

Soustraction du bruit de fond en DNPA

Sommaire

- 1 Extraction du signal de l'échantillon
 - 1.1 Rappel : échantillon sans conteneur
 - 1.2 Correction de l'approximation $\cos\theta=1$
 - 1.3 Echantillon dans un conteneur
 - 1.4 Normalisation des cellules du détecteur, mesures absolues
- 2 Soustraction du bruit de fond propre de l'échantillon
 - 2.1 Expression rigoureuse du signal de l'échantillon
 - 2.2 Choix du témoin
 - 2.3 Méthodes d'étalonnage du bruit de fond

Introduction

L'objet d'une mesure de diffusion de neutrons aux petits angles (DNPA) est de déterminer la forme et l'organisation d'hétérogénéités rencontrées dans un milieu continu. Nous détaillons ici les différentes étapes à franchir pour obtenir de l'intensité diffusée par l'échantillon la section efficace caractéristique des hétérogénéités.

En pratique, il faut d'abord isoler parmi les coups recueillis par le compteur à neutrons ceux, l'intensité, provenant de l'échantillon suivant une méthode décrite chap. 1. La possible diffusion des fenêtres de la cellule contenant l'échantillon est formulée. Les mesures à faire pour en tenir compte et les corrections à effectuer si les angles de diffusion θ sont grands ($\theta > 10^\circ$) sont considérées.

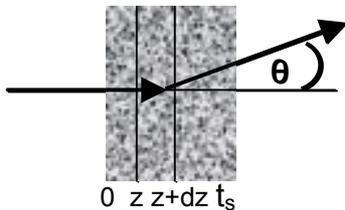
Ensuite, il s'agit d'extraire de cette intensité, celle dépendante du vecteur de diffusion $q=(4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ (λ la longueur d'onde), qui est, seule, la transformée de Fourier de la structure des hétérogénéités (cf. chap. 2). En particulier, il est montré que le terme de compressibilité isotherme, n'est pas toujours négligeable. La soustraction du bruit inhérent à l'échantillon est compliquée par l'existence d'une diffusion multiple souvent très forte qui n'est pas calculable à l'heure actuelle. Cette difficulté se résout en utilisant des échantillons témoins dont le contenu est discuté. Quelques méthodes utiles à une soustraction systématique de ce bruit de fond inhérent à l'échantillon sont données.

Ces corrections sont fastidieuses et les références concernant la pratique détaillée de la soustraction du bruit de fond en DNPA sont assez rares^{1,2,3}.

1 Extraction du signal de l'échantillon

1.1 Rappel : échantillon sans conteneur

Si $\sigma_s(q)$ est la section efficace différentielle de diffusion **par unité de volume et d'angle solide**, l'intensité $I_s(\theta)$ diffusée par un échantillon d'épaisseur t_s est donnée par l'intégrale :



$$I_s(\theta) = \Phi(\lambda)A\varepsilon(\lambda)\Delta\Omega \int_0^{t_s} dz e^{-\mu_s z} \sigma_s(q) e^{-(t_s-z)\frac{\mu_s}{\cos\theta}} \quad (1)$$

A est la section de l'échantillon qui reçoit le faisceau de neutrons incident, Φ le flux (nombre par unité de surface), ε l'efficacité du détecteur d'angle solide $\Delta\Omega$, z la distance à laquelle le neutron interagit dans l'échantillon et μ_s le coefficient linéaire d'atténuation des neutrons. La transmission de l'échantillon est $T_s = e^{-\mu_s t_s}$. **Attention la définition de σ n'est pas usuelle.**

En diffusion aux petits angles $\cos\theta$ est le plus souvent assimilé à 1 et l'éq.1 devient :

$$I_s(\theta) = \Phi(\lambda)A\varepsilon(\lambda)\Delta\Omega t_s e^{-\mu_s z} \sigma_s(q) = t_s T_s C(\lambda) \sigma_s(q) = t_s T_s F_s(\theta) \quad (2)$$

$I_s(\theta)$ est le nombre de coups enregistré par le compteur par unité de temps ou de moniteur. La détermination de $C(\lambda) = \Phi(\lambda)A\varepsilon(\lambda)\Delta\Omega$ est nécessaire pour obtenir des mesures absolues.⁴

En l'absence d'échantillon, le compteur reçoit le faisceau incident, « faisceau vide », qui tombe essentiellement dans un piège mais dont les ailes donnent une intensité parasite $F_v(\theta)$. A travers l'échantillon, ces ailes seront atténuées pour donner une intensité :

$$T_s F_v(\theta).$$

Enfin, il faut tenir compte du nombre de coups dû aux neutrons** qui n'ont pas traversé l'échantillon et au bruit de fond électronique. Soit B ce bruit. Donc l'intensité recueillie, échantillon en place, s'écrit :

$$I_s(\theta) = T_s t_s F_s(\theta) + T_s F_v(\theta) + B \quad (3)$$

Pour soustraire les intensités parasites mais aussi le bruit propre de l'échantillon, il est utile de soustraire un témoin dont l'intensité s'écrira comme l'éq.3 mais avec des paramètres d'indice t :

$$I_t(\theta) = T_t t_t F_t(\theta) + T_t F_v(\theta) + B \quad (4)$$

Les éq. 3 et 4 permettent d'écrire :

$$F_s(\theta) - F_t(\theta) = \frac{I_s(\theta) - B}{T_s t_s} - \frac{I_t(\theta) - B}{T_t t_t} - \left(\frac{1}{t_s} - \frac{1}{t_t} \right) F_v(\theta) \quad (5)$$

** Neutrons cosmiques, neutrons du gaz de neutrons provenant des guides et des spectromètres

Pour obtenir $F_s(\theta)$, il faut une mesure de $I_s(\theta)$, de $I_t(\theta)$, de $F_v(\theta)$ et de B.

La mesure de B est faite en plaçant un absorbant puissant à la place de l'échantillon. Comme c'est souvent du carbure de bore, B est quelque fois appelé B le bruit B_4C .

La mesure du faisceau vide $F_v(\theta)$ n'est donc nécessaire que si l'échantillon et le témoin n'ont pas la même épaisseur (c'est souvent le cas avec les solides par exemple). Le témoin est nécessaire pour soustraire les constantes de $F_s(\theta)$. Si l'échantillon est un solide incompressible ayant une diffusion incohérente négligeable, les mesures de $F_v(\theta)$ et B suffisent pour obtenir $\sigma_s(q)$.

1.2 Correction de l'approximation $\cos\theta=1$

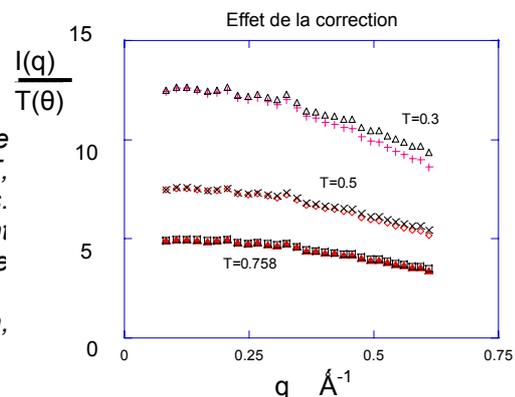
Pour un compteur classique de DNPA, situé à $D=2m$ de l'échantillon, l'angle de diffusion maximum est supérieur à 10° . Pour 10° , l'erreur commise en assimilant $\cos\theta$ à 1 est une surestimation légère de 1.5%. Pour des valeurs de D plus faibles, il est préférable de ne pas faire cette approximation, surtout si on s'intéresse à la queue de courbe où le signal de l'échantillon n'est jamais très loin de celui du bruit. Or $\cos\theta$ intervient sur trois paramètres de l'éq.2 : la valeur de l'angle solide, l'efficacité du détecteur et l'atténuation du faisceau diffusé à l'angle θ . Les deux premiers interviennent dans $C(\lambda)$ et seront considérés dans §1.4. Quant à la dépendance en θ de l'atténuation du faisceau diffusé, la correction doit être prise en compte (voir l'annexe I) en utilisant une transmission T dépendante de θ :

$$T_s(\theta) = T_s \frac{1 - T_s^{-a(\theta)}}{a(\theta) \ln(T_s)} \quad \text{avec} \quad a(\theta) = 1 - \frac{1}{\cos\theta} \quad (6)$$

Ici $\ln(T_s)$ n'intervient que pour écrire le coefficient linéaire d'absorption μ_s , inverse d'une longueur, en fonction des paramètres aisément mesurables t_s et $T_s = e^{-\mu_s t_s}$. La démonstration^{3,5} de cette correction est donnée annexe I. L'éq.6 montre que plus la transmission T_s est faible ou l'angle θ plus grand, plus cette correction est importante. Des valeurs numériques sont données sur la Fig. AI-1.

Un exemple de cette correction est donné Fig.1 avec une courbe mesurée en considérant plusieurs valeurs de la transmission. Dans cette expérience l'angle θ maximum est de 30° .

