La diffusion de neutrons aux petits angles

H. Glättli

DSM/DRECAM/SPEC, CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

1 Introduction

La diffusion de neutrons ou de rayons X aux petits angles permet d'avoir des informations sur des objets allant de quelques Angströms à environ 1000 Å, la diffusion de lumière permet, elle, d'avoir des informations pour des tailles plus grandes. La DNPA a été utilisée avec succès aussi bien sur des systèmes à base de polymères, de colloïdes ou des systèmes biologiques que sur des particules magnétiques ou des alliages solides.

Dans une première partie, nous donnons quelques bases de la DNPA. Puis nous traiterons le cas de systèmes magnétiques.

2 Les bases

2.1 Facteur de structure

On se place ici dans l'approximation de Born. On se réfère au cours d'introduction pour le début. La section efficace différentielle élastique est égale à :

$$\Sigma = \frac{d\sigma}{d\Omega} = |f(\Omega)|^2 = \sum_{i,j} a_i a_j^* \exp(-\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (1)$$

avec

$$\mathbf{Q} = \mathbf{k}_i - \mathbf{k}_0 \dots \text{et} \dots Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta/2) \quad (2)$$

où θ est l'angle entre le faisceau incident et le faisceau diffusé (direction d'observation)

$$\text{de plus } a_i(\mathbf{Q}) = b_i + pf_i(\mathbf{Q})\mathbf{m}_{iL} \cdot \boldsymbol{\sigma} = b_{Ni} + b_{Mi} \quad (3)$$

Dans ces trois formules se trouve condensé l'essentiel de la diffusion de neutrons aux petits angles.

2.2 Diffuseur élémentaire, notion de contraste et densité de longueur de diffusion

Un diffuseur élémentaire sera d'une taille beaucoup plus petite que le domaine de taille étudié par la diffusion de neutrons aux petits angles. Typiquement cela peut être la molécule d'eau ou de solvant, le monomère....

Une particule sera dite homogène si elle n'est formée que d'un type de diffuseurs élémentaires ou hétérogène dans le cas contraire.

L'exemple le plus simple pour comprendre la notion de contraste et de densité de diffusion est de considérer un ensemble de diffuseurs élémentaires notés α au milieu d'autres diffuseurs β . Typiquement, ce seront des monomères dans un solvant.

$$\Sigma = \left| \sum_{i \in \alpha} a_i \cdot \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)) + \sum_{i \in \beta} a_i \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)) \right|^2 \quad (4)$$

En remplaçant $\mathbf{r}_i$ par le centre du diffuseur α par exemple on ne fait pas une grosse erreur

Cela donne :

$$\Sigma = \left| \sum_{\text{diffuseurs } \alpha} a_{\alpha} \cdot \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)) + \sum_{\text{diffuseurs } \beta} a_{\beta} \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i)) \right|^2 \quad (5)$$

On a donc oublié les atomes pour les diffuseurs élémentaires. Dans la formule ci-dessus,

$$a_{\alpha} = \sum_{i \in \alpha} a_i \text{ et } a_{\beta} = \sum_{i \in \beta} a_i \quad (6)$$

On suppose le milieu incompressible, c'est-à-dire sans fluctuations de densité au sein de α ou de β . A partir de là, le raisonnement est toujours le même. Si le milieu est homogène, toute l'intensité est ramenée à $Q=0$ donc on ne voit rien. On peut donc dans la formule ci-dessus soustraire la même somme en supposant que tout est rempli de diffuseurs α . On obtient donc

$$\Sigma = \sum_{i,j=\beta} \left(a_{\beta} - a_{\alpha} \cdot \frac{v_{\beta}}{v_{\alpha}} \right)^2 \cdot \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \quad (7)$$

où v_{α} est le volume de la particule α .

On réalise alors que la bonne grandeur n'est pas la somme a_{α} mais plutôt la densité de longueur de diffusion.

