Les spectromètres à temps de vol

H. Casalta

Institut Laue-Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP. 156, 38042 Grenoble cedex 9, France

Résumé. Ce cours porte plus particulièrement sur les spectromètres de type « temps de vol » construits en France auprès de sources de neutrons continues, c'est à dire au réacteur Orphée (Saclay) et à l'Institut Laue-Langevin (Grenoble)

1. PRINCIPE DU SPECTROMÈTRE DE “TEMPS-DE-VOL”

Les spectromètres de type “temps-de-vol” sont utilisés pour des mesures inélastiques de diffusion des neutrons, c'est à dire pour déterminer un changement d'énergie du neutron lors de son interaction avec le système étudié. On note E_i et E_f les énergies initiale et finale du neutron et $\hbar\omega = E_i - E_f$ le transfert d'énergie. La détermination de $\hbar\omega$ se fait via la connaissance de E_i et E_f ; Différentes méthodes sont utilisées pour déterminer ou sélectionner l'énergie du neutron:

- La méthode de “temps-de-vol” consiste à mesurer le temps mis par le neutron pour parcourir une distance donnée. La vitesse du neutron V_n est typiquement de l'ordre du km/sec.

$$\lambda(\text{\AA}) \times V_n(\text{km/s}) = 3.95603 \quad (1)$$

Cela signifie que sur une distance de quelques mètres avec une résolution en temps de quelques dizaines de $\mu\text{sec.}$, on peut déterminer V_n à quelques % près ($dV_n/V_n \sim qq\%$). Pour mesurer un temps à l'aide d'une horloge, il est nécessaire de définir un temps $t=0$ et concrètement de “hacher” le faisceau de neutrons en bouffées successives. Dans le cas d'une source pulsée comme ISIS en Angleterre, il n'y a rien à faire, mais dans le cas d'un réacteur traditionnel comme à Saclay ou à l'ILL, cela nécessite l'utilisation de “choppers”.

- Une autre méthode consiste à diffracter le faisceau de neutrons par un cristal. L'énergie du neutron se déduit par la loi de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2)$$

où n est un entier, λ la longueur d'onde du neutron considéré, d la distance inter-réticulaire et θ représente l'angle de diffusion. Pour une orientation fixée du cristal, l'angle θ correspond à une valeur unique de λ (aux ordres supérieures λ/n près).

Les spectromètres de “temps-de-vol” construits auprès de sources de neutrons continues (Orphée ou l'ILL) utilisent une géométrie dite *directe*. En amont de l'échantillon (partie primaire), une bouffée monochromatique est créée (neutron de vitesse initiale V_i connue) en utilisant une des méthodes présentées ci-dessus. Après diffusion par l'échantillon, le neutron possède une vitesse finale V_f qui est analysée sur une certaine base de temps et dont la valeur dépend du processus mis en jeu lors de la diffusion. Cette partie en aval de l'échantillon constitue le spectromètre secondaire.

1.1 spectromètre primaire

La création d'une bouffée monochromatique est réalisée en utilisant un système constitué uniquement de choppers ou un système mixte de choppers et de cristal monochromateur. Nous verrons ces différentes méthodes à travers la présentation de spectromètres existants (section 2). Parallèlement à la création d'une

Figure 1: Choppers.

bouffée, un signal électrique est généré de manière à synchroniser la détection électronique (référence de temps $t=0$).

Il existe différents types de choppers, mais ce n'est pas le but de ce cours de donner trop de détails techniques à ce sujet. Le type le plus simple consiste en un chopper à disque recouvert d'un matériau absorbant pour les neutrons, tournant suivant l'axe du faisceau et présentant une ou plusieurs fente(s) (voir figure 1). La vitesse angulaire ω , le rayon R et la largeur de la fente d du chopper sont les paramètres caractéristiques qui interviennent dans la création d'une bouffée. Si la largeur du faisceau correspond à la largeur de la fente d , la fonction de transmission en temps du chopper est de forme triangulaire avec une largeur à mi-hauteur Δt donnée par la relation suivante:

$$\Delta t = \frac{d}{R\omega} \quad (3)$$

Δt représente le temps d'ouverture du chopper et constitue un des paramètres du "temps-de-vol". Il est à noter que si la fente du chopper est plus large que le faisceau, la fonction de transmission en temps a une forme trapézoïdale.

