Applications des neutrons à la chimie : progrès récents et perspectives

Paul Rigny* et Albert-José Dianoux**

(Division de chimie, CEN-Saclay, B.P. 2, 91190 Gif-sur-Yvette et ** Institut Laue-Langevin, 156X, 38042 Grenoble Cedex)*

Paul Rigny

Albert-José Dianoux

Des résultats expérimentaux récents viennent rappeler tout l'intérêt que les études de diffraction et de diffusion inélastique des neutrons peuvent présenter pour la chimie et la physico-chimie. Les principes de base, les grandes méthodes expérimentales et certains résultats sont présentés.

Instruments lourds par excellence, les réacteurs nucléaires sources de neutrons sont considérés avec une certaine indifférence par les chimistes, peu familiers avec le gigantisme de ce type de recherches. Les travaux sur les interactions neutrons-matière menés depuis maintenant près de trente ans ont pourtant atteint un degré de finesse dans la pratique expérimentale et dans la compréhension théorique qui ne devrait pas continuer à rester inaperçu de tant de chimistes ou physico-chimistes. Depuis environ une demi-douzaine d'années, des expériences ont été effectuées, grâce à de nouveaux appareillages de performances accrues, qui permettent de saisir l'apport que la neutronique peut faire à la chimie, secteur de recherche traditionnellement légère. On peut maintenant ne plus se cantonner à un point de vue prospectif et estimer, à partir d'expériences réalisées, l'aptitude réelle de la diffraction ou de la diffusion inélastique des neutrons à répondre aux questions qui se posent aux chimistes.

Le lecteur de cet article n'aura pas une information complète sur les expériences de chimie faites aux neutrons, déjà beaucoup trop nombreuses pour faire l'objet d'un simple article de revue. Il trouvera un énoncé succinct des propriétés de l'interaction neutron-matière (paragraphe I) et des méthodes expérimentales (paragraphe II) qui sont utilisées. Il aura connaissance de quelques résultats, dans trois domaines choisis assez arbitrairement, qui mettent en valeur l'importance et l'originalité des expériences de neutronique en chimie (paragraphe III). Le paragraphe IV enfin donne quelques aperçus expérimentaux en particulier sur les principes des spectromètres. Il ne faudrait pas oublier, cependant, que les utilisateurs de ces instruments (tous automatisés) n'ont pratiquement pas de travail d'instrumentation à effectuer : le spectromètre est une boîte noire à laquelle on propose son échantillon dans le conditionnement souhaité. Le travail impliqué par le traitement de données souvent très abondantes est également facilité par l'emploi de programmes spécifiques à chaque instrument.

I. Interaction neutron-matière. Principe et vocabulaire

Les neutrons sont couplés avec la matière par interactions nucléaires avec les noyaux atomiques, ou par interactions magnétiques avec les moments éventuellement présents. Dans le cas de diffusion par un noyau, surtout considéré dans cet article, on peut représenter les neutrons incidents par une onde plane $\psi(z) = \exp(ik_0 z)$ de longueur d'onde $\lambda = 2\pi/k_0$ beaucoup plus grande que les dimensions du noyau, et les neutrons diffusés par une onde sphérique

$$\psi(\vec{r}) = -\frac{b}{r}\exp(i\vec{k}\,\vec{r}),$$

$\vec{r}$ étant le vecteur noyau diffuseur-neutron. La longueur b, dite longueur de diffusion caractérise l'intensité de l'interaction neutron-noyau. On peut lui associer une section efficace de diffusion $\sigma = 4\pi b^2$, probabilité qu'un flux de neutrons incidents sur une surface unité soit diffusé. σ est de l'ordre du barn (10^{-24} cm^2); l'absorption est de plus généralement faible : l'interaction totale neutron-matière est faible. L'atome diffuseur étant capable d'échanger de l'énergie avec le neutron (par effet de recul par exemple), on peut avoir E_0, énergie incidente $\neq$ E, énergie après diffusion. La diffusion a modifié le vecteur d'onde du neutron de $\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_0$ et son énergie de $-\hbar\omega = E - E_0$. On a aussi les relations

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}, \quad E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m},$$

m étant la masse du neutron. Des valeurs typiques de ces quantités sont $\lambda = 4$Å ($k = 1{,}57$ Å^{-1}) et par conséquent $E \simeq 5$ meV $\simeq 40$ cm^{-1}. Il est déjà apparent, par ces ordres de grandeur, que les neutrons présentent une longueur d'onde comparable à celle des rayons X et sont donc susceptibles de phénomènes de diffraction semblables mais que leur énergie reste beaucoup plus faible et qu'elle se prêtera donc beaucoup mieux à l'analyse.