Le résultat est que, en oubliant des préfacteurs divers et variés, la grandeur utilisée aux petits angles et proportionnelle à ce que l'on mesure est :

$$\Sigma = \sum_{i,j=\beta} (\bar{a}_{\beta} - \bar{a}_{\alpha})^2 \cdot \exp(-i\mathbf{Q}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) = (\bar{a}_{\beta} - \bar{a}_{\alpha})^2 S_{\beta\beta}(\mathbf{Q}) \quad (8)$$

$S_{\beta\beta}$ est appelé facteur de structure de l'ensemble des diffuseurs β . Par exemple un polymère.

2.3 Changement d'échelle, ensemble d'objets à étudier

On regarde maintenant le problème réel qui nous intéresse, c'est-à-dire un gros objet (polymère par exemple) que l'on indexera 1 formé de diffuseurs β dans un solvant.

2.3.1 Cas idéal : peu d'objets sans interactions

Si les objets sont sans interactions, l'intensité mesurée sera simplement la somme des intensités émises par chaque objet.

On obtient donc pour n objets identiques :

$$\Sigma = n(\bar{a}_1 - \bar{a}_s)^2 S_1(\mathbf{Q}) \quad (9)$$

1 désigne l'objet et s le solvant. (c'est plus parlant que α et β).

Ce cas se rencontre dans des systèmes très dilués.

Dans le cas de polymères, le facteur de structure est souvent écrit $S_1(\mathbf{Q},0)$ pour se rappeler qu'il correspond à une concentration nulle. Dès qu'il est à concentration non nulle le polymère est un peu écrasé par les voisins et sa forme moyenne change un peu.

2.3.2 Si le nombre d'objets augmente ou pour des objets en interaction

Il existe deux termes dans Σ , le terme ci-dessus plus un terme d'interférence correspondant à des diffuseurs β se trouvant dans deux objets différents.

On a alors :

$$\Sigma = (\bar{a}_1 - \bar{a}_s)^2 [nS_1(Q, n) + n^2 S_2(Q, n)] \quad (10)$$

Typiquement, S_2 est de signe opposé à S_1 . De plus, S_2 correspond à des distances plus grandes, il aura donc une décroissance plus rapide que S_1 . On aura donc le comportement schématisé suivant : A très petit q , l'intensité est faible, elle croît pour passer par un maximum puis décroît de nouveau. A grands Q , la forme est entièrement donnée par la fonction intramoléculaire. Une façon intuitive de le réaliser est de dire que si tout est rempli d'objets le système devient homogène et l'intensité diffusée doit alors être nulle.

2.4 Cas de différents types d'objets ou d'objets hétérogènes

Dans ce cas, chaque objet a son propre diffuseur élémentaire $\alpha, \beta, \gamma, \dots$

On définira le facteur de structure propre à chaque objet et les facteurs d'interférence.

En notant i, j, k chacun des objets on aura par exemple pour 2 types d'objets :

$$\Sigma = (\bar{a}_i - \bar{a}_s)^2 [n_i S_i^{ii}(Q) + n^2 S_i^{ii}(Q)] + (\bar{a}_j - \bar{a}_s)^2 [n_j S_j^{jj}(Q) + n^2 S_j^{jj}(Q)] + (\bar{a}_i - \bar{a}_s)(\bar{a}_j - \bar{a}_s) [n_i n_j S_i^{ij}(Q)] \quad (11)$$

On peut généraliser à souhait.

3 Un modèle analytique : les sphères dures

Dans ce cas, le problème est un peu opposé au précédent. Ici, on suppose que l'on a des éléments bien déterminés de forme fixe. On va calculer le facteur de structure d'une sphère.

3.1.1 Facteur de structure d'une sphère dure

Le calcul se fait simplement par une intégration en coordonnées sphériques :

$$\left| 2\pi \int_0^R \int_0^\pi r^2 \exp(iQr \cos \theta) \sin \theta dr d\theta \right|^2 = V^2 \left[3 \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3} \right]^2 \quad (12)$$

V est le volume de la sphère.

figure 1 : Fonction de structure obtenue pour la sphère dure en fonction de QR.

