champ magnétique de 1,4 T. Les contributions nucléaire et magnétique peuvent être séparées du fait de l'anisotropie de la diffusion magnétique : elle est nulle dans la direction  $\vec{q} // \vec{H}$  (♦) et maximale dans la direction  $\vec{q} \perp \vec{H}$  (o). L'intensité diffusée peut être ajustée (—) de manière satisfaisante en prenant en compte une distribution gaussienne de taille, centrée autour d'un rayon moyen de 8 nm, de particules sphériques constituées de cuivre pur. Cette étude fait partie d'une recherche sur les mécanismes d'une éventuelle fragilisation des cuves de certains réacteurs après plusieurs années de fonctionnement.



- De même, les spectrométries infra-rouge et Raman donnent accès à la valeur des énergies d'excitation élastique dans les solides (phonons). Mais la longueur d'onde des photons utilisés ne permet, au premier ordre en tout cas, qu'un couplage avec des modes en centre de zone ( $q \approx 0$ ). La mesure des caractéristiques de la propagation (courbes de dispersion) dans toute la zone de Brillouin, indispensable si l'on veut tester des modèles de potentiel d'interaction entre atomes d'un cristal, requiert une étude par spectrométrie neutronique.

#### Transition de spin-Peierls dans CuGeO<sub>3</sub>

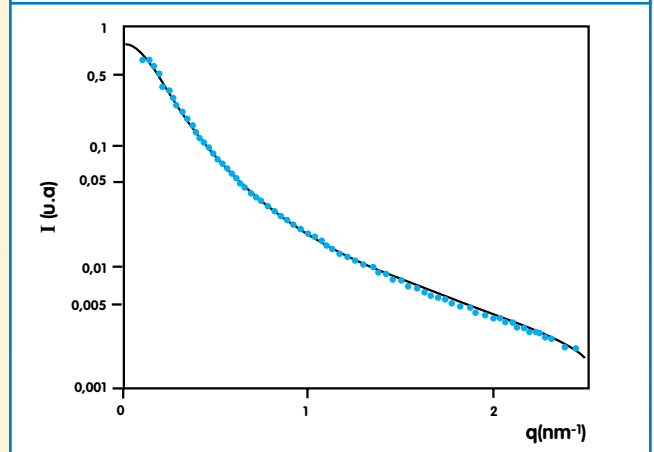
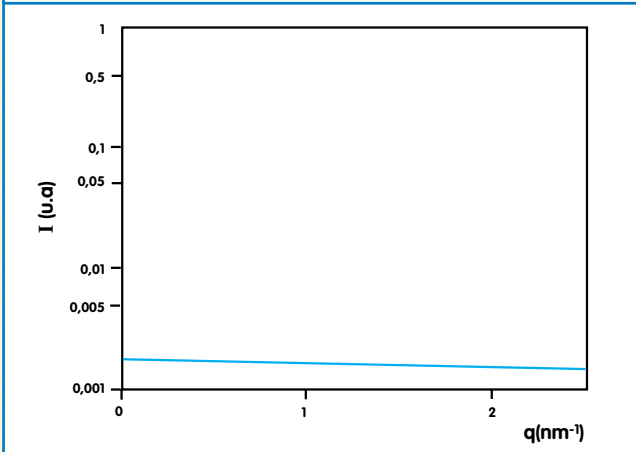
Dans CuGeO<sub>3</sub>, les ions Cu<sup>2+</sup> forment des chaînes de spins 1/2 couplés antiferromagnétiquement. Lorsqu'on baisse la température, la tendance à un ordre antiferromagnétique quasi-unidimensionnel est en compétition avec une dimérisation où 2 spins voisins forment une entité à spin nul pour réaliser un état fondamental non magnétique.

Un couplage entre les spins et les vibrations du réseau (phonons) favorise cette dimérisation et aboutit à une transition structurale avec déplacement des ions Cu<sup>2+</sup> : c'est la transition spin-Peierls. La mesure, par diffusion inélastique des neutrons sur un monocristal de CuGeO<sub>3</sub>, des courbes de dispersion de phonons fournit des indications sur l'origine microscopique du couplage. Ci-contre sont reportés, une partie des résultats obtenus à température ambiante et le spectre calculé (trait plein) à partir d'un modèle de dynamique de réseau. Les modes ayant la symétrie mise en jeu dans la transition sont notés  $T_2^+$  sur la figure.

