

Diffraction et neutrons

Françoise Damay

1

PLAN

- **Diffraction de neutrons**

 - Facteurs de forme et de structures

 - Facteur de température

 - Exemple : la Méthyl-4-pyridine-1-oxyde

- **Diffraction magnétique des neutrons**

 - Facteur de structure magnétique

 - Description d'un ordre magnétique

 - Exemples divers

- **Comparaison neutrons/RX**

LE NEUTRON

- neutre
- spin $\frac{1}{2}$
- particule et onde

$$\lambda = \frac{h}{mv}$$

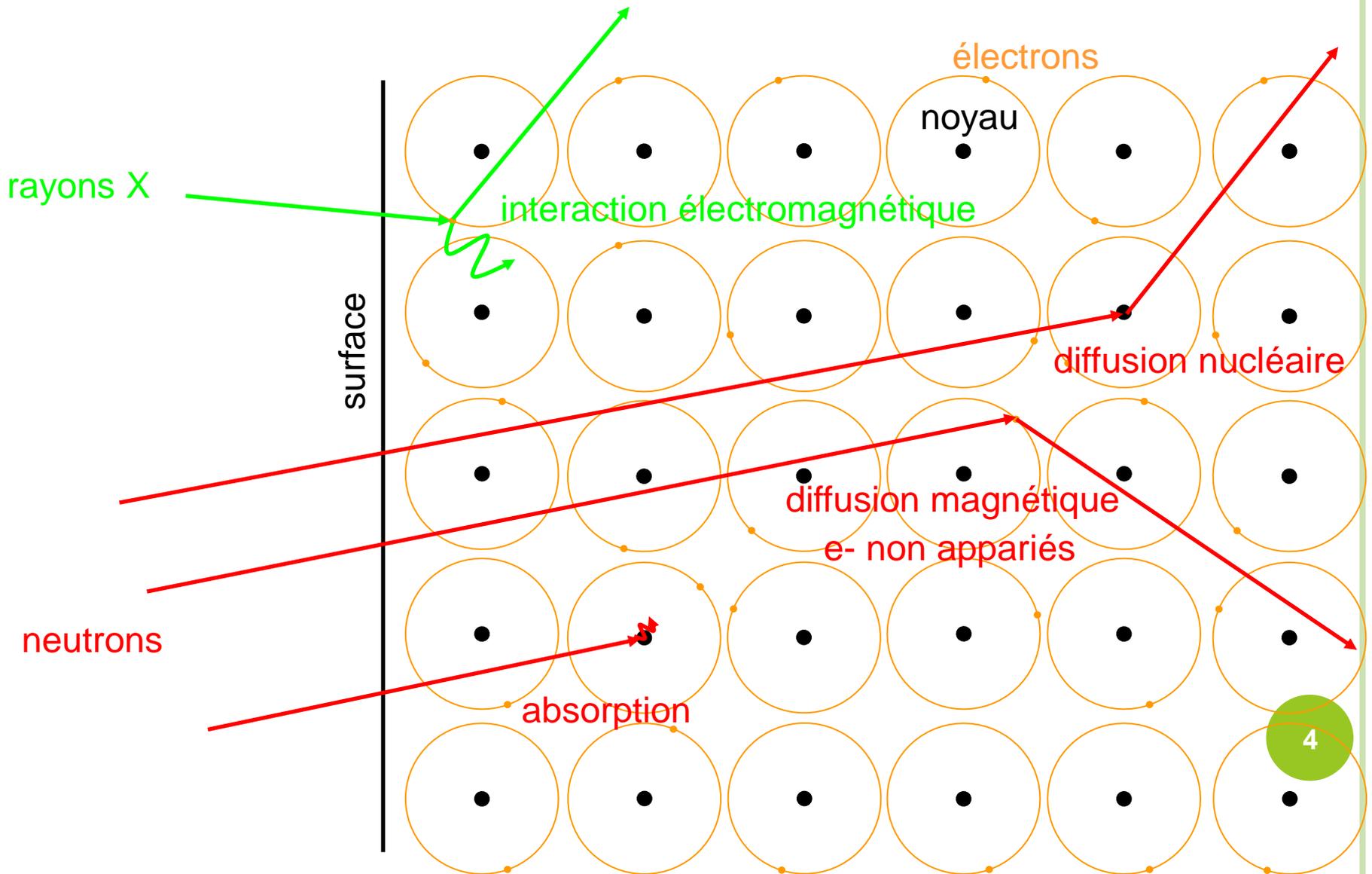
constante de Planck

vitesse

masse = $1.675 \cdot 10^{-24} \text{g}$

Formule de de Broglie

INTERACTIONS RAYONNEMENT / MATIÈRE



PRINCIPES DE BASE DE LA DIFFRACTION

caractérise l'interaction rayonnement/matière

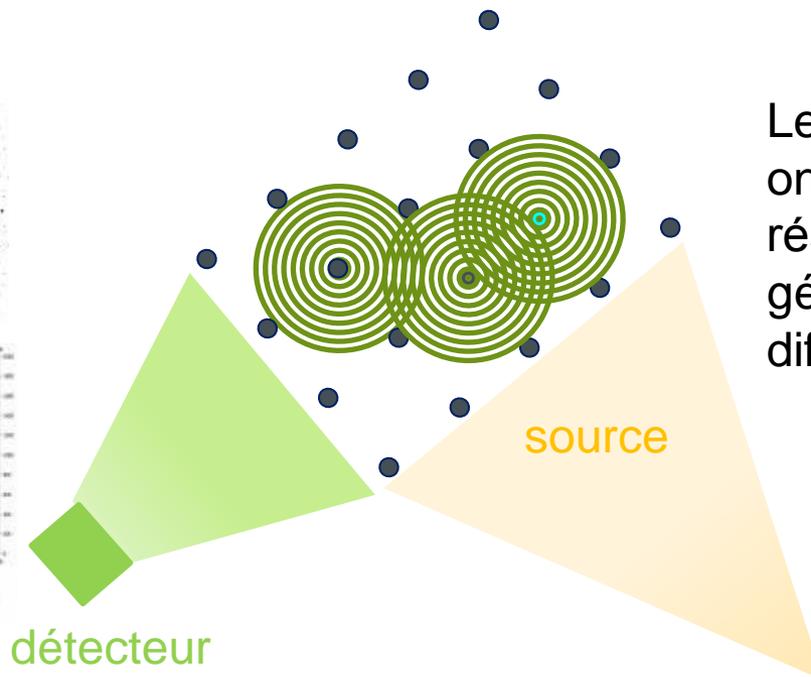
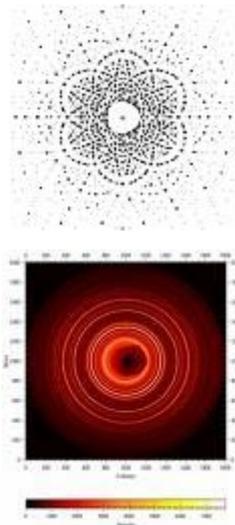
On considère une source de rayonnement qui émet une onde plane :

$$\Psi_i = e^{ik_i z}$$

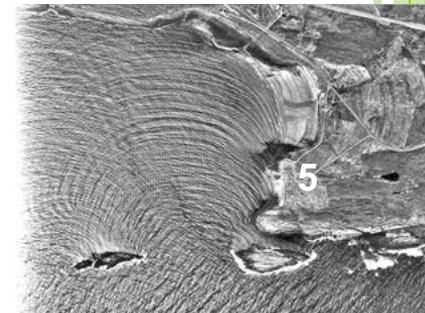


Onde sphérique diffusée par l'atome O :

$$\Psi_f = \frac{-f(k_i, k_f)}{r} e^{ik_f r}$$



Les interférences entre les ondes sphériques issues du réseau d'atomes vont générer une figure de diffraction



Si l'on considère un cristal parfait triplement périodique :

- Position d'un atome j dans la maille m :

$$\vec{R}_{mj} = \vec{R}_j = \vec{r}_j + \vec{R}_m^0$$

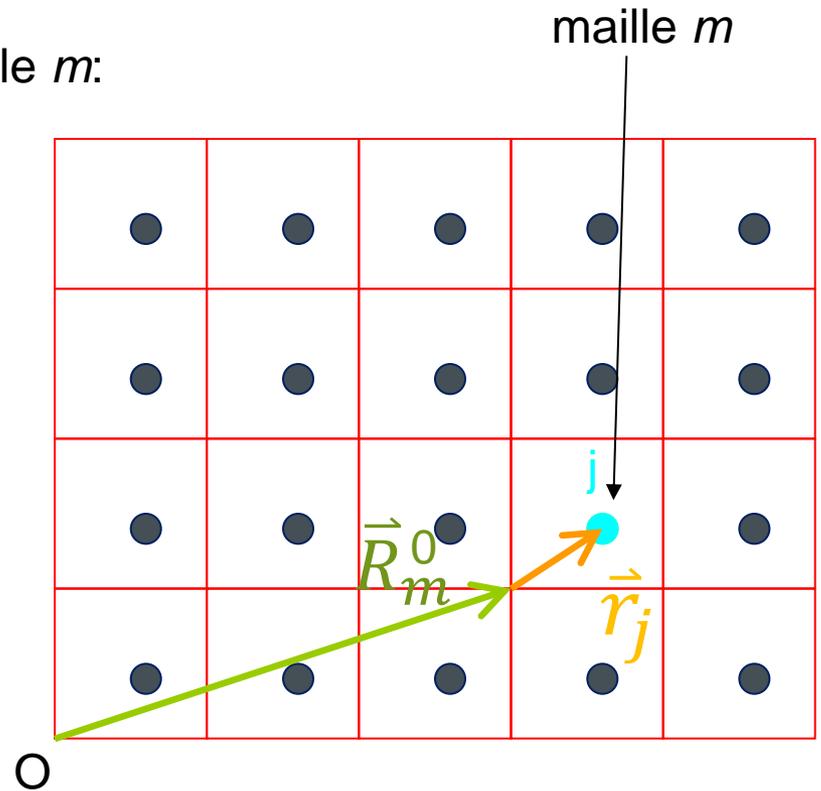
$$\vec{R}_j = \vec{r}_j + l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c}$$

$$l_1, l_2, l_3$$

entiers

$$\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$$

vecteurs de base de la maille



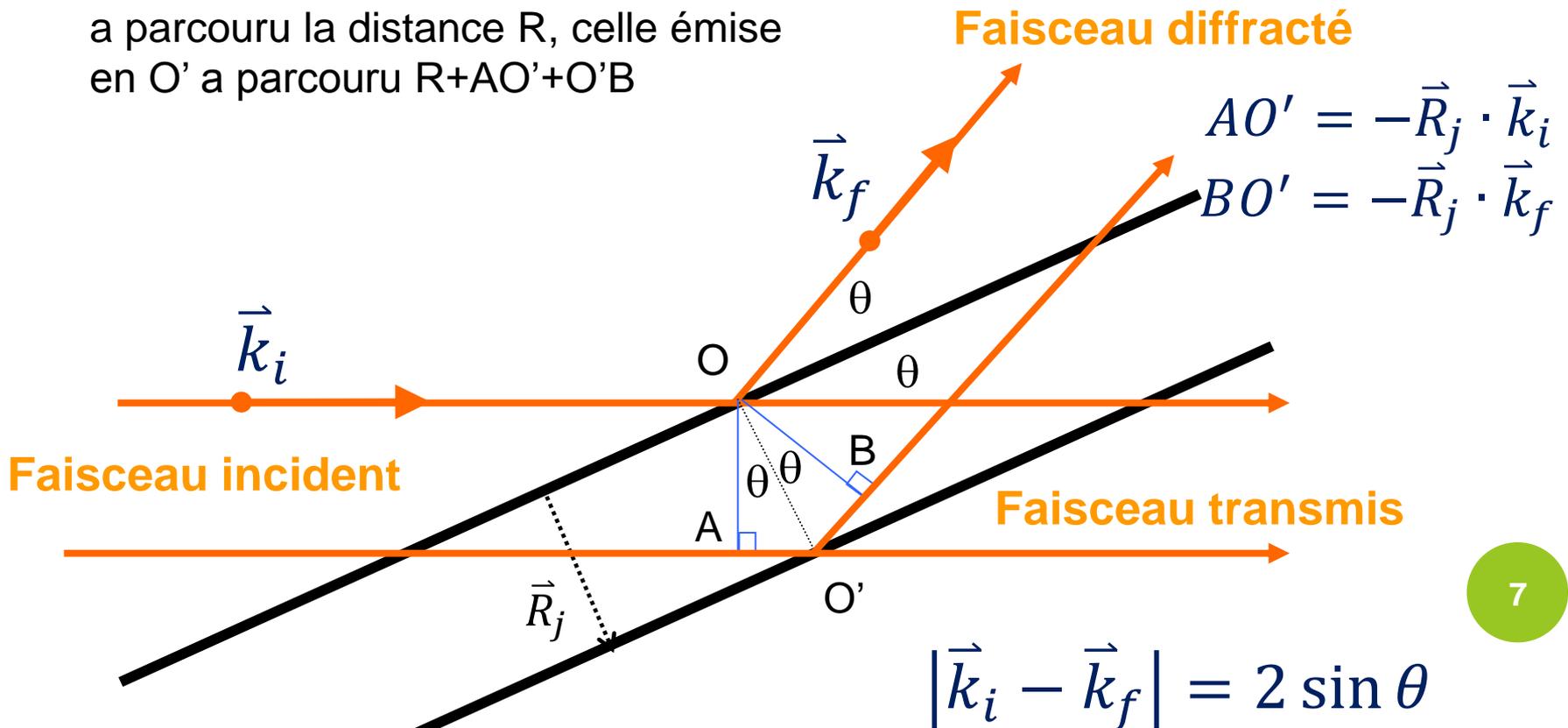
Diffusion par le cristal :

Point d'observation M dans plan de diffraction, à distance R ($R \gg R_j$) de l'origine

Onde incidente, de vecteur de propagation unitaire \vec{k}_i

Onde diffusée, vecteur de propagation \vec{k}_f

Pour arriver en M, l'onde émise en O a parcouru la distance R, celle émise en O' a parcouru $R + AO' + O'B$



En sommant sur tous les vecteurs des atomes du cristal on obtient la section efficace différentielle de diffusion élastique des neutrons, qui est proportionnelle au carré du module de l'onde diffusée :

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^{\text{él}} = \left| \sum_{\vec{R}_j} b_j e^{i(\vec{Q}\cdot\vec{R}_j)} \right|^2$$

avec

$$\frac{2\pi}{\lambda} (\vec{k}_i - \vec{k}_f) = \vec{Q}$$

vecteur de diffusion

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

Section efficace différentielle de diffusion élastique

$$\left(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega}\right)^{\text{él}} = \left| \sum_j \bar{b}_j e^{i\vec{Q}\cdot\vec{r}_j} e^{-W_j} \right|^2 \left| \sum_{l_1, l_2, l_3}^{\text{cristal}} e^{i\vec{Q}\cdot(l_1\vec{a}+l_2\vec{b}+l_3\vec{c})} \right|^2$$

Somme sur les N atomes de la maille
dépend des positions atomiques dans la
maille

Facteur de structure de la maille

$$F(Q)$$

somme sur toutes les mailles
dépend de la périodicité du cristal
Non nul quand Q est un vecteur du
réseau réciproque

