

# Diffraction et neutrons

Françoise Damay

1



# LE NEUTRON

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

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

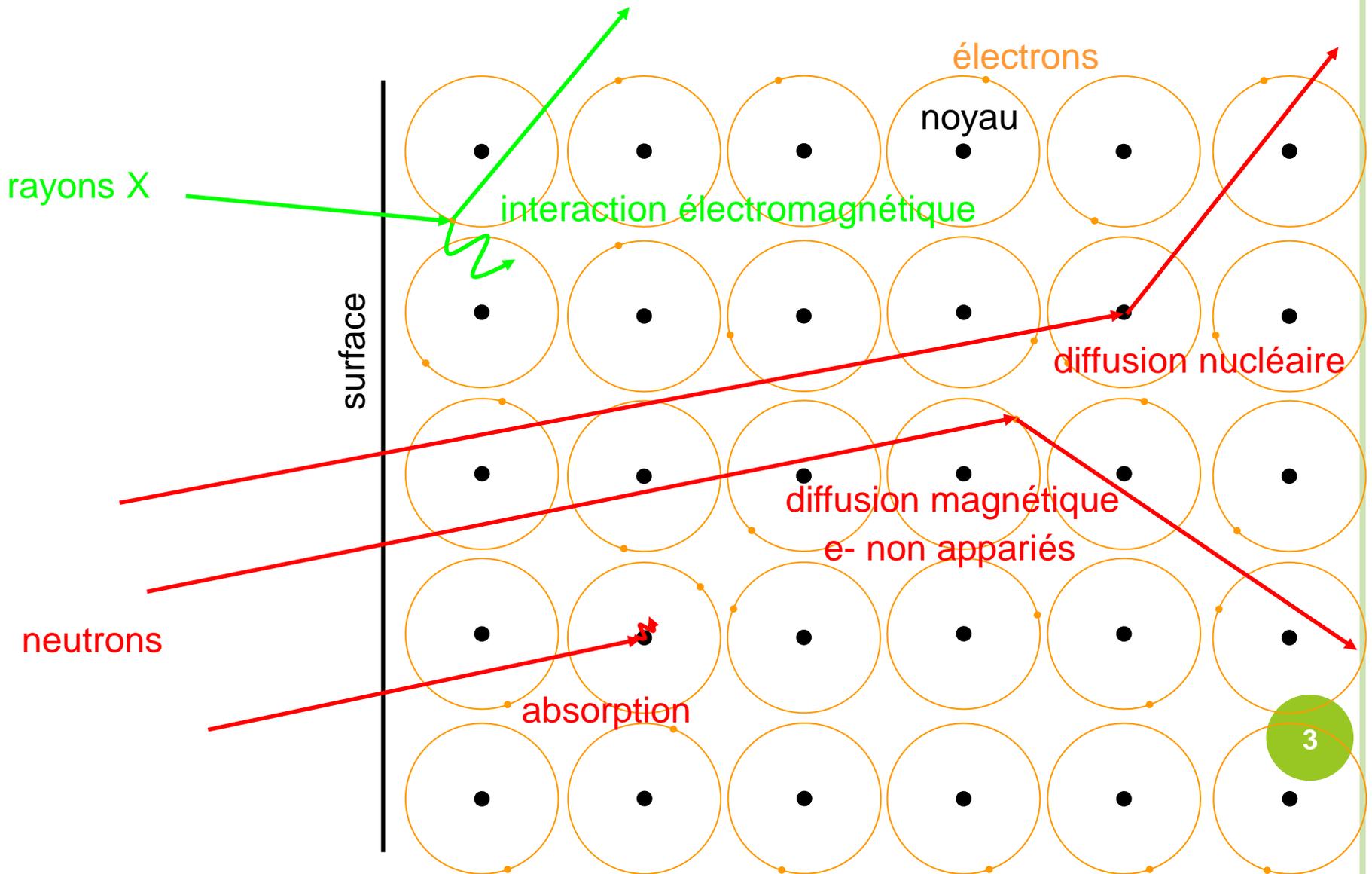
constante de Planck

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

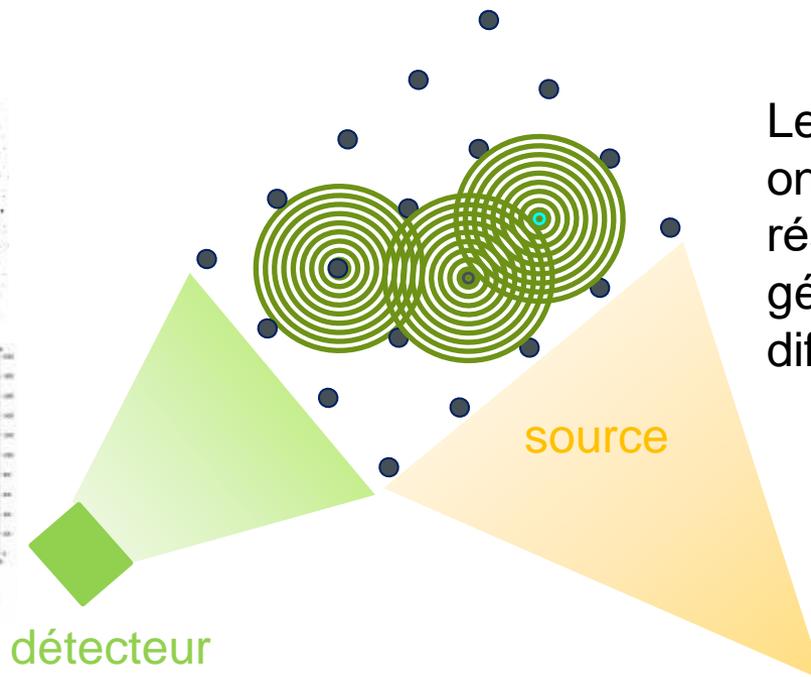
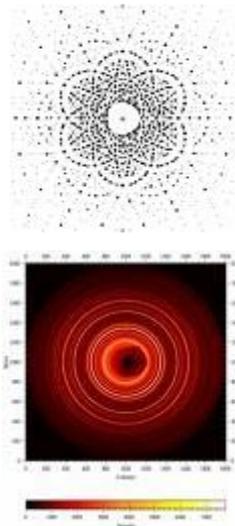
On considère une source de rayonnement qui émet une onde plane :

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

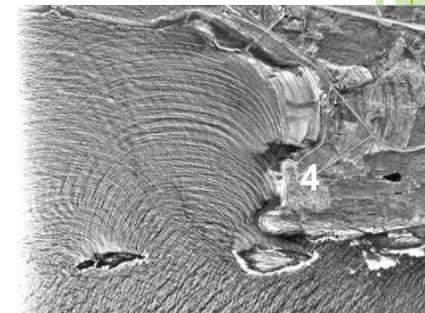


Onde sphérique diffusée par l'atome O :

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



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  $m$ :

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

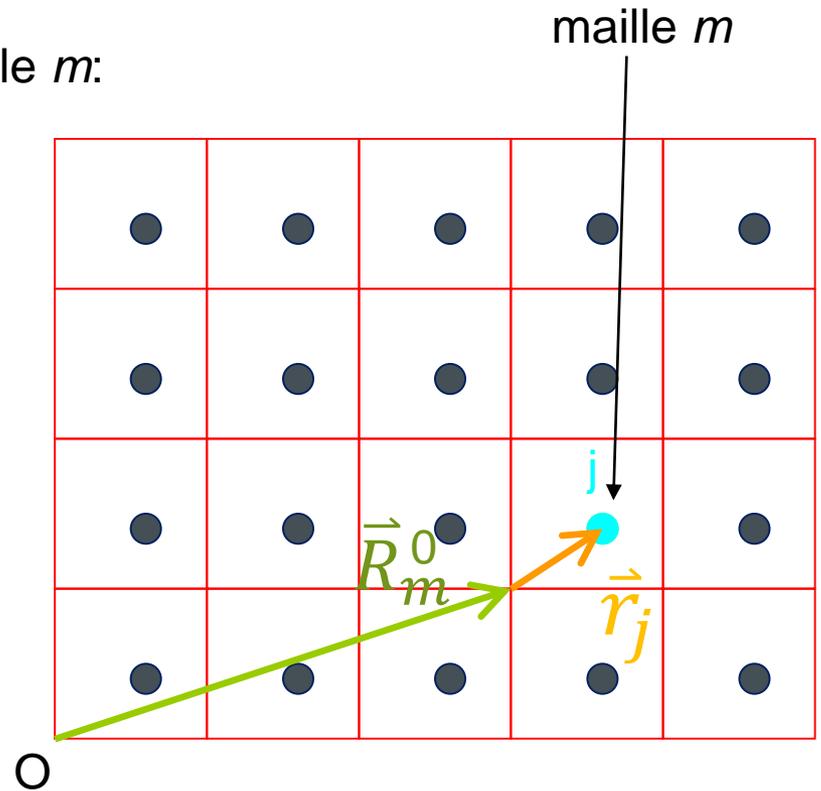
$$\vec{R}_j = \vec{r}_j + l_1 \vec{a} + l_2 \vec{b} + l_3 \vec{c}$$

$$l_1, l_2, l_3$$

entiers

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

vecteurs de base de la maille



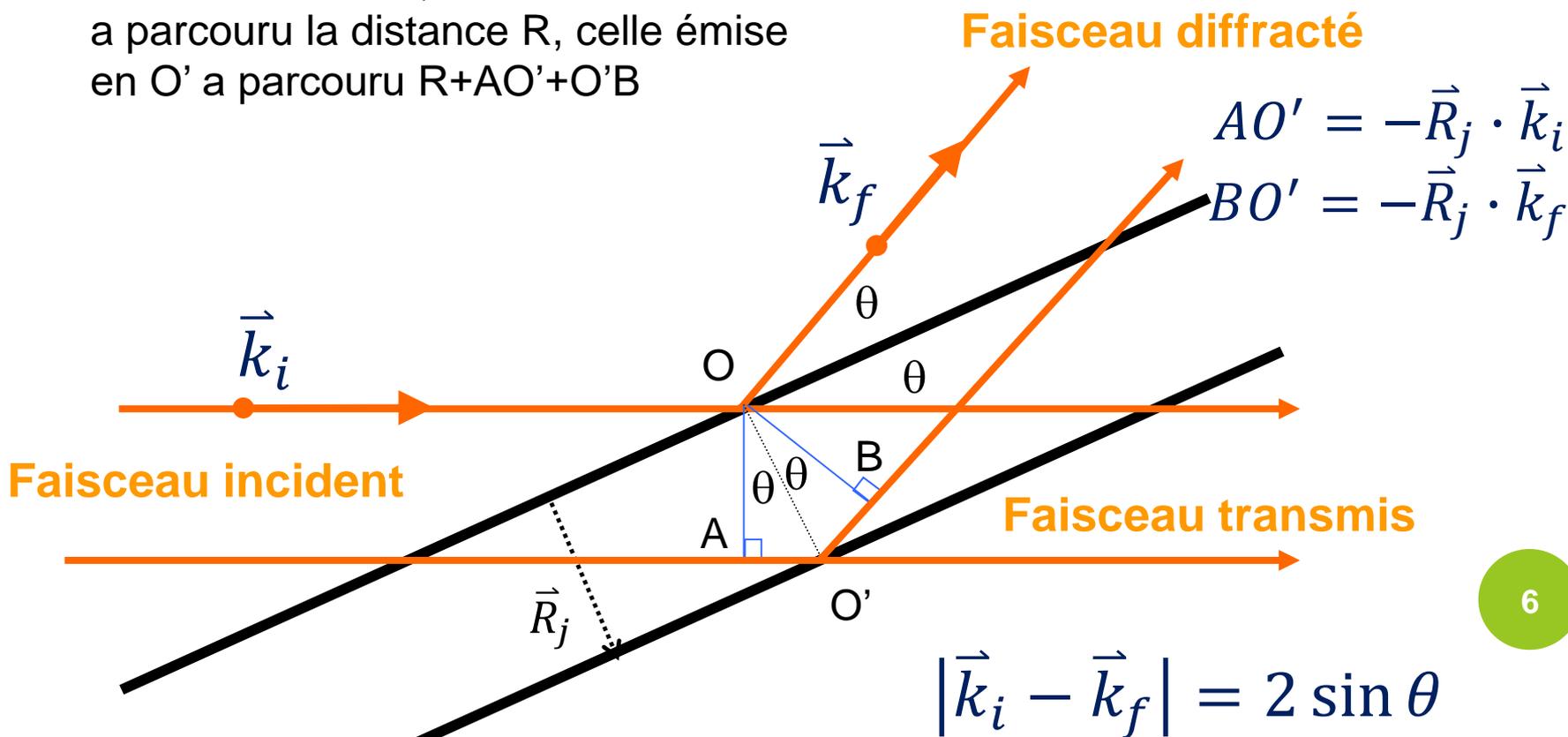
## Diffusion par le cristal :