- Il est important, tant en physico-chimie qu'en biologie, de pouvoir mesurer des objets de quelques nanomètres, de préciser leurs formes et, s'ils sont hétérogènes, de connaître la répartition de chacun des composants. Si là encore, la diffusion aux petits angles des RX est largement utilisée, il est des cas où seule l'utilisation des neutrons peut donner la réponse.

## Fondu de polymère « vu » par un faisceau de neutrons

Pour préciser la conformation d'une macromolécule au milieu de ses semblables (polymère solide ou fondu), on incorpore quelques macromolécules où l'hydrogène a été remplacé par du deutérium. Ces molécules deviennent « différentes » pour les neutrons et donc observables. La substitution isotopique H→D introduit un « contraste » au sein d'une assemblée chimiquement homogène.

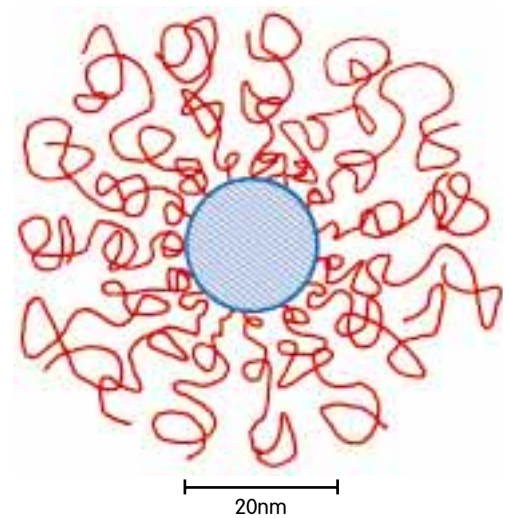
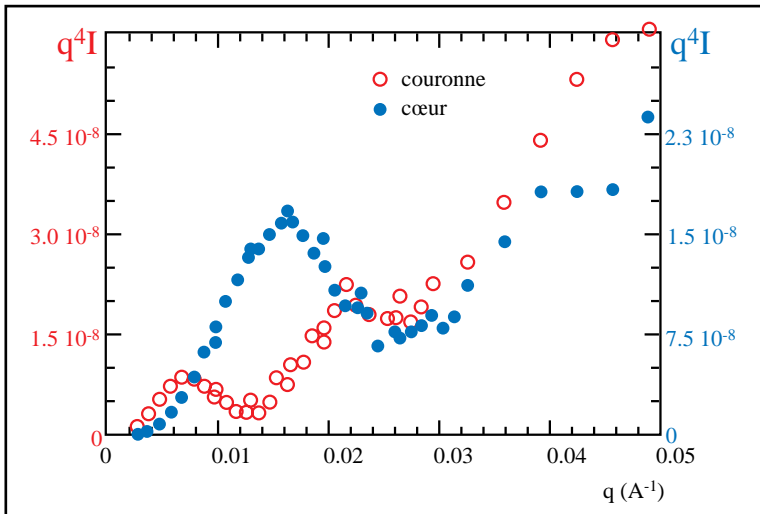


(a) Toutes les chaînes sont hydrogénées : il n'y a pas de contraste, donc très peu d'intensité diffusée.

(b) 13% des chaînes sont deutériées : le contraste H/D permet de mesurer les caractéristiques d'une chaîne.

Conformation des chaînes (figures du haut) et intensité diffusée (figures du bas) par un fondu de polystyrène.  
En noir : chaînes hydrogènes ; en rouge : chaînes deutériées.

Observation des composantes d'un objet hétérogène par variation de contraste.



Intensité diffusée par des particules colloïdales de silice auréolées de polymères greffés sur leur surface selon que l'on observe le cœur de silice seulement ou la couronne de polymères seulement. Par un choix judicieux de la proportion  $H_2O/D_2O$  on peut ajuster la longueur de diffusion neutronique du solvant à celle de l'un ou l'autre des constituants de la particule, celui-ci devenant alors parfaitement « transparent ». En faisant ainsi varier le « contraste neutronique », on fait apparaître des constituants différents et par là on simplifie le problème que l'on saura alors résoudre.