Il est important de réaliser qu'une grande partie du flux de neutrons est "perdue" au passage d'un chopper dans le cas d'une source continue. En effet dans le cas d'un chopper à disque, la fraction utilisée est donnée par le rapport entre l'ouverture de la fente et la circonférence du disque. Pour un chopper à n fentes, on a donc une perte de:

$$perte = 1 - \frac{nd}{2\pi R} \quad (4)$$

application numérique: $n = 1$, $d=2$ cm, $R=24$ cm, donne une perte de flux de 98.7 %. Ceci constitue un des inconvénients techniques du "temps-de-vol" sur source continue. Dans la comparaison avec les spectromètres de type "3-axes", cette perte d'intensité est compensée par la détection des neutrons diffusés sur un angle solide beaucoup plus important et par la mesure simultanée de tous les transferts d'énergie.

Il existe un autre type de chopper communément utilisé dit de "Fermi". Ce type de chopper se présente comme un tambourin fendu dans le sens de la tranche contenant un collimateur et dont l'axe de rotation est perpendiculaire au faisceau de neutrons (voir figure 1).

1.2 spectromètre secondaire

La distance entre l'échantillon et les détecteurs est typiquement de quelques mètres permettant une détermination précise de V_f (via la connaissance du temps mis par le neutron pour parcourir cette distance). Cette distance représente la longueur de vol notée L . Elle doit être suffisamment grande pour avoir une bonne résolution en temps et donc en énergie, tout en ne réduisant pas trop l'angle solide de détection.

La détection se fait avec un certain retard t_0 par rapport au temps $t=0$ défini par rapport à l'un des choppers. Les neutrons sont détectés sur une certaine base de temps divisés en N canaux d'intervalle δt . La base de temps s'inscrit dans le laps de temps séparant deux bouffées successives.

La détection est effectuée sur une surface importante (quelques m²) à l'aide de tubes remplis d'He³ ou d'un multi-détecteur.

Le tableau suivant récapitule les principaux paramètres du "temps-de-vol" et leurs influences respectives:

paramètre	influence	notation
vitesse incidente	flux, résolution, domaine en Q	V_i
largeur de fente	flux (sur l'échantillon), résolution	d
vitesse de rotation	taux de répétition, résolution	ω
longueur de vol	résolution, angle solide	L
largeur des canaux en temps	(résolution)	δt
retard	intervalle d'analyse	t_0
nombre de canaux en temps	durée d'analyse, taux de répétition	N

1.3 particularités de la mesure en "temps-de-vol"

- La mesure n'est pas faite à Q constant. On note $\vec{k}_i$ et $\vec{k}_f$ les vecteurs d'ondes initial et final du neutron, $2\theta = \text{angle}(\vec{k}_i, \vec{k}_f)$ l'angle entre ces deux vecteurs et $\vec{Q}$ le vecteur de diffusion:

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f \quad (5)$$

En utilisant le fait que $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_n}$ et $\hbar\omega = E_i - E_f$, on peut écrire:

$$\frac{\hbar^2 Q^2}{2m_n} = 2E_i - \hbar\omega - 2E_i \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_i}} \cos 2\theta \quad (6)$$

La mesure est faite à angle 2θ fixé. En géométrie directe E_i est une constante, et l'on voit à travers l'équation (6) que dans un même détecteur (dont la position est définie par 2θ), on collecte des neutrons diffusés avec différentes valeurs de Q , suivant la valeur de ω .

- La mesure se fait en temps alors que l'on s'intéresse à un spectre en énergie. Il suffit de convertir de temps à énergie et cette conversion est non linéaire du fait de la relation liant E et V :

$$E = \frac{1}{2} m_n V^2 = \frac{1}{2} m_n \left(\frac{L}{t} \right)^2 \quad (7)$$

où m_n est la masse du neutron et t le temps mis pour parcourir la distance L . Le facteur de structure dynamique $S(Q, \omega)$ est relié à la section efficace de diffusion par la relation suivante ($d\Omega$: angle solide de diffusion):

$$S(Q, \omega) \sim \frac{k_i}{k_f} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} \sim \frac{k_i}{k_f} \frac{dt}{dE} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \sim \frac{1}{t^4} \frac{d^2\sigma}{d\Omega dt} \quad (8)$$

En effet k_i est constant et k_f varie comme V_f en $1/t$ dans une géométrie directe. Ceci a pour effet de déformer le spectre lors de la conversion de temps à énergie.