Facteur de forme du cristal

$$C(Q)$$

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = |F(Q)|^2 |C(Q)|^2$$

FACTEUR DE STRUCTURE

L'amplitude de l'onde diffractée est donc proportionnelle à

$$F(\vec{Q}) = \sum_{j=1}^N b_j e^{i(\vec{Q} \cdot \vec{r}_j)}$$

b_j : amplitude de diffusion de l'atome j ; \vec{r}_j sa position dans la maille
N nombre d'atomes dans la maille

Cas d'un diffuseur ponctuel :

Atome = point diffusant

L'amplitude de diffusion est indépendante de l'angle de diffusion :
cas de la diffraction nucléaire des neutrons

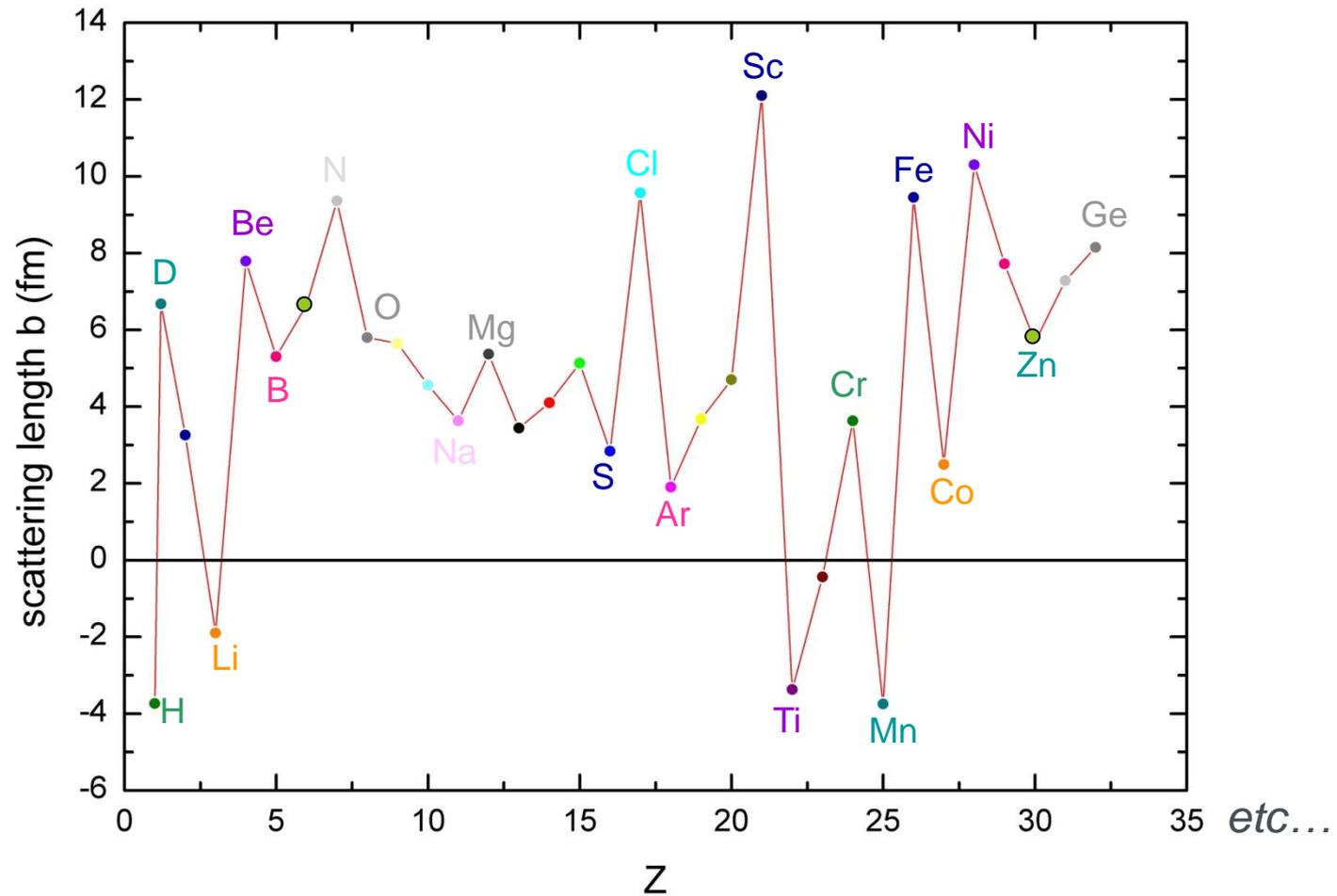
$$F(hkl) = \sum_{j=1}^N b_j e^{2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)}$$

b_j : longueur de diffusion de l'atome j (ou longueur de Fermi, en fm)
traduit l'intensité de l'interaction neutron-atome

b varie de manière **non-monotone** avec le n° atomique Z .
Des isotopes peuvent avoir des b très différents.

→ Possibilité de distinguer des atomes de Z voisins ($\neq RX$) ; de positionner les atomes légers dans une structure avec des atomes lourds. Cas H/D.

Longueurs de diffusions en diffraction neutronique ($Z < 35$)



Cas d'un diffuseur atomique :

Atome = objet diffractant, taille $\sim \lambda$, constitué de centres diffusants identiques

Cas des rayons X (électrons) et de la diffraction magnétique des neutrons
(électrons non appariés)

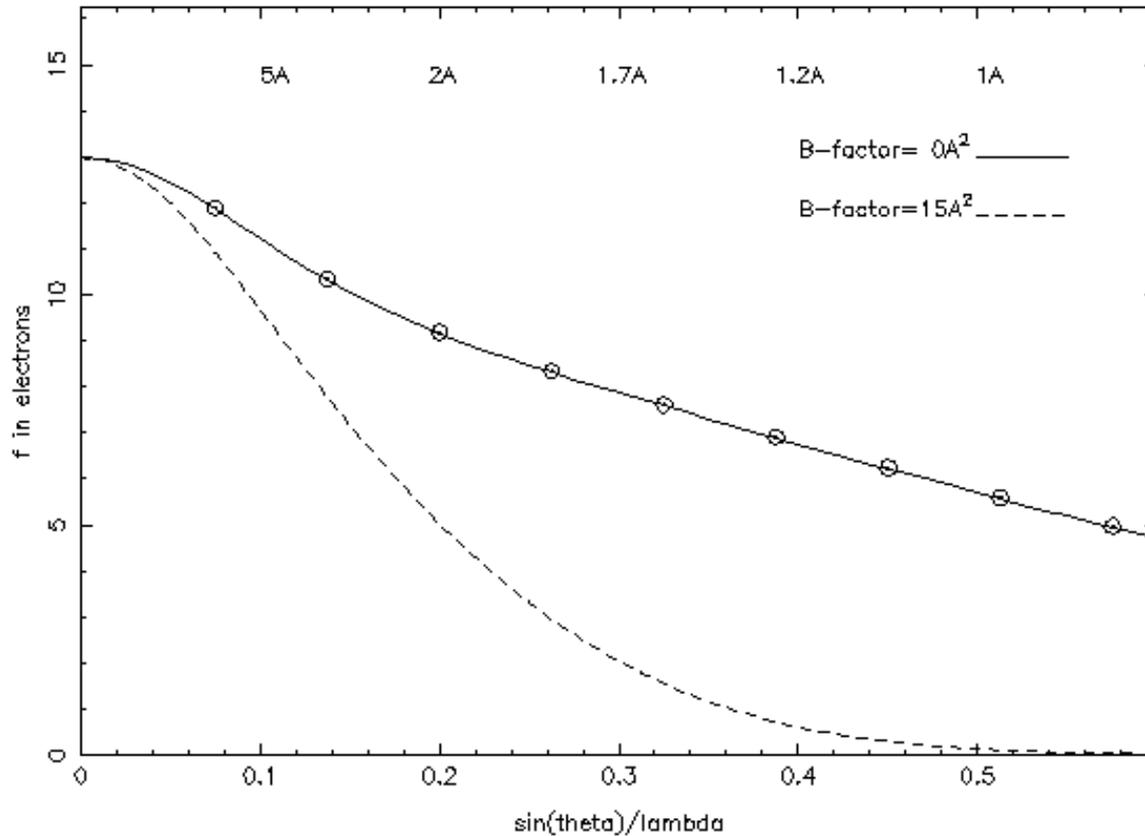
$$b_j = b_c f_j(Q)$$

constant

dépend de l'angle de diffusion θ facteur de diffusion atomique

Cas des RX :

$$f_j(H) = f_0 \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right) + \text{termes de diffusion anormales}$$

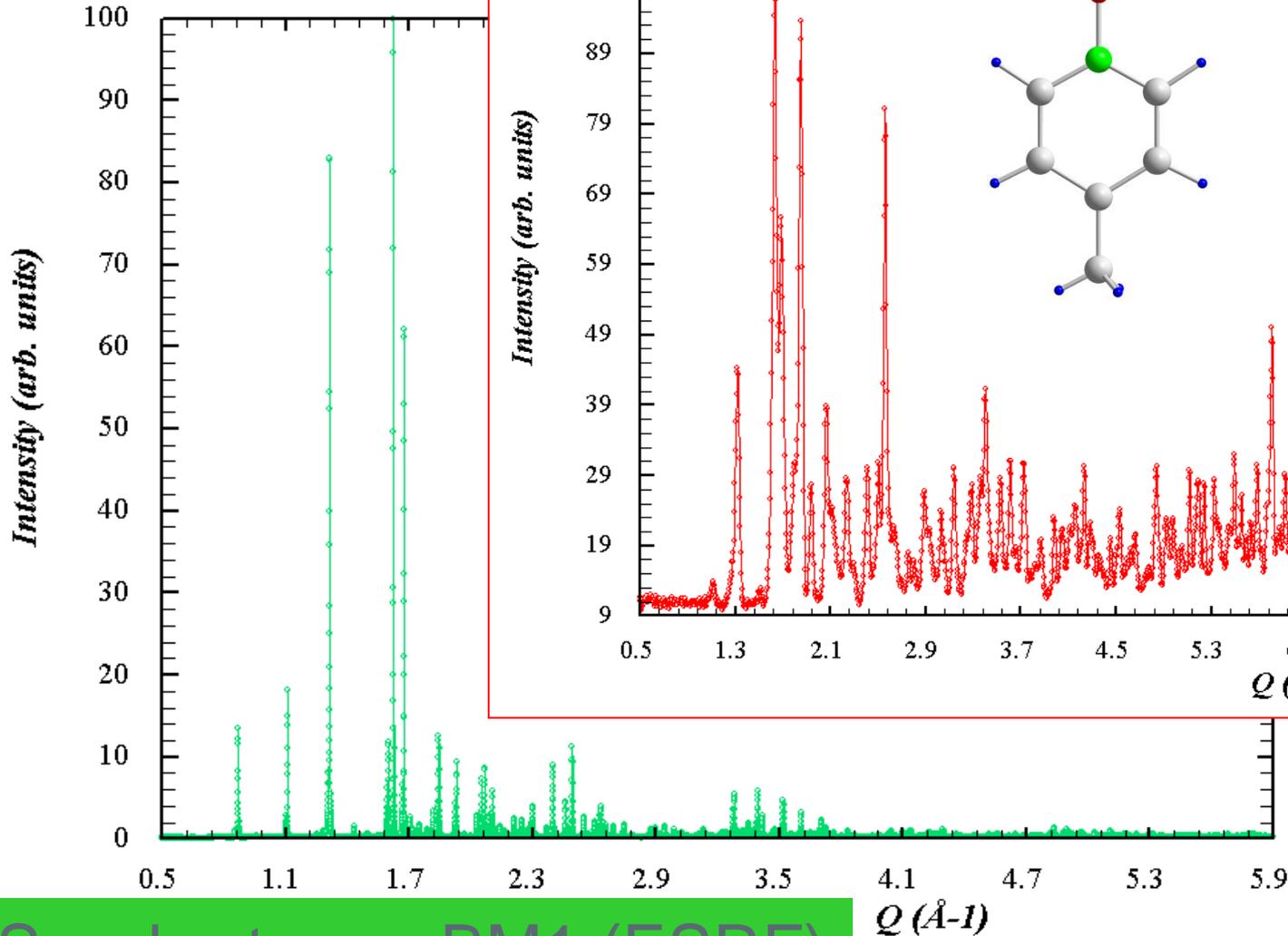


$$f_0(q = 0) = Z$$

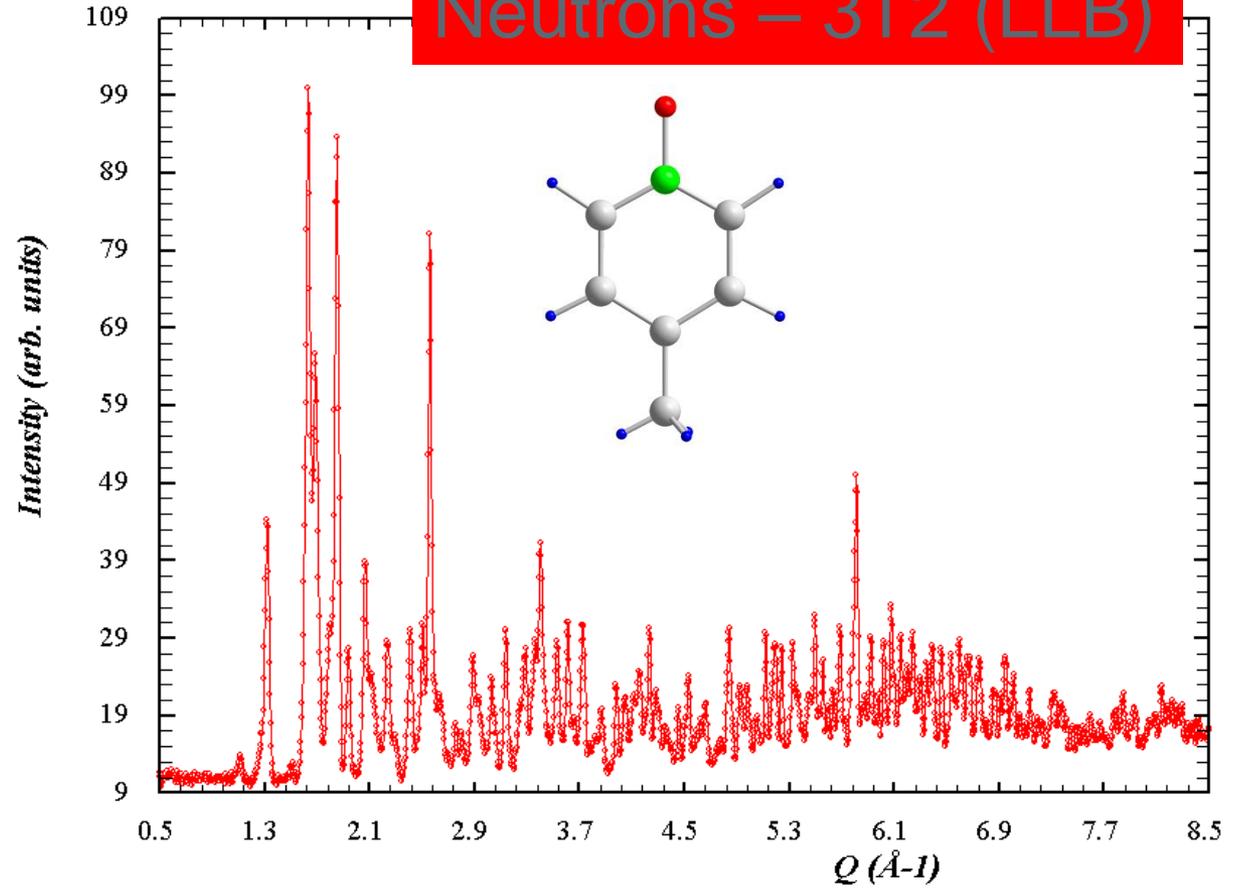
$$f_0(q \rightarrow \infty) = 0$$

Aux grands angles, l'intensité des réflexions diminue.
≠ neutrons!! pour lesquels positions atomiques et facteurs d'agitation thermiques peuvent être déterminés précisément.