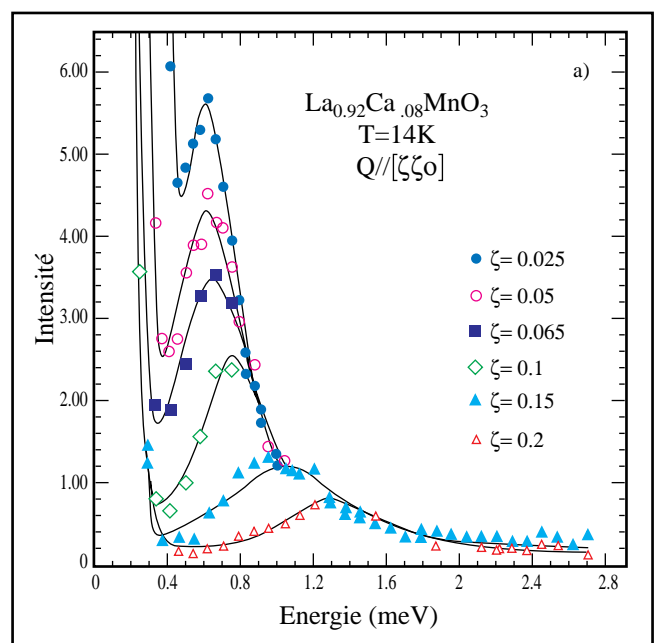
- L'interaction entre le neutron et les moments magnétiques d'origine électronique portés par l'atome permet d'étudier le magnétisme à l'échelle microscopique :

- les **relations d'ordre** (ferro, antiferro, ferri magnétisme ; structures magnétiques hélicoïdales, cantées, ...) sont mesurées par diffraction.
- les **excitations magnétiques** sont accessibles par diffusion inélastique.

Spectres en énergie à différents vecteurs d'onde observés dans le semi-conducteur magnétique dopé  $La_{1-x}Ca_xMnO_3$ .

Les composés  $RMnO_3$  ( $R =$  Terre Rare, structure perovskite) montrent une forte variation de résistivité lorsqu'on les soumet à un champ magnétique extérieur (magnéto-résistance géante).

L'introduction de trous d'électrons par substitution de La par Ca fait apparaître une branche d'excitations supplémentaire. La très forte décroissance de l'intensité quand le vecteur d'onde augmente révèle l'existence d'un petit domaine ferromagnétique associé à ces nouvelles excitations, indiquant l'existence de « gouttelettes de charge » dans ce composé.



## Interaction neutron-noyau : le pseudo-potentiel de Fermi

Un neutron et un noyau interagissent par l'intermédiaire de forces nucléaires dont l'expérience montre que la portée est courte, de l'ordre de  $10^{-13}$  cm.

Cette distance d'interaction est, d'une part petite devant le rayon moyen d'un noyau ( $\sim 10^{-12}$  cm), d'autre part négligeable devant la longueur d'onde des neutrons thermiques ( $\sim 10^{-8}$  cm).

On peut montrer que dans ces conditions :

- la diffusion du neutron est isotrope, c'est-à-dire équiprobable dans toutes les directions de l'espace (diffusion à caractère 's') ;
- à l'extérieur du noyau, la fonction d'onde du neutron diffusé est peu différente de la fonction d'onde initiale (onde plane), et donc calculable par un traitement en perturbation au 1<sup>er</sup> ordre (approximation de Born) ;
- un seul paramètre, indépendant de l'énergie du neutron incident, suffit à décrire l'interaction. Ce paramètre, ( $b$ =longueur de diffusion) est un nombre complexe homogène à une longueur. Sa partie réelle peut être positive ou négative selon que l'interaction neutron-noyau est attractive ou répulsive. Sa partie imaginaire représente la probabilité que le neutron soit absorbé par le noyau.