L'interaction d'un faisceau de neutrons avec un ensemble d'atomes fait intervenir des phénomènes d'interférences. En fait, seule une partie de l'onde diffusée prendra part à cette interférence ; on l'appelle $\left(\frac{b_{coh}}{b}\right)^2$, introduisant la longueur de diffusion cohérente b_{coh}. C'est l'existence du spin nucléaire qui explique cet effet : deux noyaux identiques mais d'états de spin différents apparaissent comme différents aux neutrons et les ondes diffusées correspondantes ne peuvent interférer. Si le noyau a deux états de spin par exemple on définira deux longueurs de diffusion $b_\uparrow$ et $b_\downarrow$ et les longueurs de diffusion cohérente b_{coh} et incohérente b_{inc}, respectivement par

$$b_{coh} = \frac{b_\uparrow + b_\downarrow}{2} = \langle b \rangle$$

et

$$b_{inc}^2 = \frac{b_\uparrow^2 + b_\downarrow^2}{2} - \left(\frac{b_\uparrow + b_\downarrow}{2}\right)^2 = \left(\frac{b_\uparrow - b_\downarrow}{2}\right)^2 = \langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2$$

Le tableau I indique les valeurs des longueurs de diffusion cohérente (b_{coh}) et des sections efficaces incohérentes ($\sigma_{inc} = 4\pi b_{inc}^2$) et de capture de quelques noyaux (1). b_{coh} est comparé au facteur de structure atomique, qui joue un rôle analogue pour les rayons X.

On peut relier l'intensité des neutrons diffusée par la matière aux positions et aux mouvements des atomes (théorie de Van Hove) (2). On donne généralement la fonction $S(\vec{Q}, \omega)$, dénommée loi de diffusion, et proportionnelle à la section efficace différentielle $\frac{\partial^2\sigma}{\partial\Omega\,\partial\omega}$ (Figure 1). $S(\vec{Q}, \omega)$ s'exprime à l'aide de la fonction de diffusion intermédiaire $I(\vec{Q}, t)$ par

$$S(\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi}\int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q}, t)e^{-i\omega t}\,dt.$$

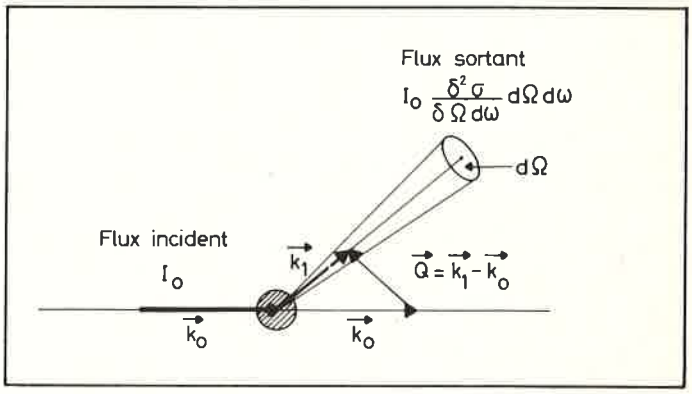

Figure 1. Schéma de la diffusion d'un flux de neutrons par un noyau. Le flux diffusé s'analyse en fonction du transfert de moment $\vec{Q}$ et du transfert d'énergie $\hbar\omega$.

Pour des diffuseurs purement incohérents, on a l'expression

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N}\sum_i b_{i\,inc}^2 \langle e^{i\vec{Q}[\vec{r}_i(t) - \vec{r}_i(0)]}\rangle$$

où les crochets désignent une valeur moyenne sur un ensemble statistique. Dans ce cas l'intensité totale diffusée est proportionnelle à $\int_{-\infty}^{+\infty} S(\vec{Q}, \omega)\,d\omega$, qui vaut $\frac{1}{N}\sum_i b_{i\,inc}^2$ quel que soit le transfert de moment $\vec{Q}$; elle est donc isotrope.
Pour des diffuseurs purement cohérents, on a une expression plus

Tableau I. Longueur de diffusion cohérente (b_{coh}), sections efficaces de diffusion incohérente (σ_{inc}) et d'absorption ($\sigma_{capture}$) des neutrons pour certains noyaux. b_{coh} est comparé au facteur atomique f qui joue un rôle analogue pour la diffraction des rayons X.