Exemple : Méthyl-4-pyridine-1-oxyde à 10K



Neutrons – 3T2 (LLB)



Synchrotron – BM1 (ESRF)

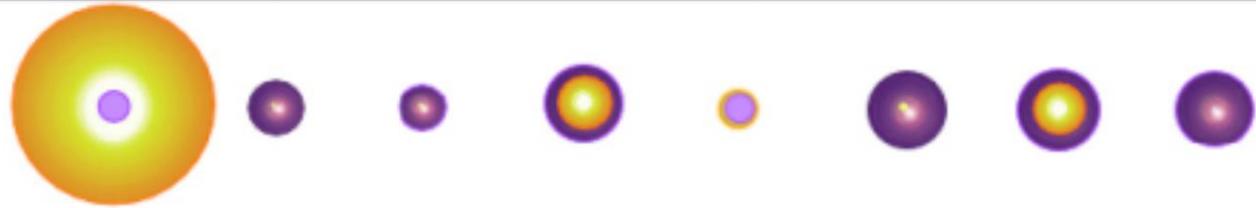
RX



Numéro atomique	1	6	8	17	22	26	28	82
Z	H	C	O	Cl	Ti	Fe	Ni	Pb
	Hydrogène	Carbone	Oxygène	Chlore	Titane	Fer	Nickel	Plomb

Neutrons

Eléments naturels



Isotopes

<p>$S=1/2$ 99.98%</p> <p>¹H hydrogène</p>				
<p>$S=1$ 0.015%</p> <p>²D deutérium</p>	³⁵Cl	⁴⁶Ti	⁵⁴Fe	²⁰⁴Pb
<p>$S=1/2$</p> <p>³T tritium</p>	³⁷Cl	⁴⁷Ti	⁵⁶Fe	²⁰⁶Pb
		⁴⁸Ti	⁵⁷Fe	²⁰⁷Pb
		⁴⁹Ti	⁵⁸Fe	²⁰⁸Pb
		⁵⁰Ti		
			⁶⁰Ni	
			⁶²Ni	

b cohérent



b cohérent négatif



b incohérent



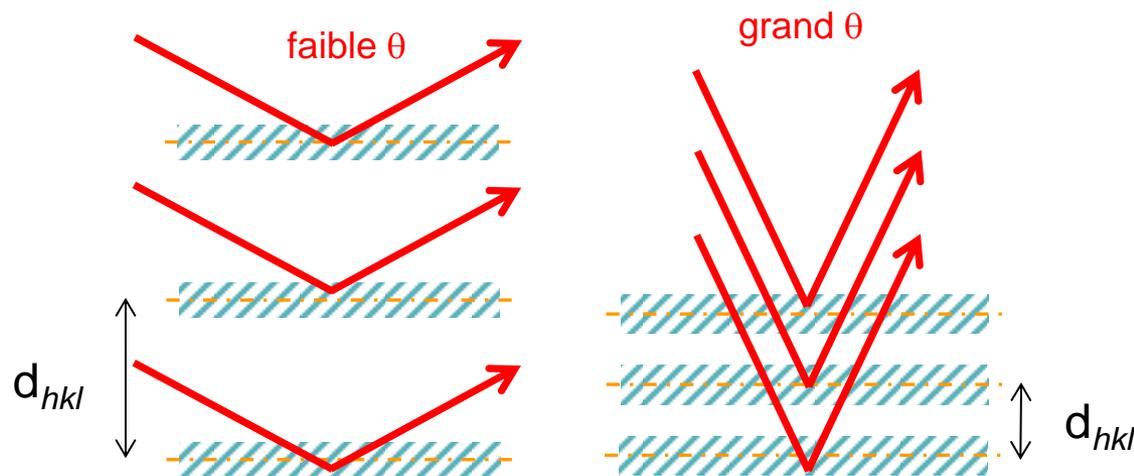
FACTEUR DE TEMPÉRATURE

Agitation thermique : oscillations des atomes autour de leurs positions d'équilibre

Effet qui **diminue la diffusion**, d'autant plus important que :

- T élevée
- atomes légers
- $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ élevé

Agitation : plan atomique = couche d'épaisseur $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$



θ augmente $\longrightarrow \sqrt{\langle u^2 \rangle}$ devient relativement plus important par rapport à d_{hkl}

$\sqrt{\langle u^2 \rangle}$: matériaux inorganiques : $\sim 0.05 \text{ \AA} - 0.2 \text{ \AA}$
composés organiques : $\sim 0.5 \text{ \AA}$

Facteur isotrope de température

$B = 8\pi^2 \langle u^2 \rangle$: matériaux inorganiques : $\sim 0.2 \text{ \AA}^2 - 3.2 \text{ \AA}^2$
composés organiques : $\sim 20 \text{ \AA}^2$

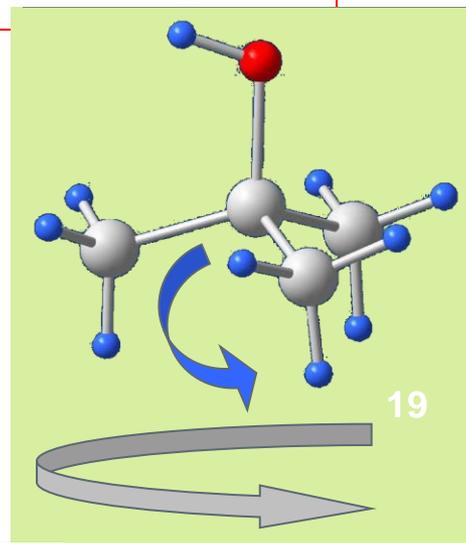
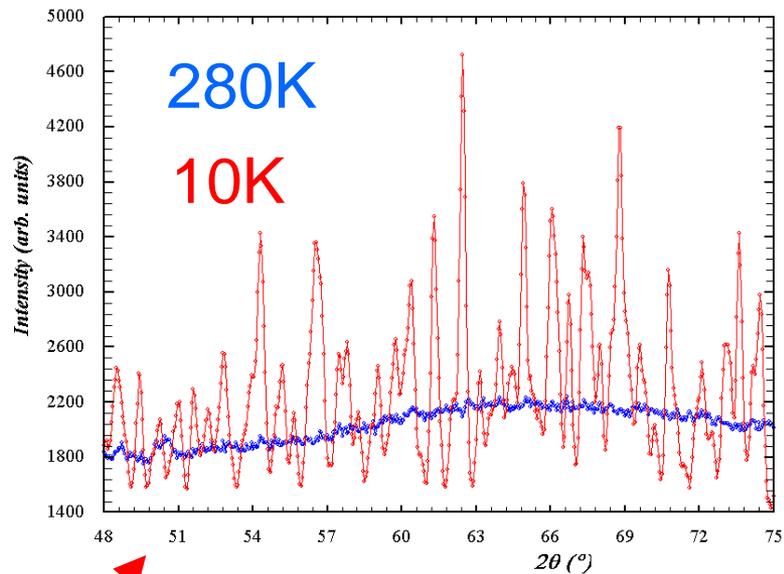
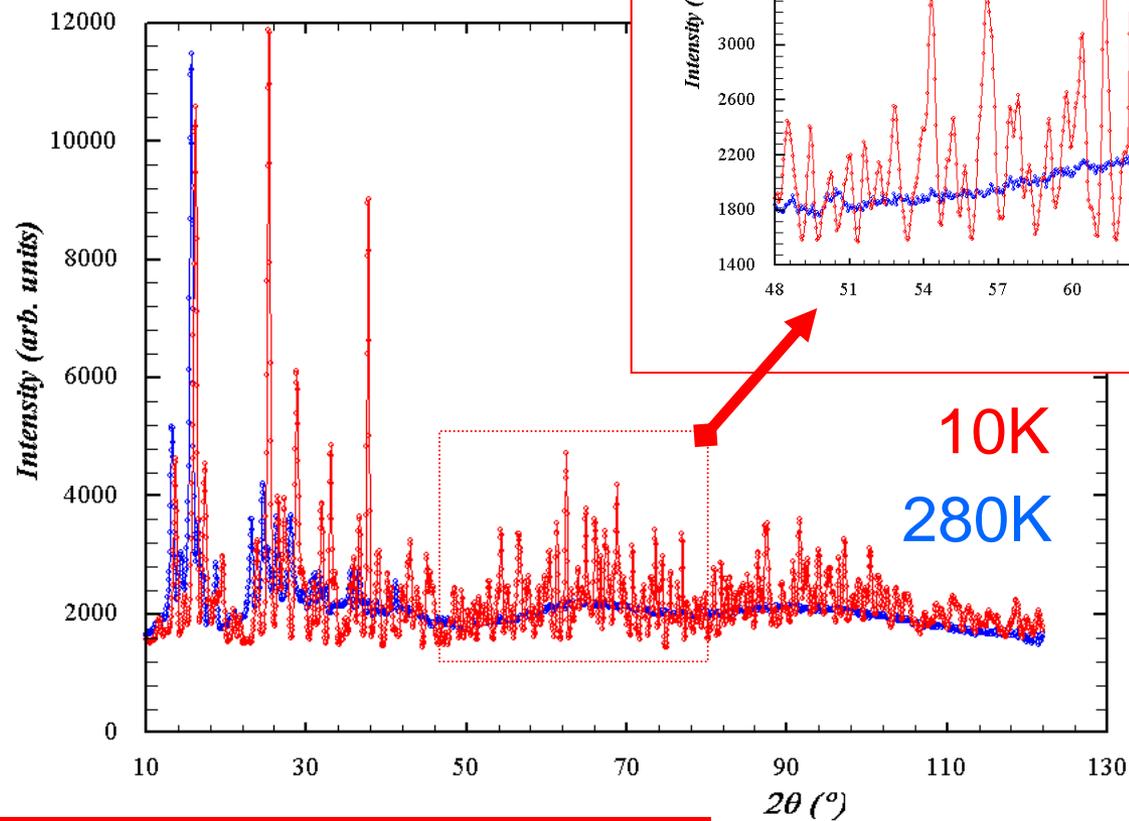
$$F_T(hkl) = F(hkl) e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

(correction très simplifiée)

Effet identique en diffraction de neutrons et de RX
Cause une diminution de l'intensité des raies, pas un élargissement!

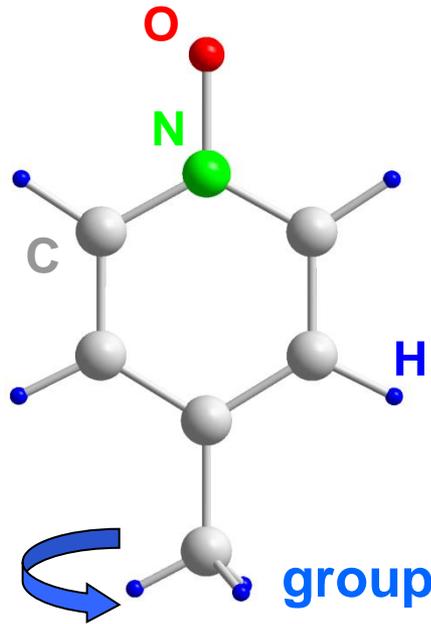
Matrices anisotropes dans les cas compliqués

EXAMPLE : TERT-BUTANOL



Neutrons – 3T2 (LLB)

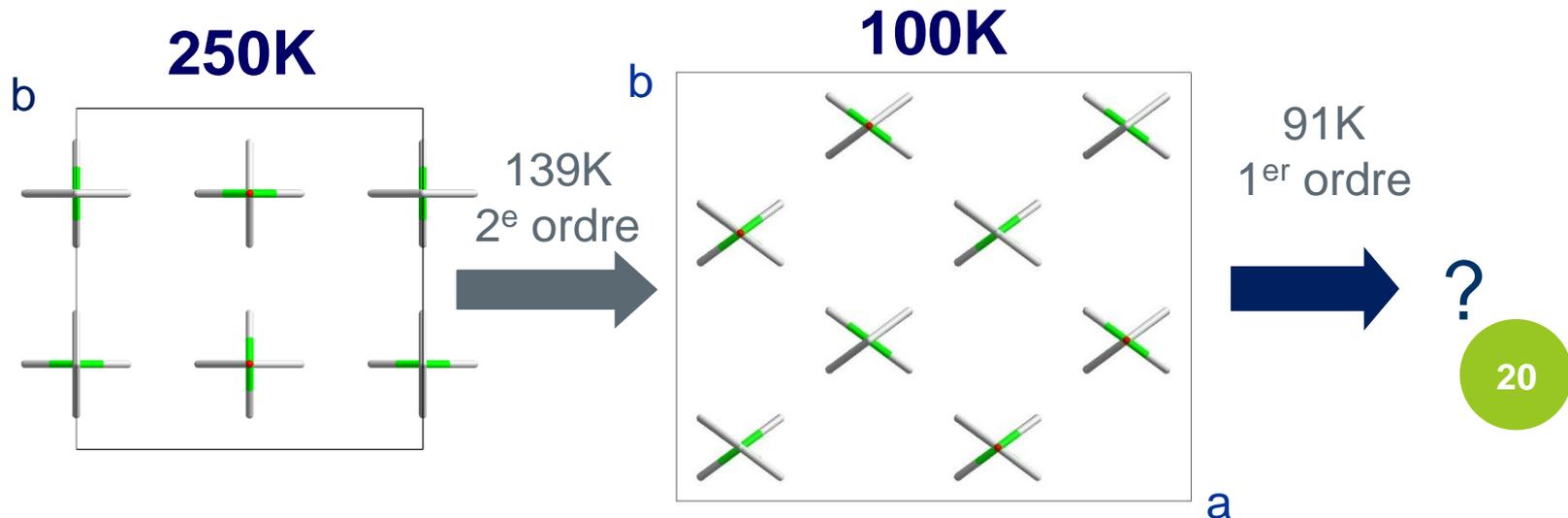
EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS



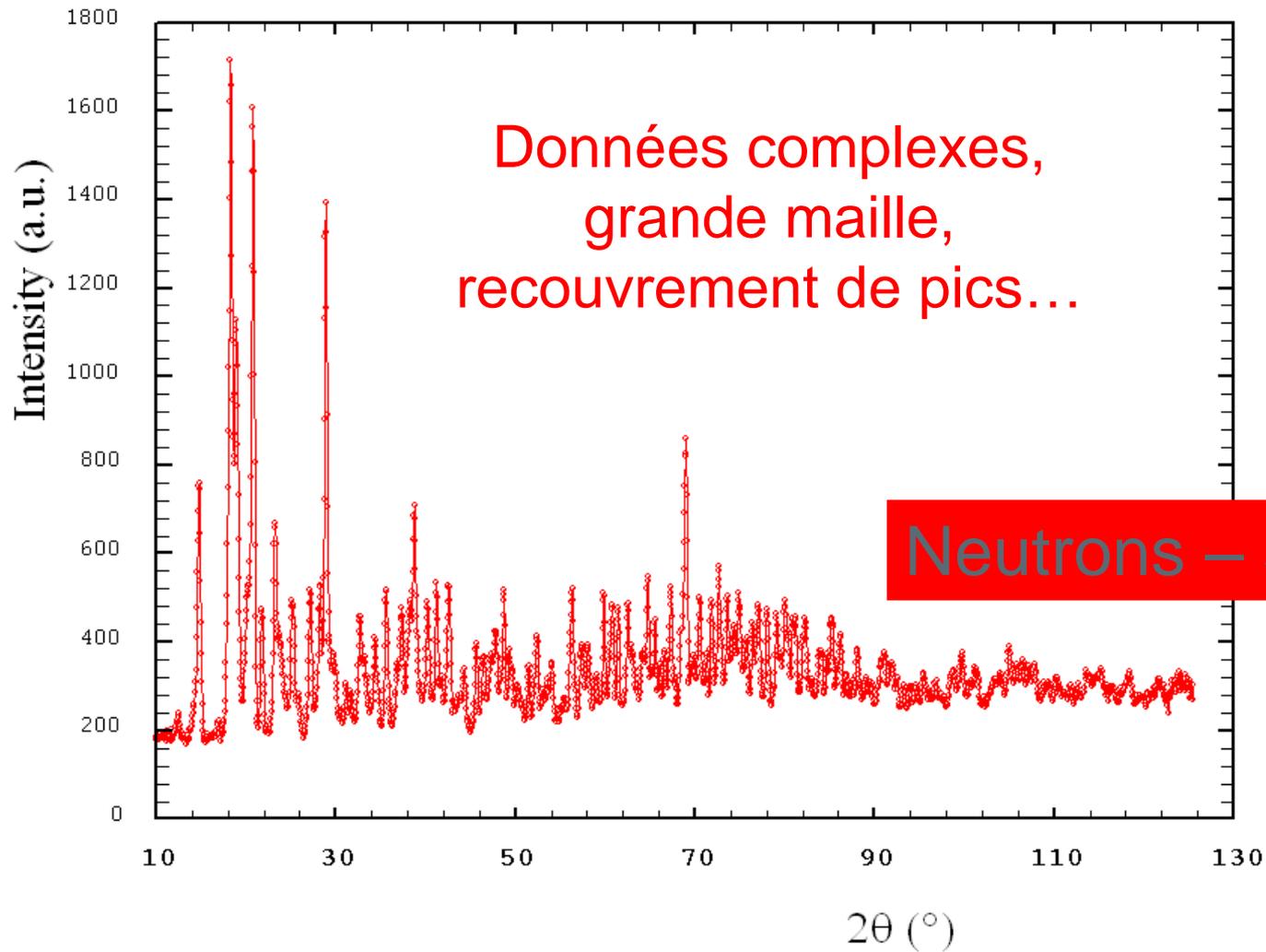
Transitions de phase dans 4MPO



Molécule plane
« symétrique »

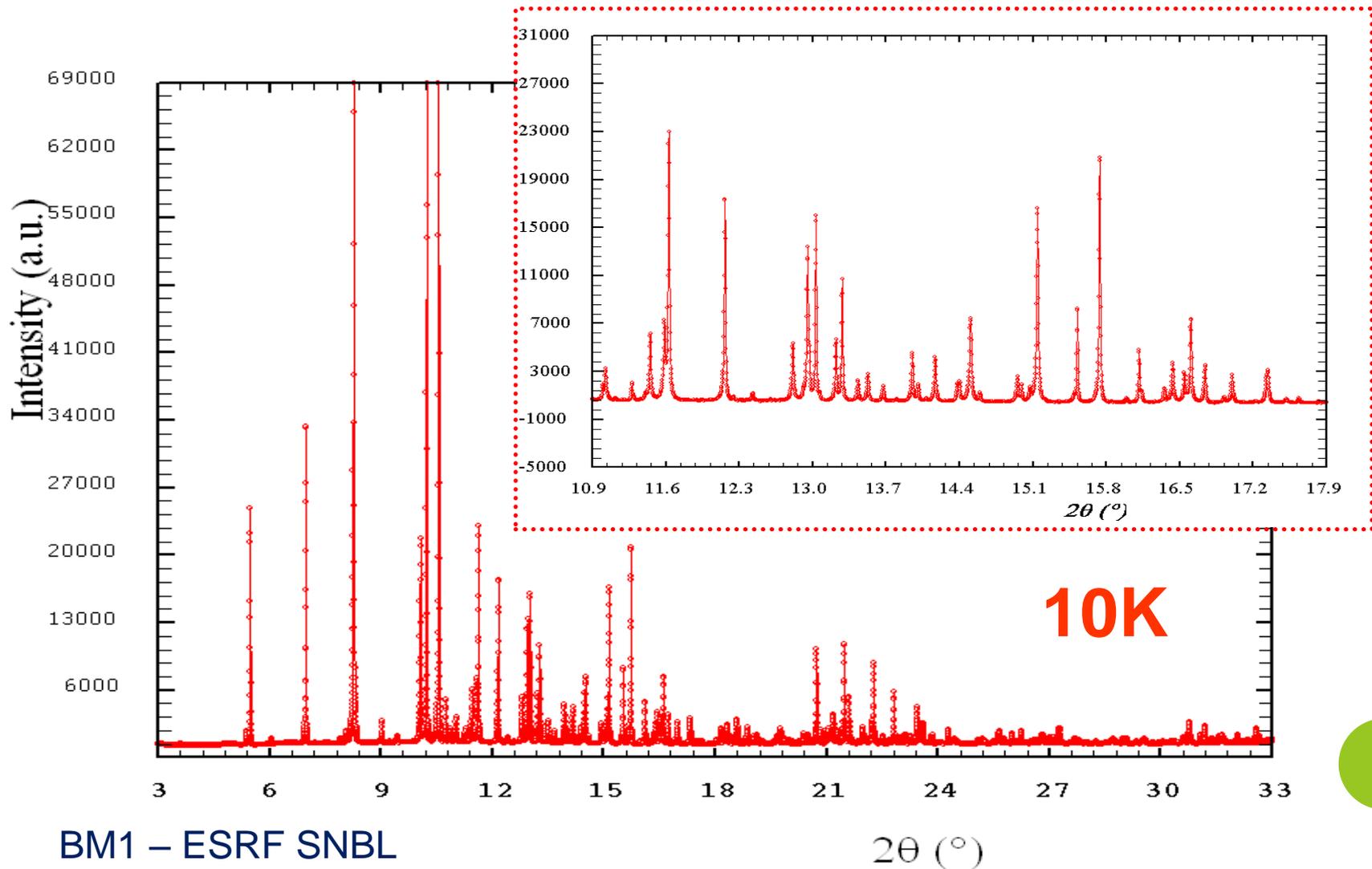


Diffractogramme neutrons de 4MPO à 10 K

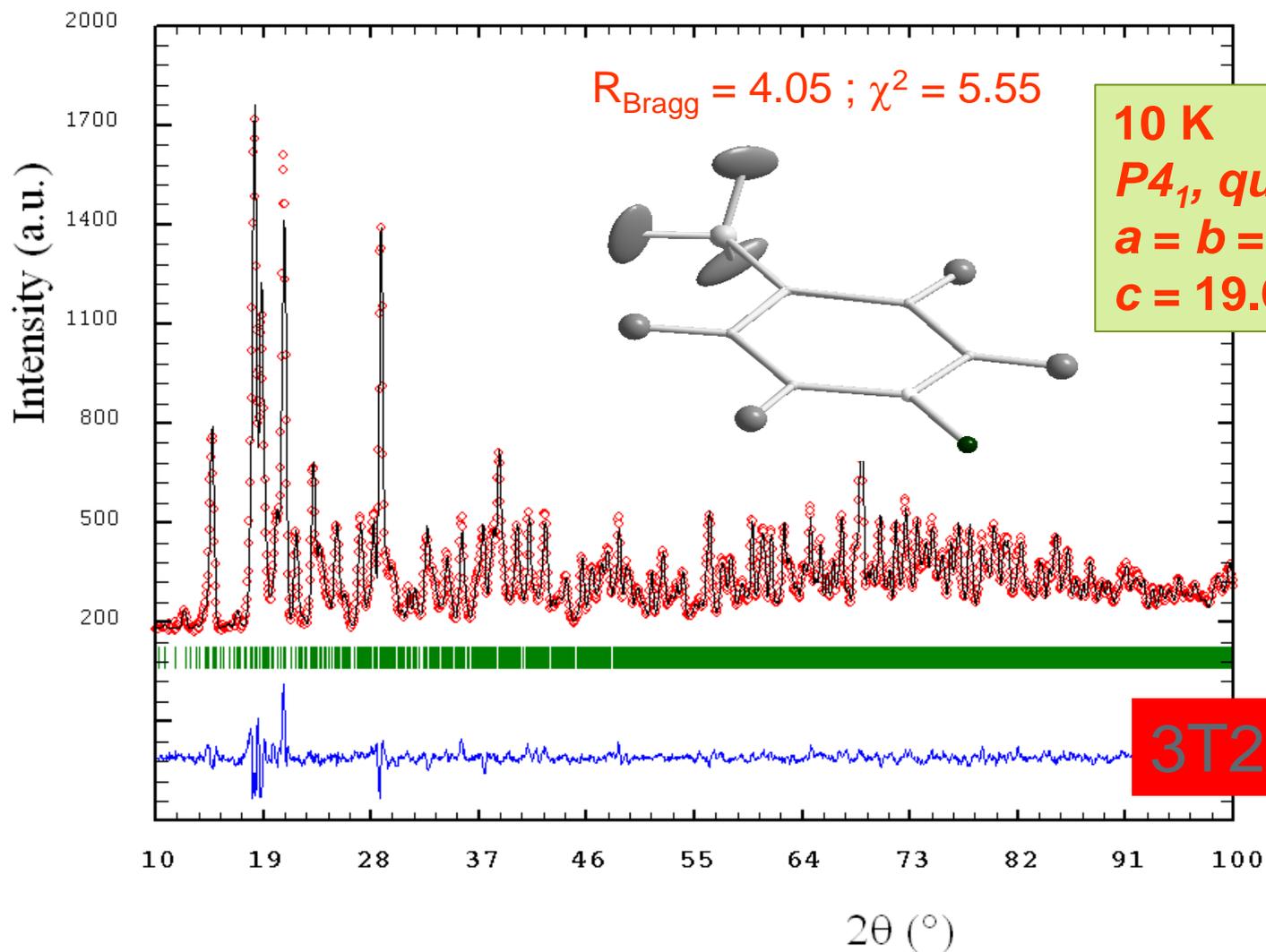


Pour résoudre la structure à 10 K

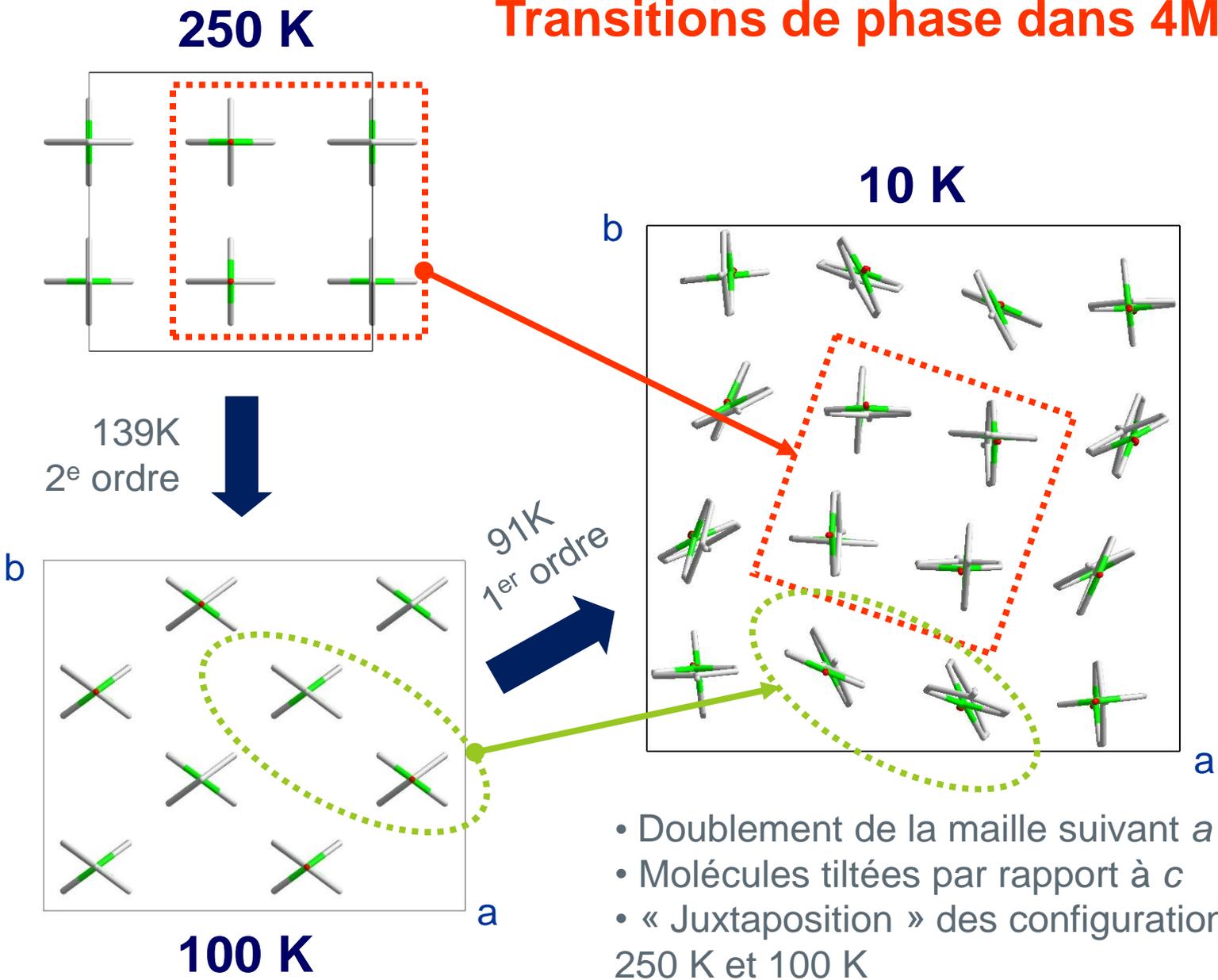
Diffractogramme synchrotron à 10K : paramètres de maille, groupe d'espace, et arrangement des molécules (sans D)



Affinement du diffractogramme neutrons



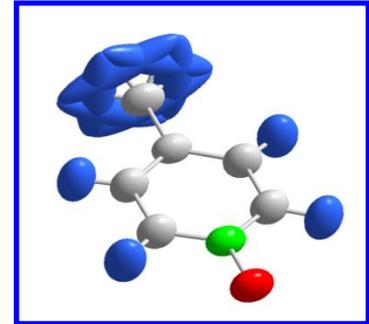
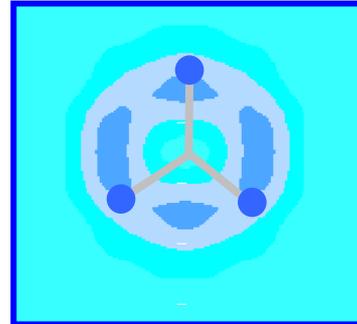
Transitions de phase dans 4MPO



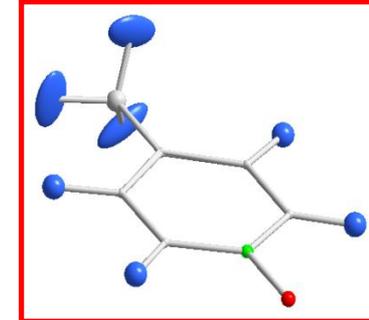
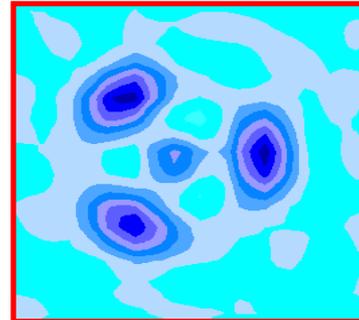
- Doublement de la maille suivant *a* et *b*
- Molécules tiltées par rapport à *c*
- « Juxtaposition » des configurations 250 K et 100 K

Information sur la dynamique des méthyles

A 250K, les cartes de densité atomique dans le plan de rotation du groupe méthyle montrent un désordre orientationnel résultant de la libre rotation des CD_3 .