Fermi a proposé une description phénoménologique de cette interaction sous la forme d'un « pseudo-potentiel » ayant les propriétés voulues : par rapport à une origine arbitraire, si le neutron est en  $\vec{r}$  et le noyau en  $\vec{R}$  :

$$V(r) = b \delta(\vec{r} - \vec{R})$$

Dans le cas où l'on a une assemblée de  $N$  atomes, les noyaux sont numérotés de 1 à  $N$

$$V(r) = \sum_1^N b_j \delta(\vec{r} - \vec{R}_j)$$

$b_j$  = longueur de diffusion de l'atome  $j$

## Interaction neutron-moment magnétique atomique

Le neutron porte un spin  $\vec{I}_n$  ( $|I_n| = \frac{1}{2}$ ). Il est équivalent à un moment magnétique

$\vec{\mu}_N = -\gamma_N \frac{e\hbar}{m_n c} \vec{I}_n$  ;  $\gamma_N = 1,91$  (rapport gyromagnétique) qui crée à la distance  $r$  un champ magnétique :

$$\vec{H}_N(r) = \text{rot} \frac{\vec{\mu}_N \wedge \vec{r}}{|r|^3}$$

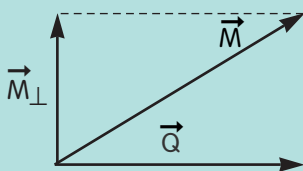
Le potentiel d'interaction entre le neutron et un électron non apparié de l'atome diffuseur, donc porteur d'un moment magnétique  $\vec{\mu}_e$ , s'écrit :

$$V_e(\vec{r}) = -\vec{\mu}_e \cdot \vec{H}_N$$

et l'interaction magnétique totale s'obtient en sommant sur tous les électrons non appariés :

$$V_j(\vec{r}) = \sum_e V_e(\vec{r})$$

Il est beaucoup plus facile de travailler dans l'espace de Fourier :



$$V_j(\vec{Q}) = \left( \frac{2\pi\hbar^2}{m_N} \right) \int d\vec{r} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}} V_j(\vec{r})$$

$$V_j(\vec{Q}) = \left( \gamma_N \frac{2e}{\hbar c} \right) \vec{M}_\perp(\vec{Q}) \cdot \vec{I}_n$$

$$\vec{M}(\vec{Q}) = \sum_e \vec{\mu}_e e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_e}$$

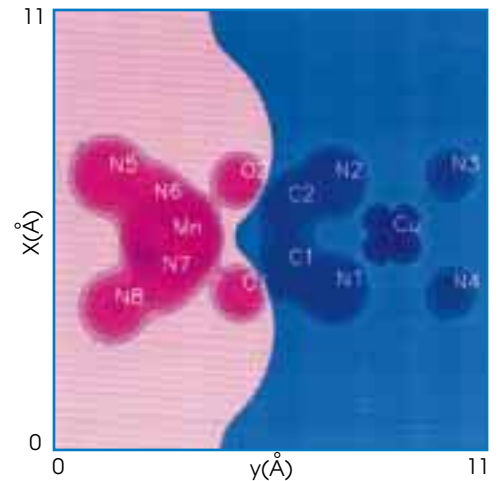
$\vec{r}_e$  = coordonnée de l'électron  $e$

$\vec{M}_\perp(\vec{Q})$  = composante de  $\vec{M}(\vec{Q})$  dans le plan perpendiculaire à  $\vec{Q}$ .

- Mieux encore, avec un faisceau dont tous les neutrons ont une même direction de spin, par exemple  $\mathcal{J}_z = +\frac{1}{2}$  (faisceau polarisé que l'on sait produire), la mesure du nombre de neutrons dont le spin a été renversé ( $\mathcal{J}_z = -\frac{1}{2}$ ) après diffusion permet de déterminer, avec une très grande précision, la **densité locale** de moment magnétique.

Dans ce composé les ions  $Mn^{2+}$  et  $Cu^{2+}$  sont reliés par un pont organique oxamide (-O-C-N-). La densité de spin est représentée en projection selon la direction perpendiculaire au pont. L'existence d'une région de forte densité positive (en rouge) localisée sur le manganèse (Mn) et d'une région de densité négative (en bleu) centrée sur le cuivre (Cu) confirme l'établissement d'un couplage antiferromagnétique entre les ions métalliques via le pont organique, conduisant à un état fondamental de spin  $S = 2$ . La plus grande délocalisation de la densité de spin négative sur le pont reflète le caractère plus fortement covalent du cuivre par rapport au manganèse.