Fig.1 – L'intensité brute diffusée par un fondu de polystyrène, à 62cm du compteur, divisée par T, courbes rouges, et par $T(\theta)$, courbes noire au-dessus. Pour différentes valeurs de T, la valeur de 0.758 étant celle de l'expérience, sont utilisées pour montrer que plus T est voisin de 1 plus cette correction est faible. Spectromètre PACE, $\lambda=4.87\text{\AA}$. (A. Brûlet, J.P. Cotton, résultat non publié).



Dans ces conditions, les corrections peuvent rehausser la queue de courbe jusqu'à 10% de sa valeur initiale.

L'éq.3 doit aussi tenir compte de l'atténuation du faisceau direct $F_v(\theta)$ par l'échantillon qui n'est plus $\exp(-\mu_e)$ mais $\exp(-\mu_e/\cos\theta)$. Finalement l'éq.5 s'écrit :

$$F_s(\theta) - F_t(\theta) = \frac{I_s(\theta) - B}{t_s T_s(\theta)} - \frac{I_t(\theta) - B}{t_t T_t(\theta)} - \left(\frac{T_s^\theta}{t_s T_s(\theta)} - \frac{T_t^\theta}{t_t T_t(\theta)} \right) F_V(\theta) \quad (7)$$

en posant $T^\theta = T^{1/\cos(\theta)}$.

1.3 Echantillon dans un conteneur (annexe II)

Dans ce cas, il faut pouvoir soustraire la diffusion des fenêtres à partir de l'intensité $I_{CV}(\theta)$ diffusée par le conteneur vide. Le calcul est fait (annexe II) de la façon la plus générale possible en n'assimilant pas $\cos\theta$ à 1. Il est simplifié en admettant que les fenêtres avant et après l'échantillon sont identiques, en ne prenant en compte que les diffusions simples et en supposant l'absence de corrélation entre les atomes de l'échantillon et ceux des fenêtres. Il montre en particulier que le signal $F_s(\theta)$ est obtenu à l'aide de la relation :

$$F_s(\theta) = \frac{I_E(\theta) - B}{t_s T_E \alpha_s(\theta)} - \frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} \frac{I_{CV}(\theta) - B}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} + \frac{1}{t_s \alpha_E(\theta)} \left[\frac{\beta_E(\theta) T_{CV}^\theta}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} - \frac{T_E^\theta}{T_E} \right] F_V(\theta) \quad (8)$$

Le calcul doit prendre en compte que les mesures de l'échantillon sont toujours faites dans le conteneur (paramètres indicés E au lieu de s pour l'échantillon isolé). Ainsi ces relations ne font intervenir que des paramètres aisément mesurables comme la transmission du conteneur T_{CV} ou celle, T_E , de l'échantillon dans le conteneur. Dans l'éq.8, sont introduits

$$\alpha_E(\theta) = T_{CV}^{-a(\theta)/2} \frac{1 - (T_E / T_{CV})^{-a(\theta)}}{a(\theta) \ln(T_E / T_{CV})} = \alpha_E(t_c, t_s, \theta) \quad (9)$$

$$\beta_E(\theta) = \frac{1 - T_{CV}^{-a(\theta)/2}}{a(\theta) \ln(T_{CV})} \left[1 + \left(\frac{T_E}{T_{CV}^{1/2}} \right)^{-a(\theta)} \right] = \beta_E(t_c, t_s, \theta) \quad (10)$$

Pour $\cos\theta=1$, la différence recherchée, $F_s(\theta) - F_t(\theta)$, se réduit à

$$F_s(\theta) - F_t(\theta) = \frac{I_s(\theta) - B}{t_s T_s(\theta)} - \frac{I_t(\theta) - B}{t_t T_t(\theta)} - \left(\frac{1}{t_s} - \frac{1}{t_t} \right) \frac{I_{CV}(\theta) - B}{T_{CV}(\theta)} \quad (11)$$

et ne nécessite que la mesure de l'intensité diffusée par le conteneur vide.

Pour $\cos\theta \neq 1$, le calcul de $F_s(\theta) - F_t(\theta)$, (cf annexe AII),

$$F_s(\theta) - F_t(\theta) = \frac{I_E(\theta) - B}{t_s T_E \alpha_E(\theta)} - \frac{I_T(\theta) - B}{t_t T_T \alpha_T(\theta)} - \frac{I_{CV}(\theta) - B}{T_{CV}} \left\{ \frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} - \frac{\beta_T(\theta)}{t_t \alpha_T(\theta)} \right\} + \left\{ \frac{T_{CV}^\theta}{T_{CV}} \left[\frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} - \frac{\beta_T(\theta)}{t_t \alpha_T(\theta)} \right] - \frac{\beta_E(\theta) T_E^\theta}{t_s T_E \alpha_E(\theta)} + \frac{\beta_T(\theta) T_T^\theta}{t_t T_T \alpha_T(\theta)} \right\} F_V(\theta) \quad (12)$$

montre que de façon générale, il est nécessaire d'avoir l'intensité diffusée par le conteneur vide et celle du faisceau vide.

Il serait raisonnable que l'éq.12 soit utilisée de façon systématique dans les programmes de traitement de DNPA. Seule la version Pasidur-pro (11-09-2004) du programme Pasidur de D. Lairez le fait au LLB.

1.4 Normalisation des cellules du détecteur et mesures absolues

La normalisation des cellules du détecteur se fait en divisant le signal obtenu avec l'échantillon par celui, $F_{inc}(\theta)$, délivré par un échantillon de référence donnant un signal plat et intense, donc un diffuseur incohérent. Le plus simple est de prendre un échantillon très hydrogéné pour des raisons données dix lignes plus bas. Sa diffusion $I_{inc}(\theta)$ corrigée du faisceau vide ou du conteneur vide $I_{CV}(\theta)$, s'écrit (cf éq.8) :

$$F_{inc}(\theta) = \frac{I_{inc}(\theta) - B}{t_{inc} T_{inc} \alpha_{inc}(\theta)} - \frac{\beta_{inc}(\theta)}{t_{inc} \alpha_{inc}(\theta)} \frac{I_{CV}(\theta) - B}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} + \frac{1}{t_{inc} \alpha_{inc}(\theta)} \left[\frac{\beta_{inc}(\theta) T_{CV}^\theta}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} - \frac{T_{inc}^\theta}{T_{inc}} \right] \cdot F_V(\theta)$$

Les valeurs absolues des sections efficaces différentielles (en cm^{-1}) des comptages normalisés sont obtenues de la façon suivante :

$$\sigma_s(q) - \sigma_t(q) = \frac{\langle F_{inc} \rangle}{\Phi(\lambda) A \cdot \varepsilon(\lambda) \Delta \Omega F_{inc}(\theta)} (F_s(\theta) - F_t(\theta)) = F \frac{F_s(\theta) - F_t(\theta)}{F_{inc}(\theta)} \quad (13)$$

Une manière d'obtenir les valeurs absolues est détaillée ailleurs sur ce site.⁴ Elle est complétée ici par une discussion sur le choix du diffuseur incohérent et sur l'origine des déviations au signal plat que l'on peut observer en DNPA.

1.4.1 Choix du diffuseur incohérent.

Comme diffuseur totalement incohérent, nous avons le choix entre le vanadium et des échantillons très hydrogénés.

Le vanadium a une section efficace incohérente, 5.8 barns, faible par rapport aux 80 barns de l'hydrogène. Il n'est généralement pas adopté car les joints de grains des plaques frittées donne une diffusion centrale jusqu'à $q=0.05 \text{ \AA}^{-1}$ qui lui ferait préférer un monocristal moins facile à se procurer. En outre l'intensité diffusée, très faible aux grandes longueurs d'onde (la section efficace d'absorption étant déjà de 5.08 barns à 1.8 \AA), nécessite des temps de comptages prohibitifs.

Parmi les échantillons très hydrogénés, l'eau est un bon choix, inévitable si le spectromètre a été calibré avec ce liquide. Sinon, si la mesure est faite sur une solution dont le solvant est hydrogéné, ce solvant fera très bien l'affaire. Il pourra être commode d'utiliser un polymère solide comme le plexiglas, dans un cryostat ou sous vide par exemple mais sa surface ne devra pas être rayée.

1.4.2 Déformation du signal incohérent.

Il arrive que la mesure du signal incohérent fasse apparaître des déviations systématiques au signal plat. C'est le cas du défaut dit en « gondole » ou parabolique observé sur certains multidétecteurs (Fig. 2) ou de la décroissance observée aux grandes valeurs de q (au-delà de 0.1 \AA^{-1}), voir Fig.3.

Cette décroissance pourrait avoir plusieurs origines : instrumentale (aberrations dues au spectromètre) ou phénomène physique (diffusion multiple ou diffusion inélastique) propre à l'échantillon. Une discussion complète de ces

différents effets a été donnée ailleurs.⁶ Ils sont analysés dans l'annexe III où il est démontré qu'il ne s'agit que d'effets instrumentaux.