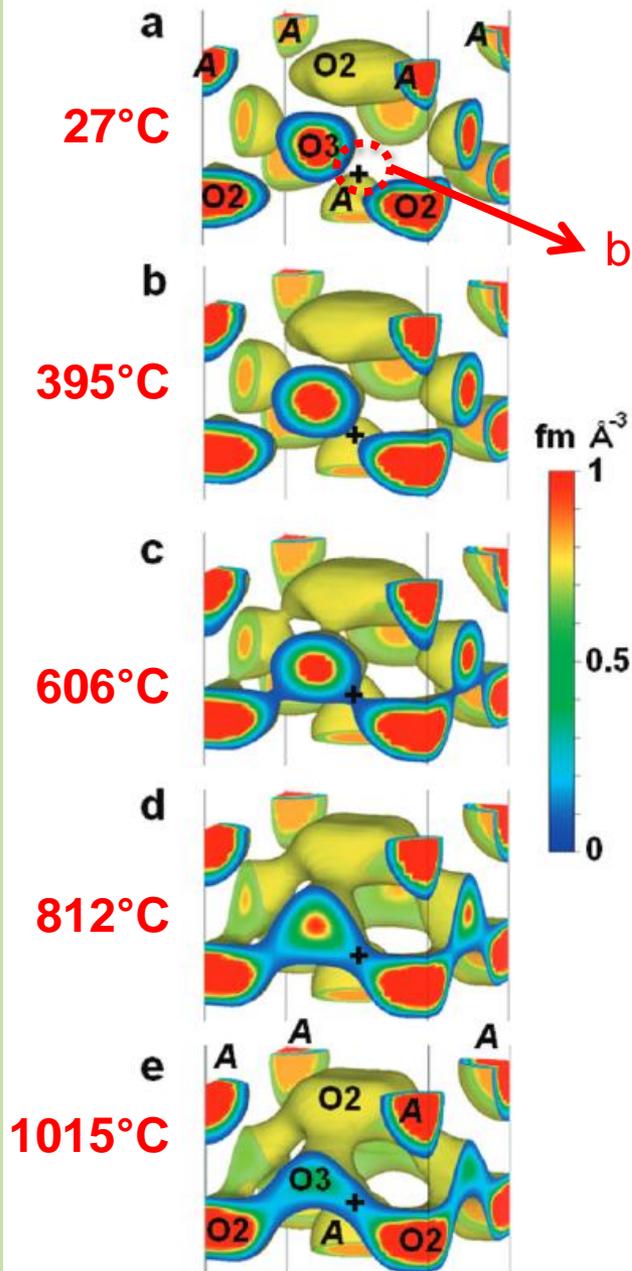


A 10K, l'affinement des données neutrons montre que les atomes D sont localisés et que les rotateurs CD_3 sont ordonnés.



Cartes de densité atomiques (Fourier) et ellipsoïdes de déplacement thermique

BULK OXIDE ION-DIFFUSION MAPPING (DIFFUSION PATHWAYS)



Equinuclear density surface and nuclear density distribution on the (100) planes of $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$ at different temperatures, which indicates the diffusional pathway of oxide ions in the crystal lattice.

These figures were obtained by the maximum-entropy method and Rietveld analysis of neutron powder diffraction data.

J | A | C | S
A R T I C L E S

Published on Web 02/01/2010

Crystal Structure, Diffusion Path, and Oxygen Permeability of a Pr_2NiO_4 -Based Mixed Conductor $(\text{Pr}_{0.9}\text{La}_{0.1})_2(\text{Ni}_{0.74}\text{Cu}_{0.21}\text{Ga}_{0.05})\text{O}_{4+\delta}$

Masatomo Yashima,^{*,†} Nuansaeng Sirikanda,[‡] and Tatsumi Ishihara[†]

Department of Materials Science and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Nagatsuta-cho 4259, Midori-Ku, Yokohama, Kanagawa 226-8502, Japan, and Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Kyushu University, Motoooka 744, Nishi-Ku, Fukuoka, Fukuoka 819-0395, Japan

Received November 19, 2009; E-mail: yashima@materia.titech.ac.jp

Rappel : le neutron porte un spin $1/2$

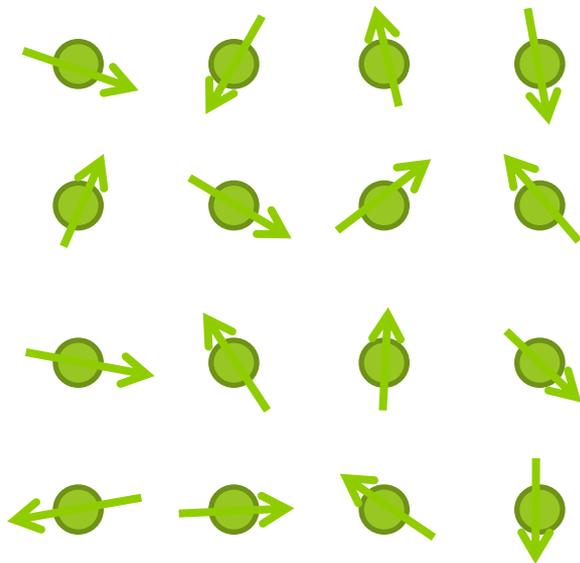
L'INTERACTION MAGNÉTIQUE

MOMENT MAGNÉTIQUE

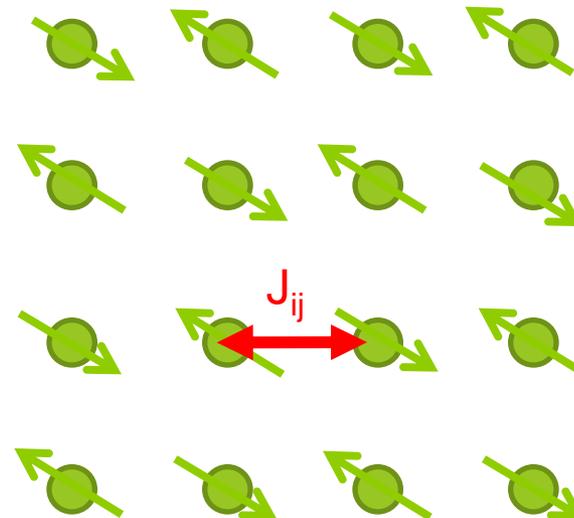
Certains atomes peuvent présenter des moments magnétiques, c'est le cas par exemple des atomes possédant des électrons non appariés 3d (Mn), 4d (Mo), 4f (terres rares comme Nd, Dy,...) etc...

Ces moments peuvent s'ordonner en dessous d'une certaine température d'ordre T_C ou T_N

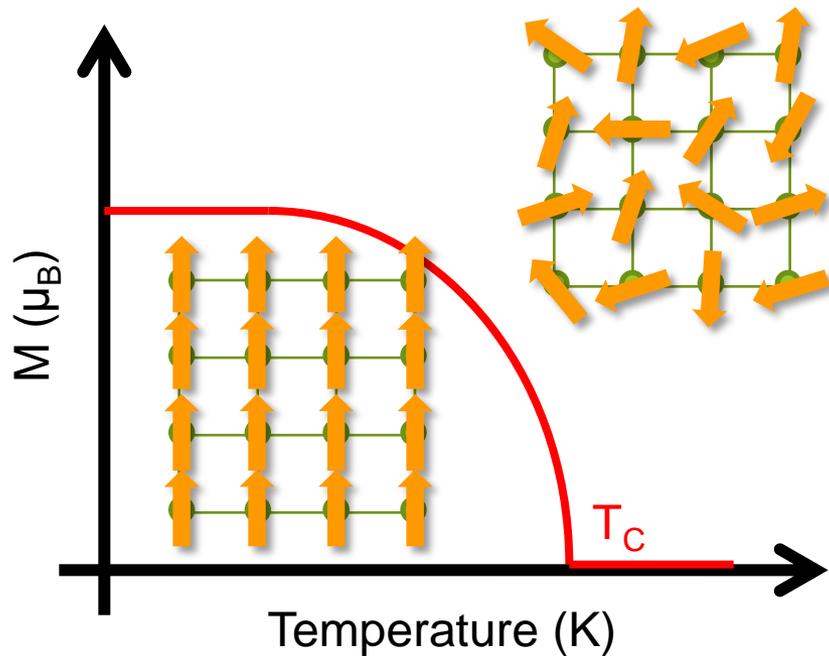
Etat paramagnétique



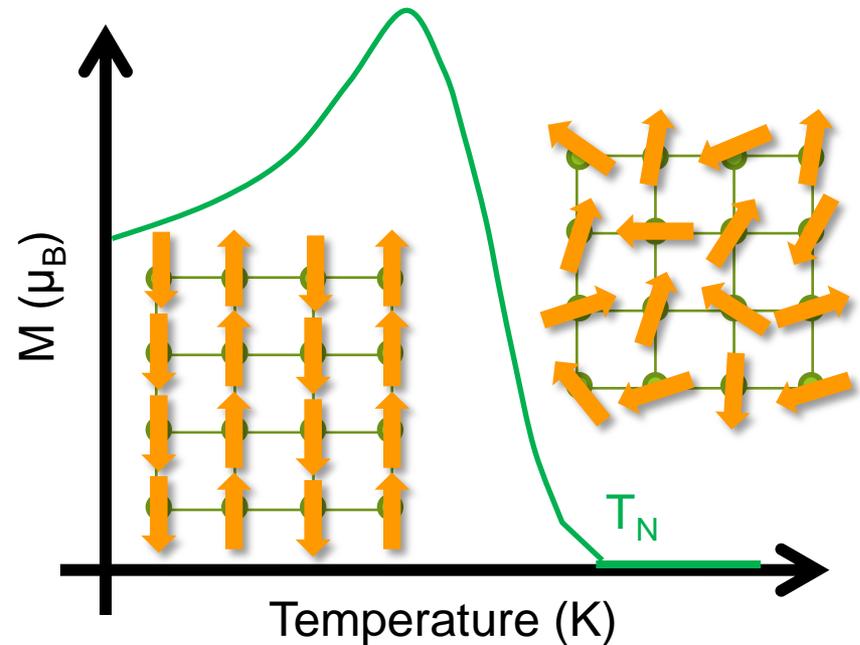
Etat ordonné $T < T_C, T_N$



CAS SIMPLES



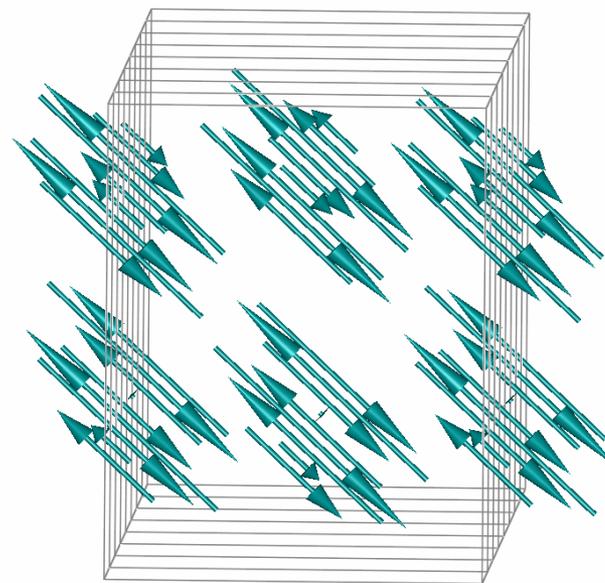
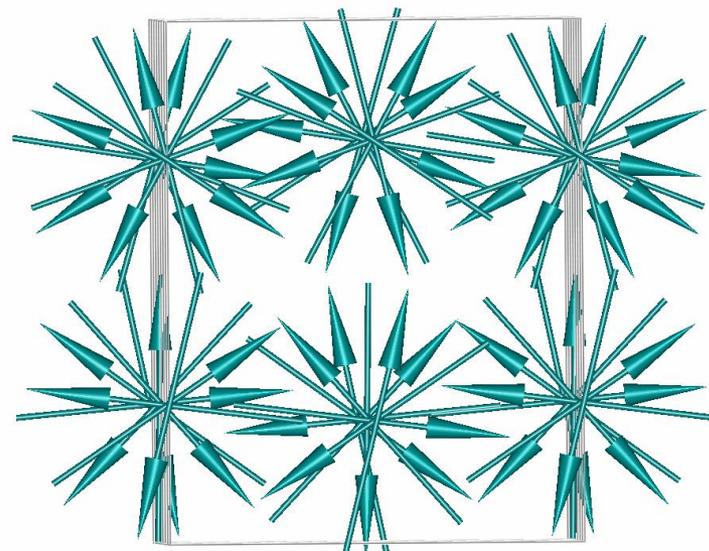
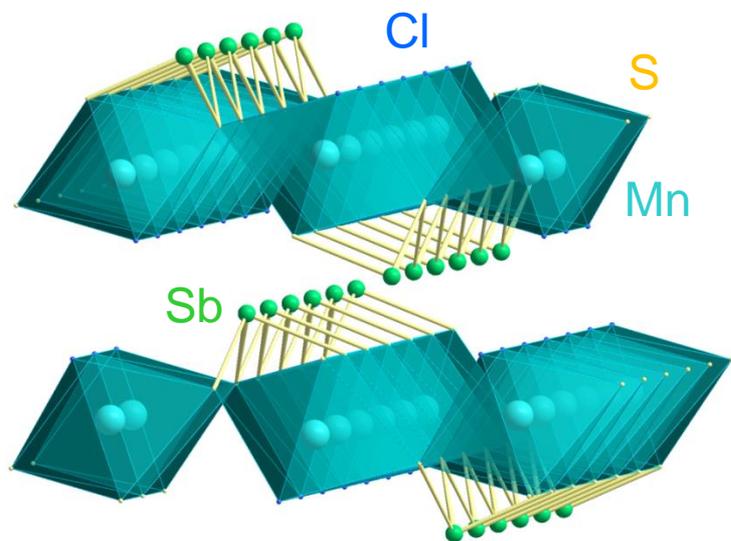
FERROMAGNETIQUE



**ANTIFERROMAGNETIQUE
COLINEAIRE**

Souvent les structures magnétiques sont plus complexes, à cause d'interactions magnétiques en compétition, d'anisotropie magnétique etc...