L'intérêt de ce composé bimétallique réside dans le fait qu'il est similaire au maillon élémentaire des chaînes (Mn, Cu) qui forment un des premiers composés moléculaires présentant un ordre ferromagnétique.



Carte de densité de spin induite par un champ magnétique extérieur dans un composé moléculaire paramagnétique (diffraction de neutrons polarisés).

## Polarisation d'un faisceau de neutrons

Le neutron porte un spin  $\mathcal{J}$  ( $|\mathcal{J}| = \frac{1}{2}$ ). Les composantes de ce spin projeté sur une quelconque direction de l'espace (par exemple un champ magnétique extérieur), ne peuvent prendre que les valeurs  $\mathcal{J}_z^{(+)} = \frac{1}{2}$  et  $\mathcal{J}_z^{(-)} = -\frac{1}{2}$  (mécanique quantique).

Le faisceau issu du réacteur est non polarisé, c'est-à-dire qu'il contient 50 % de neutrons  $\mathcal{J}_z^{(+)}$  et 50 % de neutrons  $\mathcal{J}_z^{(-)}$ . La production de faisceaux où tous les neutrons ont la même direction de spin est une opportunité très intéressante pour les études magnétiques. Nous citerons ici les 2 méthodes couramment employées aujourd'hui, et une méthode d'avenir.

### 1) Diffraction par un cristal ferro-magnétique

Lorsqu'un atome porte un moment magnétique, son interaction avec le neutron est la somme des interactions neutron – noyau (amplitude  $b$ ) et neutron – moment magnétique (amplitude  $f_{mg}$ ).

Si, à la fois, ces atomes sont régulièrement disposés (cristal) et que leurs moments magnétiques sont tous parallèles (ferro-magnétique), l'intensité des pics de Bragg est proportionnelle à  $(b \pm |f_{mg}|)^2$ . Le signe à choisir dépend de l'orientation mutuelle du spin du neutron et du moment magnétique de l'atome. Si on choisit le cristal et le pic de Bragg tels que  $b \approx |f_{mg}|$ , c'est-à-dire  $(b - |f_{mg}|) \approx 0$ , le faisceau diffracté ne contiendra que les neutrons ( $\vec{\mathcal{J}} // \vec{m}$ ) ( $\mathcal{J}_z^{(+)}$ ).

### 2) Réflexion par un « miroir magnétique »

A la surface de séparation entre le vide et un milieu d'indice  $n$ , un faisceau de neutrons subit une réflexion totale si son angle d'incidence  $\varphi$  est inférieur à une valeur critique  $\varphi_c = \sqrt{2(1-n)}$  (cf. chapitre 2, « guide de neutrons »). Dans le cas d'un milieu magnétique soumis à un champ extérieur  $\vec{H}$ , le facteur  $(1-n)$  comporte 2 termes qui s'ajoutent si le spin du neutron  $\vec{\mathcal{J}}$  est parallèle à l'induction  $\vec{B}$  (angle critique  $\varphi_c^{(+)}$ ) et se retranchent s'ils sont antiparallèles ( $\varphi_c^{(-)}$ ). Si ces termes sont voisins,  $\varphi_c^{(-)} \approx 0$  et pour toutes les incidences  $0 < \varphi < \varphi_c^{(+)}$  seuls les neutrons  $\mathcal{J}_z^{(+)}$  seront réfléchis.

Remarque : dans ce cas, le faisceau réfléchi n'est pas monochromatique

### 3) Filtrage des spins par $^3\text{He}$ polarisé

Une méthode très prometteuse, en cours de développement, s'appuie sur le fait que la section de capture de  $^3\text{He}$ , isotope de l'atome d'hélium à 3 nucléons (2 protons et 1 neutron), dépend du spin du neutron incident. Si celui-ci peut s'apparier avec le spin du nucléon célibataire pour former une paire à spin total nul (spins antiparallèles), la section de capture est très forte ; elle est 1000 fois plus faible dans le cas contraire. Quand un faisceau de neutrons traverse un volume de gaz  $^3\text{He}$  polarisé (spins des noyaux tous //), 1000 neutrons  $\mathcal{J}_z^{(-)}$  sont capturés alors qu'un seul  $\mathcal{J}_z^{(+)}$  disparaît.