Donc un échantillon hydrogéné corrige bien les aberrations du montage et les simplifications du traitement de données quel que soit le domaine de q jusqu'à 0.7 \AA^{-1} , limite de nos expériences.

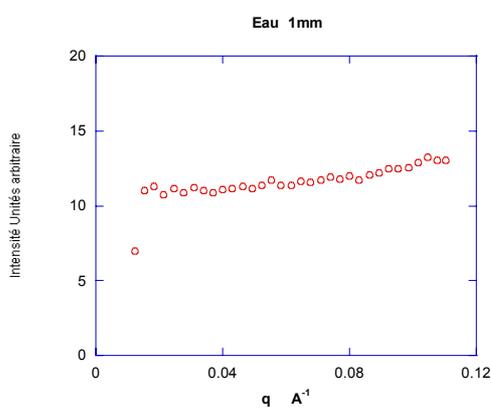


Fig. 2 – Exemple d'aberration « gondole » obtenue avec une eau de 1mm d'épaisseur. Spectromètre PAXY ($D=200\text{cm}$; $\lambda=10.0\text{Å}$). (A. Lapp, résultat non publié - 2003).

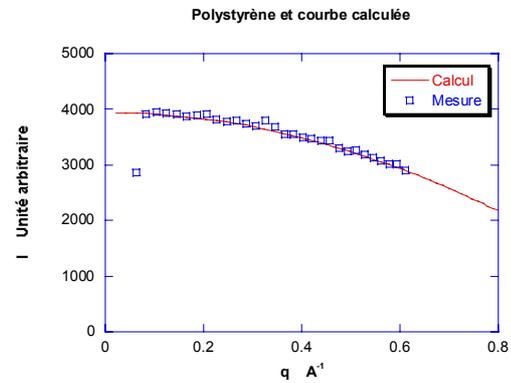


Fig. 3 – Signal incohérent du polystyrène mesuré pour $D=62\text{cm}$ et $\lambda=4.87\text{Å}$. Le trait continu est obtenu par un calcul ne prenant en compte que des effets instrumentaux (cf. Annexe III). Spectromètre PACE (A. Brûlet, J.P. Cotton, résultats non publiés - 1995).

Le seul inconvénient de ces échantillons hydrogénés est leur peu d'intensité aux plus petits angles (disons $D>2\text{m}$). Par exemple une mesure de plexiglas ou d'eau à 5m avec une statistique correcte demande plusieurs heures. Maintenant que nous savons faire les corrections angulaires nécessaires, nous pouvons atteindre le même résultat beaucoup plus rapidement. Il suffit de faire cette mesure à 1m, en prenant soin de conserver la même longueur d'onde et la même collimation du faisceau incident. Puis d'appliquer les corrections angulaires de l'annexe III pour en déduire la courbe de diffusion de cet échantillon plat obtenu à 5m. Le gain de temps est proportionnel au rapport des angles solides, soit 25 ici. Cette méthode donne de bons résultats comme le montre l'expérience suivante.

L'expérience consiste à comparer la diffusion d'un mm d'eau mesurée à 6Å pour $D=0.76\text{m}$ et celle mesurée à la même longueur d'onde et la même collimation incidente mais à 2.38m, la température étant maintenue à 14C. Le résultat est montré Fig.4.

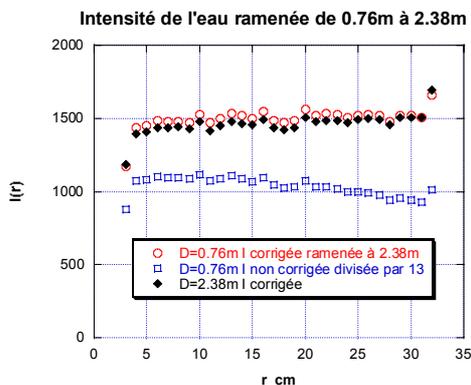


Fig.4- Intensité mesurée en fonction du rayon r de la cellule, obtenue à 0.76m, cellule vide soustraite, en assimilant $\cos\theta$ à 1 (carrés bleus). Les valeurs ont été divisées par 13 pour faciliter la visibilité. Les cercles rouges représentent les mêmes données, conteneur vide et faisceau vide soustraits avec l'éq.12, ramenées à 2.38m avec l'éq. (AIII-3). Ici aussi l'effet de la correction angulaire est très visible.

Les losanges noirs proviennent d'une mesure faite à 2.38m et du traitement complet (eq.12). (D. Lairez, résultats de PACE non publiés)

Notons d'abord, sur la Fig.4, la reproductibilité des défauts du compteur et de son électronique, clairement visible sur les courbes rouges et noires. La courbe déduite de la mesure faite à 0.76cm et celle obtenue à 2.38m ne diffèrent que de 2% en moyenne. Ce qui n'est pas beaucoup en regard du facteur 10 obtenu sur le temps de manip. La différence, entre points rouges et noirs, peut provenir des erreurs sur la distance, sur les valeurs des transmissions ou de l'absence de correction de l'absorption des fenêtres du multidétecteur.

2 Soustraction du bruit de fond propre de l'échantillon

Pour une correction correcte du bruit de fond délivré par l'échantillon, il est nécessaire de donner une formulation rigoureuse de la section efficace de diffusion de ce dernier (§ 2.1). Il faut ensuite déterminer quel est le meilleur témoin à fabriquer pour faire cette soustraction simplement (§ 2.2).

2.1 Expression rigoureuse du signal de l'échantillon

Le problème de l'expression de la diffusion de rayonnement par des solutions aux petites valeurs du vecteur de diffusion a été abordé très tôt pour la diffusion de lumière. Il a été formulé dans les années 1950 simultanément par Stockmayer⁷ et Kirkwood⁸ pour $l(q=0)$ et utilisé pour les petites valeurs de q accessibles en diffusion de lumière. Ce travail est ignoré lors des développements de la diffusion de rayons X aux petits angles où la notion de contraste est introduite de façon intuitive en ignorant totalement le rôle que joue la compressibilité dans l'expression de la diffusion.

Ce n'est qu'en 1980 que des Cloizeaux et Jannink ont résolu⁹ ce problème pour l'étude des systèmes multicomposants, avec des neutrons ou des RX, en lui donnant une formulation simplifiée par l'usage du calcul vectoriel dans un espace à n dimensions. Ils retrouvent que l'intensité diffusée à $q=0$ est la somme d'un terme de fluctuations de concentration et d'un terme de fluctuations de densité pondérés par des combinaisons des longueurs de diffusion. Ils montrent que plusieurs expressions du contraste peuvent être utilisées, mais ne donnent pas celle utilisée en pratique, qui réduit le nombre de composants d'une unité. Ce résultat, obtenu plus tard,¹⁰ est rappelé maintenant en considérant un système multicomposants de diffuseurs élémentaires comportant m espèces chimiques différentes. Chacune d'elles, indicée α , est caractérisée par le nombre $\langle n_\alpha \rangle$ de diffuseurs (ou ρ_α leur nombre par unité de volume), leur volume molaire partiel v_α et leur longueur de diffusion cohérente a_α . En décidant que l'espèce $\alpha=1$ est le solvant, la section efficace de diffusion cohérente $V\sigma(q)$ de ce système s'écrit, en fonction des longueurs de contraste b_α ($b_\alpha = a_\alpha - a_1 v_\alpha / v_1$; $b_1 = 0$) et de la compressibilité isotherme χ_T^s du système :

$$\sigma(q) = \frac{1}{V} \sum_{\alpha, \beta} b_\alpha b_\beta S_{\alpha\beta}(q) + \frac{a_1}{v_1} \sum_{\alpha=1}^m \frac{\langle n_\alpha \rangle}{V} (b_\alpha + a_\alpha) kT \chi_T^s = s(q) + A_s kT \chi_T^s \quad q < q^* \quad (14)$$

q^* est la valeur du vecteur de diffusion en dessous de laquelle le terme de fluctuation de densité peut être considéré comme indépendant de q (cf. la discussion de la réf. 10). Pratiquement q^* est compris entre 0.5 et 1 \AA^{-1} .

A cette section efficace de diffusion cohérente, il faut ajouter la section efficace incohérente $V\sigma^{inc}$, somme des carrés de toutes les longueurs de diffusion

incohérentes des noyaux du système. Si a_i^{inc} est la longueur de diffusion incohérente du $i^{ème}$ noyau ($i=1 \dots N_\alpha$) d'un diffuseur α , elle s'écrit :

$$\sigma_e^{inc} = \frac{1}{V} \sum_{\alpha=1}^m n_\alpha \sum_{i=1}^{N_\alpha} (a_i^{inc})^2 = \sum_{\alpha} \rho_\alpha \sum_{i=1}^{N_\alpha} (a_i^{inc})^2 = \sum_{\alpha} \sigma_\alpha^{inc} \quad (15)$$

où σ_α^{inc} est la diffusion incohérente par unité d'angle solide et de volume de tous les diffuseurs d'espèce α .