Une structure magnétique complexe : MnSbS_2Cl



Structure antiferromagnétique
incommensurable,
deux modèles magnétiques
possibles : hélicoïdale ou
sinusoïdale modulée

DIFFRACTION PAR UNE STRUCTURE MAGNÉTIQUE ORDONNÉE

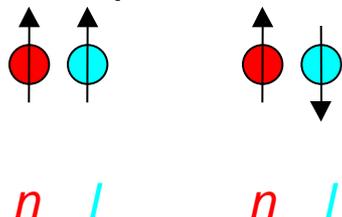
On rend compte de l'interaction neutron/atome par l'amplitude de diffusion qui s'écrit :

$$b_n + 2B\vec{I} \cdot \vec{S} + \frac{1}{2}\gamma r_{efm}(Q)(\vec{M}_\perp \cdot \vec{S})$$

Terme nucléaire isotrope

Interaction spin neutron **s** /spin noyau **l**

L'interaction neutron-noyau dépend aussi de l'état de spin des neutrons et des noyaux!



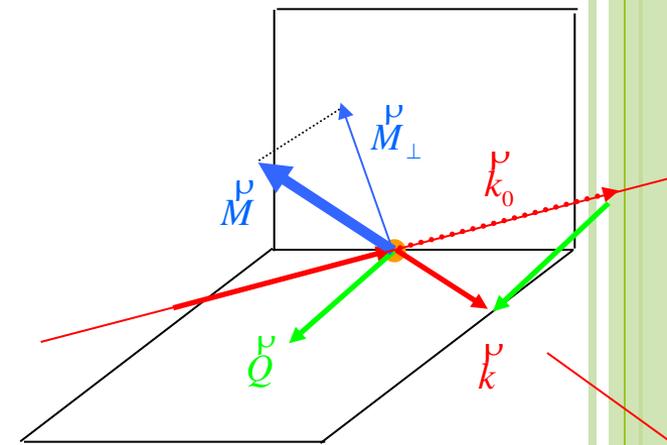
Interaction dipolaire spin neutron **s** / moment magnétique atomique

Dans ce terme

$$\frac{1}{2} \gamma r_e f_m(Q) (\vec{M}_\perp \cdot \vec{S})$$

Cste = $0.27 \cdot 10^{-12}$ cm

Facteur de forme magnétique
transformée de Fourier de la densité des
électrons non appariés de l'atome
(reflète l'extension spatiale du nuage électronique)



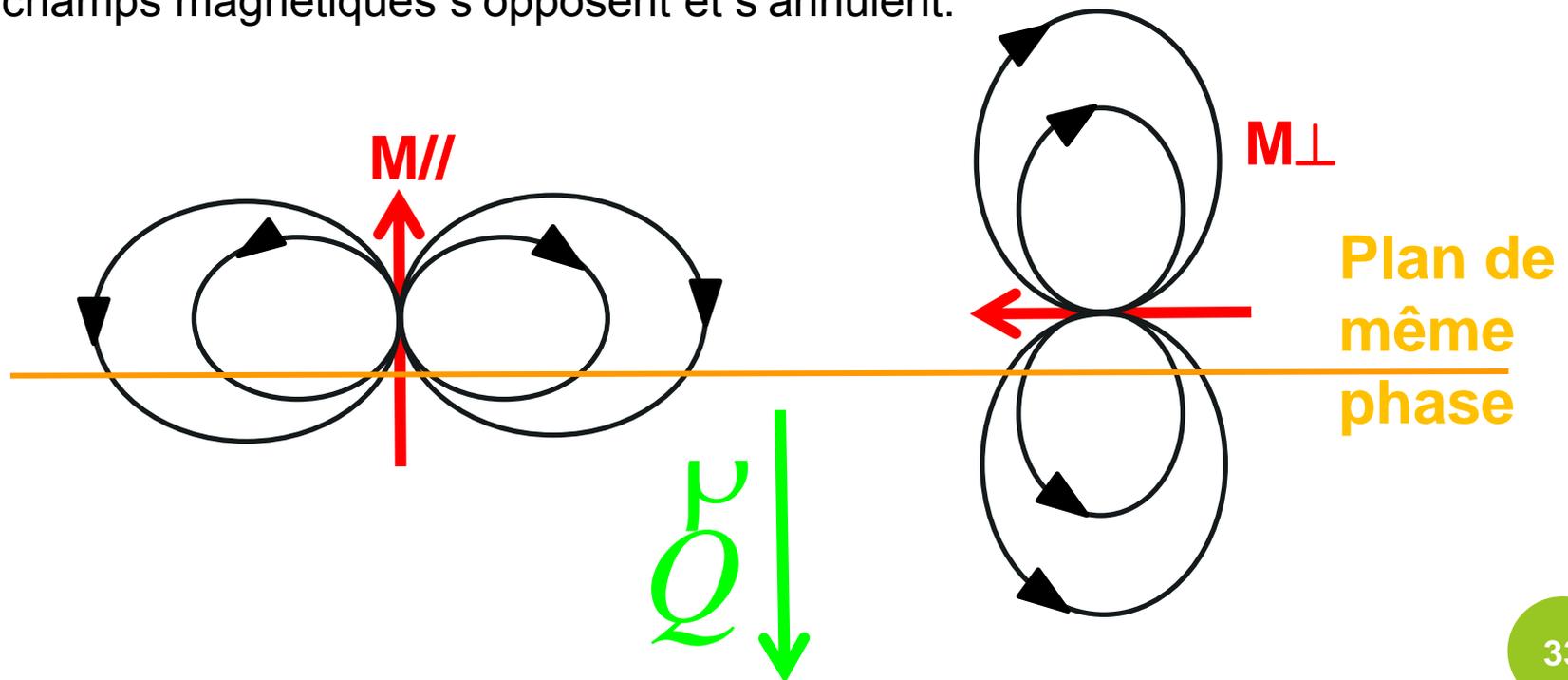
Projection du moment
magnétique de l'atome
sur le **plan**
perpendiculaire au
vecteur de diffusion **H**

On peut comprendre intuitivement pourquoi c'est la
composante \mathbf{M}_\perp qui intervient et non pas le vecteur
aimantation \mathbf{M} ...

Dans le processus de diffusion, ce sont les plans perpendiculaires à Q qui vont avoir une contribution non nulle à l'amplitude diffusée, car ce sont des plans de même phase

On peut décomposer tout moment magnétique \mathbf{M} en $\mathbf{M//Q}$ et $\mathbf{M\perp Q}$

Les neutrons ressentent le champ magnétique créé par \mathbf{M} . Pour $\mathbf{M//}$ les champs magnétiques s'opposent et s'annulent.

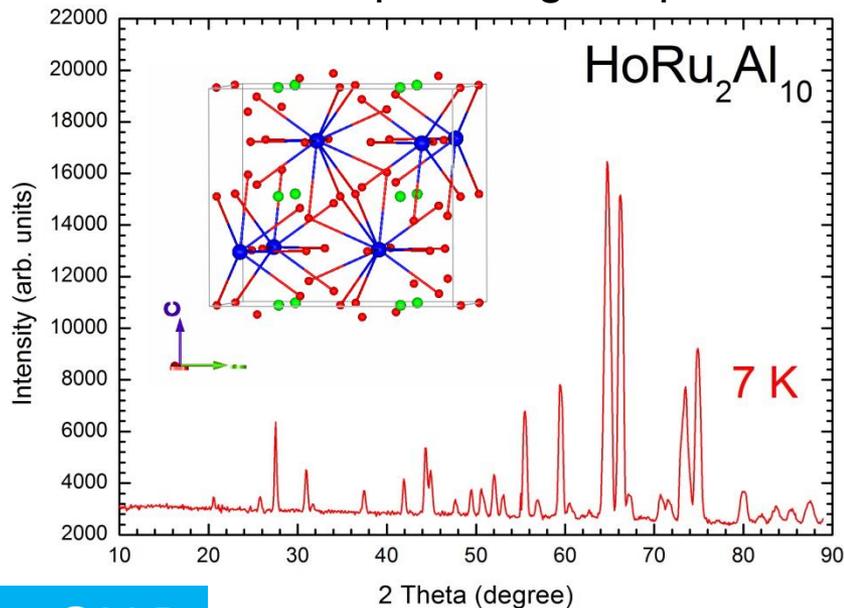


Les sections efficaces de la diffusion élastique nucléaire et magnétique sont en général du **même ordre de grandeur**

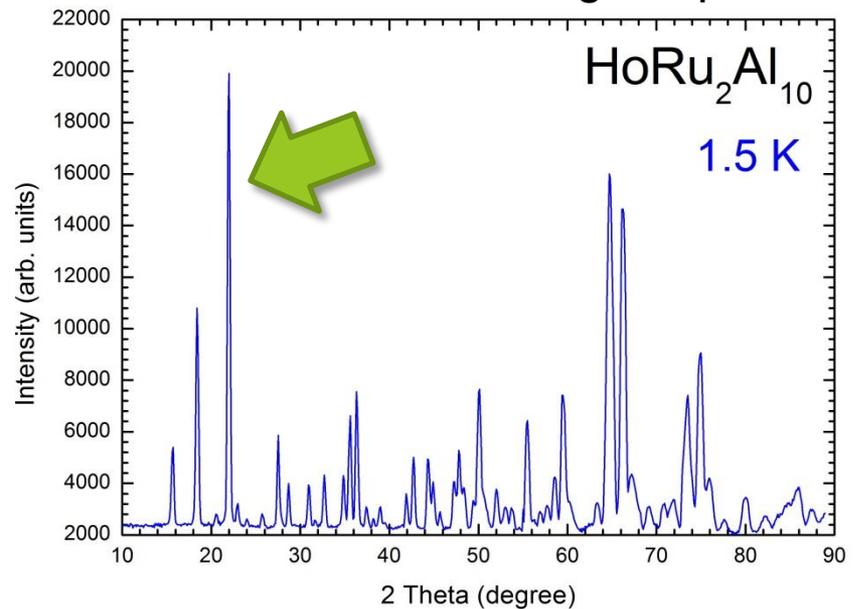
Pour un faisceau de neutrons non polarisés, l'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques

$$I(hkl) = I_N(hkl) + I_M(hkl)$$

Etat paramagnétique



Etat antiferromagnétique



G4.1@LLB

Remerciements J.M. Mignot, LLB

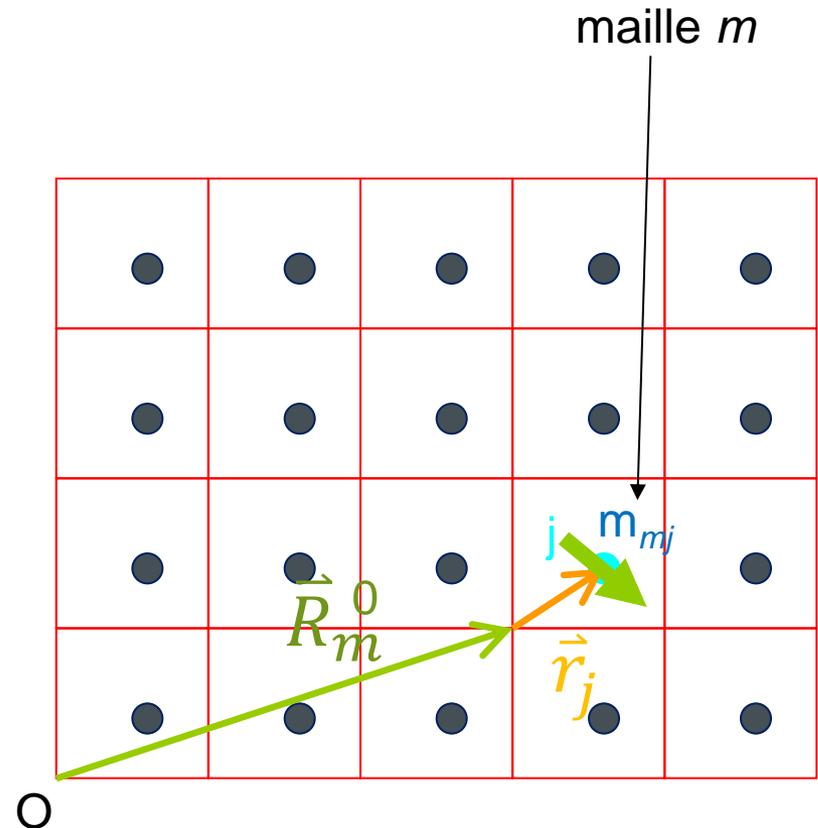
DESCRIPTION D'UNE STRUCTURE MAGNÉTIQUE PÉRIODIQUE

De la même façon que tout à l'heure :

$$\vec{R}_{mj} = \vec{r}_j + \vec{R}_m^0$$

$$m_{mj} = \sum_{\mathbf{k}} S_{\mathbf{k}j} e^{-2\pi\mathbf{k}\cdot\vec{R}_m^0}$$

$$S_{-\mathbf{k}j} = S_{\mathbf{k}j}^*$$



\mathbf{k} : vecteur de propagation de la structure magnétique

$S_{\mathbf{k}j}$: vecteur complexe décrivant le moment magnétique associé à chaque atome magnétique j pour le vecteur \mathbf{k}

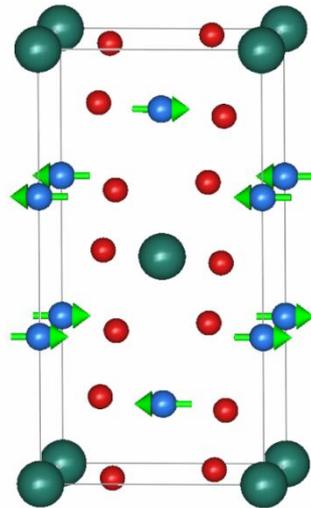
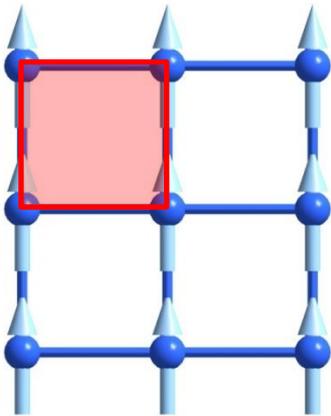
EXEMPLES