4 Quelques approximations

Les systèmes physiques rencontrés ne sont pas des cas idéaux, on utilise des approximations très utiles pour caractériser les systèmes.

Les cours de l'école thématique d'Albé de 1998 (JDN7) [1] constituent une excellente revue de la DNPA et on y trouve un nombre important de références. Les diverses méthodes graphiques pour tirer rapidement les informations structurales pertinentes (plots de Guinier, Zimm, etc) sont présentées et force détails expérimentaux y sont expliqués.

4.1 Le domaine de Guinier (faibles valeurs de Q)

Ce domaine correspond à $QR < 1$, on fait alors un développement en puissances de Q.

On définit le rayon de giration de l'objet par la grandeur :

$$R_g^2 = \frac{1}{N} \sum \langle \vec{r}_i^2 \rangle; \text{ avec } \sum \vec{r}_i = 0 \quad (13)$$

4.1.1 L'approximation de Guinier

Elle consiste à approximer le départ de la courbe par

$$S(Q) \approx \exp\left(-\frac{Q^2 R_g^2}{3}\right) \approx 1 - \frac{Q^2 R_g^2}{3}. \quad (14)$$

Elle est très utile pour des particules compactes.

4.1.2 L'approximation de Zimm

Elle agit dans le même domaine. Là on trace plutôt

$$\frac{1}{S(Q)} = (1 + Q^2 R^2 / 3) \quad (15)$$

figure 2 : comparaison de la sphère dure et de la fonction de Debye pour les mêmes rayons de giration. Les carrés noirs représentent l'approximation de Guinier.

4.2 Le domaine intermédiaire

Ce domaine correspond à des valeurs de Q qui sont plus grandes que $1/R_g$ tout en étant petites devant $1/l$ où l est la taille caractéristique d'un centre diffuseur.

Il n'y a pas de loi générale dans ce domaine car c'est lui qui contient le plus d'informations sur la forme de l'objet.

4.3 Le comportement asymptotique, loi de Porod

Si maintenant on s'intéresse à la forme asymptotique du signal, on peut montrer que la dépendance est en $1/Q^4$ dans la mesure où il existe des interfaces assez abruptes entre les deux milieux (particule et matrice par exemple).

On obtient la loi :

$$\Sigma \propto \frac{S}{V} (\bar{a}_1 - \bar{a}_s)^2 \frac{1}{Q^4} \quad (16)$$

On peut avoir ainsi des informations sur la nature de la surface ou bien son rayon de courbure.

Dans le cas de la sphère dure de rayon R on a par exemple :

$$\Sigma = 2\pi(4\pi R^2) \left[\frac{1}{Q^4} + \frac{1}{Q^6 R^2} + \text{termes oscillants} \right] \quad (17)$$

figure 3 : Tracé de IQ^4 dans le cas d'une sphère dure.

5 Particules magnétiques en suspension

Nous allons illustrer les phénomènes observés par DNPA magnétique sur un modèle simple à deux composants.

Prenons comme exemple une particule magnétique en suspension dans une matrice. On garde ouverte la possibilité d'une couche extérieure non-magnétique, de sorte que la forme nucléaire (chimique) ne correspond pas à la forme magnétique [2].

La section efficace de diffusion s'écrit

$$\Sigma = |F_N(\mathbf{Q}) + F_M(\mathbf{Q}) \cdot \boldsymbol{\sigma}|^2 = |F_N^2(\mathbf{Q}) + F_M^2(\mathbf{Q}) + 2F_N F_M(\mathbf{Q}) \cdot \boldsymbol{\sigma}| \quad (18)$$

ou en séparant les termes spatiales (c.à d. la structure) et de contraste (c.à d. l'amplitude) comme décrit (equ.(8)) :

$$\Sigma = v_N^2 \delta b_N^2 S_N(\mathbf{Q}) + v_M^2 b_M^2 S_M(\mathbf{Q}) + v_N v_M \delta b_N b_M S_{NM}(\mathbf{Q}) \quad (19)$$