Le signal total délivré, par unité de volume d'échantillon et d'angle solide, est :

$$\sigma_s(q) = \sigma(q) + \sigma_s^{inc} = s(q) + A_s k T \chi_T^s + \sigma_s^{inc} \quad (16)$$

$\sigma_s(q)$ est directement obtenu de l'intensité diffusée par l'échantillon (éq.1). La fonction intéressante pour la structure de l'échantillon est $s(q)$ dans l'éq.14. C'est celui que l'on doit obtenir, en éliminant les termes constants de $\sigma_s(q)$ dans l'éq.13, par le choix judicieux d'un témoin.

2.2 Choix du témoin

Le témoin idéal est celui qui permet d'obtenir directement $s(q)$ de l'éq.13. Ce serait un échantillon dont la diffusion est :

$$\sigma_t(q) = A_t k T \chi_T^t + \sigma_t^{inc} = A_s k T \chi_T^s + \sigma_s^{inc} \quad (17)$$

Mais si, en principe, la fabrication d'un témoin ayant la même diffusion incohérente que l'échantillon pose peu de problème, la possibilité qu'il ait aussi le même terme de compressibilité est peu probable. Il faut donc faire des choix. Pour fixer les ordres de grandeur, notons que si le signal incohérent de l'eau légère est environ 7000 fois celui du terme de compressibilité, pour l'eau lourde ce facteur n'est plus que d'environ 1.4 et pour le benzène deutérié c'est 0.6 (voir tableau AIV-1).

Une première possibilité consiste à adopter l'hypothèse d'incompressibilité qui néglige les termes en χ_T^t et χ_T^s ou les assimile. C'est souvent le cas, il sera discuté en premier. Puis un deuxième paragraphe indiquera comment prendre en considération le terme de compressibilité.

2.2.1 La diffusion incohérente prédomine.

La première idée consiste à prendre pour témoin le solvant pur dont l'intensité diffusée σ_t^{inc} diffère de celle σ_s^{inc} de l'échantillon par un terme que l'on peut calculer et l'ajouter au signal du témoin si on a fait des mesures absolues. Sinon la règle de trois suivante fera l'affaire ($\sigma_s^{inc} / \sigma_t^{inc}$) $\sigma_t(q)$. En fait cette correction n'est pas bonne à cause du phénomène de diffusion multiple (DM), décrit dans l'annexe III (&2), qui conduit à une diffusion qui n'est plus proportionnelle aux valeurs calculées de σ^{inc} . C'est bien dommage car cela oblige à fabriquer un témoin qui diffuse le bruit propre de l'échantillon avec sa DM.

Comment faire un bon témoin? Simplement en le calculant, en ignorant la DM, pour avoir même valeur de σ^{inc} que l'échantillon. Puis en le plaçant dans une cellule identique à celle de l'échantillon. Dans ce témoin qui a la même épaisseur, à la

même longueur d'onde, les neutrons ont la même libre parcours moyen dans ce témoin et donneront lieu à la même diffusion multiple et pratiquement toujours la même transmission.

Mais pourquoi un échantillon et un témoin auraient-ils la même transmission alors que l'échantillon produit aussi une forte diffusion centrale ? Parce que la transmission tient compte de l'intégrale sur 4π stéradians de la diffusion incohérente et de $s(q)=s(\theta,\lambda)$. Mais comme $s(q)$ n'intervient que sur quelques 10^{-3} stéradians son intégrale est le plus souvent négligeable.

Lorsque la diffusion incohérente prédomine, un bon témoin doit être calculé comme s'il n'y avait pas de DM (diffusion multiple) et avoir la même géométrie que celle de l'échantillon. Une erreur sur un témoin ne peut pas être corrigée.

Un exemple de calcul de témoin à fabriquer à partir d'un mélange de solvants H et D, sans échange isotopique, est donné annexe IV.

2.2.2 La diffusion incohérente ne prédomine pas.

Pour s'en assurer, il faut évaluer les deux termes de l'éq.17. Ce n'est pas facile pour le terme de compressibilité car si χ_T est connue pour un solvant (χ_T^{solv}), ce n'est pas le cas pour une solution. La première approximation consiste à assimiler ces deux valeurs :

$$\chi_T^s \approx \chi_T^{\text{solv}} \quad (18)$$

Par contre les coefficients, A_s et A_{solv} , sont très dépendants de la concentration du soluté. L'annexe V permet d'évaluer leur rapport, donc d'estimer le terme de compressibilité de l'échantillon à partir de celui du solvant pur, soit :

$$A_s k T \chi_T^s \approx A_s k T \chi_T^{\text{solv}} = (1 + 2 \sum \frac{\rho_\alpha b_\alpha}{\rho_{\text{solv}} a_1}) A_{\text{solv}} k T \chi_T^{\text{solv}} \quad (19)$$

Ces relations et les données du tableau AIV permettent d'évaluer les deux termes du bruit de fond propre de l'échantillon. Le tableau suivant en donne des exemples.

Tableau I
Exemples d'estimations du bruit de fond cohérent et incohérent de l'échantillon.

Solution	C gcm ⁻³	$1 + 2 \frac{b_2 \rho_2}{a_1 \rho_{\text{solv}}}$	σ_1^{inc} 10 ⁻² cm ⁻¹	σ_2^{inc} 10 ⁻² cm ⁻¹	$A_s k T \chi_T^{\text{solv}}$ 10 ⁻² cm ⁻¹	σ_s^{inc} 10 ⁻² cm ⁻¹
PSH/C ₆ D ₆	10%	0.847	0.599	2.96	0.990	3.56
	1%	0.986	0.656	0.296	1.13	0.952
PSD/C ₆ H ₆	10%	1.88	23.6	0.071	0.098	23.7
	1%	1.08	25.7	0.007	0.059	25.7
PSD/CS ₂	10%	1.76	0.0009	0.071	0.100	0.072
	1%	1.08	0.001	0.007	0.061	0.008

PSD ou PSH: polystyrène deutérié ou pas. C₆D₆ ou C₆H₆ solvant benzène. L'indice solv caractérise le solvant pur, 1 le solvant dans la solution, l'indice 2 le soluté, l'indice s l'échantillon dans son ensemble b est la longueur de contraste, a la longueur de diffusion cohérente, ρ_i est le nombre de diffuseurs i par unité de volume de solution, ρ_{solv} celle du solvant seul. Les bruits de fond incohérents peuvent être comparés au bruit de fond cohérent (avant dernière colonne).

Rappel : dans ce texte, σ est une section efficace par unité de volume et par unité d'angle solide.

Les valeurs de ce tableau et du tableau AIV-1 permettent de comparer le bruit de fond d'une solution contenant $0.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de polystyrène H dans du benzène D, B_{df}^s , et celui du benzène D seul B_{df}^{solv} , soit :

$$B_{df}^s = 1.13 + 0.952 = 2.65 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1}$$

$$B_{df}^{solv} = 1.15 + 0.662 = 1.82 \cdot 10^{-2} \text{cm}^{-1}$$

valeurs qui montrent que négliger $0.01\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ de soluté hydrogéné dans un solvant D peut surestimer de **45%** le bruit de fond ce qui est désastreux pour la forme des queues de courbes.

Pratiquement il vaudrait mieux utiliser comme témoin un mélange de solvants H et D obtenu à l'aide d'un calcul similaire à celui de l'annexe IV incluant les termes de compressibilité.

2.3 Méthodes d'étalonnage du bruit de fond

Dans le cadre d'une longue série d'expériences avec des échantillons similaires, il est possible de gagner du temps en faisant une calibration systématique du bruit de fond. Ici aussi, il faut qu'échantillons et témoins soient obtenus dans des conditions donnant lieu à la même diffusion multiple donc même épaisseur et même longueur d'onde. Comme dans le paragraphe précédent, il faut considérer deux cas suivant l'importance du bruit de fond incohérent.

2.3.1 Le bruit de fond incohérent prédomine

Cas des matrices hydrogénées. La procédure consiste à faire des mélanges à $x\%$ solvant D ($1-x\%$) solvant H en faisant varier x de façon à couvrir la gamme de concentrations utilisée par les échantillons. Ces mélanges permettent de déterminer expérimentalement une courbe étalon du niveau de l'intensité diffusée en fonction de la transmission. Le bruit de fond de l'échantillon sera obtenu à partir de sa transmission par le niveau correspondant de la courbe étalon.

Cette méthode revient à déterminer une courbe étalon par épaisseur d'échantillon. La possibilité d'utiliser la transmission comme repère de bruit de fond n'est raisonnable que si les absorptions des atomes de l'échantillon et des mélanges témoins sont négligeables. C'est le cas de la plupart des composants organiques.

Cas des polymères étirés. Cette procédure a été utilisée au cours d'une thèse¹¹ (accessible sur le site du LLB ou du CNRS) étudiant la relaxation de la conformation d'un polymère nématique dans son solide étiré. Les échantillons comportent tous 50% de polymères marqués, 5 D (sur le tronc) et 23 H par monomère, et 50% de polymère H. Les témoins sont obtenus par une courbe étalon déduite, pour chaque épaisseur, de la demi-somme des intensités diffusées par un échantillon contenant 100% de polymères H et de celle diffusée par un échantillon contenant 100% de polymères marqués.