Les spectromètres actuels sont équipés de programme de traitement de données qui permettent une visualisation rapide de $S(Q, \omega)$ durant le déroulement de l'expérience.

1.4 diagramme en temps

Une façon simple de visualiser une expérience de "temps-de-vol" consiste à tracer un diagramme avec le temps en abscisse et la distance parcourue par le neutron en ordonnée:

Figure 2: représentation schématisée d'une expérience de temps de vol dans le cas d'un spectromètre primaire constitué de 4 choppers.

2. INSTRUMENTS EXISTANTS À L'ILL ET À ORPHÉE

Pour plus de détails techniques sur chacun des instruments présentés nous recommandons de se référer aux sites web respectifs de l'ILL www.ill.fr et du Laboratoire Léon Brillouin www-llb.cea.fr.

2.1 spectromètre IN5 (ILL)

Le spectromètre IN5 est construit en sortie d'une source froide et dispose d'une distribution de longueur d'onde continue centrée autour de $\lambda=4 \text{ \AA}$ ($E_i=5.1 \text{ meV}$) s'étalant typiquement de 1.8 à 20 $\text{\AA}$.

Le spectromètre primaire comprend 4 choppers à disque de diamètre 52 cm tournant suivant l'axe du faisceau. Chaque chopper est recouvert d'oxyde de Gadolinium (matériau absorbant pour les neutrons) et possède une seule fente de largeur à mi-hauteur $d=2 \text{ cm}$ (sauf le second chopper qui a une fente de $d=4 \text{ cm}$). Ces 4 choppers sont suspendus magnétiquement et tournent en règle générale à une vitesse angulaire de $\omega=20\,000 \text{ r.p.m.}$ (le troisième chopper tourne éventuellement à des vitesses plus faibles). Le principe du spectromètre primaire est le suivant:

- Les choppers 1 et 4 jouent le rôle de sélecteur et produisent une bouffée de forme triangulaire en temps. La sélection en longueur d'onde se fait via le déphasage entre les fentes du premier et du quatrième chopper. Ce déphasage est défini à $2p\pi$ près et des neutrons plus lents ou plus rapides peuvent aussi passer (harmoniques).

- le second chopper filtre ces harmoniques. En interposant un troisième chopper on définit la phase de sélection de manière unique.

- le troisième chopper permet éventuellement d'éliminer une certaine fraction des bouffées de façon à analyser le spectre diffusé sur une base de temps plus longue. Il tourne à une vitesse angulaire de ω/N , où N est le ratio (nombre entier). On accumule habituellement les données en temps durant la période séparant deux bouffées successives. Si cette période est trop courte, il y a un risque de recouvrement des différentes périodes d'analyse dû à des neutrons trop rapides qui peuvent venir contaminer les données de la période précédente.

La détection est assurée aux petits angles de diffusion par un multi-détecteur et dans la gamme 11 à 126 deg. par des tubes à He^3 . Les détecteurs sont placés à 4 m de l'échantillon. La détection se fait sur une base de temps de $3N \text{ msec.}$ (pour $\omega=20000 \text{ r.p.m.}$) et les données sont digitalisées sur 511 canaux. La résolution en énergie varie comme $1/\lambda^3$ et est typiquement de $200 \text{ } \mu\text{eV}$ pour $\lambda=4 \text{ \AA}$.

Figure 3: Spectromètre IN5.

2.2 spectromètre Mibemol (Orphée)

Le spectromètre Mibemol est implanté à l'extrémité d'un guide de neutrons froids et dispose d'une distribution de longueurs d'onde continue entre 2 et 10 Å maximum autour de 5 Å.

Le principe de fonctionnement de la partie primaire se rapproche de celui d'IN5, à la différence près que les choppers 1 et 4 ont été remplacés par des couples de 2 choppers tournant en sens opposé (choppers en contre-rotation). Les choppers en contre-rotation permettent d'obtenir une bouffée de même caractéristiques que celle d'un chopper à disque unique tout en utilisant une vitesse de rotation ω plus faible. Ceci est important dans la mesure où la vitesse de rotation est l'un des facteurs limitants dans le développement de nouveaux instruments (problème de résistance des matériaux tournants à grande vitesse).