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

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

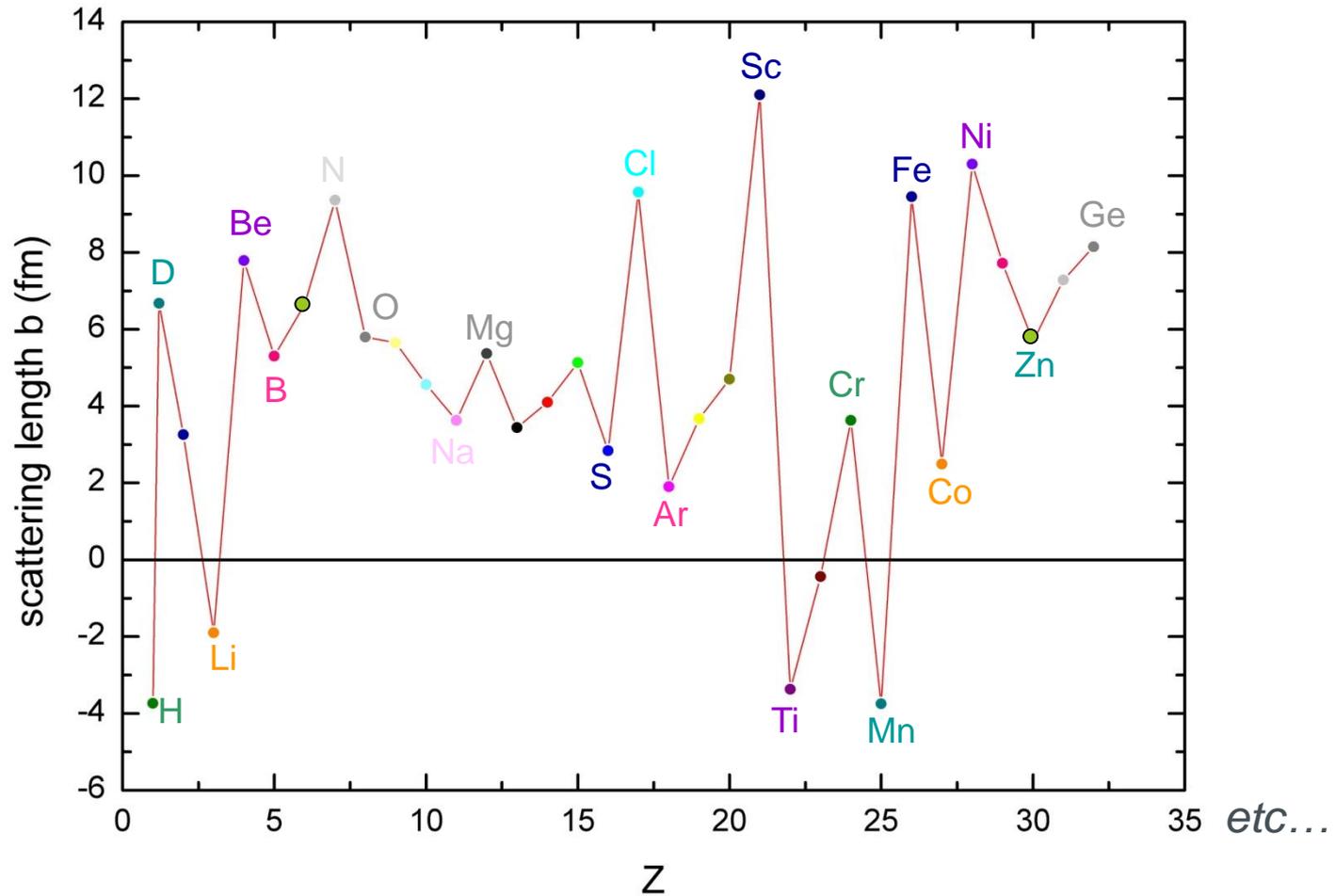
$b_j$  : longueur de diffusion de l'atome  $j$  (ou longueur de Fermi, en fm)  
traduit l'intensité de l'interaction neutron-atome

L'interaction « nucléaire » dépend du nombre de nucléons du noyau et des niveaux d'énergie qu'ils occupent.  $b$  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.

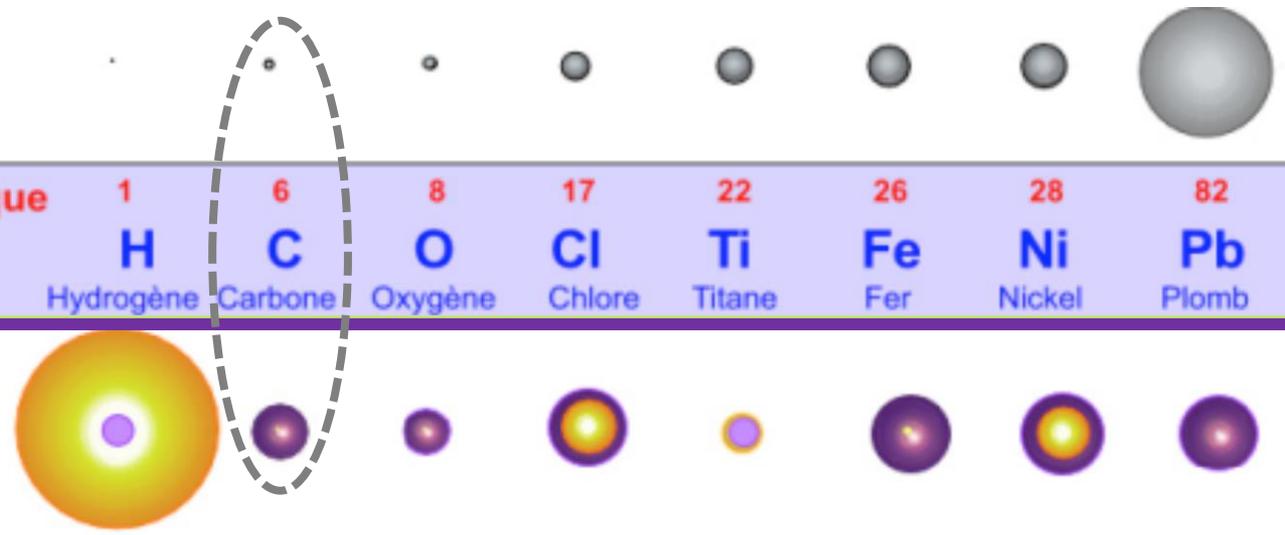
# Longueurs de diffusions en diffraction neutronique ( $Z < 35$ )



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

Neutrons

Eléments naturels



**Isotopes**

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

b cohérent  b cohérent négatif  b incohérent 

## 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)

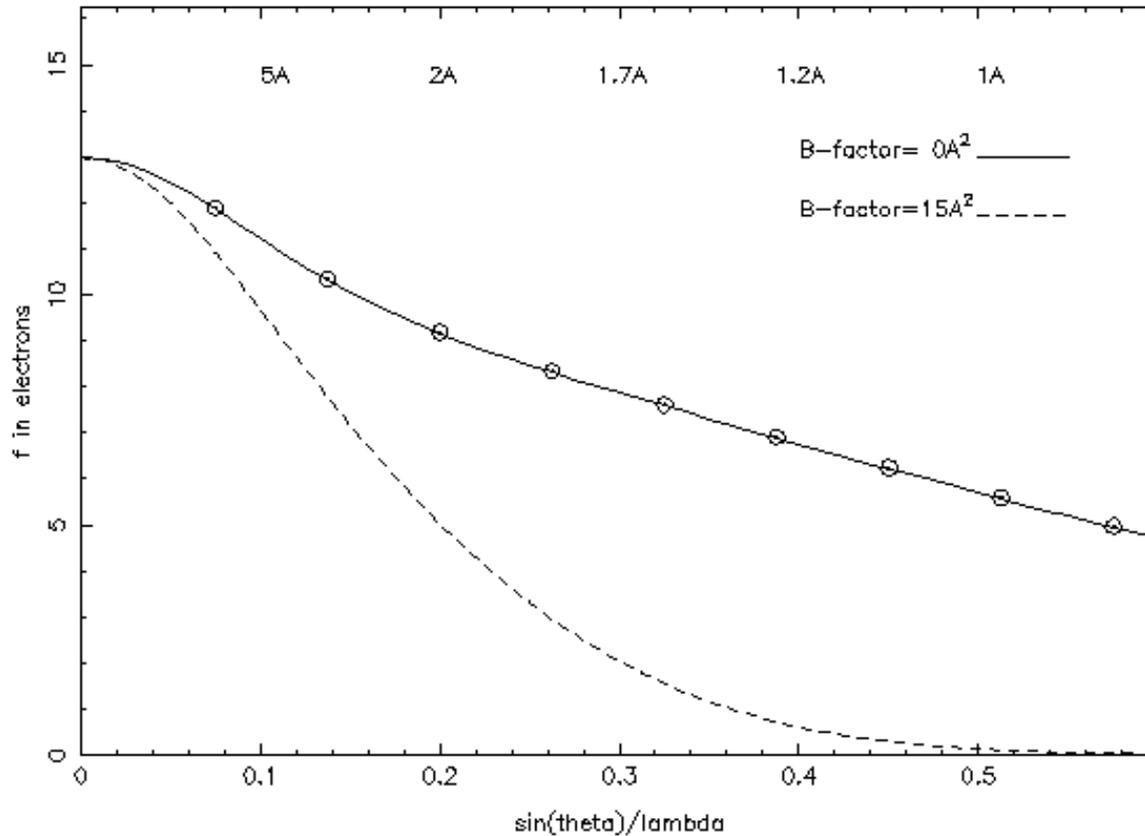
$$b_j = b_c f_j(Q)$$

constant

dépend de l'angle de diffusion  $\theta$  facteur de diffusion atomique

Cas des RX :