Comme ces témoins ont été poncés pour avoir une épaisseur bien définie, ils présentent un peu de diffusion centrale due à la rugosité. La partie plate de leur niveau a donc été utilisée pour déterminer un coefficient multiplicatif permettant d'utiliser pour témoin le signal du plexiglas, indispensable à la calibration des cellules du multidétecteur.

Ainsi pour chaque échantillon, il suffit d'utiliser pour témoin le signal du plexiglas avec le coefficient de la courbe étalon déterminée en fonction de la transmission. Il n'est plus besoin de témoin et les différences de géométrie de

montages pouvant se produire entre deux semaines de manip. sont corrigées (mais toujours à la même longueur d'onde).

Autre raffinement, l'épaisseur moyenne de la partie de l'échantillon étiré dans le faisceau de neutrons peut être déterminée, in situ, par une courbe d'étalonnage épaisseur-transmission. La précision obtenue ainsi est bien supérieure à celle obtenue avec un palmer pour des raisons d'inhomogénéités d'épaisseurs dues à l'étirement.

2.3.1 Le bruit de fond incohérent ne prédomine pas

C'est le cas de soluté H dans une matrice D. Maintenant la transmission rend compte aussi de la diffusion cohérente de la matrice. C'est par exemple, dans un liquide, le pic de corrélation entre atomes premiers voisins qui apparaît vers 1 \AA^{-1} comme une grosse bosse (à $\theta \sim 90^\circ$ si $\lambda \geq 4 \text{ \AA}$). La transmission ne peut donc plus être une référence du niveau de bruit de fond aux petits angles.

Un témoin, indice t sera, en général, obtenu en incluant, dans la matrice D, (1-x)% de molécules hydrogénées permettant d'obtenir la diffusion incohérente de l'échantillon : $\sigma_t^{\text{inc}} = \sigma_s^{\text{inc}}$. Donc en négligeant le terme d'incompressibilité, la différence mesurée, éq.13, donnera :

$$\sigma_s(q) - \sigma_t(q) = s(q) + A_s k T \chi_T^s - A_t(x) k T \chi_T^t$$

L'erreur commise, en négligeant cette différence, peut être évaluée en assimilant les valeurs de χ_T de l'échantillon, du témoin et celle du solvant et en utilisant l'éq. AV-5. Un exemple de cette erreur est donné dans le tableau II dans le cas de solutions de polystyrène dans du benzène dont le bruit de fond incohérent est obtenu par un témoin mélange de benzène D et H. Pour cet exemple l'erreur commise est environ 5% du bruit de fond incohérent pour la solution à 10% et se réduit à 2% pour la solution à 1%. Cependant, il faudrait se méfier d'une généralisation trop hâtive de ce résultat qui conduirait à toujours négliger le terme en χ_T . Car la longueur de contraste, qui intervient dans sa pondération peut réserver des surprises. Remarquons que compenser la différence des termes de compressibilité dans l'éq. (AIV-1) n'est pas un effort supplémentaire excessif.

Tableau II
Erreur commise en négligeant le terme de compressibilité

Solution	C gcm ⁻³	$A_s k T \chi_T^{\text{solv}}$ 10 ⁻² cm ⁻¹	σ_s^{inc} 10 ⁻² cm ⁻¹	Mélange témoin	$(A_s - A_t(x)) k T \chi_T^{\text{solv}}$ 10 ⁻² cm ⁻¹
PSH/C ₆ D ₆	10%	0.990	3.56	1-x=5.8% de C ₆ H ₆	0.15
	1%	1.13	0.952	1-x=0.5% de C ₆ H ₆	0.02

Les données utilisées ici sont celles des tableaux I et AVI-1.

Ici aussi une courbe d'étalonnage pourra être faite, a priori, en traçant le niveau de chaque témoin en fonction du nombre de diffuseurs incohérents par unité de volume. La transmission n'est plus une référence.

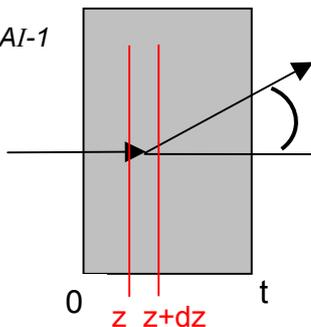
A. Brûlet, D. Lairez, A. Lapp et J.P. Cotton du LLB ont participé à ce travail.

Annexe I

Atténuation du faisceau pour $\cos\theta \neq 1$ [réf. 3]

Considérons le neutron diffusé à une abscisse z dans l'échantillon et avec un angle de diffusion θ donné avec la probabilité $\sigma(q(\theta,\lambda))$. L'atténuation du faisceau diffusé est obtenue en intégrant z le produit de l'atténuation $\exp(-\mu z)$ avant la collision par l'atténuation $\exp(-\mu(e-z)/\cos\theta)$ après, μ étant le coefficient linéaire d'atténuation.

Fig. AI-1



Lorsque $\cos\theta$ ne peut plus être assimilé à 1, le terme d'atténuation du faisceau qui était

$$\int_0^t dz \cdot e^{-\mu z} \cdot e^{-\mu \frac{t-z}{\cos\theta}} = t \cdot e^{-\mu t} = tT \text{ indépendant de } \theta$$

devient $tT(\theta)$ avec
$$T(\theta) = T \frac{1 - T^{-a(\theta)}}{a(\theta) \ln(T)} \quad (AI-1)$$

où $a(\theta) = 1 - \frac{1}{\cos\theta}$ et $\ln(T)$ n'intervient que pour écrire

μ , en fonction de t ($T = e^{-\mu t}$).

Des valeurs numériques du facteur correctif en fonction de T pour différentes valeurs de θ sont donnés Fig. AI-2.

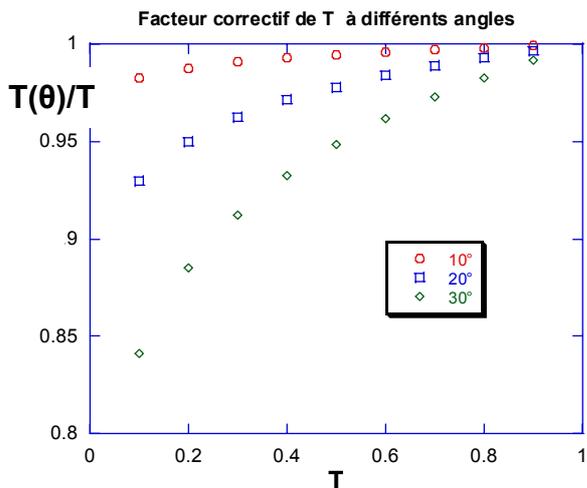
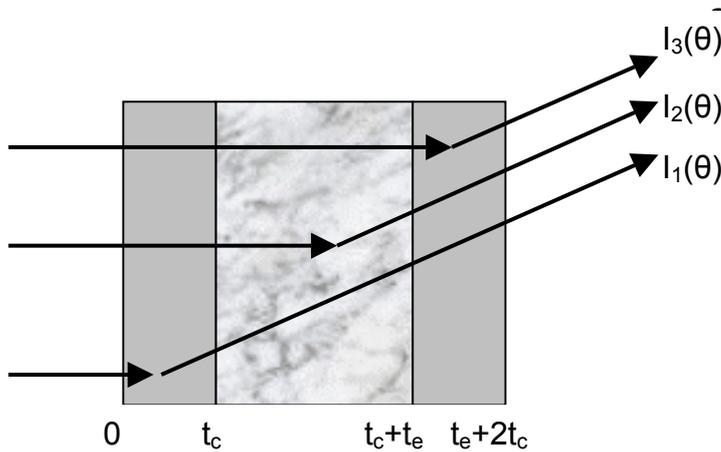


Fig. AI-2 : Le facteur correctif normé à l'unité de la transmission est tracé en fonction de T la transmission mesurée à angle nul pour différentes valeurs de l'angle de diffusion θ . Les valeurs de θ sont comprises entre 10° valeur maximum usuelle pour un compteur à 2m de l'échantillon et 30° pour un compteur situé à 60cm. Attention le bas de l'échelle des ordonnées n'est pas 0.

Comme il se doit, plus le coefficient linéaire d'atténuation est grand ou plus la transmission est faible plus cette correction est importante.

Annexe II Echantillon dans un conteneur qui diffuse [5]

Le problème se complique lorsque l'on considère que l'échantillon est dans une cellule dont les fenêtres diffusent. Mais il ne sera pas trop compliqué à condition de négliger les diffusions multiples.