Vecteurs de propagation commensurables

$$\mathbf{k} = 000$$

Les mailles cristallines et magnétiques sont identiques

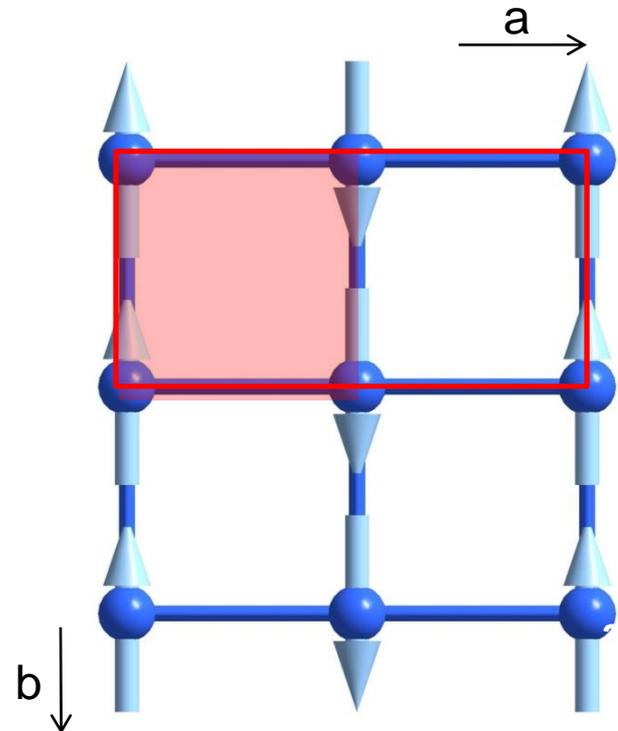
Structure ferromagnétique



Structure antiferromagnétique

$$\mathbf{k} = 0.500$$

Doublement de la maille suivant a

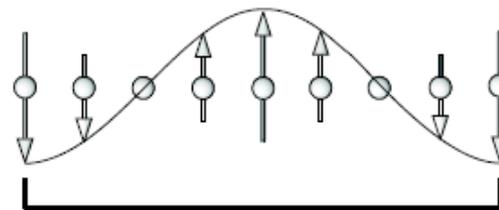


EXEMPLES

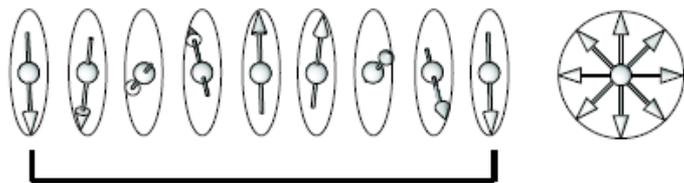
Vecteurs de propagation incommensurables

$$m_{mj} = u_j \cos(2\pi(kR_m^0 + \phi_{kj}))$$

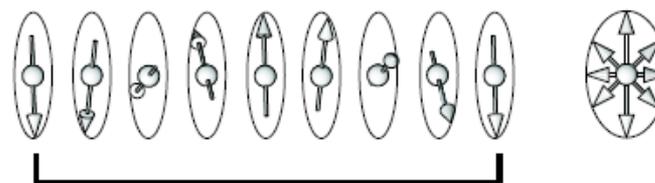
On est dans le cas d'une structure sinusoïdale



$$m_{mj} = u_j \cos(2\pi(kR_m^0 + \phi_{kj})) + v_j \sin(2\pi(kR_m^0 + \phi_{kj}))$$



Hélicoïde circulaire



Hélicoïde elliptique

Par analogie avec le facteur de structure nucléaire :

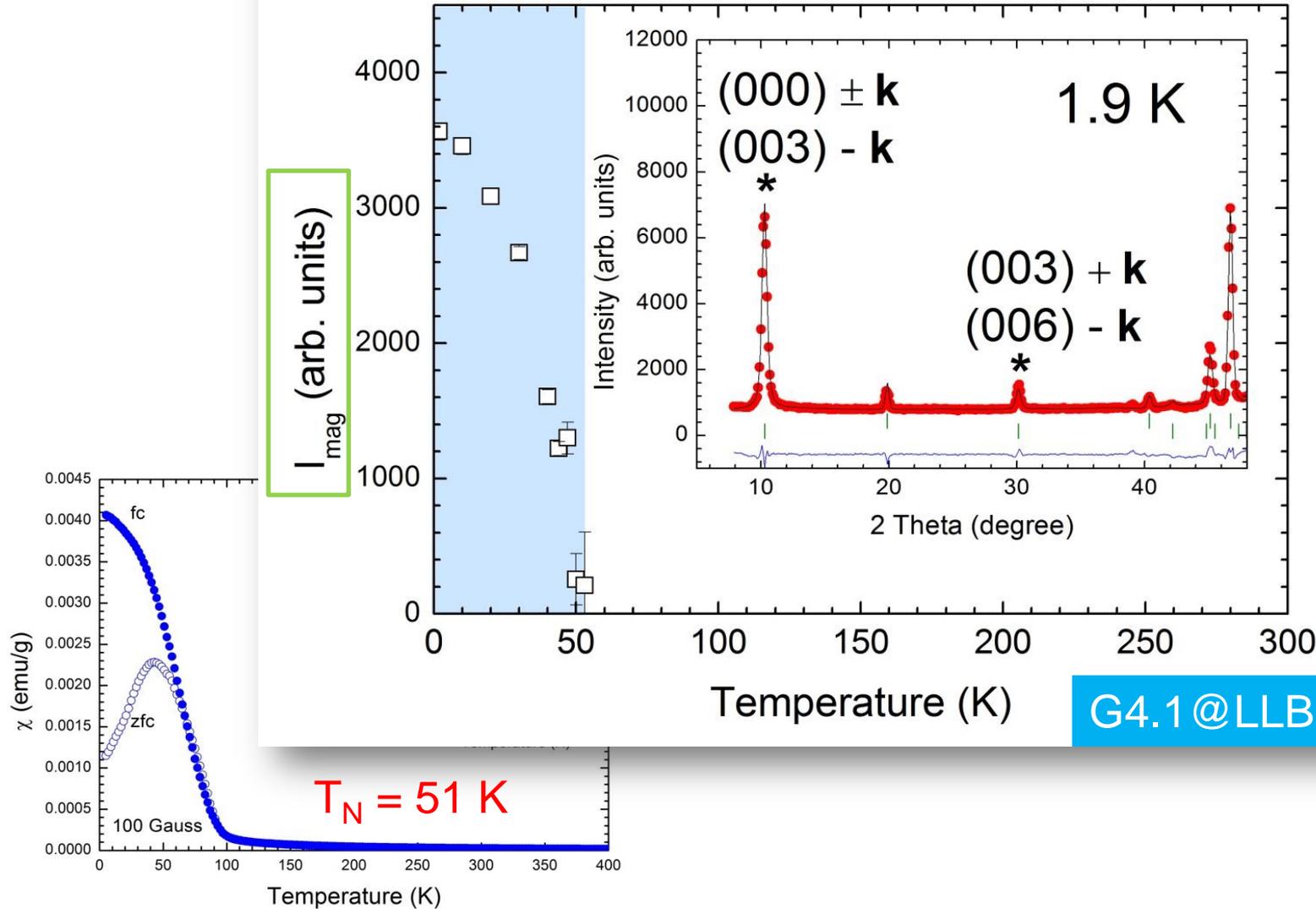
$$F(\vec{H}) = \sum_{j=1}^N b_j e^{2i\pi(\vec{H} \cdot \vec{r}_j)}$$

$$F_M(\vec{H} + \vec{k}) = \frac{1}{2} \gamma r_e \sum_{j=1}^N f_j(\vec{H} + \vec{k}) S_{\mathbf{k}j} e^{2i\pi((\vec{H} + \vec{k}) \cdot \vec{r}_j)}$$

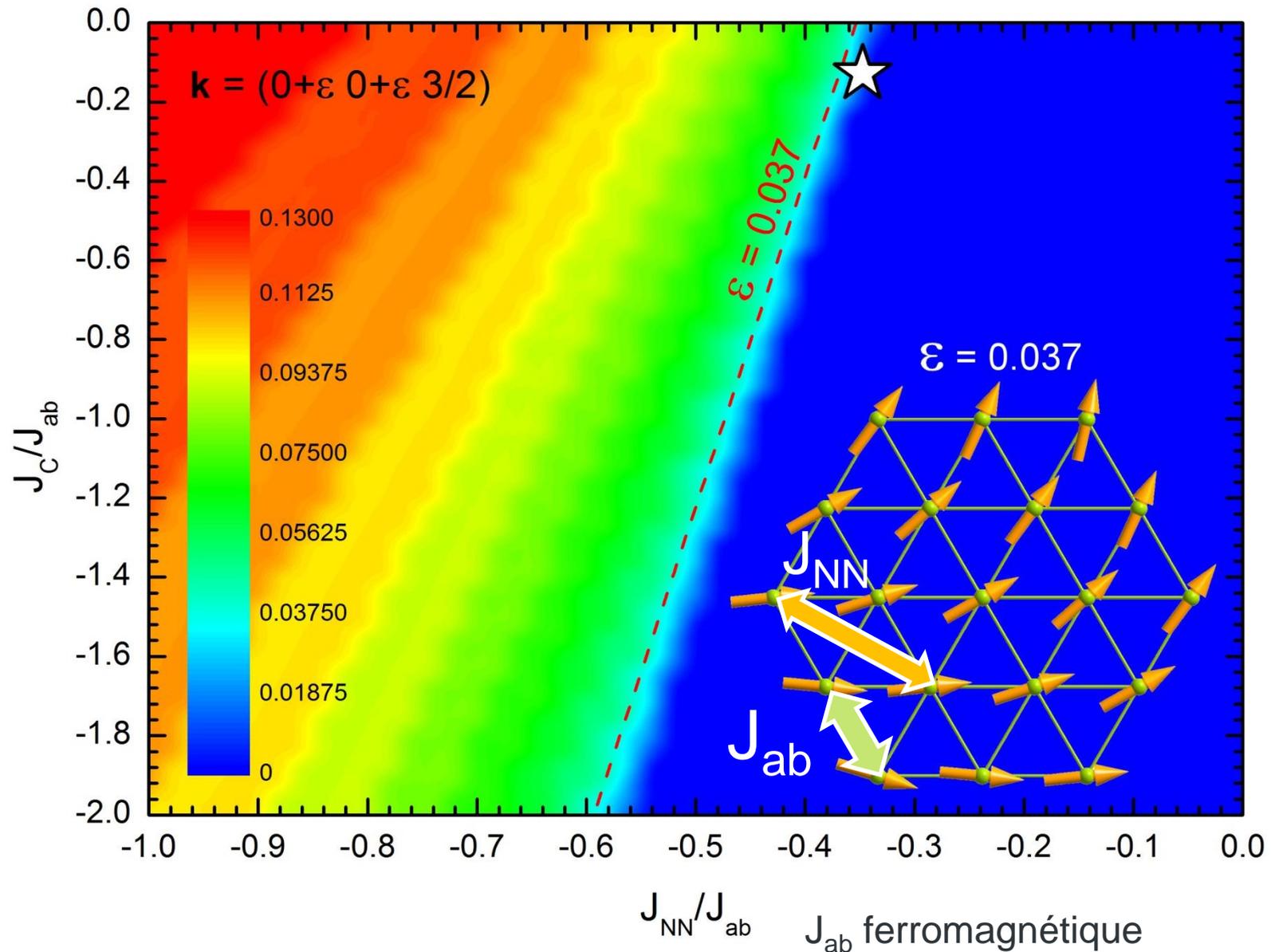
On aura apparition de pics de Bragg magnétiques si le vecteur de diffusion \mathbf{Q} est tel que $\mathbf{Q} = \mathbf{H} + \mathbf{k}$ (analogue à la condition de réflexion $\mathbf{Q} =$ vecteur du réseau réciproque pour les Bragg cristallins)

EXEMPLE : ORDRE ANTIFERROMAGNÉTIQUE DE AgCrSe_2

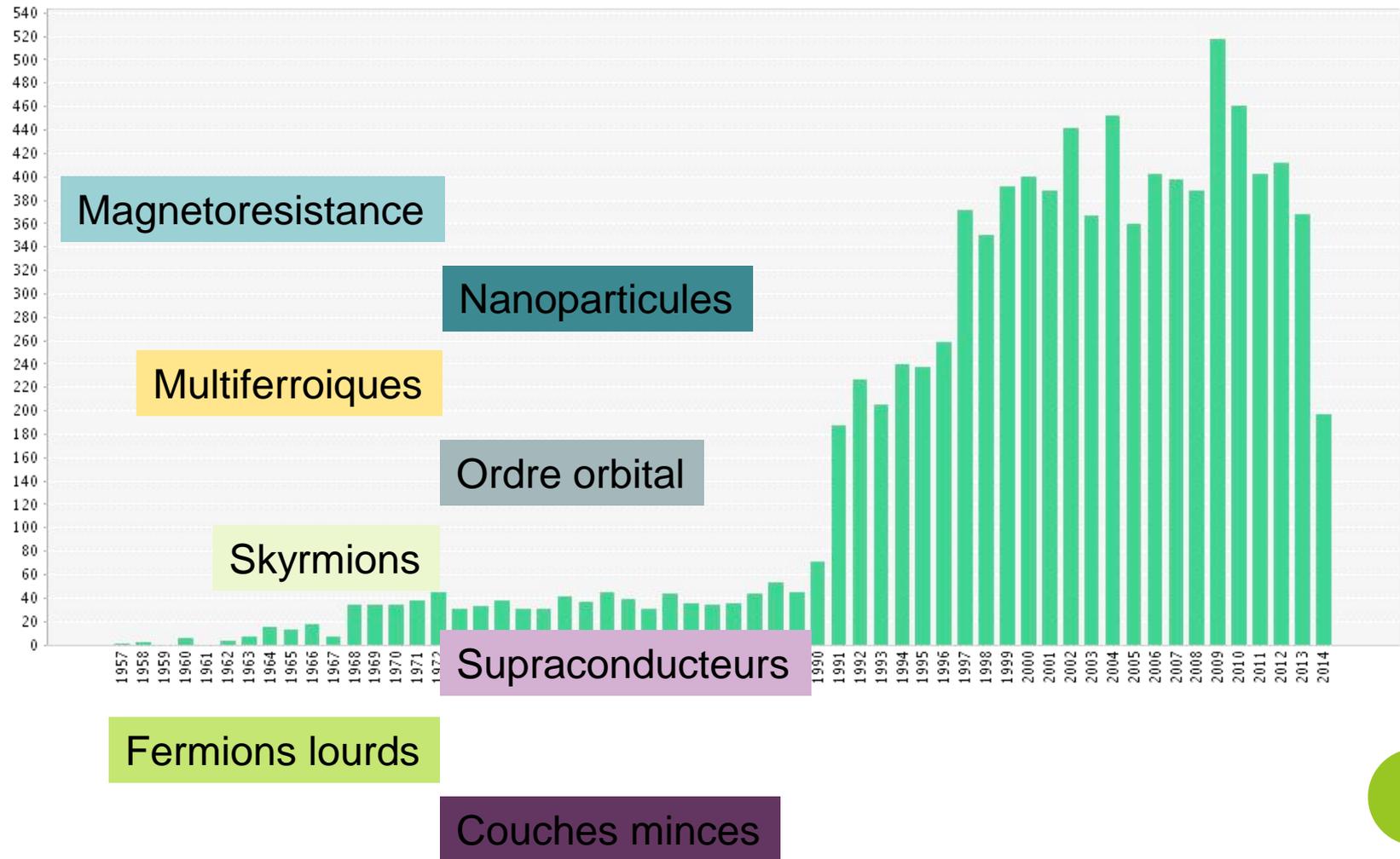
$$\mathbf{k} = 0+\varepsilon \ 0+\varepsilon \ 3/2$$



EXEMPLE : ORDRE ANTIFERROMAGNÉTIQUE DE AgCrSe_2



Web of Science: Magnetic structure(s)



DÉTERMINER UNE STRUCTURE MAGNÉTIQUE

Dans la pratique, la détermination d'une structure magnétique peut paraître délicate :

- grand nombre de paramètres (6 coefficients et un déphasage par atome magnétique et par k)
- peu d'observations, surtout en poudres
- facteur de forme magnétique

En fait on dispose **d'outils** pour faciliter la tâche : grâce à la théorie des représentations, on peut simplifier l'analyse des systèmes qui possèdent un degré de symétrie, en distinguant les configurations qui sont possibles compte tenu des opérations de symétrie connues.