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

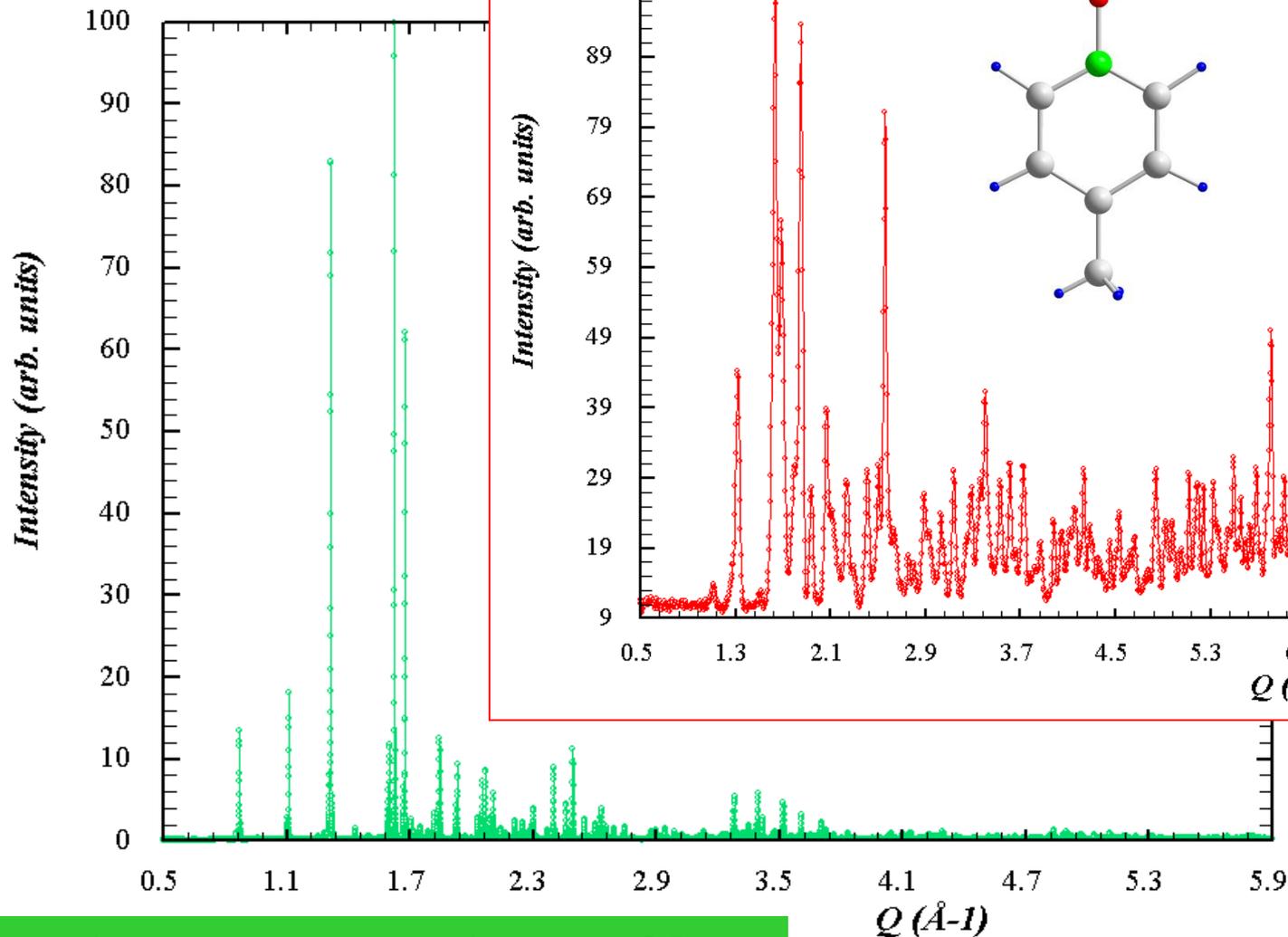


$$f_0(q = 0) = Z$$

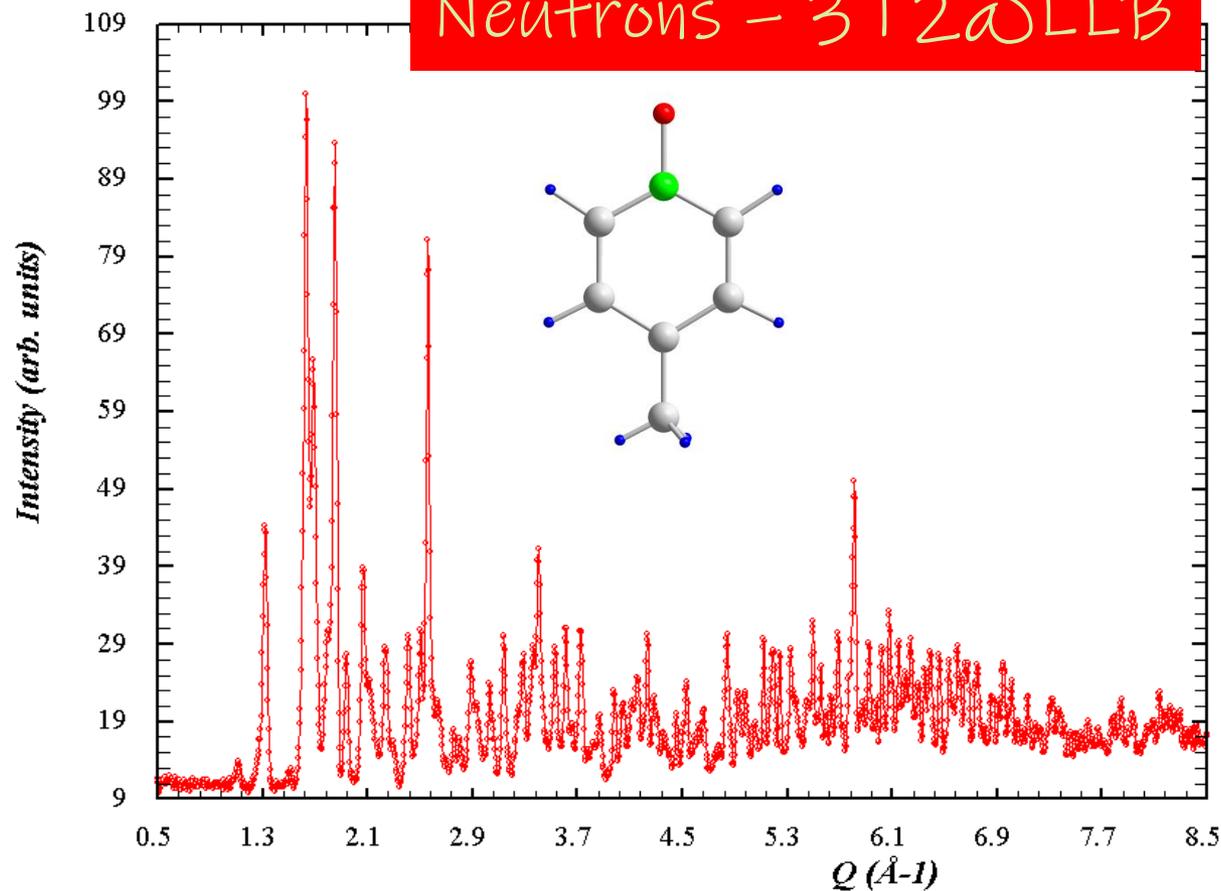
$$f_0(q \rightarrow \infty) = 0$$

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



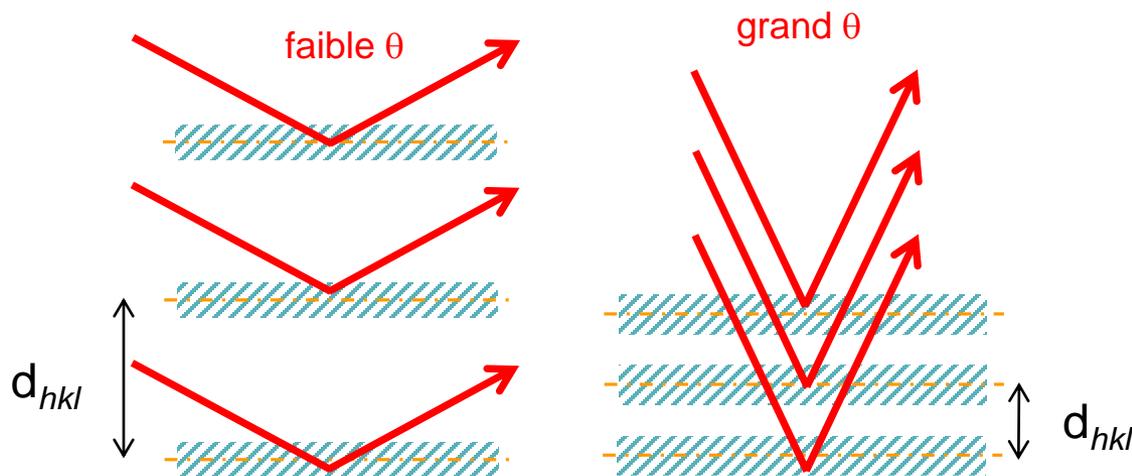
# FACTEUR DE TEMPÉRATURE

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  $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$



$\theta$  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 :  $\sim 20 \text{ \AA}^2$

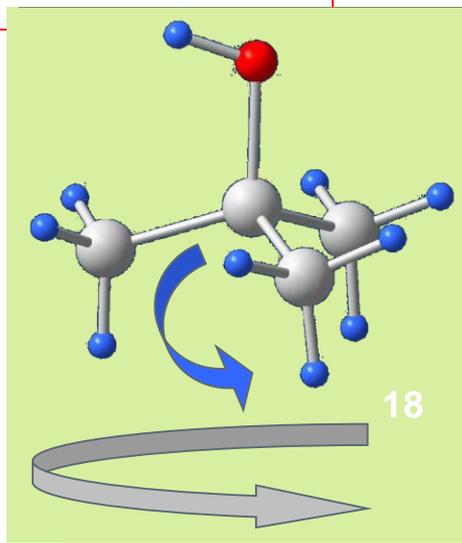
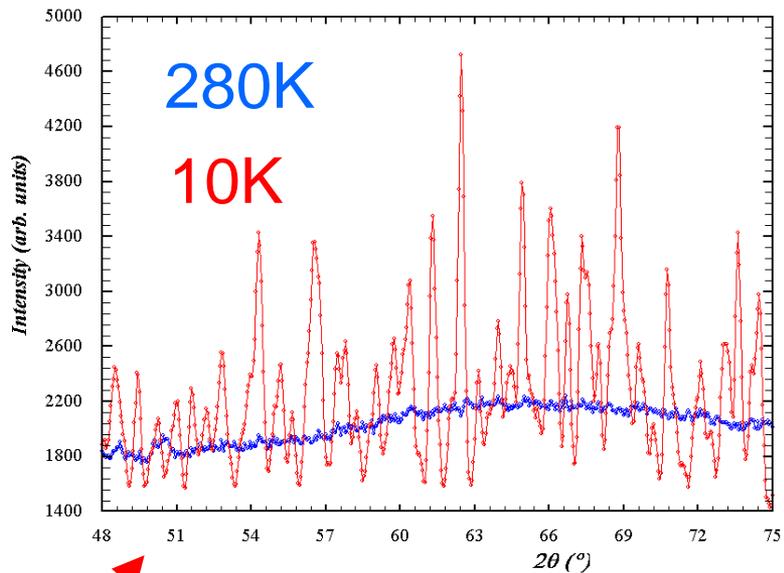
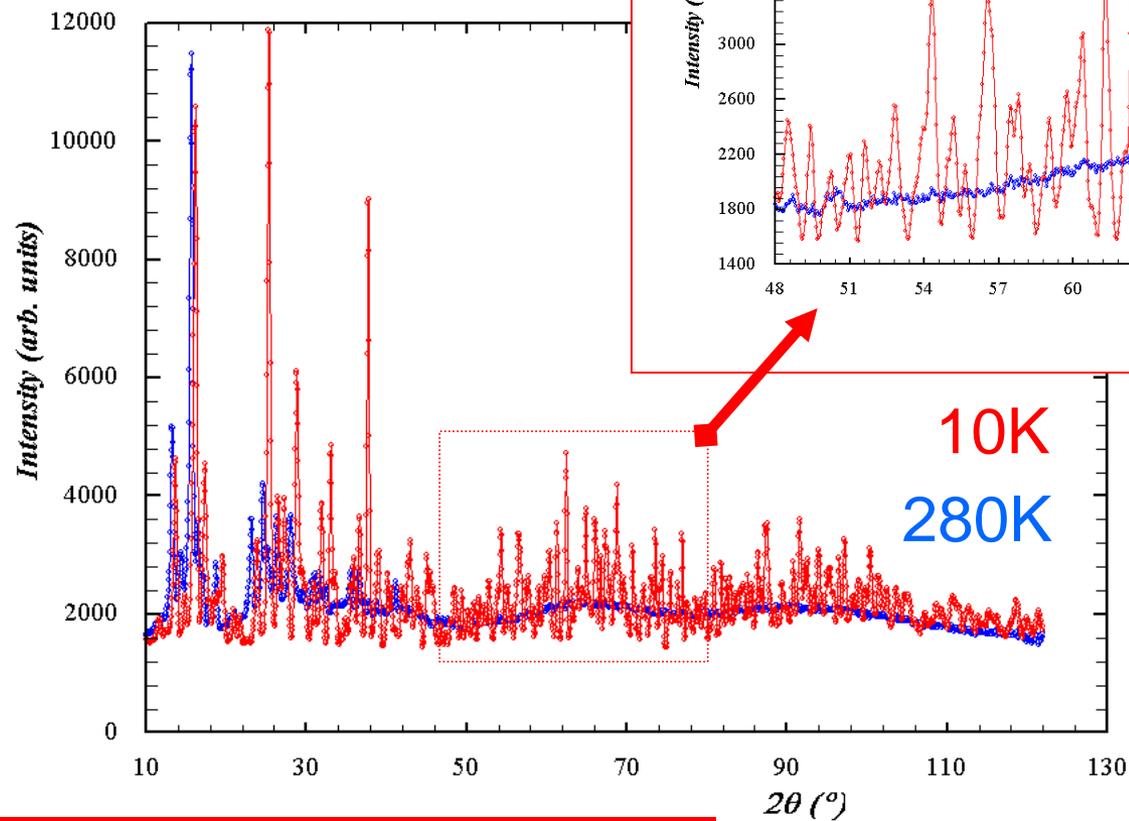
$$F_T(hkl) = F(hkl) e^{-B \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}}$$

(correction très simplifiée)

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

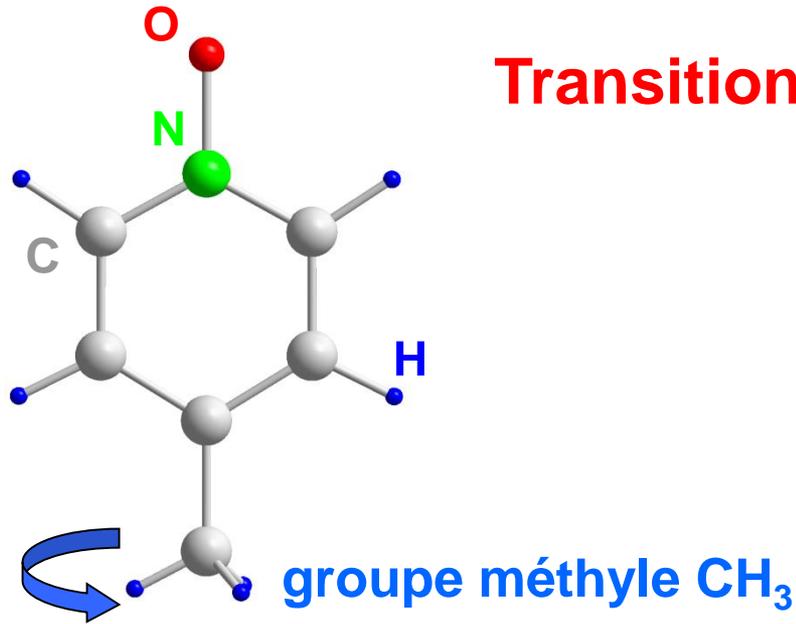
Matrices anisotropes dans les cas compliqués

# EXAMPLE : TERT-BUTANOL



Neutrons - 3T2 (LLB)

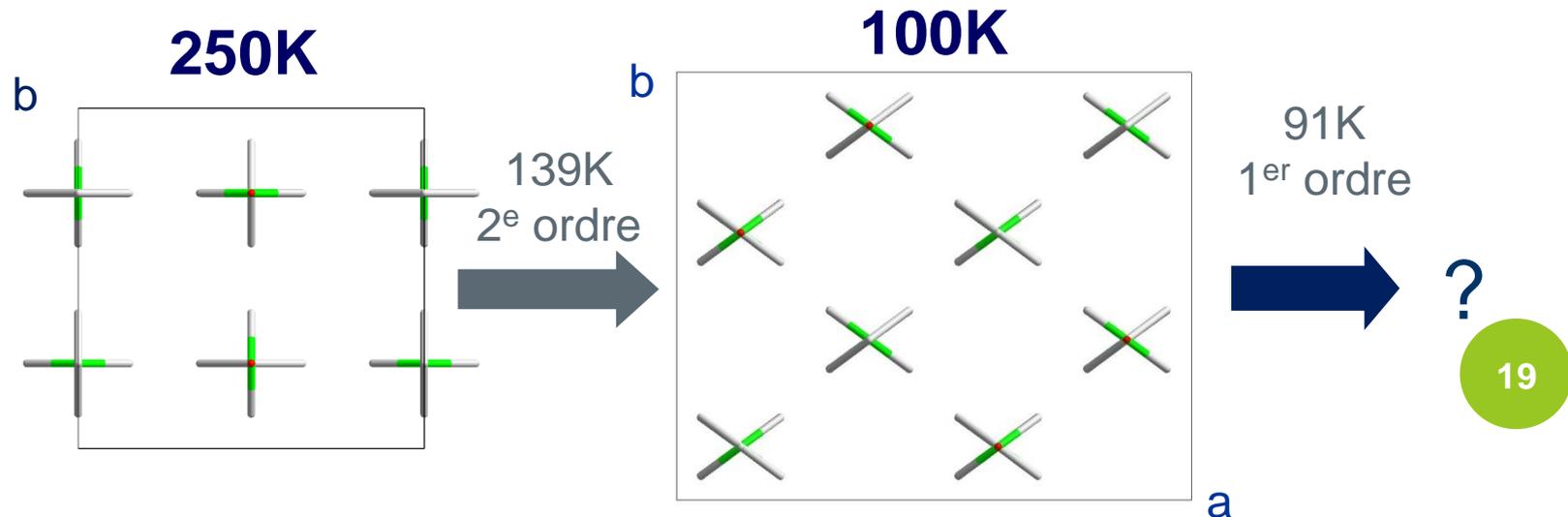
# EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS



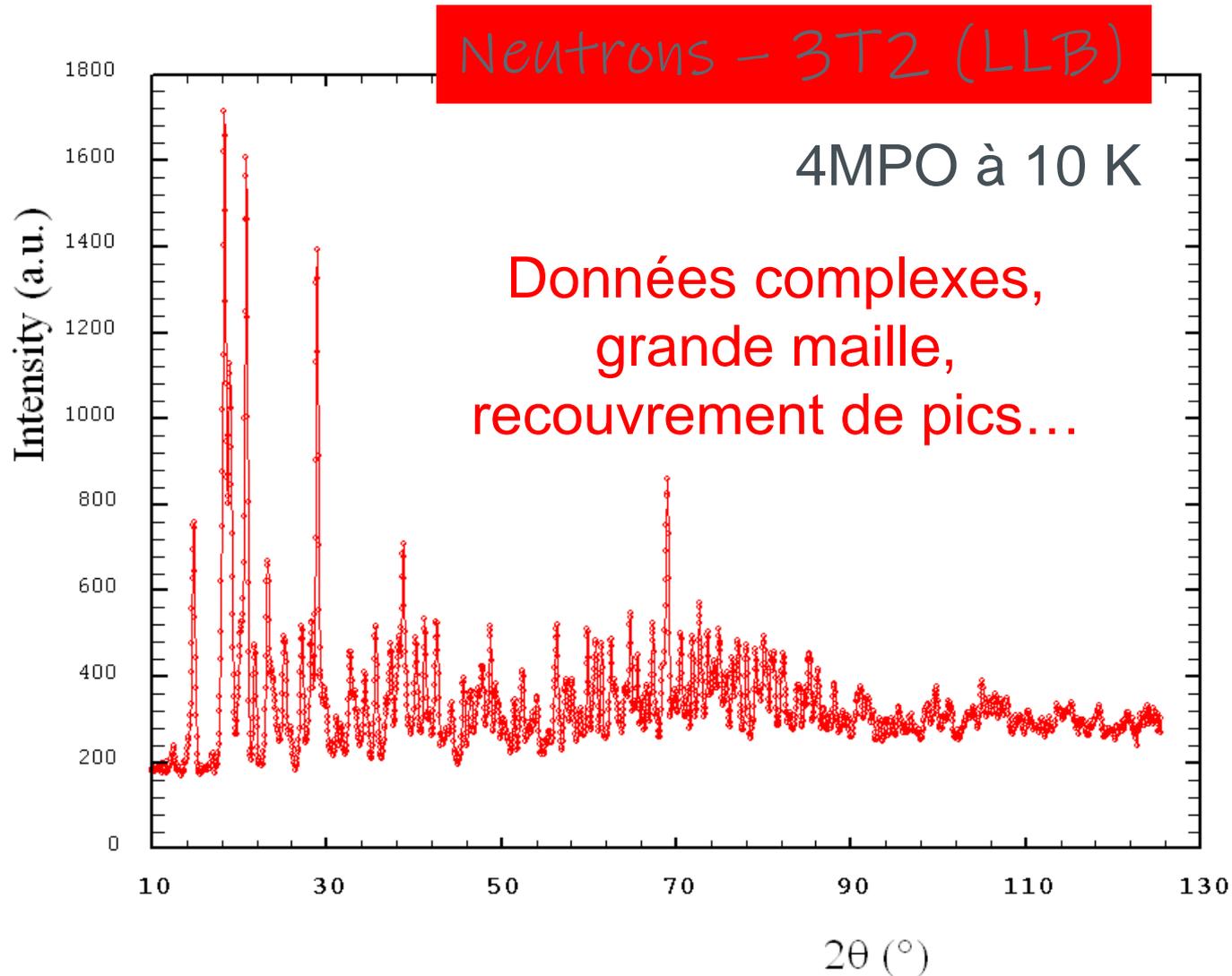
## Transitions de phase dans 4MPO



Molécule plane  
« symétrique »

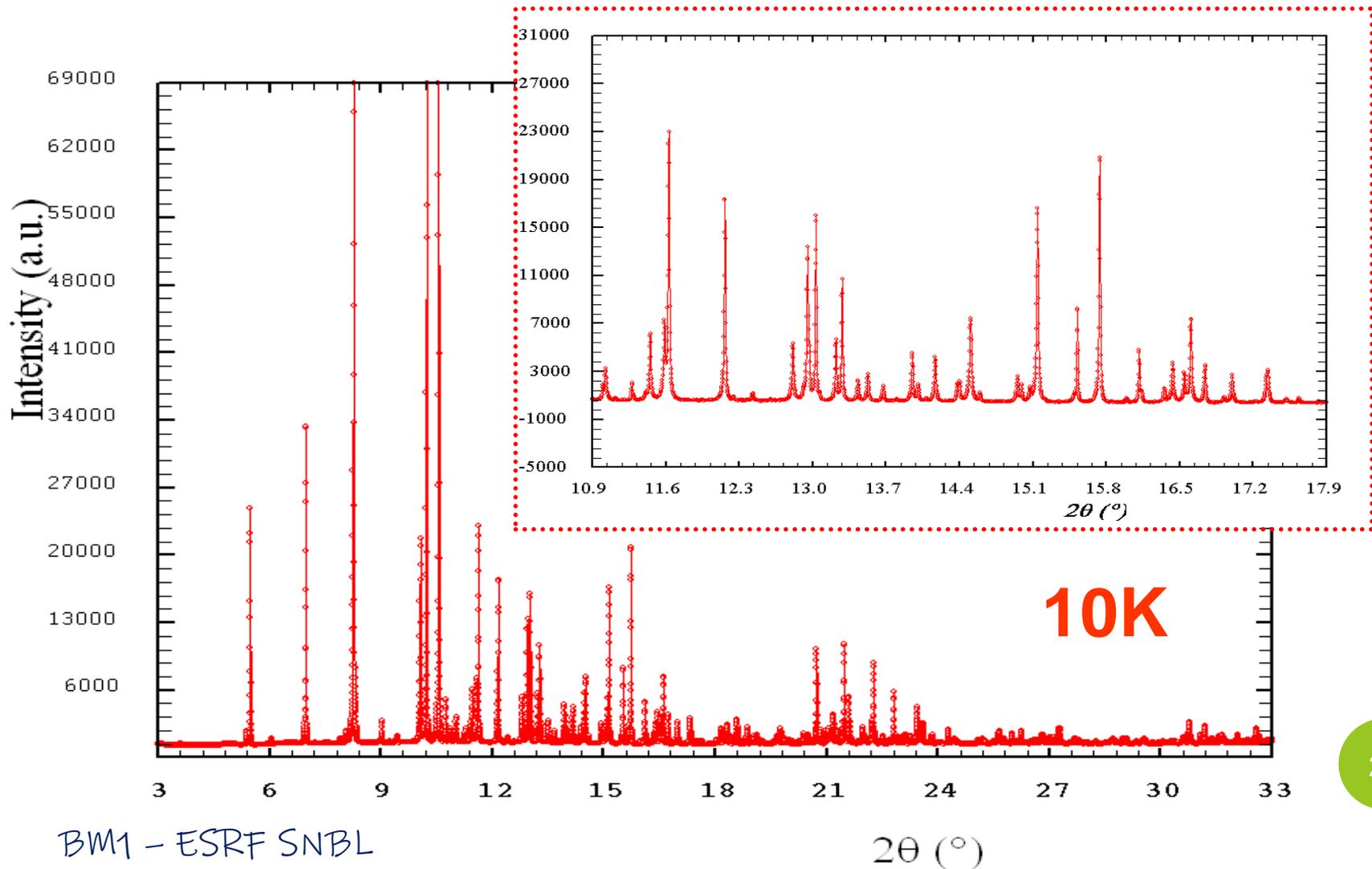


# EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS



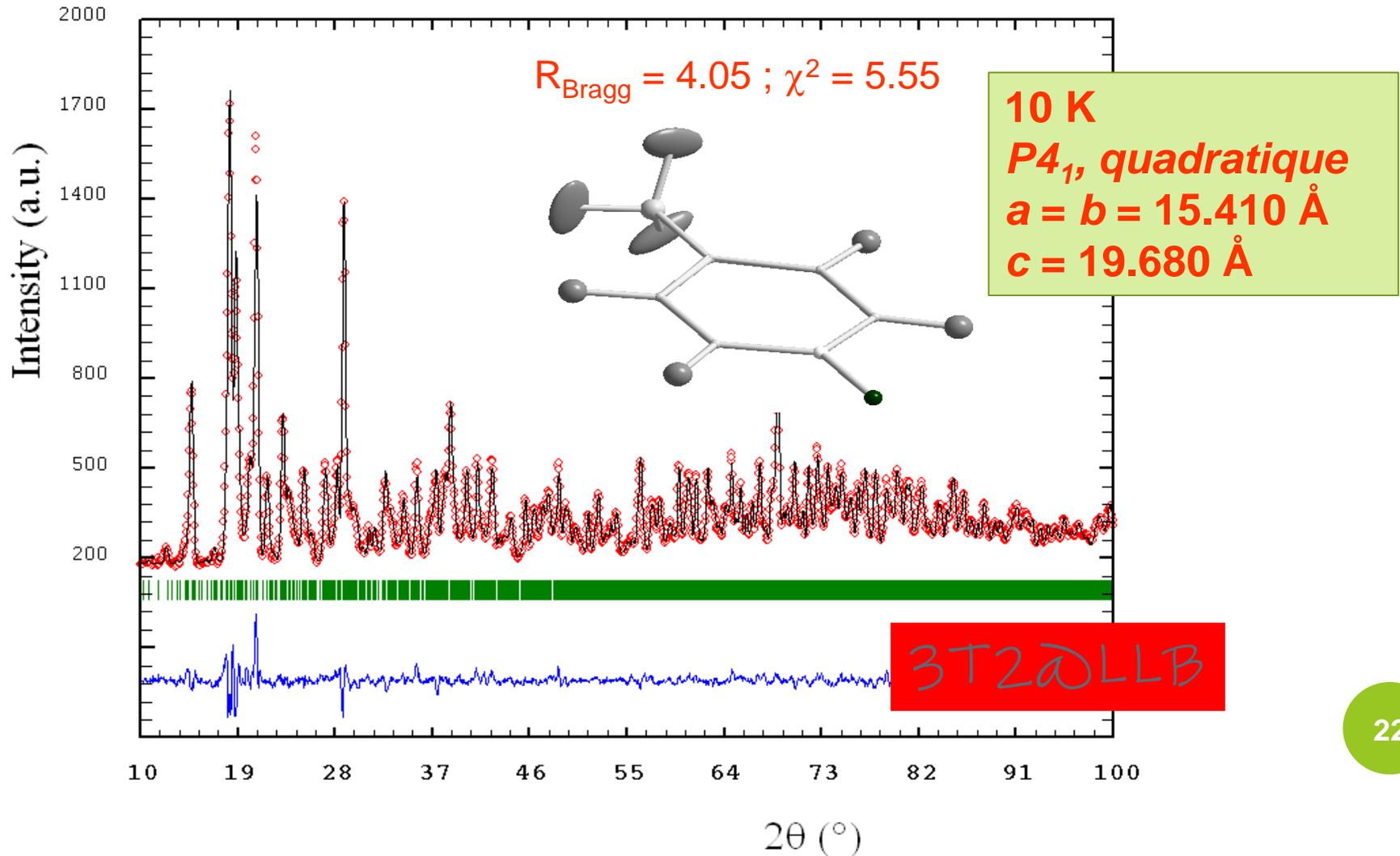
# EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS

Pour résoudre la structure à 10 K : diffractogramme synchrotron à 10K  
(paramètres de maille, groupe d'espace, et arrangement des molécules (sans D))