Pour simplifier les deux fenêtres du conteneur ont la même épaisseur t_c . L'intensité est la somme des trois intensités qui dépendent de l'endroit où la diffusion se produit : dans la première fenêtre avec une probabilité $F_c(\theta)$, dans l'échantillon avec une probabilité $F_s(\theta)$ ou dans la deuxième fenêtre avec la probabilité $F_c(\theta)$. L'intensité totale $I(\theta)$ est donc

$$I(\theta) = I_1(\theta) + I_2(\theta) + I_3(\theta)$$

$$I_1(\theta) = \int_0^{t_c} dz e^{-\mu_c z} F_c(\theta) \cdot e^{-\frac{1}{\cos\theta} \mu_c (t_c - z)} \cdot e^{-\frac{1}{\cos\theta} (\mu_s t_s + \mu_c t_c)} = T_c(\theta) T_c^\theta T_s^\theta \cdot F_c(\theta) \quad (\text{AII-1})$$

$$I_2(\theta) = \int_0^{t_s} dz e^{-(\mu_c t_c + \mu_s z)} F_s(\theta) \cdot e^{-\frac{1}{\cos\theta} \mu_s (t_s - z)} \cdot e^{-\frac{1}{\cos\theta} \mu_c t_c} = T_c T_c^\theta T_s(\theta) \cdot F_s(\theta) \quad (\text{AII-2})$$

$$I_3(\theta) = \int_0^{t_c} dz e^{-\mu_c z} F_c(\theta) \cdot e^{-\frac{1}{\cos\theta} \mu_c (t_c - z)} \cdot e^{-(\mu_s t_s + \mu_c t_c)} = T_c T_s T_c(\theta) \cdot F_c(\theta) \quad (\text{AII-3})$$

Avec $T_i = e^{-\mu_i t_i}$, $T_i(\theta) = T_i \frac{1 - T_i^{-a(\theta)}}{-a(\theta)\mu_i} = t_i T_i \frac{1 - T_i^{-a(\theta)}}{a(\theta) \ln(T_i)}$ et $a(\theta) = 1 - 1/\cos\theta$ puis $T_i^\theta = \frac{1}{T_i^{\cos\theta}}$.

Pour se ramener aux mesures rappelons que la transmission de l'échantillon dans la cellule T_E et celle de la cellule vide T_{CV} sont reliées aux transmissions utilisées ici par les relations :

$$T_E = T_c^2 T_s = T_{CV} T_s = e^{-(2\mu_c t_c + \mu_s t_s)}$$

Dans les conditions de l'expérience, l'intensité $I_E(\theta)$ recueillie par le compteur s'écrit :

$$I_E(\theta) = T_s(\theta) T_c T_c^\theta F_s(\theta) + T_c(\theta) [T_c^\theta T_s^\theta + T_c T_s] F_c(\theta) + (T_c^\theta)^2 T_s^\theta F_V(\theta) + B$$

$$I_{CV}(\theta) = T_c(\theta) [T_c^\theta + T_c] F_c(\theta) + (T_c^\theta)^2 F_V(\theta) + B$$

Vérifions que le coefficient de la diffusion du conteneur vide est bien retrouvé :

$$T_c(\theta)[T_c^\theta + T_c] = T_c \frac{1 - T_c^{-a(\theta)}}{-a(\theta)\mu_c} T_c(1 + T_c^{-a(\theta)}) = T_{CV}(\theta)$$

Récrivons ces équations en fonction des paramètres accessibles (T_{CV} , T_E , t_s , t_c).

$$T_s(\theta)T_c T_c^\theta = t_s T_E T_{CV}^{-a(\theta)/2} \frac{1 - (T_E / T_{CV})^{-a(\theta)}}{a(\theta)\ln(T_E / T_{CV})} = t_s T_E \alpha(\theta)$$

$$T_c(\theta) [T_c^\theta T_s^\theta + T_c T_s] = 2t_c T_E \frac{1 - T_{CV}^{-a(\theta)/2}}{a(\theta)\ln(T_{CV})} \left[1 + \left(\frac{T_E}{T_{CV}^{1/2}}\right)^{-a(\theta)}\right] = 2t_c T_E \beta(\theta)$$

$$\alpha_E(\theta) = T_{CV}^{-a(\theta)/2} \frac{1 - (T_E / T_{CV})^{-a(\theta)}}{a(\theta)\ln(T_E / T_{CV})} = \alpha_E(t_c, t_s, \theta) \quad (\text{AII-4})$$

$$\beta_E(\theta) = \frac{1 - T_{CV}^{-a(\theta)/2}}{a(\theta)\ln(T_{CV})} \left[1 + \left(\frac{T_E}{T_{CV}^{1/2}}\right)^{-a(\theta)}\right] = \beta_E(t_c, t_e, \theta) \quad (\text{AII-5})$$

Nous avons alors

$$I_E(\theta) = t_s T_E \alpha_E(\theta) F_s(\theta) + 2 t_c T_E \beta_E(\theta) F_c(\theta) + T_E^\theta F_V(\theta) + B$$

$$I_{CV}(\theta) = 2t_c T_{CV} \beta_{CV}(\theta) F_c(\theta) + T_{CV}^\theta F_V(\theta) + B$$

soit :

$$F_s(\theta) = \frac{I_E(\theta) - B}{t_s T_E \alpha_E(\theta)} - \frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} \frac{I_{CV}(\theta) - B}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} + \frac{1}{t_s \alpha_E(\theta)} \left[\frac{\beta_E(\theta) T_{CV}^\theta}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} - \frac{T_E^\theta}{T_E} \right] F_V(\theta) \quad (\text{AII-6})$$

Echantillon et témoin dans des cellules analogues d'épaisseurs différentes

Les indices s et t caractérisent l'échantillon (versus témoin) sans cellule, les indices E et T les paramètres fonctions de l'échantillon (témoin) dans leur cellule.

$$F_s(\theta) = \frac{I_E(\theta) - B}{t_s T_E \alpha_E(\theta)} - \frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} \frac{I_{CV}(\theta) - B}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} + \frac{1}{t_s \alpha_E(\theta)} \left[\frac{\beta_E(\theta) T_{CV}^\theta}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} - \frac{T_E^\theta}{T_E} \right] F_V(\theta)$$

$$F_t(\theta) = \frac{I_T(\theta) - B}{t_t T_T \alpha_T(\theta)} - \frac{\beta_T(\theta)}{t_t \alpha_T(\theta)} \frac{I_{CV}(\theta) - B}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} + \frac{1}{t_t \alpha_T(\theta)} \left[\frac{\beta_T(\theta) T_{CV}^\theta}{\beta_{CV}(\theta) T_{CV}} - \frac{T_T^\theta}{T_T} \right] F_V(\theta)$$

$$F_s(\theta) - F_t(\theta) = \frac{I_E(\theta) - B}{t_s T_E \alpha_E(\theta)} - \frac{I_T(\theta) - B}{t_t T_T \alpha_T(\theta)} - \frac{I_{CV}(\theta) - B}{T_{CV}} \left\{ \frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} - \frac{\beta_T(\theta)}{t_t \alpha_T(\theta)} \right\} \quad (\text{AII-7})$$

$$+ \left\{ \frac{T_{CV}^\theta}{T_{CV}} \left[\frac{\beta_E(\theta)}{t_s \alpha_E(\theta)} - \frac{\beta_T(\theta)}{t_t \alpha_T(\theta)} \right] - \frac{\beta_E(\theta) T_E^\theta}{t_s T_E \alpha_E(\theta)} + \frac{\beta_T(\theta) T_T^\theta}{t_t T_T \alpha_T(\theta)} \right\} F_V(\theta)$$

Lorsque $\cos\theta$ est différent de 1, la mesure doit donc comporter **et** la détermination de l'intensité diffusée par la cellule vide **et** celle du faisceau vide.

Annexe III Signal incohérent et effets instrumentaux

Les déviations à l'horizontalité du signal incohérent sont de deux types. L'un est l'effet « gondole », l'autre la décroissance de l'intensité aux grandes valeurs de q . Ces phénomènes sont aussi vieux que la DNPA, mais le premier article⁶ les décrivant est récent. Discutons ces effets.

1. L'effet gondole.

Pour en voir un exemple, il faut remonter à la Fig.2 ou 4 du texte. Il est dû⁶ à une variation de l'épaisseur du gaz BF_3 qui entoure l'anode et la cathode du compteur. Elle est moins épaisse au centre où le compteur est donc moins efficace que sur les bords. Un tel effet existe sur D11 (ILL), sur PAXY et PAXE (LLB). Par contre PACE n'a pas ce défaut Fig. AIII-1. Ce gradient d'efficacité sera très bien corrigé par une diffusion incohérente, obtenue à cette longueur d'onde.