Les $S(\mathbf{Q})$ sont les facteurs de structure normalisés, $S(0)=1$, δb_N et b_M sont les contrastes nucléaires et magnétiques et v_N et v_M les volumes respectifs.

avec $b_M = p \mathbf{m}_\perp \cdot \boldsymbol{\sigma}$ et $\alpha = \text{angle}(\mathbf{Q}, \mathbf{m})$ on trouve

$$b_M^2 = p^2 \mathbf{m}_\perp^2 = p^2 m^2 \sin^2 \alpha \quad (20)$$

Dans le cas le plus fréquent, le spin du neutron est parallèle (+) ou antiparallèle (-) au champ appliqué qui aligne aussi l'aimantation de la particule. On a alors

$$b_M = \pm p m_{\perp} \sin \alpha = \pm p m \sin^2 \alpha \tag{21}$$

Avec des neutrons non-polarisés, ($\langle \sigma \rangle = 0$) le terme croisé $\delta b_N b_M S_{NM}(\mathbf{Q})$ disparaît : On a perdu toute information sur l'interférence entre nucléaire et magnétique. Par contre grâce à la dépendance en angle de la contribution magnétique $b_M^2 S_M(\mathbf{Q})$, celle-ci peut être séparée de la diffusion nucléaire $\delta b_N^2 S_N(\mathbf{Q})$.
Ce fait permet d'étudier le magnétisme en DNPA sans avoir à recourir aux neutrons polarisés. Par contre il faut garder à l'esprit que l'anisotropie de la diffusion magnétique sera superposée à une possible diffusion nucléaire anisotrope.

6 Le coté expérimental

6.1 Le spectromètre

Les expériences de neutrons aux petits angles se ressemblent beaucoup : un faisceau collimaté par deux trous circulaires arrive sur l'échantillon. L'intensité diffusée est récoltée sur un gros détecteur bidimensionnel. En général, ce détecteur peut se déplacer dans une grande cuve sous vide afin d'éviter la diffusion induite par l'air.
La plupart des appareils sont munis d'un sélecteur de vitesse qui permet de choisir la longueur d'onde. En raison de la nécessité d'avoir un haut flux et du caractère « mou » de la décroissance des courbes de neutrons aux petits angles, on utilise en général un $\Delta\lambda/\lambda$ de 10%.

6.2 Les différentes mesures

6.2.1 Le bruit et la transmission

Dans une expérience de diffusion de neutrons aux petits angles, l'intensité mesurée $I(\mathbf{Q})$ contient toujours à part la diffusion de l'échantillon propre $i(\mathbf{Q})$ une diffusion parasite (souvent appelé bruit de fond ou fond continu) qu'il faut soustraire.

Pour faire cette soustraction correctement il faut distinguer entre deux sources différentes de bruit de fond.

La première source que nous appelons $p(\mathbf{Q})$ provient de neutrons qui sont diffusés par tout élément dans le faisceau autre que l'échantillon (porte-échantillon, enceinte de cryostat etc). Ces neutrons parasites ont généralement une intensité qui décroît rapidement en s'éloignant du faisceau direct.

La deuxième source que nous appelons $F(\mathbf{Q})$ est généralement beaucoup plus isotrope. Elle provient surtout de neutrons extérieurs. On mesure F avec le plus de précision en remplaçant l'échantillon par un absorbeur.

Ensuite il faut effectuer une mesure à vide $V(\mathbf{Q})$ c'est à dire sans échantillon en gardant par ailleurs tout le dispositif inchangé. Note que $V(\mathbf{Q}) = p(\mathbf{Q}) + F(\mathbf{Q})$.

Enfin on détermine la transmission T de l'échantillon en utilisant le faisceau direct convenablement atténué pour ne pas saturer le détecteur. Note que $i(\mathbf{Q})$ et $p(\mathbf{Q})$ sont proportionnel à T .