## Diffusion cohérente et incohérente

Intéressons-nous à l'interaction d'un neutron lent ( $\lambda_0 > 10^{-2} \text{ nm}$ ) avec les atomes d'un cristal parfait, c'est-à-dire avec un très grand nombre de diffuseurs situés aux nœuds d'un réseau régulier. Comme la particule incidente a une longueur d'onde comparable à la distance entre 2 diffuseurs, le neutron ne va pas interagir avec 1 atome en particulier mais avec la totalité des diffuseurs de l'échantillon.

En mécanique ondulatoire, la fonction d'onde du neutron incident est une onde plane. Cette onde est diffractée par chacun des noyaux de l'échantillon qui, dans le cadre des hypothèses avancées par Fermi (cf : encart), se comportent comme des sources secondaires : ils réémettent, dans toutes les directions de l'espace et de façon isotrope, une onde sphérique déphasée par rapport à l'onde incidente d'une quantité proportionnelle à  $b_\ell$  longueur de diffusion du noyau  $\ell$ . Cette représentation, qui a pour origine la théorie de la propagation et de la diffusion des ondes développée en optique depuis Huyghens (« Traité de la Lumière », 1690), s'applique quelle que soit la nature de l'onde ; elle permet de comprendre une spécificité essentielle de la diffusion neutronique : la présence simultanée, dans le signal détecté, de 2 composantes, l'une dite « cohérente », l'autre « incohérente » :

- Si tous les diffuseurs de notre cristal parfait sont strictement identiques (même isotope d'une même espèce chimique) et que de plus les noyaux ne portent pas de spin, alors  $b_\ell = b$  quelque soit  $\ell$ , et les ondes réémises présentent entre elles une relation de phase définie. En un point situé loin de l'échantillon, toutes ces ondes interfèrent ; l'amplitude  $A$  de l'onde résultante, qui s'obtient en sommant sur toutes les contributions, n'est différente de zéro que dans la direction où la différence de marche entre 2 ondes secondaires est un multiple entier de  $2\pi$  (direction de Bragg) ;  $A$  est alors égale à la somme des longueurs de diffusion (ou amplitudes de diffusion) :

$$A = \sum_{\ell=1}^N b_\ell = Nb$$

Tous les diffuseurs participent au résultat final de manière « cohérente ». La longueur de diffusion de chaque noyau sera dite cohérente,  $b_{\text{coh}} = b$ . Le nombre de neutrons diffusés dans la direction de Bragg (section efficace différentielle cohérente) est donné par le carré de l'amplitude de la fonction d'onde neutronique. Il est proportionnel à  $(b_{\text{coh}})^2$ .

- Supposons maintenant que les longueurs de diffusion fluctuent de manière aléatoire de site en site, autour d'une valeur moyenne :

$$b_\ell = \bar{b} + \delta b_\ell \text{ avec } \sum_{\ell=1}^N \delta b_\ell = 0$$

On peut alors schématiser le système en considérant que chaque site est occupé par 2 diffuseurs spatialement confondus :

- un diffuseur ayant une longueur de diffusion  $\bar{b}$ . Cet ensemble réémet des ondes en phase qui interfèrent, de manière identique au cas précédent. Il produit une composante cohérente et  $b_{\text{coh}} = \bar{b}$ .
- un diffuseur ayant une longueur de diffusion  $\delta b_\ell$  qui varie de façon aléatoire de site en site, donc sans aucune corrélation entre les valeurs de  $\delta b$  sur 2 sites voisins. De ce fait, les phases des ondes réémises par ces diffuseurs sont elles aussi aléatoires et, comme pour la lumière issue de 2 sources incohérentes, ne donnent pas d'interférence. L'intensité résultante est la somme des intensités, c'est-à-dire la somme des carrés des amplitudes. De plus, comme l'intensité émise par chaque diffuseur est isotrope, il en est de même de l'intensité globale. Cette fluctuation aléatoire de la longueur de diffusion produit une composante incohérente. Son intensité  $(d\sigma/d\Omega)_{\text{inc}}$  est isotrope et proportionnelle à :

$$K^2 = \sum_{\ell=1}^N \delta b_\ell^2 = N \left[ \overline{(b_\ell - \bar{b})^2} \right] = N \left[ \overline{b_\ell^2} - \bar{b}^2 \right]$$