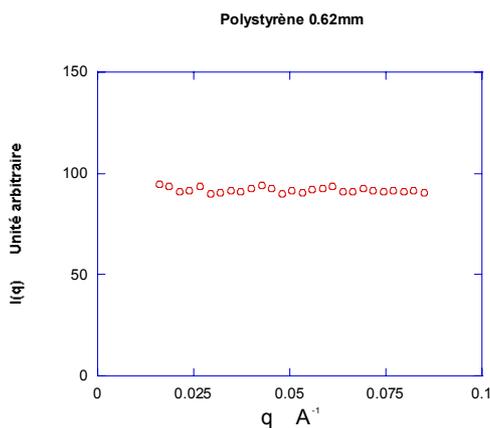


Fig. AIII -1- Réponse du spectromètre PACE à un signal incohérent mesuré aux petites valeurs de q ($D=250\text{cm}$; $\lambda = 9.43\text{Å}$). Le signal est pratiquement plat. (A. Brûlet, J.P. Cotton, résultats non publiés).

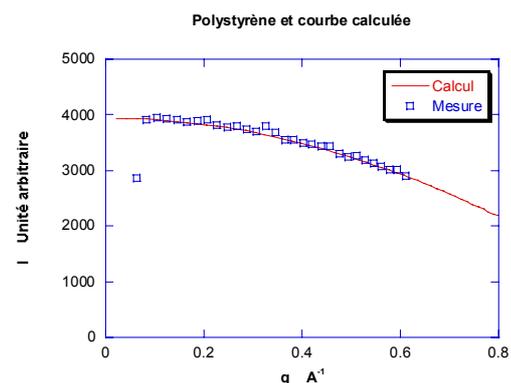


Fig. AIII -2- Réponse du spectromètre PACE au même signal incohérent mesuré aux grandes valeurs de q ($D=62\text{cm}$; $\lambda = 4.87\text{Å}$). Le trait continu est obtenu avec l'éq. AII-3 qui corrige l'absence de courbure du compteur. Même auteurs que la Fig. ci-contre.

2. La décroissance aux grandes valeurs de q (Fig. AIII-2).

Elle peut être la conséquence de deux phénomènes : l'un est la diffusion multiple qui n'est pas facile à calculer, l'autre est l'absence de courbure du multicompteur qui est corrigible.

La diffusion multiple³ Elle est due à la géométrie des échantillons hydrogénés utilisés en DNPA. Pour gagner de l'intensité, ces échantillons ont bien une épaisseur voisine du libre parcours moyen Λ mais leur hauteur et leur largeur sont de plusieurs (~ 10) Λ . Ceci implique que les neutrons diffusés dans ces deux dimensions vont subir d'autres collisions et auront très peu de chance de sortir avec un angle de $\theta=90^\circ$. Leur probabilité de sortir en avant ou en arrière est augmentée. Cette remarque explique pourquoi l'intensité incohérente mesurée en DNPA doit diminuer avec θ et pourquoi la section efficace de l'hydrogène mesurée ainsi peut atteindre jusqu'à deux fois sa valeur nominale. Notons que le niveau ainsi obtenu dépend de la longueur d'onde car la transmission, ou Λ , dépend de la longueur d'onde.

L'absence de courbure du compteur⁶. Elle conduit à une approximation excessive de $\cos\theta$ à 1 dans les programmes de traitement lorsque le compteur est trop proche de l'échantillon ($D < 1\text{m}$). Cela joue sur deux paramètres :

i- L'angle solide, il s'écrit $\Omega(0)=s/D^2$ lorsque $\cos\theta=1$. Quand ce n'est plus le cas, s devient $s\cos\theta$, D devient $D/\cos\theta$ et donc $\Omega(\theta)=\Omega(0)\cos^3(\theta)$. L'intensité doit être corrigée de la façon suivante :

$$I_{\text{inc}}(\theta) = I_{\text{inc}}(0) \cdot \cos^3(\theta) \quad (\text{AIII-1})$$

En toute rigueur, l'angle θ est défini par la position r de la cellule considérée par la relation $\theta = \arctg(r/D)$.

ii- L'efficacité du détecteur ε dépend de la longueur d'onde λ et de l'épaisseur e_0 du gaz de détection (BF_3 ou He) suivant la relation :

$$\varepsilon(\theta) = 1 - e^{-\mu \frac{e_0}{\cos\theta}}$$

où μ est le coefficient linéaire d'absorption du gaz proportionnel à λ . Cette variation d'efficacité conduit à l'augmentation de l'intensité avec l'angle suivante :

$$I_{\text{inc}}(\theta) = I_{\text{inc}}(0) \frac{\varepsilon(\theta)}{\varepsilon(0)} \quad (\text{AIII-2})$$

Ces effets géométriques se résument à une correction simple :

$$I_{\text{inc}}(\theta) = I_{\text{inc}}(0) \frac{\varepsilon(\theta)}{\varepsilon(0)} \cos^3(\theta) \quad (\text{AIII-3})$$

L'effet total conduit à une diminution d'intensité de 10% pour $r=30\text{cm}$ et $D=1\text{m}$. Elle est encore de 2.5% à $D=2\text{m}$ en bout de compteur ($r=30\text{cm}$).

Nous avons confronté cette relation à l'expérience sur le spectromètre PACE (LLB) qui a l'avantage de ne pas présenter l'effet gondole Fig. AIII-1. La distance D

est de 62cm, la longueur d'onde 4.87Å et l'échantillon* le polystyrène de la Fig. AIII-1. Comme l'efficacité nominale de PACE est de 55% à 4Å, elle est de 0.622 à 4.87Å. Nous avons donc tous les paramètres pour comparer les résultats de l'éq. AIII-3 à la mesure. La Fig. AIII-2 montre que cette équation rend parfaitement compte de la diminution de l'intensité observée sans faire appel aux effets de diffusion multiple.

Ce résultat donne toute confiance dans la correction des effets instrumentaux par un signal incohérent.

Annexe IV

Diffusion incohérente d'un mélange H, D de solvants.

Soit un solvant H de densité d_H , il contient $\rho_{\text{solv}} = n/V = \mathcal{N}d_H/m_{\text{solvH}}$ molécules par unité de volume (m_{solvH} est la masse moléculaire, \mathcal{N} le nombre d'Avogadro). La molécule a un volume molaire partiel $v_{\text{solv}} = 1/\rho_{\text{solv}}$, ses longueurs de diffusion cohérente et incohérente sont a_{solvH} et $a_{\text{solvH}}^{\text{inc}}$. Son homologue deutériée est caractérisée par v_{solvD} , a_{solvD} et $a_{\text{solvD}}^{\text{inc}}$, la deutériation ayant l'avantage de conserver le volume molaire partiel avec une précision suffisante.

La diffusion incohérente, par unité d'angle solide et de volume, d'un mélange contenant $x\rho_{\text{solv}}$ molécules D et $(1-x)\rho_{\text{solv}}$ molécules H s'écrit :

$$\sigma_{\text{solv}}^{\text{inc}} / \rho_{\text{solv}} = x(a_{\text{solvD}}^{\text{inc}})^2 + (1-x)(a_{\text{solvH}}^{\text{inc}})^2 + x(1-x)(a_{\text{solvD}} - a_{\text{solvH}})^2 \quad (\text{AIV-1})$$

Le troisième terme est le terme incohérent de mélange faisant intervenir les longueurs de diffusion cohérente. Il provient de l'absence de corrélation entre la position d'une molécule et sa nature (H ou D). La démonstration de ce résultat est donnée ailleurs.^{12a,12b} L'éq. AIV-1 ne tient pas compte d'éventuels échanges isotopiques H, D possibles entre les molécules comme c'est le cas pour l'eau où coexistent les molécules H₂O, D₂O, HDO et DHO. La manière de prendre ce phénomène en compte est décrite référence 12b mais le résultat final est faux (ég. 74, seulement). En effet un calcul correct conduit à :

$$\sigma_{\text{eau}}^{\text{inc}} / \rho_{\text{solv}} = x(a_{\text{solvD}}^{\text{inc}})^2 + (1-x)(a_{\text{solvH}}^{\text{inc}})^2 + x(1-x)[4(a_D - a_H)^2 + 2(a_D + a_H + a_O)^2] \quad (\text{AIV-2})$$

où a_D , a_H et a_O sont les longueurs de diffusion cohérentes du proton, du deuton et de l'oxygène. L'échange isotopique H, D revient à augmenter la diffusion incohérente du mélange (contrairement à l'affirmation de la référence 12b). C'est normal puisque l'échange isotopique conduit à faire coexister trois isotopes et non deux.

En l'absence d'échange isotopique, un bon témoin sera obtenu avec un mélange dont la valeur de x est une solution de l'équation du second degré :

* Pour l'expérience ci-dessus la distance échantillon fenêtre d'entrée de la base de détection était réduite à 1.8cm afin d'éviter un phénomène d'ombre (réduction partielle de l'intensité diffusée aux angles les plus grands).

$$\sigma_s^{\text{inc}} / \rho_{\text{solv}} = x(a_{\text{solvD}}^{\text{inc}})^2 + (1-x)(a_{\text{solvH}}^{\text{inc}})^2 + x(1-x)(a_{\text{solvD}} - a_{\text{solvH}})^2 \quad (\text{AIV-3})$$

$$\text{Soit } x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a} \quad ; \quad a = (a_{\text{solvD}} - a_{\text{solvH}})^2, \quad b = (a_{\text{solvH}}^{\text{inc}})^2 - (a_{\text{solvD}}^{\text{inc}})^2 - (a_{\text{solvD}} - a_{\text{solvH}})^2$$

$$c = \frac{\sigma_s^{\text{inc}}}{\rho_{\text{solv}}} - (a_{\text{solvH}}^{\text{inc}})^2 \quad (\text{AIV-4})$$

Evidemment la solution doit correspondre à une valeur vérifiant l'inégalité $0 \leq x \leq 1$, ce qui n'est pas toujours possible.