Avec ces quatre mesures on peut obtenir la diffusion de l'échantillon seul :

$$i(\mathbf{Q}) = I(\mathbf{Q}) - T V(\mathbf{Q}) - (1-T)F(\mathbf{Q}) \quad (22)$$

6.2.2 La diffusion incohérente

A part la diffusion aux petits angles qui nous intéresse, $i(\mathbf{Q})$ contient la diffusion incohérente. Celle-ci est isotrope et calculable en principe à partir de la composition chimique et isotopique de l'échantillon. Elle est largement dominé par la teneur en hydrogène ^1H à cause de son b_n énorme. On utilise souvent une méthode élégante pour calibrer le spectromètre c.à d. passer de $i(\mathbf{Q})$ à $\Sigma(\mathbf{Q})$. Elle consiste à remplacer l'échantillon par une cellule avec 1mm d'eau ou de solvant. Cette mesure de l'incohérent pur doit évidemment être corrigé de la même façon de la diffusion parasite et donne alors une calibration pour obtenir des sections efficaces absolues.

6.2.3 La diffusion multiple

Dans le cas où l'échantillon contient trop de centres diffuseurs, en général parce qu'il est trop épais, la probabilité devient grande qu'un neutron subisse plusieurs diffusions. Or la diffusion multiple distord les courbes. Plusieurs méthodes ont été développées afin de traiter ce problème mais comme toujours elles ne marchent plus bien en cas de diffusion multiple trop importante. Théoriquement, c'est l'approximation de Born elle-même qui peut être mise en cause.

Le remède évident est de réduire si possible l'épaisseur de l'échantillon.

6.2.4 Cas de la diffusion magnétique

Si la diffusion nucléaire est isotrope une méthode simple pour la séparer de la diffusion magnétique (toute en utilisant la totalité du détecteur pour optimiser la statistique) consiste à sommer sur des secteurs de $\pi/4$ autour des directions parallèle ($\Sigma_{\parallel}$) et perpendiculaire ($\Sigma_{\perp}$) à l'aimantation.

7 L'apport des neutrons polarisés

Avec un faisceau de neutrons polarisés up (+) ou down (-), on obtient deux mesures, Σ_{+} et Σ_{-} . En les soustrayant il ne reste que le terme d'interférence :

$$\Sigma_{+} - \Sigma_{-} = 4 |\mathbf{F}_N \mathbf{F}_M \cdot \boldsymbol{\sigma}| = 2 v_N v_M \delta b_N b_M S_{NM}(\mathbf{Q}) \quad (23)$$

L'intérêt de ce terme est triple :

- il est précis dans la mesure où la diffusion parasite est éliminée. Il ne faut cependant pas oublier que cette soustraction n'élimine évidemment pas l'erreur statistique. Il faudra aussi se méfier de quelques erreurs systématiques comme du bruit synchrone avec la période de flipping ou une transmission dépendant de l'état de polarisation du faisceau incident.

- il est bilinéaire en b_N et b_M . Ceci permet de mettre en évidence une faible contribution magnétique (resp. nucléaire) en présence d'une forte diffusion nucléaire (resp. magnétique).

- $S_{NM}(\mathbf{Q})$ exprime la configuration relative des fluctuations nucléaires et magnétiques. En général $S_N(\mathbf{Q}) \neq S_M(\mathbf{Q}) \neq S_{NM}(\mathbf{Q})$.

Les trois points sont illustrés dans une série d'expériences effectuées par un groupe de Gatchina sur des échantillons granulaires de supraconducteurs HT et de manganites. En présence d'une diffusion nucléaire très importante, un faible terme d'interférence a pu être mis en évidence en dépit d'un rapport $F_M/F_N = 10^{-2}$. [3]

Remarque : Pour séparer la contribution de différents composants d'un mélange, on utilise souvent la méthode de variation de contraste. Or l'intensité diffusée par un faisceau non-polarisé étant $|\mathbf{F}_N|^2 + |\mathbf{F}_M|^2$, il faut annuler simultanément F_N et F_M pour annuler un contraste. Avec des neutrons polarisés, on mesure $|\mathbf{F}_N \pm \mathbf{F}_M|^2$ et on n'a qu'à annuler une somme algébrique.