Possibilité d'utiliser un faisceau de neutrons polarisés dans les cas les plus difficiles

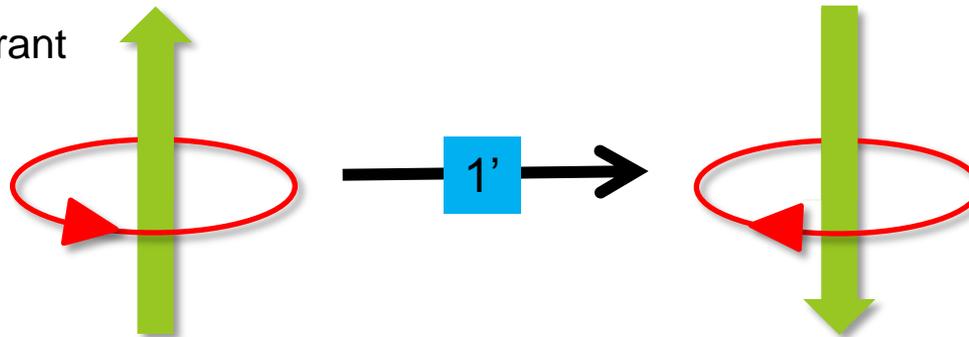
UN PEU DE CRISTALLOGRAPHIE MAGNÉTIQUE?

230 groupes d'espace cristallographiques de $Ia-3d$ à $P1$

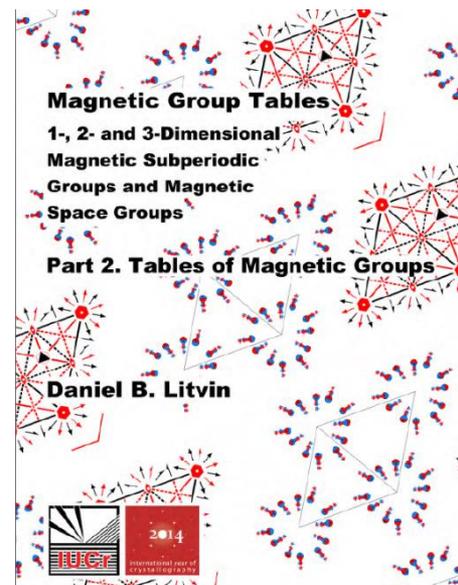
On rajoute un nouvel opérateur de symétrie, le renversement du temps $1'$

Spin : boucle de courant

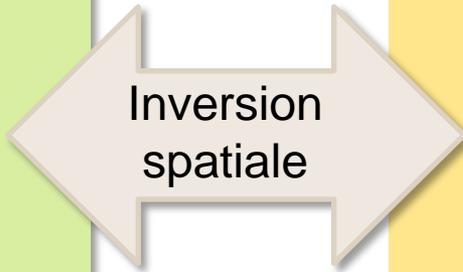
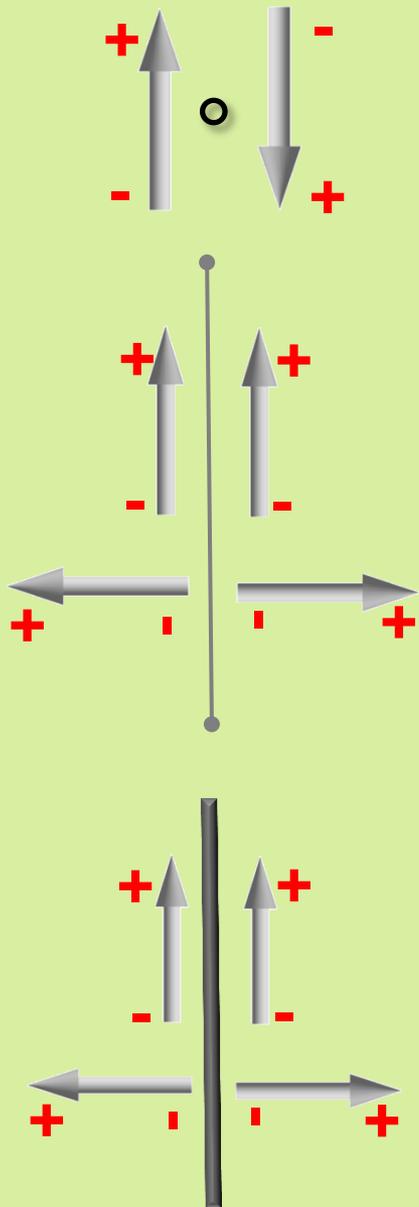
Vecteur axial



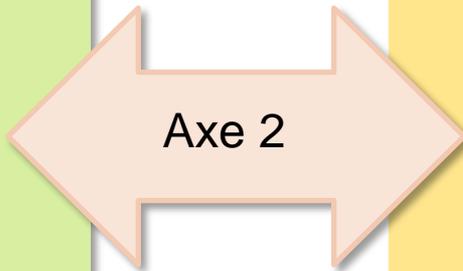
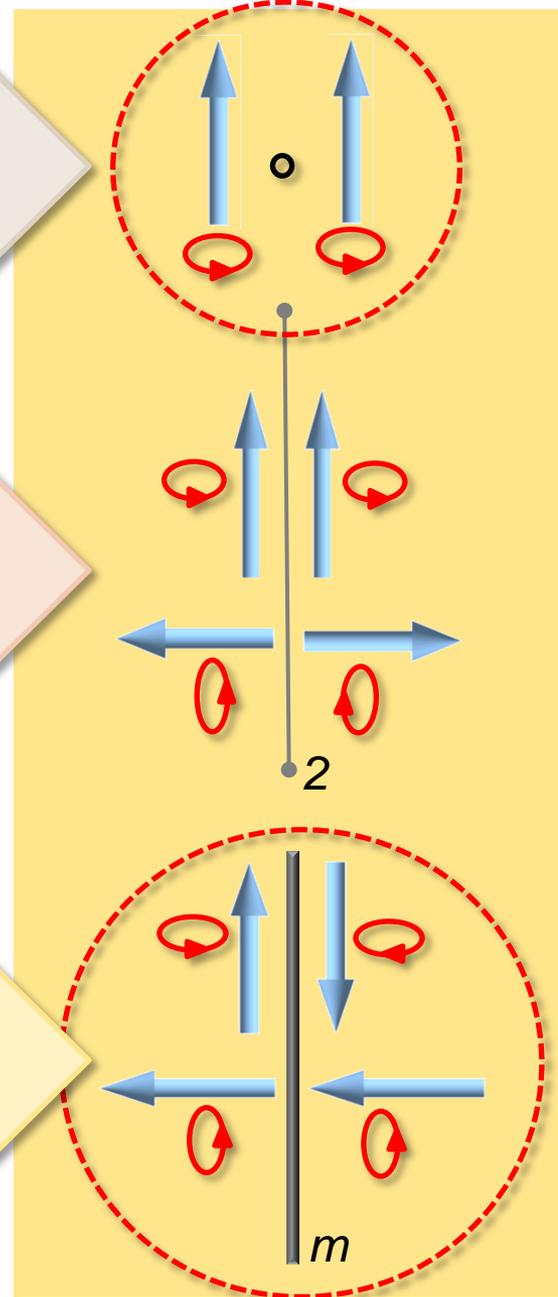
1651 groupes magnétiques (dits de Shubnikov), dont 1191 autorisent un ordre magnétique.



Vecteur polaire



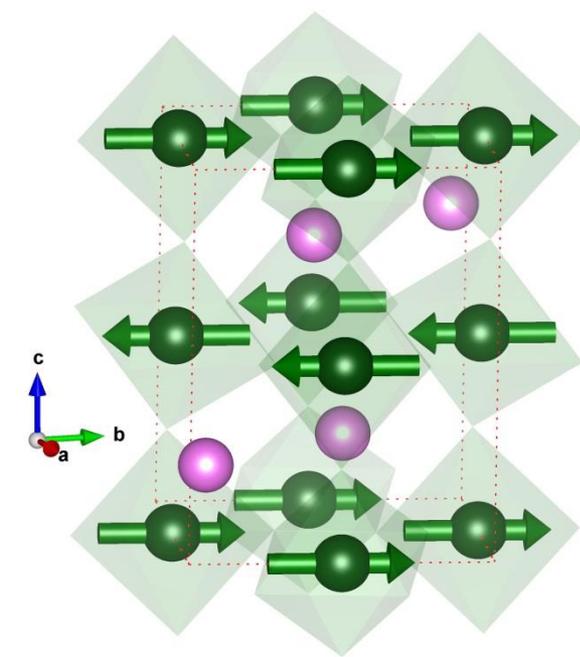
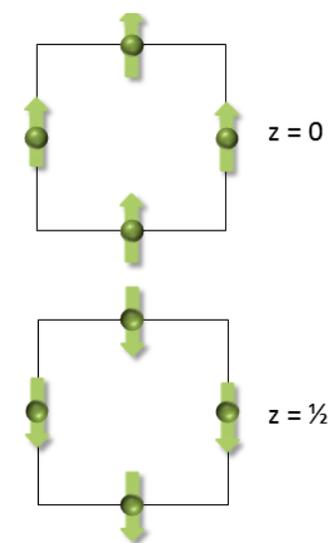
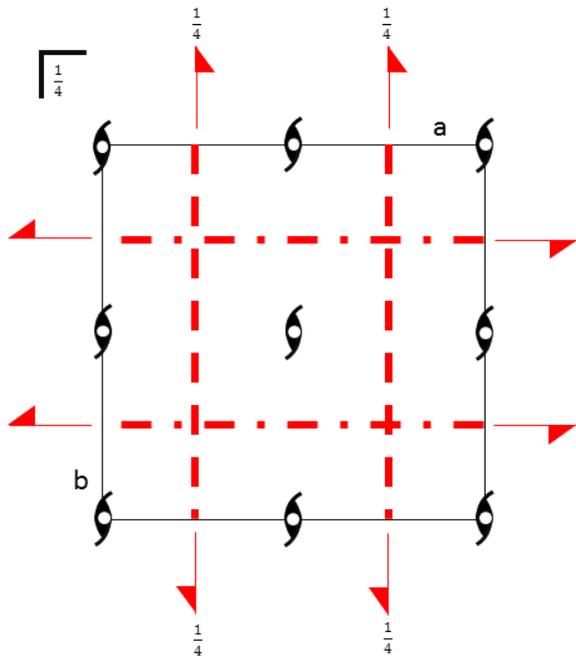
Vecteur axial



Les groupes ponctuels magnétiques admissibles

Admissible magnetic point groups					Admissible spin direction
1	$\bar{1}$				any direction
2'	$2'/m'$	$m'm2'$			\perp 2'-axis (and \perp m -plane for $m'm2'$)
m'					any direction within the m' -plane
m					\perp m -plane
$m'm'm$					\perp m -plane
$2'2'2$					\parallel 2-axis
2	$2/m$	$m'm'2$			\parallel 2-axis
4	$\bar{4}$	$4/m$	$42'2'$		\parallel 4 or $\bar{4}$ -axis
$4m'm'$	$\bar{4}2m'$		$4/mm'm'$		\parallel 4 or $\bar{4}$ -axis
3	$\bar{3}$	$32'$	$3m'$	$\bar{3}m'$	\parallel 3 or $\bar{3}$ -axis
6	$\bar{6}$	$6/m$	$62'2'$		\parallel 6 or $\bar{6}$ -axis
$6m'm'$	$\bar{6}m'2'$		$6/mm'm'$		\parallel 6 or $\bar{6}$ -axis

Une seule direction possible du spin



Special position 4b ($\frac{1}{2} 0 0$)
 Point group symmetry $\bar{4}$

LaMnO_3 $Pb'n'm$

EXEMPLES D'ÉTUDES

- Études structurales, positions des éléments légers, détermination des b iso, aniso
- Transitions de phases vs. T, P, H, ...
- Études in situ, études cinétiques
- Études microstructurales (contraintes, etc)
- Structures magnétiques, cartes de densité de spins
- Analyses quantitatives (H)

AVANTAGES / DÉSAVANTAGES

Neutrons

- Pénétrants
- Éléments légers
- Contraste (H/D)
- Structures magnétiques



- Faible flux, gros échantillons
- Faible résolution
- Absorption importante possible (Gd, B, Cd...)



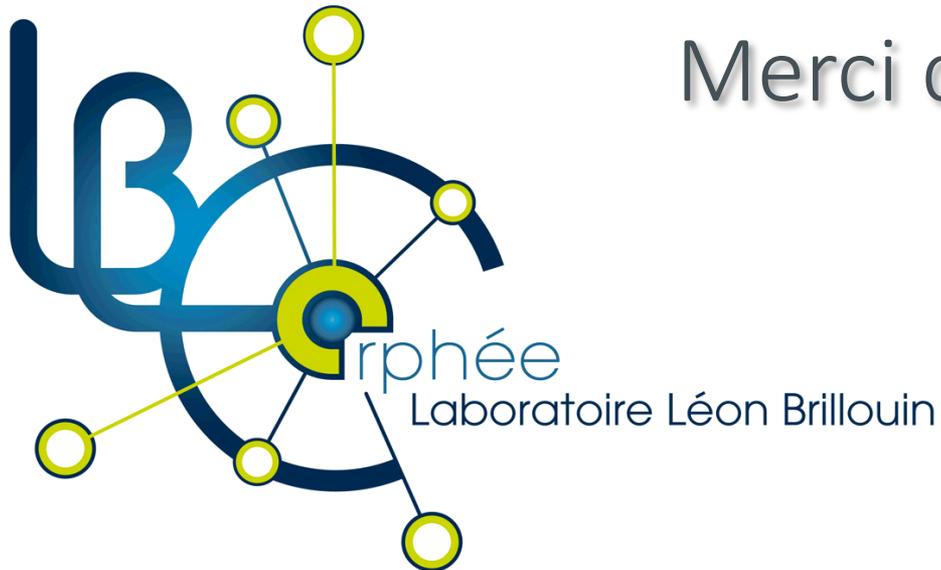
RX/Synchrotron

- (Très) grande brillance, petits échantillons
- (Très) haute résolution
- Surfaces



- Faible diffusion des éléments légers
- Dégradation échantillon
- Surfaces!





Merci de votre attention