La base de "temps-de-vol" est constituée d'une enceinte remplie d'Hélium (pour éviter la diffusion par l'air). La distance entre l'échantillon et les détecteurs est de 3.58 m. La gamme en angle de diffusion va de 12 à 147 deg.

Mibemol est optimisé pour mesurer des transferts d'énergie compris entre 0.01 et 10 meV. Ses performances sont comparables à celles d'IN5.

Spectromètre à Temps de Vol MIBEMOL

G 6-2

Schéma général du spectromètre G 6-2

Figure 4: Spectromètre mibemol.

2.3 spectromètre IN6 (ILL)

Le spectromètre IN6 est basé sur le principe de "focalisation en temps" du faisceau de neutrons qui lui permet d'avoir un flux plus important. IN6 est également sur source froide mais n'utilise qu'un nombre limité de longueur d'onde ($\lambda=4.1, 4.6, 5.1, 5.9$ Å).

Le spectromètre primaire comprend 3 cristaux monochromateurs en graphite pyrolytique, un filtre au Beryllium qui élimine les neutrons rapides et deux choppers de type Fermi. Le principe de focalisation en temps est le suivant: les trois monochromateurs sont alignés de façon à sélectionner respectivement les longueurs d'onde $\lambda_0 - \delta\lambda_0$, λ_0 et $\lambda_0 + \delta\lambda_0$. Le faisceau est ensuite pulsé par un chopper de Fermi qui comporte un collimateur et laisse passer les neutrons lents en premier. Dans une même bouffée, cela introduit un certain délai entre les trois faisceaux. Les trois faisceaux sont finalement refocalisés en temps au niveau des détecteurs: les neutrons diffusés par la plus courte longueur d'onde ($\lambda_0 - \delta\lambda_0$) rattrapant ceux diffusés par la plus grande ($\lambda_0 + \delta\lambda_0$).

Les trois monochromateurs sont focalisants verticalement permettant ainsi un gain de flux au détriment de la résolution en Q , c'est pourquoi le plus petit angle de diffusion est de 10 deg.

Le spectromètre secondaire est sous Hélium. Les détecteurs à He^3 sont placés à 2.48 m de l'échantillon pour des angles de diffusion compris entre 10 et 114 deg. La résolution en énergie est de 50 μeV à 5.9 Å et 170 μeV à 4.1 Å.

Figure 5: Spectromètre IN6.

2.4 spectromètre IN4 (ILL)

Le spectromètre IN4 est construit sur une source de neutrons thermiques permettant d'accéder à des transferts d'énergie plus élevés que sur IN5, IN6 ou Mibémol (typiquement de 10 ... 100 meV).

Le spectromètre primaire est principalement composé de deux choppers de "bruit de fond", d'un monochromateur à double courbure et d'un chopper de type Fermi:

- Les deux choppers de "bruit de fond" éliminent les neutrons rapides et les rayons gamma. Il sont massifs (~ 10 cm d'acier en fermeture) et tournent en opposition de phase.
- Le monochromateur focalisant à 4 faces permet de sélectionner une longueur d'onde λ entre 0.8 et 3.8 Å.
- Le chopper de Fermi transmet une bouffée courte (10 ... 50 μs) à l'échantillon.

La détection est effectuée à 2 m de l'échantillon par des tubes à He^3 dans la gamme de 13 à 120 deg. de l'angle de diffusion. Un multidétecteur couvrant les petits angles devrait être ajouté prochainement. La résolution en énergie $\Delta E/E$ varie entre 2% et 5 %. Elle est principalement gouvernée par les cristaux monochromateurs.

2.5 Choix de l'instrument

Voici une liste non exhaustive des questions à se poser pour évaluer la faisabilité d'une expérience de "temps-de-vol" et pour sélectionner l'instrument le plus adapté.

- Quelle résolution en énergie est nécessaire pour mesurer le signal quasi-élastique ou inélastique à observer?

La forme de la fonction de résolution a également de l'importance, surtout pour les mesures de quasi-élastique.

Figure 6: Spectromètre IN4.