Une autre remarque : On peut utiliser un champ parallèle au faisceau tel que $\mathbf{m}$ est toujours perpendiculaire à $\mathbf{Q}$. Ceci permet de séparer aisément une anisotropie de forme de l'anisotropie de l'interaction magnétique. Dans cette géométrie il est aussi plus facile d'éviter une dépolarisation du faisceau car il n'y a pas de renversement du champ le long du trajet.

L'option neutrons polarisés est en principe facile à installer sur la plupart des spectromètres DNPA par l'ajout de miroirs polarisants en amont du collimateur. Si la déviation (de l'ordre du degré), du faisceau réfléchi pose des problèmes, une double réflexion ou un miroir en transmission peuvent être envisagés.

8 Et si on analysait la polarisation?

En polarisant le faisceau incident, nous pouvons mesurer

$$\Sigma_+ = \Sigma_{++} + \Sigma_{+-} \text{ et}$$

$$\Sigma_- = \Sigma_{--} + \Sigma_{-+}$$

Seule une analyse de la polarisation après diffusion permet d'obtenir les quatre termes séparés.

Dans un spectromètre conventionnel, où les neutrons sont alignés le long d'un champ de guide, l'existence de termes de spin-flip Σ_{+-} et Σ_{-+} est une signature de composantes magnétiques transversales (perpendiculaires à σ).

Remarque : L'interaction neutron-noyau contient le terme dépendant du spin.

$$b_n \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} = b_n [I_z \sigma_z + \frac{1}{2} (I_+ \sigma_- + I_- \sigma_+)] \quad (24)$$

Les opérateurs de spin-flip $I_+ \sigma_-$ et $I_- \sigma_+$ sont responsables de la diffusion incohérente de spin et se trouvent dans Σ_{+-} et Σ_{-+} . L'analyse de polarisation permettrait donc de mesurer directement la diffusion incohérente de spin. L'incohérence isotopique n'est évidemment pas concernée.

Comment faire ?

Dans les spectromètres classiques (faisceau collimaté à symétrie circulaire et multidétecteur bidimensionnel , p.ex . D22 ou PAXY) le faisceau diffusé s'étale sur plusieurs degrés. Une analyse simultanée de toute la diffusion n'est pas simple et n'a pas encore été tentée.

On pourrait envisager plusieurs solutions :

Insérer un filtre de polarisation à ^3He polarisé. Un tel filtre absorbe les neutrons dans un état de spin et laisse passer inchangé les autres. Un tel filtre peut être fourni aujourd'hui " clé en main " par une station de polarisation optique à l'ILL et serait simple à installer (mais gare aux champs de fuite, tout gradient peut dépolariser). Dans l'état actuel, les principaux inconvénients sont la durée de vie limitée et la faible polarisation (60%) de l' ^3He . Cette dernière a pour conséquence qu'il faut faire un compromis entre pouvoir analyseur et absorption, l'optimum dépendant de la longueur d'onde et de l'échantillon étudié.

Des polarisations très élevées (> 95%) peuvent être obtenues sur les noyaux d'hydrogène (protons) dans des substances organiques. La diffusion neutron-proton, fortement dépendant du spin, fournit un pouvoir analyseur indépendant de l'énergie du neutron. Une telle cible de protons polarisés a été utilisée à Dubna depuis 1965 [4]. Elle était destinée à la physique nucléaire comme polariseur et analyseur de neutrons de 0 à 100 keV. Pour obtenir une forte polarisation, on utilise la polarisation dynamique ce qui exige un champ fort (2,5T) et homogène (10^{-4}) ainsi que des basses températures (<0,5K). L'installation et l'opération d'une cible de protons polarisés est donc difficile auprès d'un spectromètre. En plus, comme analyseur aux petits angles, un tel filtre a l'inconvénient d'ajouter une diffusion parasite due aux multiples parois du cryostat et aux neutrons diffusés.