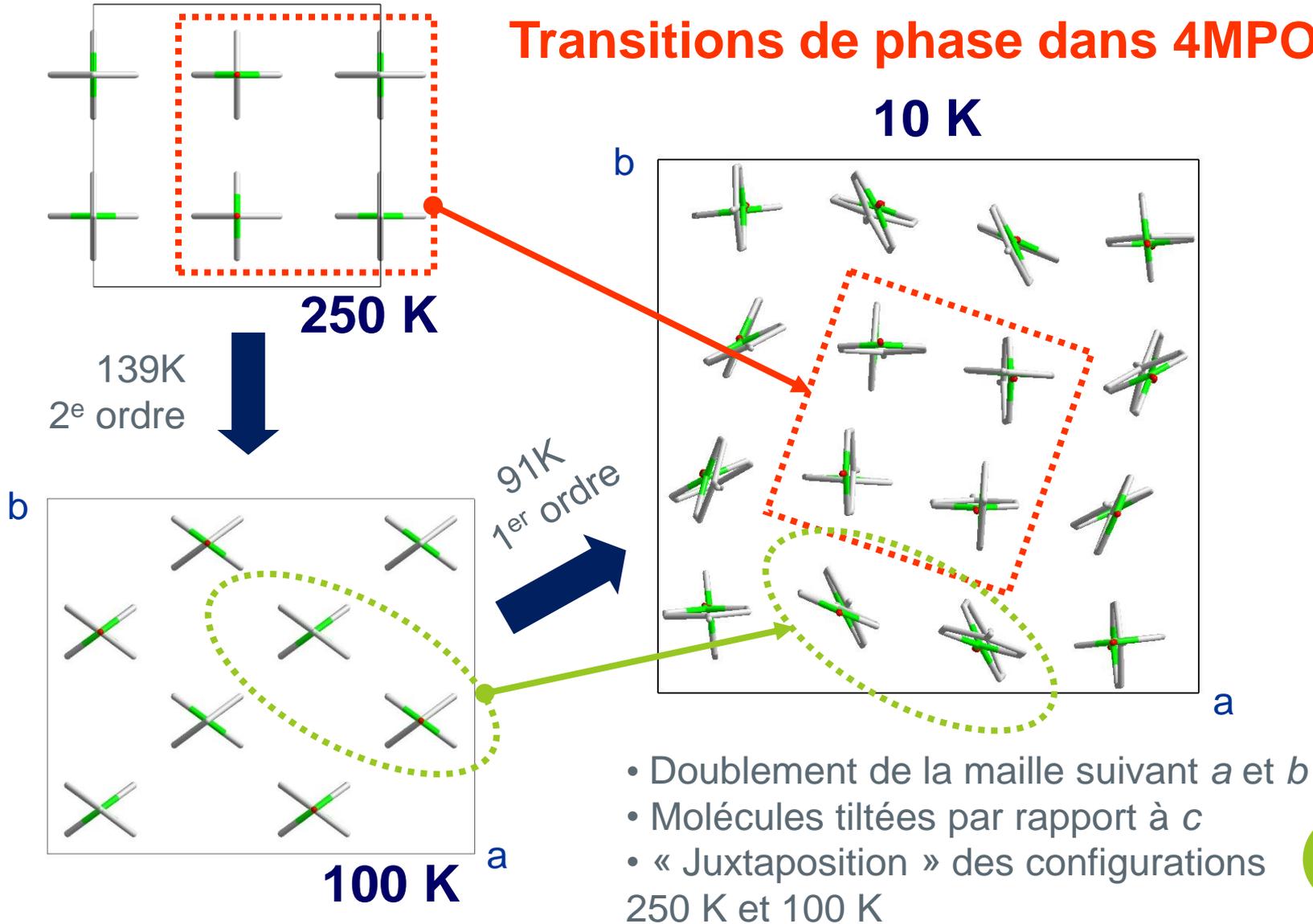
# EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS

## Affinement du diffractogramme neutrons



# EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS

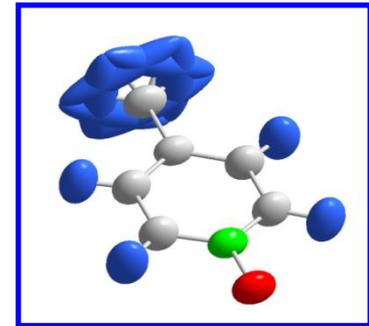
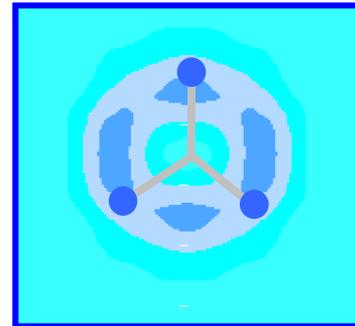
## Transitions de phase dans 4MPO



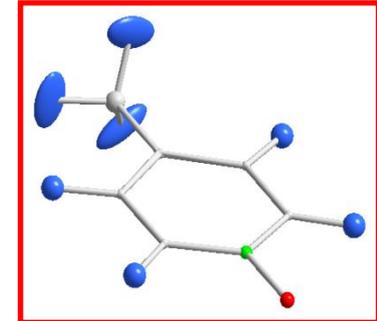
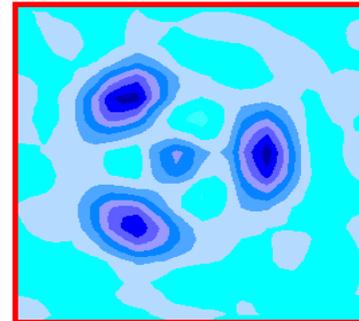
# EXEMPLE DE LA COMPLÉMENTARITÉ RX/NEUTRONS

## 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  $\text{CD}_3$ .



A 10K, l'affinement des données neutrons montre que les atomes D sont localisés et que les rotateurs  $\text{CD}_3$  sont ordonnés.



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

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

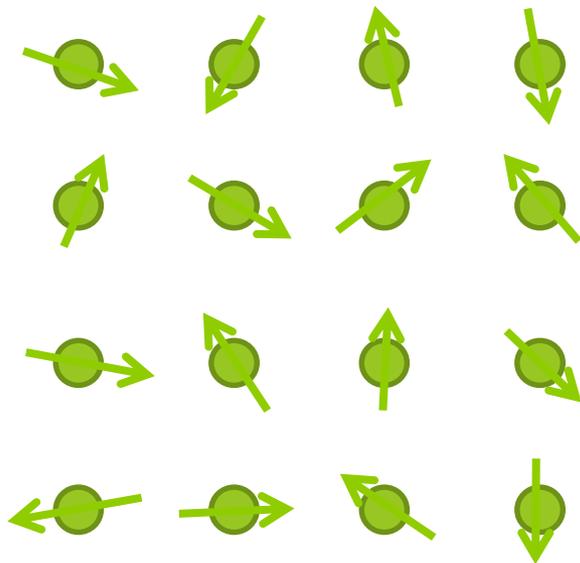
# L'INTERACTION MAGNÉTIQUE

# MOMENT MAGNÉTIQUE

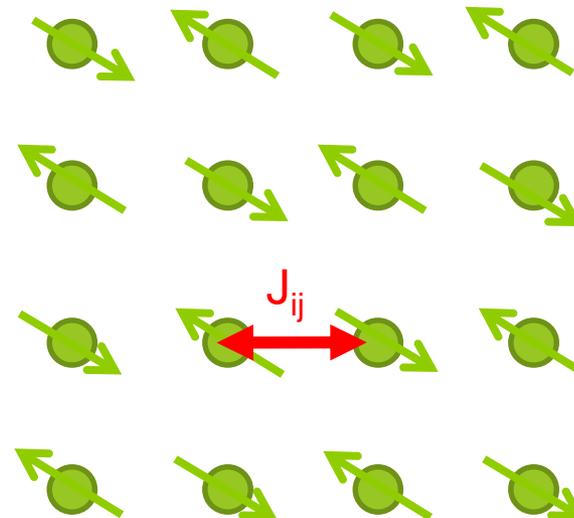
Certains atomes peuvent présenter des moments magnétiques, c'est le cas par exemple des atomes possédant des électrons non appariés 3d (Mn), 4d (Mo), 4f (terres rares comme Nd, Dy,...) etc...

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

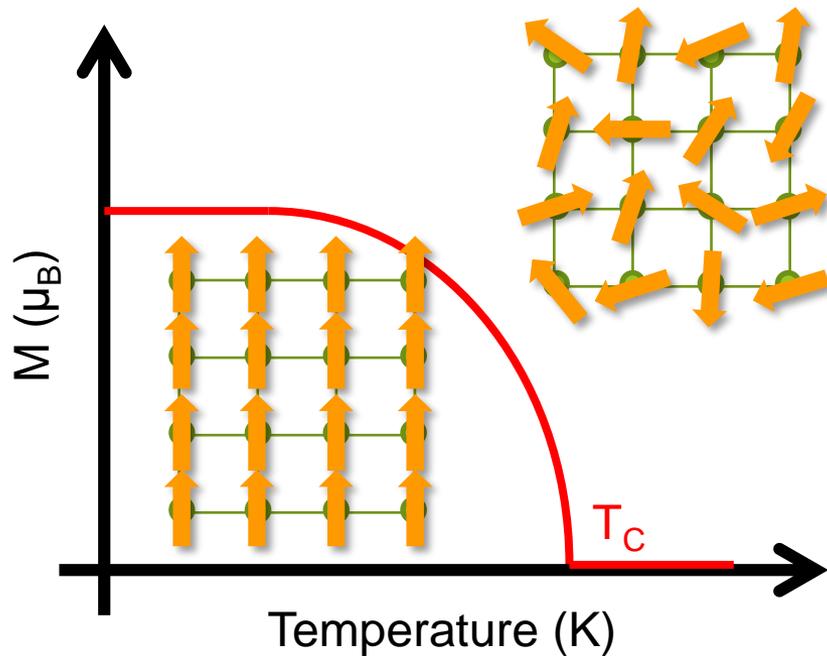
Etat paramagnétique



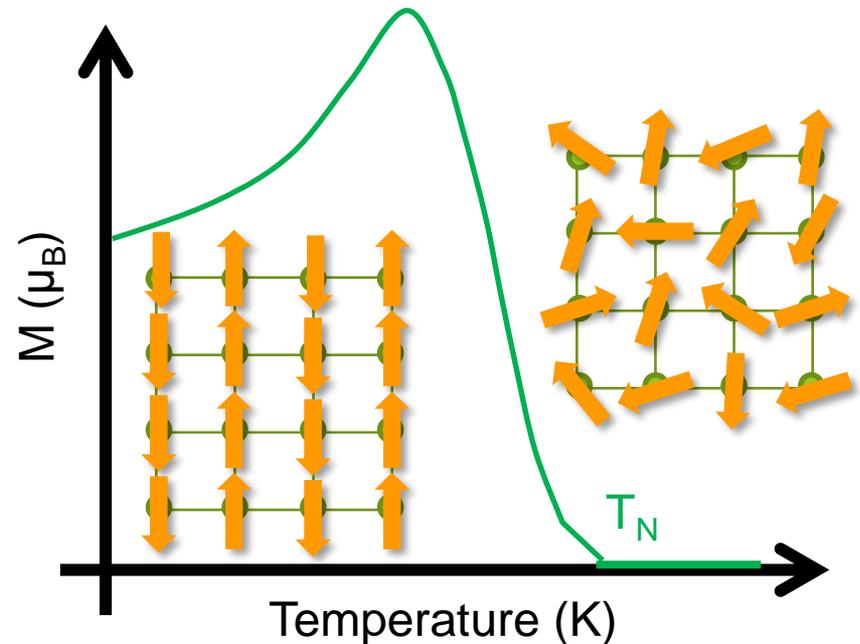
Etat ordonné  $T < T_C, T_N$



# CAS SIMPLES



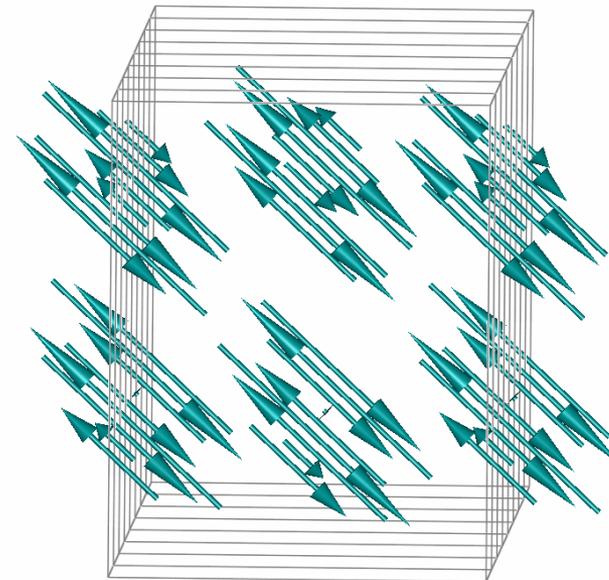
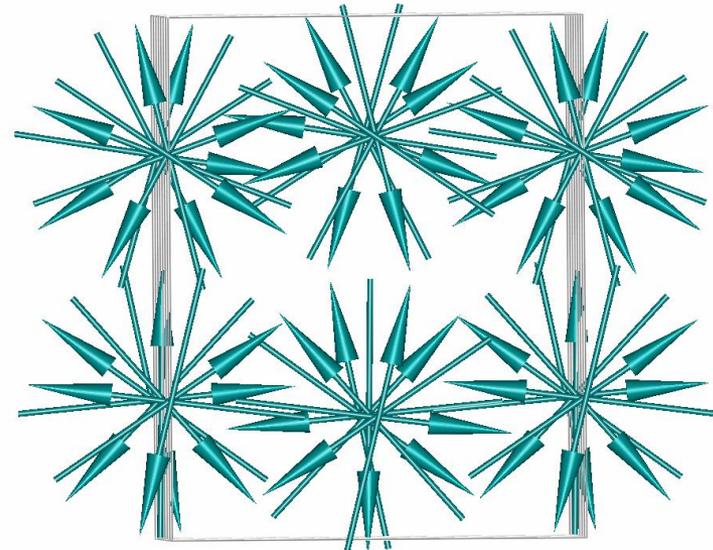
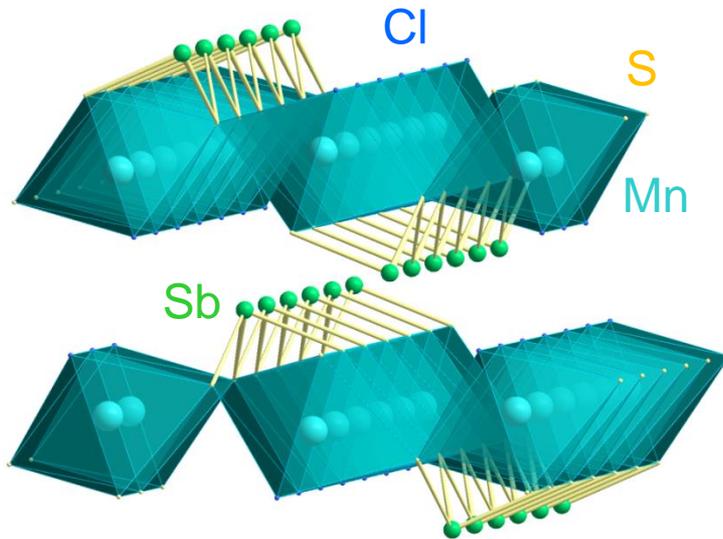
**FERROMAGNETIQUE**



**ANTIFERROMAGNETIQUE  
COLINEAIRE**

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

# Exemple : une structure magnétique complexe, $\text{MnSbS}_2\text{Cl}$



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

# DIFFRACTION PAR UNE STRUCTURE MAGNÉTIQUE ORDONNÉE

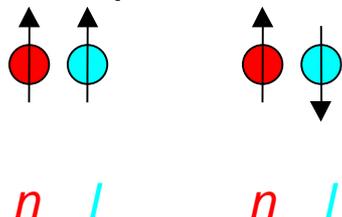
On rend compte de l'interaction neutron/atome par l'amplitude de diffusion qui s'écrit :

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

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!