- Quel est la dépendance en Q du signal? Cette question peut déboucher sur l'élimination d'une mesure de "temps-de-vol" au profit d'une mesure sur 3-axes. Elle permet aussi de définir la région d'intérêt en Q et de mettre une certaine contrainte sur le choix de la longueur d'onde incidente utilisée. Ceci est important dans le choix de l'instrument: par exemple pour un signal concentré aux petits angles, IN5 est à l'heure actuelle plus approprié puisque qu'il dispose d'un multi-détecteur placé dans le faisceau direct.
- Quel est l'intensité escomptée? Une expérience de "temps-de-vol" se déroule habituellement en quelques jours. Si l'estimation de l'intensité diffusée est faible il faut sans doute préférer un instrument comme IN6 qui dispose d'un flux plus important (si la gamme en Q et la résolution en énergie conviennent au problème étudié). Les mesures en "temps-de-vol" se font habituellement sur des échantillons sous forme de poudre ou liquide et plus rarement sur mono-cristaux. La quantité de matière nécessaire est dépendante du type de propriété étudiée et de la section efficace de diffusion de l'échantillon.
- A quel température doit se faire l'expérience? En effet si la température est petite devant le transfert d'énergie à observer, le signal peut seulement être observé par perte d'énergie pour le neutron. Ceci met une certaine contrainte sur le choix de l'énergie incidente et de fait sur la résolution en énergie.
- L'échantillon absorbe-t'il le faisceau de neutrons? Si l'absorption est importante, il faut calculer l'épaisseur pour avoir un bon compromis entre la diffusion et l'absorption. Il faut dans tous les cas calculer l'épaisseur de telle sorte que la diffusion soit inférieure à 10% pour minimiser les corrections de diffusion multiple.

3. TYPE DE MESURES

Illustration via quelques expériences récentes faites à l'ILL ou à Orphée.

3.1 densité d'états de phonons dans A_1C_{60} ($A=K,Rb,Cs$)

H. Schober et B. Renker

Les cristaux de C_{60} dopés avec des métaux alcalins A_1C_{60} (avec $A=K,Rb,Cs$) présentent des diagrammes de phases très riches dus à des réactions chimiques. Ces réactions entraînent la formation de liaisons fortes de covalence entre les molécules de C_{60} (contrairement aux composés de type A_3C_{60} et A_6C_{60} où la liaison inter-moléculaire se fait via des forces de type Van der Waals ou Coulomb).

Suivant la vitesse de refroidissement deux phases différentes se forment: a) un refroidissement lent conduit à une phase polymère de chaînes linéaires b) au contraire, si le refroidissement est suffisamment rapide une phase dimérisée apparaît.

La diffusion inélastique des neutrons apportent des informations sur les spectres des excitations structurales (phonons) sur une large gamme d'énergie. Dans un système comme le A_nC_{60} , il existe typiquement deux domaines d'énergie très différents liés respectivement aux fortes liaisons intra-moléculaire à l'intérieur de la molécule de C_{60} et aux faibles liaisons inter-moléculaires de type Van der Waals. En présence de polymérisation ou dimérisation, cette séparation claire disparaît et le gap en énergie entre ces domaines se remplit. La distribution spectrale des excitations est étroitement liée au type particulier de liaisons mises en jeu et à leur force. Ces informations sont obtenues en comparant les données expérimentales aux simulations. Par ailleurs, l'évolution en température du spectre des excitations apporte des informations sur le diagramme de phase [1].

Figure 7: $G(\omega)$ obtenu à partir des mesures faites sur IN6. a) C_{60} à 300 K dans la phase plastique; b) dimer $(C_{60})_2$ dans Rb_1C_{60} ; c) chaînes linéaires de C_{60} polymérisé; d) feuilles de C_{60} polymérisé.

3.2 Diffusion de l'hydrogène adsorbé dans la zéolithe NaA

R. Kahn, E. Cohen de Lara, E. Viennet

Les zéolithes A sont des solides cristallins dont la structure est telle que la maille élémentaire (cubique) comporte une cavité presque sphérique d'environ 12 Å de diamètre. Ces cavités communiquent entre elles par des fenêtres circulaires d'environ 4 Å de diamètre dans le cas des zéolithes au sodium (NaA).