Par analogie, on définit une longueur de diffusion incohérente (par noyau) :

$$b_{\text{inc}} = \sqrt{\frac{K^2}{N}} = \sqrt{\overline{b^2} - (\bar{b})^2}$$

Nous avons donc addition d'une composante cohérente et d'une composante incohérente. Ce résultat est très général : il en est ainsi aussi bien pour l'intensité élastique que inélastique du faisceau de neutrons diffusés. Comme nous avons tenté de l'expliquer, la composante cohérente résulte d'un processus collectif auquel tous les diffuseurs du cristal participent. La loi de variation de son intensité avec le transfert de moment  $Q$  et l'énergie échangée  $\hbar\omega$  (fonction de diffusion cohérente  $S_{\text{coh}}(Q, \omega)$ ) est la traduction des corrélations spatiales et des dynamiques collectives des diffuseurs. Au contraire, chaque diffuseur contribue de manière indépendante (simple addition des intensités diffusées) à la composante incohérente. La fonction de diffusion correspondante  $S_{\text{inc}}(Q, \omega)$  ne contient que leurs dynamiques individuelles. L'importance relative de chacune des composantes est donnée par les valeurs respectives de la longueur de diffusion moyenne  $\bar{b}$  et de sa fluctuation  $\delta b$ .

Pour terminer, voyons les causes qui entraînent une fluctuation de  $b$  de site en site. Elles sont au nombre de 2 :

- 1) **le désordre isotopique** : nous avons vu que 2 isotopes d'un même élément de la classification périodique n'ont pas la même longueur de diffusion. Si aucune « précaution » particulière n'est prise lors de la préparation de l'échantillon, chaque espèce chimique présente dans l'échantillon est un mélange de ses isotopes tel qu'il existe à l'état naturel, la répartition spatiale se faisant au hasard.

Par exemple, si un élément a 2 isotopes en concentration  $C_1$  et  $C_2$  ( $C_1 + C_2 = 1$ ) dont les longueurs de diffusion respectives sont  $b_1$  et  $b_2$  :

$$\left. \begin{aligned} \bar{b} &= C_1 b_1 + C_2 b_2 \\ \overline{b^2} &= C_1 b_1^2 + C_2 b_2^2 \end{aligned} \right\} (\delta b)^2 = C_1 C_2 (b_1 - b_2)^2$$

- 2) **le spin nucléaire** : le neutron porte un spin  $1/2$ . Les forces nucléaires à l'origine de la diffusion du neutron par un noyau dépendent de l'orientation mutuelle des spins du neutron et du noyau, si ce dernier porte un spin  $i$  (spin nucléaire). Il y a dans ce cas 2 longueurs de diffusion  $b^{(+)}$  et  $b^{(-)}$  selon que ces spins sont « parallèles » (spin total  $i + 1/2$ ) ou « antiparallèles » (spin total  $i - 1/2$ ). Si, ni la cible ni le faisceau incident ne sont polarisés, le passage par l'un ou l'autre de ces états de spin total est aléatoire. En définitive, tout se passe comme si les longueurs de diffusion  $b^{(+)}$  et  $b^{(-)}$  se répartissaient au hasard sur le réseau des diffuseurs, en proportion donnée par le nombre d'états correspondants (il y a  $(2s + 1)$  états de spin total  $s$ ). On montre ainsi que :

$$\bar{b} = \frac{i+1}{2i+1} b^{(+)} + \frac{i}{2i+1} b^{(-)}$$

$$(\delta b)^2 = \frac{i(i+1)}{(2i+1)^2} (b^{(+)} - b^{(-)})^2$$

**Remarque** : la distinction entre « cohérent » et « incohérent » dans l'expression de la section efficace de diffusion n'est pas toujours évidente et parfois source de confusion. Par exemple : le désordre chimique dans un alliage produit une fluctuation de site en site de la longueur de diffusion et donc, rajoute des termes incohérents ; par contre un désordre de position modifie les corrélations et donc les termes cohérents. Comme expérimentalement ces 2 désordres se traduisent de façon similaire par l'apparition d'une intensité diffusée entre les directions de Bragg, on préférera souvent parler de diffusion « diffuse ».