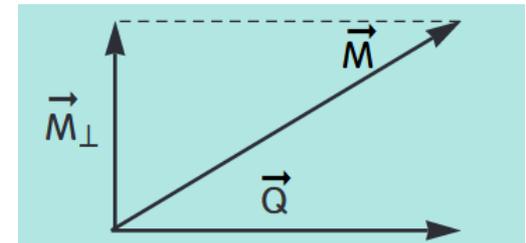
Interaction dipolaire spin neutron **s** / moment magnétique atomique

Dans ce terme

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

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)



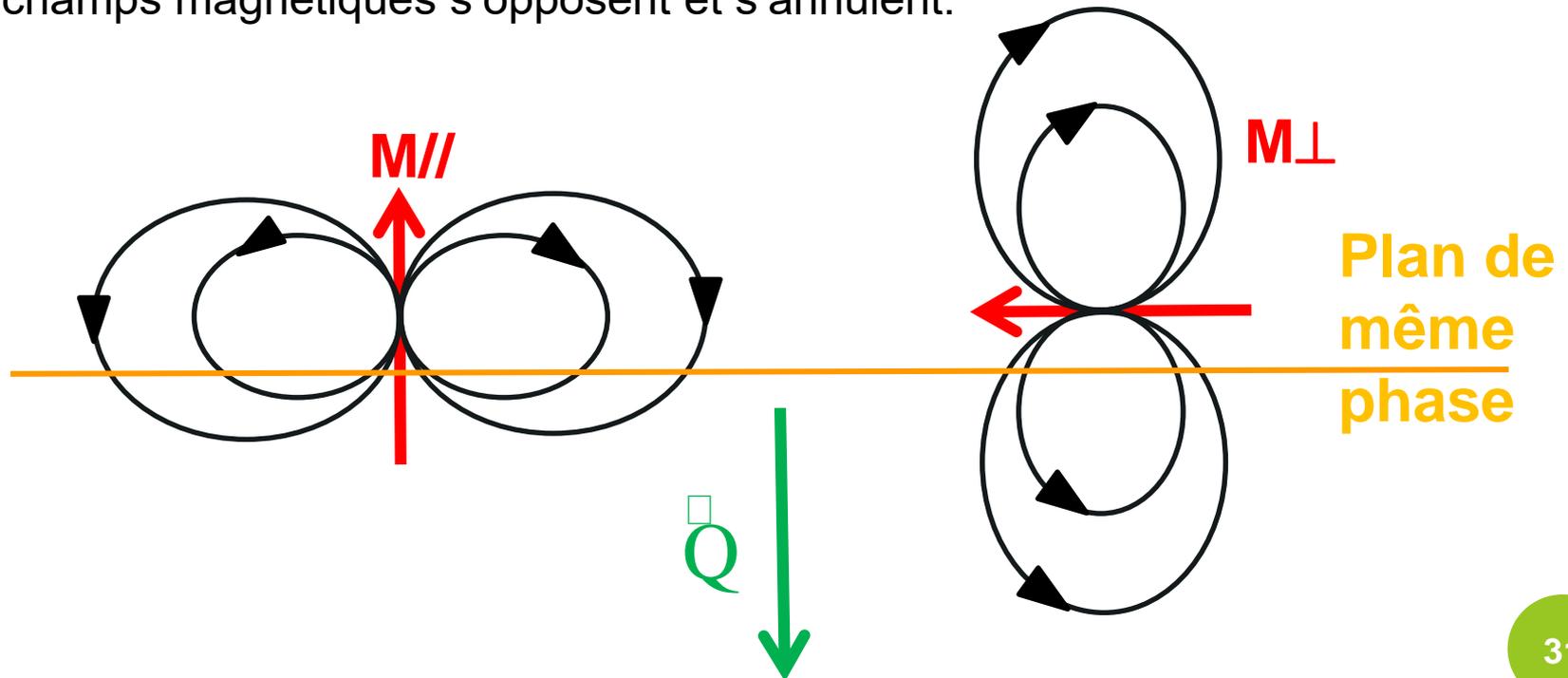
Projection du moment  
magnétique de l'atome  
sur le **plan**  
**perpendiculaire** au  
vecteur de diffusion  $Q$

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

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.

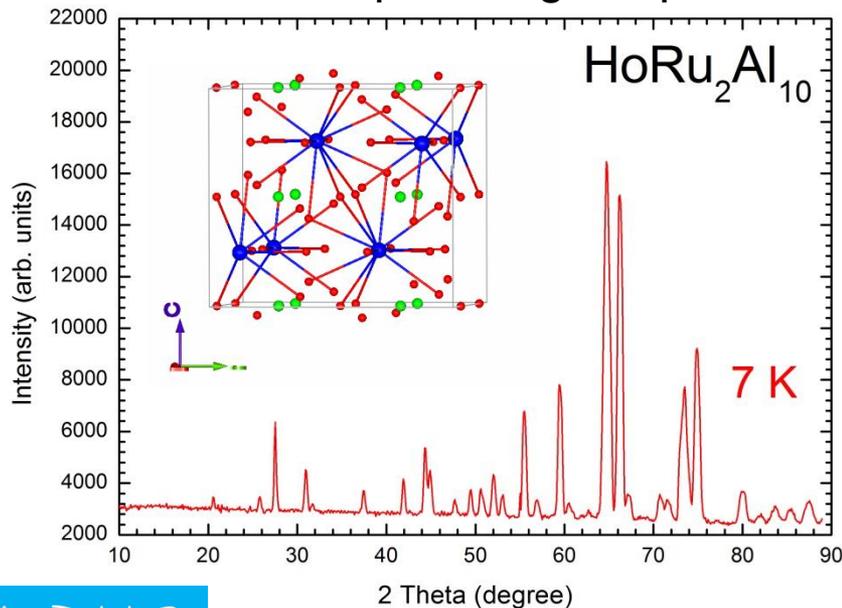


Les sections efficaces de la diffusion élastique nucléaire et magnétique sont en général du **même ordre de grandeur**

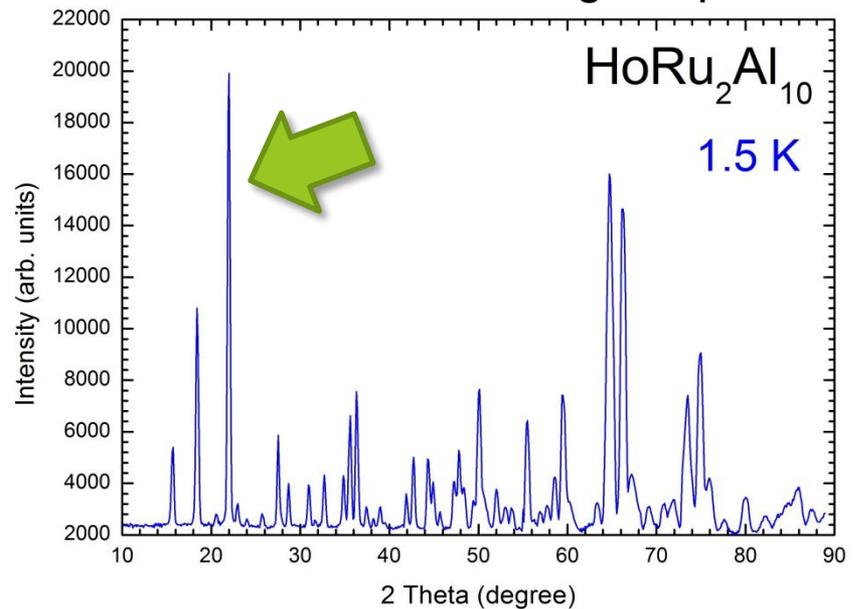
Pour un faisceau de neutrons non polarisés, l'intensité totale observée sera proportionnelle à la somme des intensités nucléaires et magnétiques

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

Etat paramagnétique

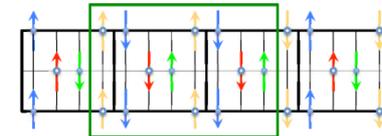


Etat antiferromagnétique



G4.1@LLB

Remerciements J.M. Mignot, LLB



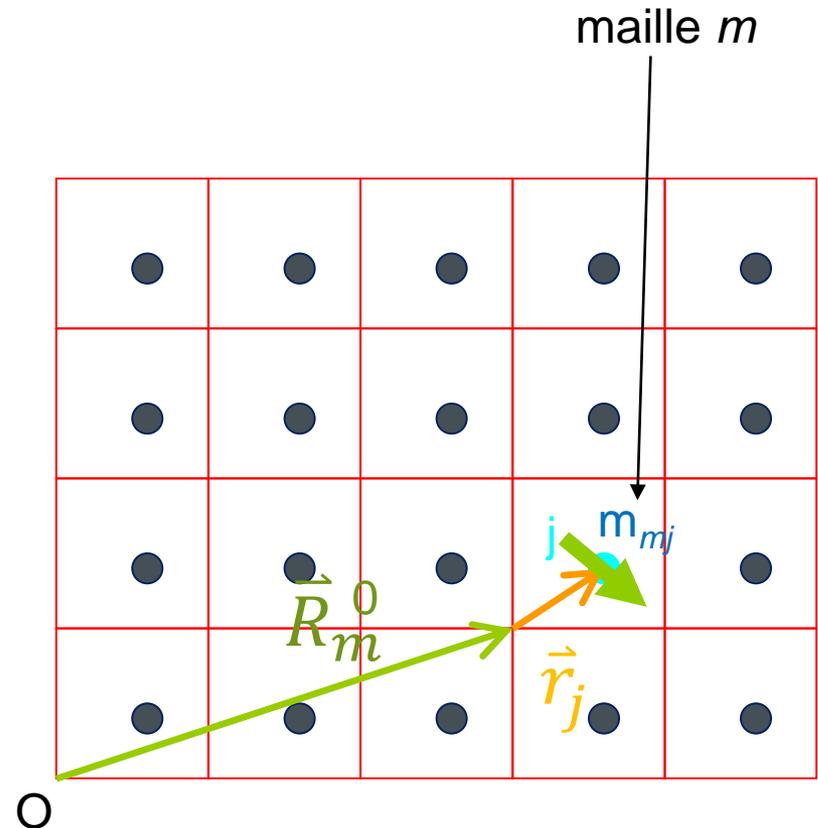
# DESCRIPTION D'UNE STRUCTURE MAGNÉTIQUE PÉRIODIQUE

De la même façon que tout à l'heure :

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

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

$$S_{-kj} = S_{kj}^*$$



**k** : vecteur de propagation de la structure magnétique (vecteur du réseau réciproque), reflète la périodicité et la direction de propagation

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

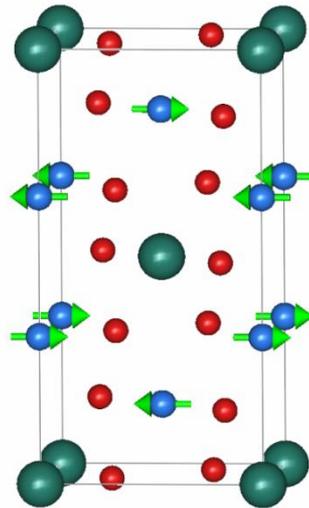
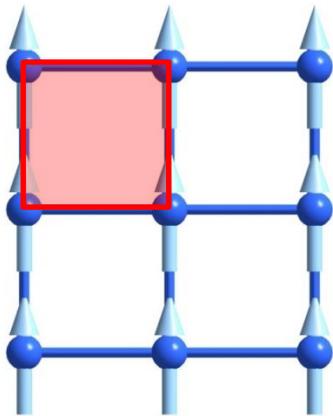
# EXEMPLES

Vecteurs de propagation commensurables

$$\mathbf{k} = (0 \ 0 \ 0) \quad (\vec{k} = \vec{0})$$

Les mailles cristallines et magnétiques sont identiques

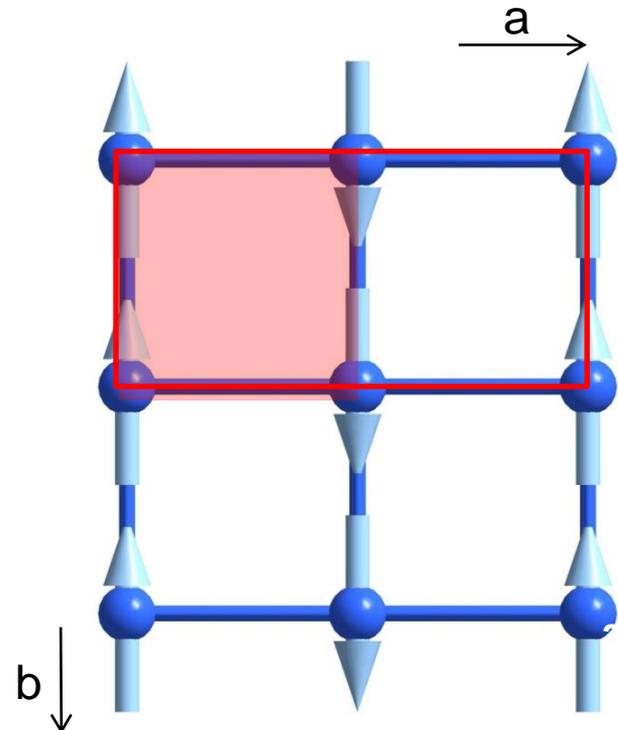
Structure ferromagnétique



Structure antiferromagnétique

$$\mathbf{k} = (0.5 \ 0 \ 0)$$
$$\left( \vec{k} = \frac{1}{2} \vec{a}^* \right)$$