La mesure de "temps-de-vol" a été effectuée sur Mibemol avec un échantillon présentant une quantité d'hydrogène absorbé contrôlée (~ 0.8 molécule/cavité). Le but était d'étudier la forme du spectre de diffusion quasi-élastique des neutrons ($\lambda_i=10.58$ Å; FWHM=25 μ eV) en fonction de la température.

Deux résultats ressortent de cette mesure:

- les molécules d'hydrogène en mouvement ne donnent pas de composante élastique (elastic incoherent structure factor EISF=0) impliquant un mouvement de translation à grande distance.

- la composante quasi-élastique est lorentzienne $S(Q, \omega) = \Delta(Q)/\omega^2 + (\Delta(Q))^2$. La variation de Δ avec Q (figure de gauche) est bien représentée par un modèle de sauts aléatoires, isotropes en direction:

$$\Delta(Q) = \frac{1}{\tau_0} \left[1 - \frac{1}{1 + Q^2 l_0^2} \right] \quad (9)$$

La distance moyenne de saut $l_0 \sim 2.5 \text{ \AA}$ est indépendante de la température.

Enfin, la pente de $\log D$ en fonction de $1/T$ (coordonnées d'Arrhénius, figure de droite) donne l'énergie d'activation de ce mouvement ($240 \text{ K} \sim 2 \text{ kJ/mole}$), c'est à dire le potentiel d'interaction moyen entre la molécule et les atomes de la paroi de la cavité [2].

Figure 8a: Largeur en fonction de q^2 de la composante quasi-élastique à différentes températures; en trait plein: ajustement avec un modèle de diffusion par saut isotrope ($\Rightarrow$ liquide).

Figure 8b: Tracé Arrhénius du coefficient de diffusion.

3.3 Niveaux liés à l'anisotropie magnétique dans la molécule $\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}$

M. Hennion et I. Mirebeau

Ces amas magnétiques sont synthétisés par chimie moléculaire dans une matrice organique. L'amas ferri-magnétique constitué de 8 Mn^{3+} ($S=2$) et de 4 Mn^{4+} ($S=3/2$) est assimilé à un spin unique $S=10$. L'anisotropie magnétique uniaxiale entraîne une levée de dégénérescence du niveau fondamental $S=10$ en 11 niveaux correspondant respectivement à $M=0, \pm 1, \dots, \pm 10$. L'énergie de ces niveaux est obtenue en diagonalisant un Hamiltonien de spin de la forme suivante:

$$H = D[S_z^2 - 1/3S(S+1)] + B_4^0 O_4^0 + B_4^4 O_4^4 \quad (10)$$

avec $O_4^0 = 35S_z^4 - [30S(S+1) - 25]S_z^2 - 6S(S+1) + 3S^2(S+1)^2$. Le terme transverse $O_4^4 = 1/2(S_+^4 + S_-^4)$ mélange les différents niveaux contrairement aux autres termes. La connaissance de ce terme est cruciale pour la compréhension de l'effet tunnel quantique observé dans ce système à basse température. La diffusion de neutrons est un outil très performant pour ce genre de problème puisqu'elle permet l'observation sans champ magnétique de transitions entre niveaux vérifiant les règles de sélection suivantes: $\Delta S = 0, \pm 1$ et $\Delta M = 0, \pm 1$. Le calcul de l'intensité magnétique montre que la position et l'intensité des transitions de faible énergie est très sensible à la valeur du coefficient B_4^4 du terme transverse. Ceci permet d'affiner ce coefficient, - important fondamentalement mais de valeur très faible -, par rapport à la valeur déduite des mesures de résonance paramagnétique électronique [3].

Figure 9a: Etat fondamental de spin $S=10$ de la molécule de $Mn_{12}O_{12}$. Les flèches représentent les transitions observables par diffusion de neutrons.

Figure 9b: Spectre obtenu sur IN5 et ajustement pour différentes valeurs du terme de couplage B_4^4 . A $T=23.8$ K, on observe les transitions en gain (à gauche) et en perte (à droite) d'énergie du neutron.

3.4 Etude de la dynamique d'un cristal plastique: le Sulfolane.

J. Combet et M. Bée

A l'état solide, certains matériaux généralement constitués de molécules symétriques forment une phase plastique à une température de quelques degrés en dessous du point de fusion. Dans cette phase désordonnée l'orientation moléculaire varie de site à site et change avec le temps. L'ordre à grande distance est conservé de façon statistique.