A titre d'exemple, calculons la valeur x d'un mélange benzène D benzène H permettant de faire un témoin donnant la diffusion incohérente σ_e^{inc} d'un échantillon contenant 10% (g/cm^3) de polystyrène D (PSD) dissous dans du benzène H. Les données numériques utilisées sont réunies dans le Tableau (AIV-1) ci-dessous.

Le calcul de σ_s^{inc} est fait à partir de $\rho_2 = \mathcal{N}c/m_{\text{C}_8\text{D}_8} = 0.1 \times 6.02 \cdot 10^{23} / 112 = 5.38 \cdot 10^{20} \text{cm}^{-3}$ le nombre de monomères de PSD par unité de volume et $\rho_1 = 1/v_1 - (v_2/v_1)\rho_2$ soit $6.17 \cdot 10^{21} \text{cm}^{-3}$. En partant de $\sigma_s^{\text{inc}} = \rho_1(a_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{inc}})^2 + \rho_2(a_{\text{C}_6\text{D}_6}^{\text{inc}})^2 = 0.237 \text{cm}^{-1}$, la solution de l'Eq. AIV-3 conduit à une racine négative et la solution $x=0.310$. 70% de benzène H peut paraître une concentration faible de C_6H_6 pour compenser l'introduction de $0.1 \text{g}/\text{cm}^3$ de PSD mais cela provient de l'importance du terme d'incohérence de mélange.

Il est important de noter que dans ces calculs de témoin les concentrations x sont données en nombre de molécules de soluté par unité de volume de solution ou en volume de soluté par unité de volume de solution.

Tableau AIV-1
Valeurs numériques utilisées dans les exemples

Molécule		$v^{-1} = \rho$ 10^{21}cm^{-3}	a 10^{-12}cm	$(a^{\text{inc}})^2$ 10^{-24}cm^2	$kT\chi_T$ (25°C) cm^3	$a^2 \rho^2 kT\chi_T$ 10^{-2}cm^{-1}	σ_1^{inc} 10^{-2}cm^{-1}
Eau H	H ₂ O	33.4	- 0.167	12.8	$1.86 \cdot 10^{-24}$	0.0058	42.5
Eau D	D ₂ O	"	1.92	0.327	"	0.765	1.09
Cyclohexane H	C ₆ H ₁₂	5.54	- 0.500	76.6	$4.67 \cdot 10^{-24}$	0.0036	42.4
Cyclohexane D	C ₆ D ₁₂	"	12.0	1.96	"	2.06	1.09
Benzène H	C ₆ H ₆	6.76	1.74	38.3	$3.95 \cdot 10^{-24}$	0.055	25.9
Benzène D	C ₆ D ₆	"	7.99	0.98	"	1.15	0.662
Disulfure de carbone	CS ₂	9.98	1.23	0.001	$3.78 \cdot 10^{-24}$	0.057	0.00099
Polystyrène H	-C ₈ H ₈ -	6.14	2.33	51.1	$0.91 \cdot 10^{-24}$	0.018	31.4
Polystyrène D	-C ₈ D ₈ -	"	10.7	1.31	"	0.393	0.80

v : volume molaire partiel ; a longueur de diffusion cohérente ; a^{inc} longueur de diffusion incohérente ; χ_T compressibilité isotherme. Attention σ^{inc} est la diffusion incohérente par unité de volume et d'angle solide.* V.F.Sears *Neutron scattering length and cross section*. Neutron News **3**(1992)26-3

Le CS₂ figure ici comme un exemple, rare, de solvant sans diffusion incohérente.

Annexe V Evaluation du terme de compressibilité

Dans cette annexe, il est montré que le coefficient du terme de compressibilité de l'échantillon peut être estimé à partir de celui du solvant.

Pour un système de diffuseurs élémentaires de $\alpha=1\dots m$ espèces chimiques différentes (longueur de diffusion cohérente a_α , volume molaire partiel v_α , nombre n_α , nombre par unité de volume $\rho_\alpha = n_\alpha/V$ et $b_\alpha = a_\alpha - a_1 v_\alpha / v_1$ la longueur de contraste par rapport à l'espèce 1), le coefficient A_e du terme $kT \chi_T^e$ de compressibilité isotherme de l'échantillon est¹⁰, pour $q < q^*$:

$$A_s = \frac{a_1}{v_1} \sum_1^m \rho_\alpha (b_\alpha + a_\alpha) = \frac{a_1^2}{v_1} \rho_1 + \frac{a_1}{v_1} \sum_2^m \rho_\alpha (2a_\alpha - a_1 \frac{v_\alpha}{v_1}) \quad (\text{AV-1})$$

Comme par définition des volumes molaires partiels, $\sum_1^m \rho_\alpha v_\alpha = 1$, ρ_1 s'écrit :

$$\rho_1 = \frac{1}{v_1} - \frac{1}{v_1} \sum_2^m \rho_\alpha v_\alpha \quad (\text{AV-2})$$

ce qui, introduit dans la deuxième forme de l'éq. (AV-1), donne :

$$A_s = \frac{a_1^2}{v_1^2} + 2 \frac{a_1}{v_1} \left(\frac{a_1 v_1}{v_1 a_1} \right) \sum_2^m \rho_\alpha b_\alpha \quad (\text{AV-3})$$

Soit :

$$A_s = \frac{a_1^2}{v_1^2} \left(1 + 2 \sum_2^m \rho_\alpha v_1 \frac{b_\alpha}{a_1} \right) \quad (\text{AV-4}).$$

En général, le diffuseur 1 est choisi comme « solvant », car c'est l'espèce prédominante en nombre. Pour ce « solvant » pur, le terme de compressibilité est :

$$\sigma_{\text{solv}}^{\text{coh}}(0) = A_{\text{solv}} kT \chi_T^{\text{solv}} = a_1^2 \rho_{\text{solv}}^2 kT \chi_T^{\text{solv}} \quad \text{avec } V = n_{\text{solv}} v_{\text{solv}} \text{ ou } \rho_{\text{solv}} = 1/v_{\text{solv}}$$

Avec l'hypothèse, raisonnable, que le volume molaire partiel du solvant v_s est peu différent du volume molaire partiel v_1 du diffuseur de solvant dans l'échantillon, $v_1 \cong v_{\text{solv}} = \rho_{\text{solv}}^{-1}$, le coefficient A_s s'exprime simplement en fonction de A_{solv} .

$$A_s = A_{\text{solv}} \left(1 + 2 \sum \frac{\rho_\alpha}{\rho_{\text{solv}}} \frac{b_\alpha}{a_1} \right) \quad (\text{AV-5}).$$

Cette relation permet d'évaluer le terme de compressibilité de l'échantillon à partir de l'intensité diffusée par le solvant pur et de sa compressibilité χ_T^{solv} .

Références

-
- ¹ M. Rawiso, R. Duplessix, C. Picot, *Macromolecules*, **20**(1987)630.
- ² J.P. Cotton, - *Introduction to Scattering Experiments*, Chap. II de *Neutron, X-Ray and Light Scattering*, p.19, P. Lindner, T. Zemb Ed., Elsevier, North-Holland, Delta series (1991).
- ³ P. Calmettes dans *Diffusion de neutrons aux petits angles*, p.83, J.P. Cotton et F. Nallet Eds, J. Physique IV, Pr1 (1999).
- ⁴ *Calibration absolue*, www-llb.cea.fr (>utilitaires pour les expériences > logiciels LLB), (2004).
- ⁵ D. Lairez communication privée.
- ⁶ P. Lindner, F. Leclercq, P. Damay, *Physica B*, **291**(2000)152.
- ⁷ W.H. Stockmayer, *J. Chem. Phys.*, **18**(1950)58.
- ⁸ J.G. Kirkwood, R.J. Goldberg, *J. Chem. Phys.*, **18**(1950)54.
- ⁹ J. des Cloizeaux, G. Jannink, *Physica A*, **102**(1980)120.
- ¹⁰ J.P. Cotton, in ref. 2, chap 1, p.8.
- ¹¹ V. Fourmaux-Demange, Thèse, Université de Paris-sud, Annexe C.4, www-llb.cea.fr (formation>des cours) ou <http://tel.ccsd.cnrs.fr>.
- ¹² J.P. Cotton -a -, ref. 2, chap. II, p.29. -b - *Diffusion de neutrons aux petits angles*, p.43, J.P. Cotton et F. Nallet Eds, J. Physique IV, Pr1 (1999).