Doublement de la maille suivant  $a$

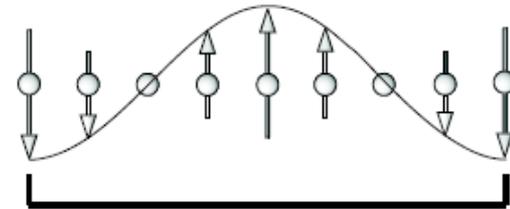


# EXEMPLES

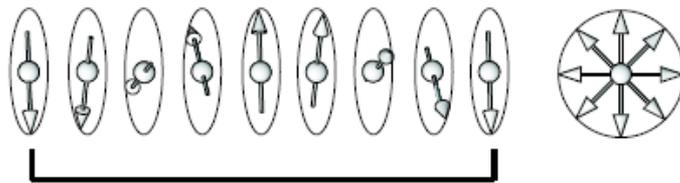
## Vecteurs de propagation incommensurables

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

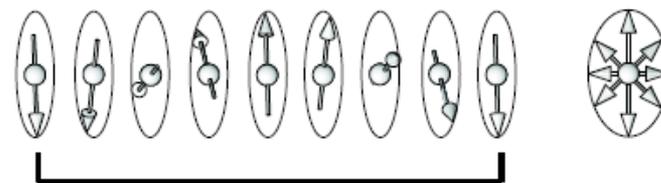
On est dans le cas d'une structure sinusoïdale



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



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)

# 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 : 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

# DÉCRIRE UNE STRUCTURE MAGNÉTIQUE

- Utilisation des représentations irréductibles et des vecteurs de base à partir de la théorie des groupes, formalisme du vecteur de propagation

*Avantage : permet de décrire n'importe quelle structure magnétique commensurable ou incommensurable*

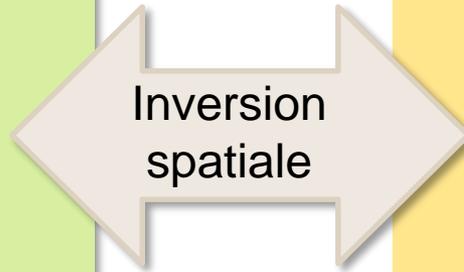
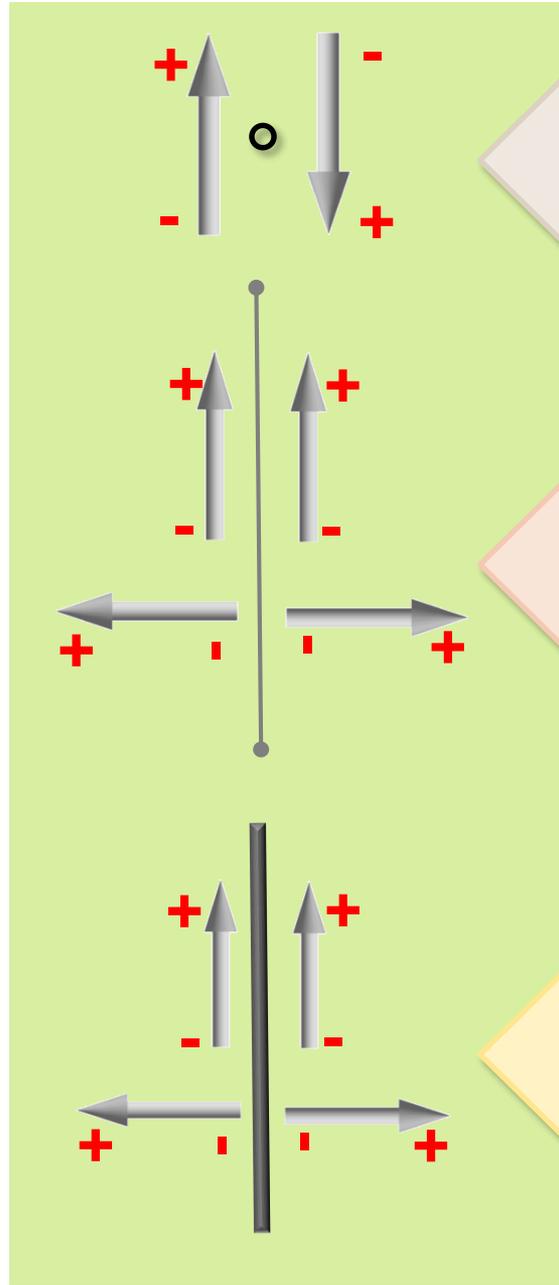
- Utilisation de la cristallographie magnétique (groupes d'espaces magnétiques, ou groupes de Shubnikov)

*Désavantage : seulement pour  $\vec{k} = \vec{0}$ ,  $\vec{k} = \frac{1}{2}\vec{H}$ ,  $\vec{k} = \vec{H}$*

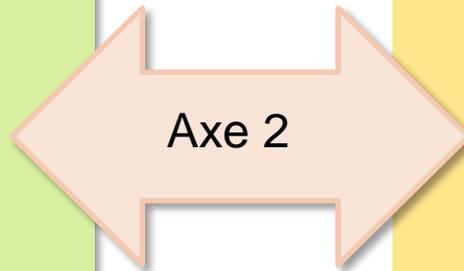
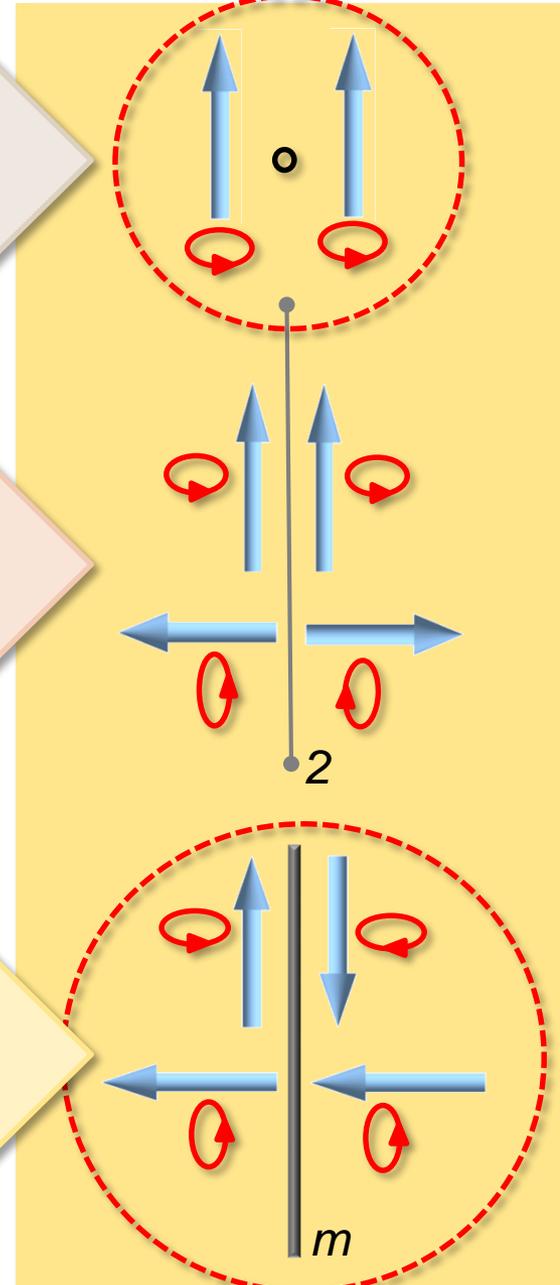
*Avantage : identification immédiate du groupe ponctuel magnétique*

# UN PEU DE CRISTALLOGRAPHIE MAGNÉTIQUE?

(dipôle électrique)  
Vecteur polaire

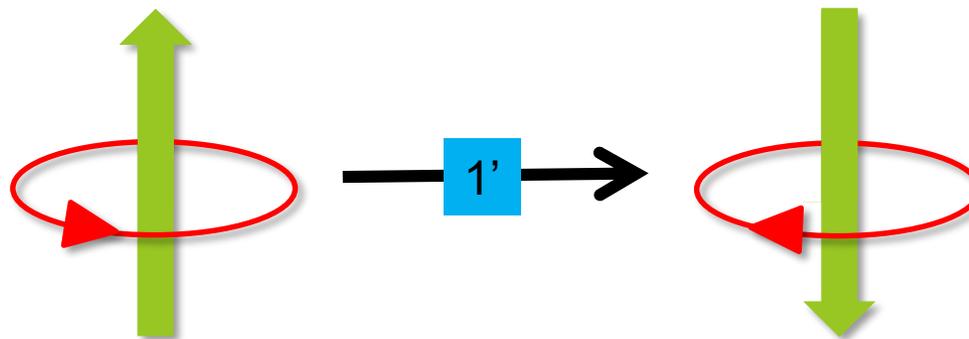


(moment magnétique)  
Vecteur axial



# GROUPES PONCTUELS MAGNÉTIQUES

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



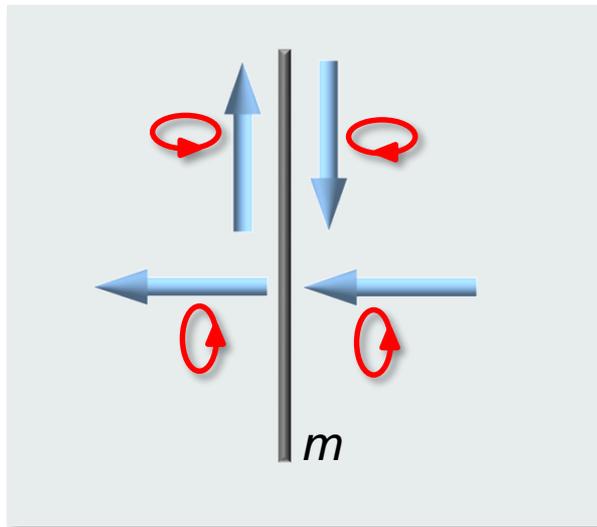
(Spin : boucle de courant)

Vecteur axial

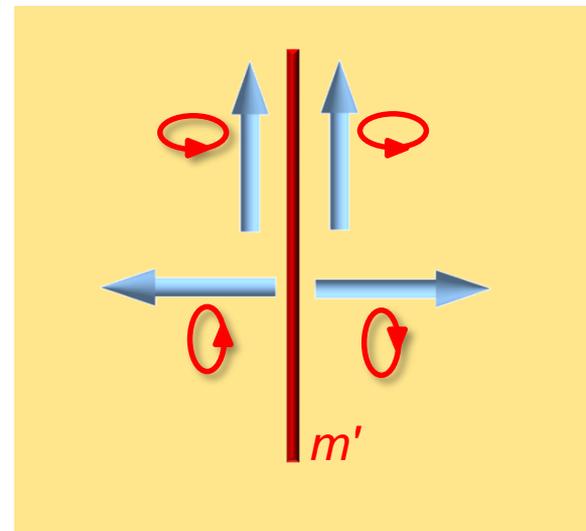
# GROUPES PONCTUELS MAGNÉTIQUES

On peut ainsi décrire de nouveaux éléments de symétrie, combinaison d'un élément de symétrie et de  $1'$

Miroir  $m$



Miroir  $m'$



On comprend qu'à la mise en ordre magnétique, des éléments de symétrie puissent devenir primés, ou même être perdus.