Le Sulfolane ($C_4H_8SO_2$) est une molécule de faible symétrie qui possède un moment dipolaire important. Ses propriétés ne sont généralement pas associées à l'existence d'une phase plastique. Des études calorimétriques ont néanmoins démontré l'apparition d'une telle phase désordonnée. Ces résultats ont été confirmés par RMN et par diffraction des rayons X. Le diagramme de phase apparaît relativement complexe, la phase plastique se décomposant en deux phases distinctes: les phases I ($296 < T < T_f = 301.6$) et II ($288 < T < 296$).

Afin de décrire la dynamique des molécules de Sulfolane dans chacune des phases plastiques, des expériences de diffusion quasi-élastique incohérente des neutrons ont été effectuées. Celles-ci ont été réalisées sur le spectromètre "temps-de-vol" IN6 à l'ILL. L'analyse des spectres a été effectuée sur la base de différents modèles géométriques (réorientation isotrope, rotation autour d'un axe...). Un spectre enregistré dans la phase II est présenté sur la figure 10.

Figure 10: Spectre quasi-élastique (phase II) affiné à l'aide du modèle de rotation uniaxiale.

Les EISF expérimentaux extraits dans les phases I et II sont représentés sur la figure 11.

Figure 11: EISF dans les phases I et II.

A $T=293$ K (phase II), les mouvements peuvent se décrire comme une rotation des molécules autour de leur axe de symétrie (Ox, axe de faible moment d'inertie). A $T=298$ K (phase I), le mouvement devient plus complexe. A la rotation uniaxiale s'ajoute désormais une précession de l'axe de symétrie (amplitude d'oscillation 44 degrés). Aucune réorientation isotrope n'a été observée sur l'échelle de temps de l'appareil. Une description complète de la dynamique du système nécessiterait l'utilisation combinée de différents spectromètres (spectromètres "temps-de-vol" / rétrodiffusion...) afin d'étendre la gamme temporelle expérimentale (10^{-10} s à 10^{-12} s) [4,5].

Annexe 1: Conversions

$$1 \text{ meV} = \frac{hc}{e} 10^5 \text{ cm}^{-1} = 8.065478 \text{ cm}^{-1}$$

$$1 \text{ THz} = \frac{h}{e} 10^{15} \text{ meV} = 4.1357 \text{ meV}$$

$$1 \text{ K} = \frac{k_B}{e} 10^3 \text{ meV} = 8.61735 \cdot 10^{-2} \text{ meV}$$

Annexe 2: Transformée de Fourier d'une Lorentzienne

$$S(Q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(Q, \omega) \cos(\omega t) d\omega$$

Transformée de Fourier dans le cas d'une Lorentzienne normalisée ($1/\pi$) centrée sur zero:

$$S(Q, t) = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \cos(\omega t) d\omega = \text{Re} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\pi} \frac{\Gamma}{\omega^2 + \Gamma^2} \exp(i\omega t) d\omega = \exp(-\Gamma t)$$

où Γ représente la demi-largeur à mi-hauteur.

Remerciements

Je tiens à remercier J. Combet, C. Czihak, J. Dianoux, M. Hennion, S. Jenkins, R. Kahn, C. Mondelli, I. Mirebeau, A. Murani, H. Mutka, V. Réat, S. Rols et H. Schober pour leur aide lors de l'écriture de ce cours.

Références

- [1] H. Schober, B. Renker, *Neutron News*, Vol. 1, No. 1 (1999) 28; H. Schober et coll., *Phys. Rev. B* **56** (1997) 5937
- [2] R. Kahn, E. Cohen de Lara, E. Viennet *J. Chem. Phys.* **91**, (8) (1989) 5097
- [3] I. Mirebeau et coll., *Phys. Rev. Lett.* **83** (1999) 628
- [4] J. Combet, M. Bée, D. Djurado, G. D'Azenza, G. Commandeur, *Physica B* **233** (1997) 95
- [5] M. Bée, J. Combet, D. Djurado, J.P. Curtet, J. Dianoux, *Physica B* **233** (1997) 102

Bibliographie

- M. Bée "Quasielastic Neutron Scattering: Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science" Adam Hilger, 1988.
- "Introduction à la spectrométrie neutronique" CEN-Saclay, Sept.-Oct. 1974.