On pourrait remarquer ici qu'à l'instar de l'analyseur à ^3He , une séparation dans l'espace et dans le temps des fonctions polarisation et utilisation est couramment utilisé en physique des particules (technique de la cible gelée). Des temps de relaxation de plusieurs semaines ont été observés dans des champs de 0,3 T et dans un cryostat à dilution ($T < 0,1\text{K}$).

Un ensemble fixe de miroirs polarisants utilisés en transmission aurait les avantages d'un pouvoir analyseur important, de faibles pertes et d'une stabilité dans le temps sans entretien. La réalisation d'un tel ensemble poserait cependant des problèmes mécaniques considérables.

On pourrait aussi envisager de revenir à une géométrie à fentes comme utilisée du temps des pionniers. Très simple, cette solution serait particulièrement avantageuse auprès d'une source pulsée, où la technique du temps de vol permet de mesurer tout un domaine de Q avec une bonne résolution moyennant un seul détecteur. La focalisation du faisceau par des miroirs, technique encore peu utilisée pour augmenter l'intensité sans diminuer la résolution, serait facilitée dans cette géométrie.

9 La variation de contraste

9.1 L'échange isotopique

En reprenant l'équation (11), on réalise qu'il va être quasiment impossible à partir d'une seule courbe de déterminer les 5 fonctions qui nous intéressent.

On a alors intérêt à changer les facteurs (b_i - b_s) séparément pour chaque espèce en solution.

Cela peut se faire par échange isotopique. 99% des cas correspondent au remplacement de protons par des deutons. En effet, ces deux isotopes ont des longueurs de diffusion très différentes (-3,74 fm pour ^1H et 6,67 fm pour ^2H).

En ajustant par exemple le pourcentage deutons/protons du solvant on peut arriver à $b_i=b_s$ et donc on ne voit que la deuxième espèce d'objet.

Cet échange est un outil essentiel pour les polymères et la biologie.

En biologie, la deutériation d'une partie de la protéine peut permettre d'obtenir sa configuration au sein de l'ensemble.

Il faut bien sûr vérifier que la deutériation ne modifie pas les propriétés physiques des objets.

Il ne faut pas oublier non plus que le degré de deutériation est limité. Ceci est dû au fait que certains sites d'hydrogène sont labiles et qu'ils s'échangent avec les hydrogènes du solvant.

9.2 La polarisation dynamique

Les moments magnétiques nucléaires sont typiquement $10^{-3} \mu_B$. Les sections efficaces de diffusion magnétique serait de l'ordre de 10^{-6} barn. L'aimantation nucléaire est elle-même minuscule. P.ex. la polarisation $P_1 = \langle I_z \rangle / I$ des protons (^1H) n'est que 0,25% à 1K et 2,5T. La diffusion magnétique par les noyaux peut donc être négligée avec bonne conscience.

Ceci n'est pas vrai pour la diffusion par le spin nucléaire due à l'interaction forte dépendant du spin. Sa section efficace peut atteindre 80 barn (^1H) et l'effet sur la diffusion peut être notable même avec des polarisations faibles [5].

L'interaction neutron-noyau dépendant du spin est isotrope

$$b = b_0 + \frac{1}{2} b_n \mathbf{I} \cdot \boldsymbol{\sigma} \quad (25)$$

Il n'y a pas de couplage entre la direction de $\mathbf{Q}$ et de $\mathbf{I}$.

Dans les cas où b_n est comparable à b_0 et où la polarisation nucléaire est élevée, la section de diffusion peut varier considérablement avec P_I .