# GROUPES PONCTUELS MAGNÉTIQUES

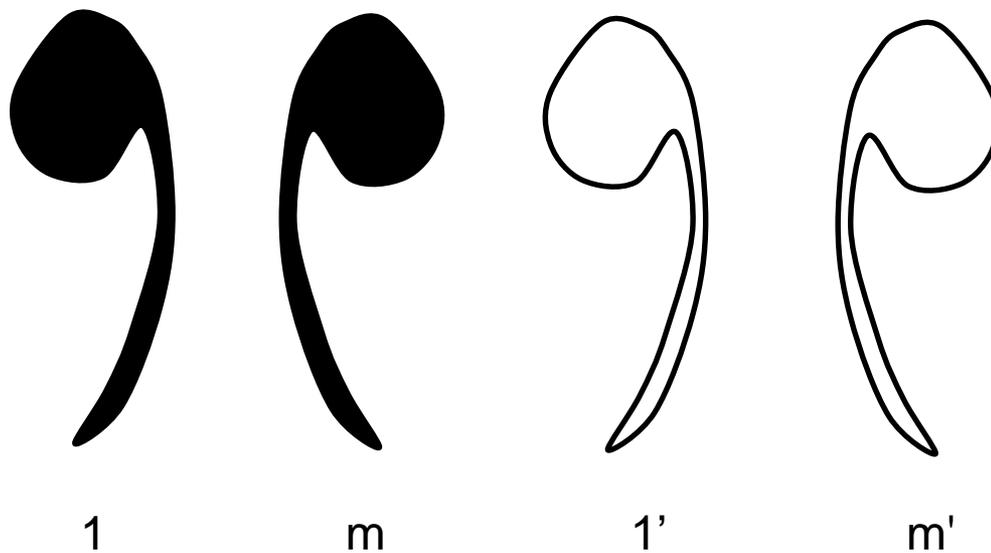
Il y a 32 groupes ponctuels en cristallographie classique

En rajoutant 1' on génère 122 groupes ponctuels magnétiques

32 incolores ou monochromes (sans 1')

32 gris (paramagnétiques)

58 noirs et blancs

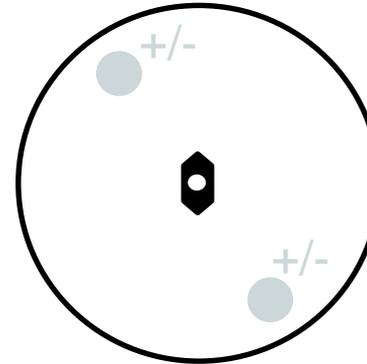
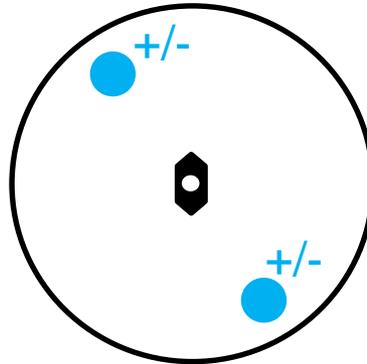


# GROUPES PONCTUELS MAGNÉTIQUES

Exemple avec  $2/m$

$2/m$   
monochrome

$x, y, z$	+1 (1)
$-x, -y, z$	+1 (2)
$x, y, -z$	+1 ( $m$ )
$-x, -y, -z$	+1 (-1)

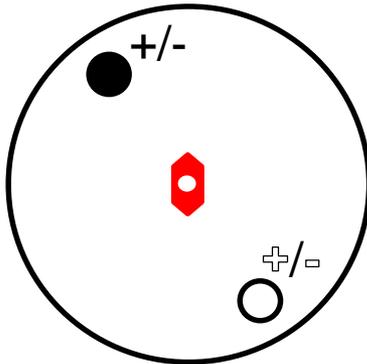


$2/m$  gris

$x, y, z$	+1 (1)
$x, y, z$	-1 (1')
$-x, -y, z$	+1 (2)
$-x, -y, z$	-1 (2')
$x, y, -z$	+1 ( $m$ )
$x, y, -z$	-1 ( $m'$ )
$-x, -y, -z$	+1 (-1)
$-x, -y, -z$	-1 (-1')

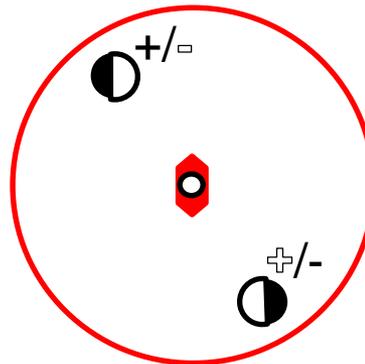
Sous-groupes de  $2/m$  gris

$2'/m$



$x, y, z$	+1 (1)
$-x, -y, z$	-1 (2')
$x, y, -z$	+1 ( $m$ )
$-x, -y, -z$	-1 (-1')

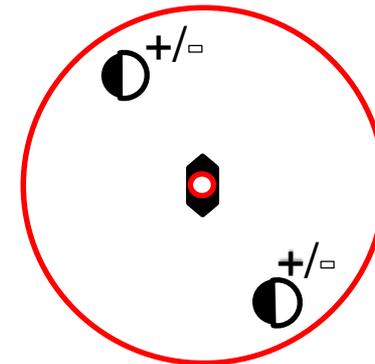
$2'/m'$



$x, y, z$	+1 (1)
$-x, -y, z$	-1 (2')
$x, y, -z$	-1 ( $m'$ )
$-x, -y, -z$	+1 (-1)

Ferromagnétique si les moments sont dans le plan

$2/m'$



$x, y, z$	+1 (1)
$-x, -y, z$	+1 (2)
$x, y, -z$	-1 ( $m'$ )
$-x, -y, -z$	-1 (-1')

# GROUPES PONCTUELS MAGNÉTIQUES : PRÉDICTION DES PROPRIÉTÉS MACROSCOPIQUES

La connaissance du groupe ponctuel magnétique permet de remonter aux tenseurs de propriétés macroscopiques variées, comme l'effet magnétoélectrique linéaire, la polarisation électrique...

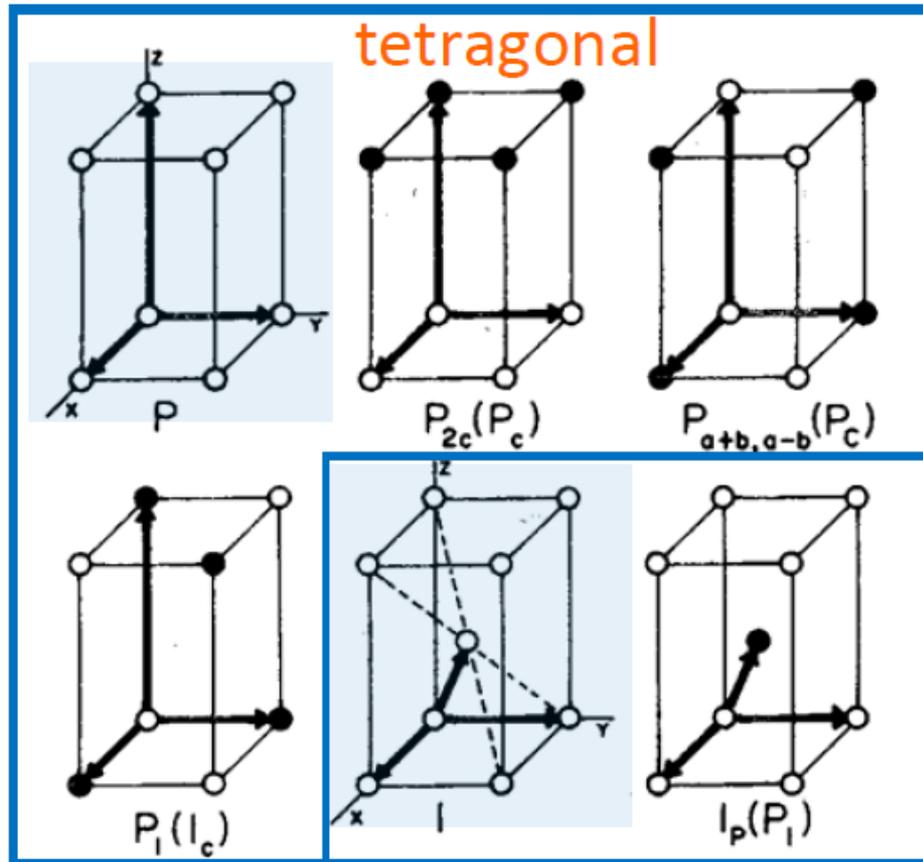
Ex : ferromagnétoélectriques (ferromagnétisme+polarisation électrique)

Table 1.5.8.4. List of the magnetic point groups of the ferromagnetolectrics

Symbol of symmetry group		Allowed direction of	
Schoenflies	Hermann-Mauguin	<b>P</b>	<b>M</b>
$C_1$	1	Any	Any
$C_2$	2	2	2
$C_2(C_1)$	2'	2'	⊥ 2'
$C_s = C_{1h}$	$m$	$m$	⊥ $m$
$C_s(C_1)$	$m'$	$m'$	$m'$
$C_{2v}(C_2)$	$m'm'2$	2	2
$C_{2v}(C_s)$	$m'm'2'$	2'	⊥ $m$
$C_4$	4	4	4
$C_{4v}(C_4)$	$4m'm'$	4	4
$C_3$	3	3	3
$C_{3v}(C_3)$	$3m'$	3	3
$C_6$	6	6	6
$C_{6v}(C_6)$	$6m'm'$	6	6

# RÉSEAUX DE BRAVAIS MAGNÉTIQUES

Il y a 36 réseaux de Bravais magnétiques, combinant translations ou anti-translations

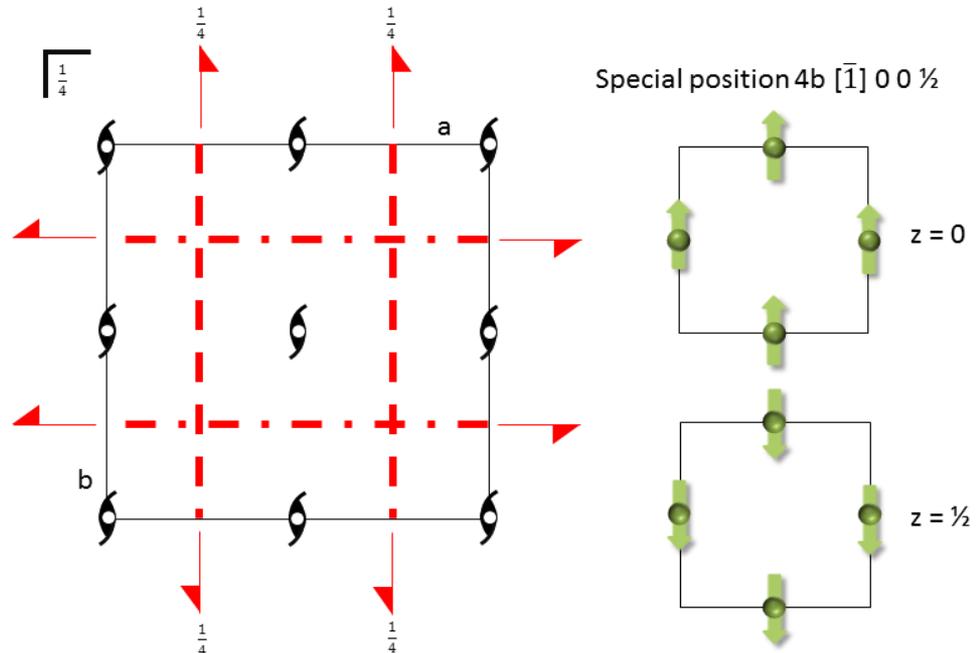


Exemple dans le cas du réseau quadratique

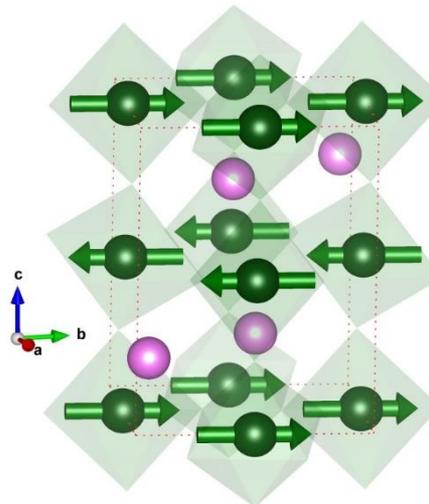
# GROUPES D'ESPACE MAGNÉTIQUES

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

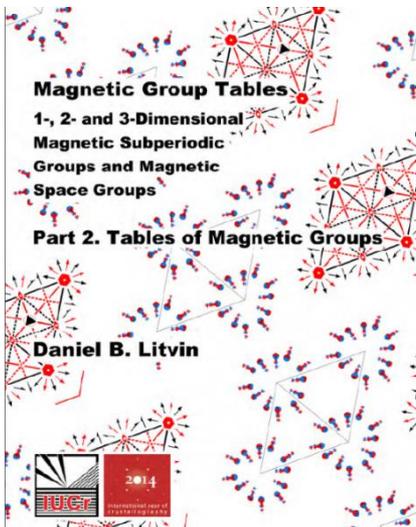
**1651** groupes  
magnétiques (dits de  
Shubnikov), dont 1191  
autorisent un ordre  
magnétique



Point group symmetry 1



$\text{LaMnO}_3$   
*Pb'n'm*



**MR. CLEVER**

Ce qu'il faut retenir



## AVEC LA DIFFRACTION DES NEUTRONS ...

- ... Études structurales, positions des éléments légers, détermination des  $b$  iso, aniso
- ... Analyses quantitatives (H)
- ... Structures magnétiques
- ... Transitions de phases vs.  $T$  (40 mK!),  $P$ ,  $H$ , ...
- ... Études in situ, études cinétiques
- ...

# AVANTAGES / DÉSAVANTAGES

## Neutrons

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



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



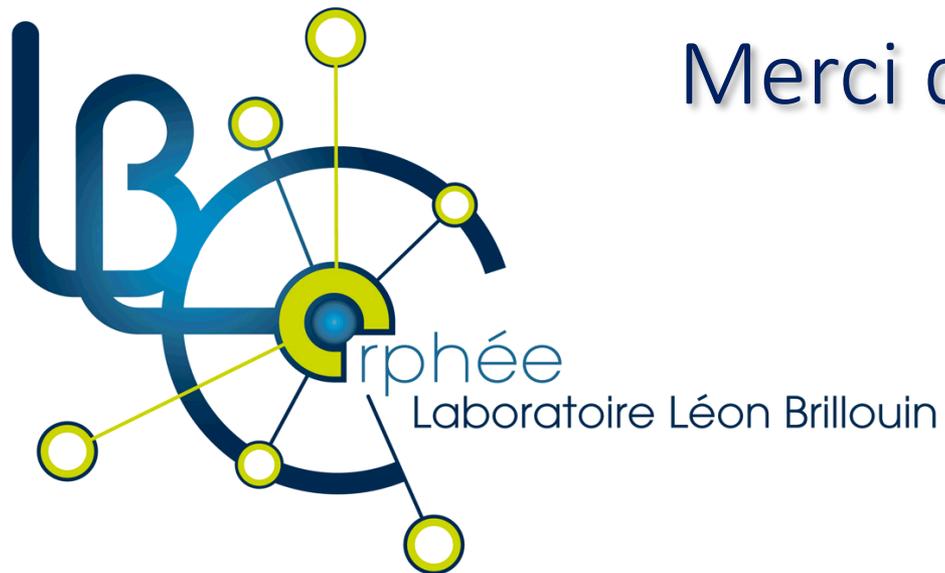
## RX/Synchrotron

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



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





Merci de votre attention