Des polarisations nucléaires élevées sont obtenues à basse températures dans les champs hyperfins d'ions magnétiques (^{165}Ho , ^{59}Co , ...) et par des méthodes de polarisation dynamique nucléaire dans des isolants contenant des centres paramagnétiques dilués ($\leq 10^{-3}$).

La polarisation dynamique est particulièrement efficace sur des protons. Ceux-ci étant omniprésents dans la matière molle, des expériences de variation de contraste par polarisation nucléaire ont été initiées dans plusieurs laboratoires. [6]

10 Conclusion

On a donné ici un bref aperçu de la diffusion de neutrons aux petits angles, une technique qui couvre des domaines très différents allant de la biologie à la métallurgie ou au magnétisme. Il est certain que chaque domaine aura tendance à développer ses propres modèles.

Si au départ les grands apports de cette technique ont été sur des systèmes relativement modèles comme les polymères en solution, maintenant, les gens essayent d'étudier des objets de plus en plus compliqués. Un exemple de ce type sont les ciments, qui présentent des hétérogénéités de toutes tailles et de différentes natures. Dans ces cas-là, une étude de nombreux échantillons corrélée avec d'autres approches comme la microscopie électronique s'avère nécessaire pour tirer des informations fiables.

Pour la biologie, la diffusion de neutrons aux petits angles permet de dégrossir le problème de la structure d'une protéine par exemple et de faciliter les interprétations d'expériences RMN multidimensionnelles.

Il existe plusieurs pièges dans l'interprétation des résultats des neutrons aux petits angles. Mais le principal vient souvent du fait qu'on néglige le domaine intermédiaire pour se focaliser sur les extrêmes (petits ou grand Q). Il est vrai que n'avoir qu'un paramètre ajustable comme le rayon de giration est très commode pour caractériser un système mais arriver à rendre compte théoriquement du domaine intermédiaire rend les résultats nettement plus crédibles. On voit ainsi de nombreux articles caractériser un système par des sphères de rayon donné obtenu pour des petites valeurs de Q alors que l'ensemble de la courbe montre clairement que les objets ne sont pas des sphères. Pourtant il est bien connu que la diffusion d'un ellipsoïde de révolution peut être reproduit rigoureusement par des sphères avec une distribution de taille appropriée.

11 Annexe

Quelques densités de longueur de diffusion en 10^{14} m^{-2} . Les b_N sont données pour une polarisation nucléaire des protons resp. deutons $P = 0$ et $P = 1$.

	$b_N (P=0)$	$b_N (P=1)$	b_M
Co	2,27		4,1
H ₂ O	-0,56	9,19	
D ₂ O	6,41	8,32	
Toluène H	0,96	7,57	
Toluène D	5,68	6,98	
Polystyrène H	1,41	8,49	
Polystyrène D	6,47	7,86	
p-propylène H	-0,33	11,3	
p-propylène D	8,0	10,3	

12 Références

- [1] Ecole thématique d'Albé : J.de Physique IV, vol.9,Pr1 – 195, (1999)
quelques autres références générales :
Des Cloizeaux, G. Jannink, « les polymères en solutions », les éditions de physique.(1987)
O. Glatter, O. Kratky, « Small angle X-ray scattering », Academic Press, (1982)
Methods of experimental physics, volume 23 part A and C, Academic Press (1986)
P Lindner and T. Zemb, editors « Neutron, X rays and Light Scattering, Introduction to an
investigative tool for colloidal and polymeric systems »North Holland Delta series (1991)
- [2] D.J.Cebula et al., Colloid & Polymer Sci.**259**,395,(1981)
- [3] V.V.Runov et al., JETP Lett. **69**,353,(1999)
- [4] V.I.Lutchikov et al., Sov.J.Nucl.Phys.**10**,669,(1970)
- [5] C.G.Shull and R.P.Ferrier, Phys.Rev.Lett.**10**,295,(1963)
- [6] Geesthacht, Saclay, PSI et prochainement KEK, ILL ... ?