Atome	Noyau	b_{coh} (10^{-12} cm)	σ_{inc}(10^{-24} cm^2)	$\sigma_{capture}$ (10^{-24} cm^2)	$f(\theta = 0°)$ (10^{-12} cm)
Hydrogène	^{1}H	− 0,3742	80	0,18	0,28
Deutérium	^{2}H(D)	0,6671	2	0	0,28
Carbone	^{12}C	0,6651	0	0	1,69
Azote	^{14}N	0,940	~ 0	0,99	1,97
Oxygène	^{16}O	0,5804	0	0	2,25
Phosphore	^{31}P	0,517	~ 0,3	0,11	4,23
Soufre	Principalement ^{32}S	0,2847	~ 0	0,07	4,5

— $\sigma_{capture}$ est proportionnel à la longueur d'onde et est donné ici pour 1 Å.

complexe qui fait intervenir lés termes croisés entre atomes i et j :

$$I(\vec{Q}, t) = \frac{1}{N} \sum_{i,j} b_{i\,\mathrm{coh}} b_{j\,\mathrm{coh}} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{r}_i(t) - \vec{r}_j(0))} \rangle.$$

L'intensité totale diffusée à $\vec{Q}$ donné est proportionnelle à

$$\int_{-\infty}^{+\infty} S(\vec{Q}, \omega)\, d\omega = I(\vec{Q}, 0)$$
$$= \frac{1}{N} \sum_{i,j} b_{i\,\mathrm{coh}} b_{j\,\mathrm{coh}} \langle e^{i\vec{Q}(\vec{r}_i(0) - \vec{r}_j(0))} \rangle$$
$$= \frac{1}{N} \left\langle \left| \sum_i b_{i\,\mathrm{coh}} e^{i\vec{Q}\vec{r}_i} \right|^2 \right\rangle$$

Ces expressions contiennent les informations suivantes :
Les noyaux cohérents donnent naissance à des phénomènes de diffraction, très analogues à ceux qui sont donnés par les rayons X. $b_{i\,\mathrm{coh}} e^{i\vec{Q}\vec{r}_i}$, où $\vec{r}_i$ est la position du noyau i, remplace le terme $f_i e^{i\vec{Q}\vec{r}_i}$, des rayons X. La diffusion incohérente totale, isotrope, ne permet pas de phénomènes de diffraction. Par contre l'analyse en énergie des neutrons diffusés de façon incohérente renseigne sur les phénomènes dynamiques qui animent le noyau diffuseur. L'analyse en énergie des neutrons diffusés de façon cohérente renseigne sur les mouvements collectifs qui animent les atomes de l'échantillon (ondes de vibration).

En pratique, les phénomènes de diffusion cohérente et incohérente coexistent et peuvent s'obscurcir. Des méthodes expérimentales élaborées, encore au niveau du développement, devraient permettre d'effectuer une séparation rigoureuse entre effets cohérents et incohérents lorsque des ambiguités d'interprétation apparaissent.
De nombreux ouvrages traitent les interactions neutron-matière en détail et précisent la relation entre les neutrons diffusés (répartition spatiale, distribution énergétique) et la structure de la matière irradiée (3).

II. Méthodes d'études de la matière par les neutrons

Les expressions qui précèdent laissent déjà apparaître deux grandes classes d'expériences de diffusion des neutrons. On peut détecter les neutrons diffusés sans prêter attention à leur énergie (diffraction). On a alors des méthodes analogues dans leur principe à celle des rayons X puisque les longueurs d'onde des deux types de rayonnement sont comparables : ce sont les études de structure par diffraction ou diffusion aux petits angles. On peut aussi, au contraire, s'intéresser aux changements d'énergie apportés aux neutrons par la diffusion ; les ordres de grandeurs cités plus haut montrent que ceci sera beaucoup plus accessible ici qu'avec des rayons X : c'est la diffusion inélastique qui, s'intéressant aux phénomènes dynamiques, s'apparente soit aux méthodes spectroscopiques (optique ou vibrationnelle) soit aux techniques de la dynamique moléculaire (études des formes de raies d'absorption, absorption diélectrique, RMN). Ces deux classes d'expériences sont considérées ci-dessous, où l'on s'attache à dégager leur spécificité. Dans tous les cas, l'étude de la matière par les neutrons est rendue particulièrement féconde par l'emploi judicieux de substitutions isotopiques qui permettent, sur le même système chimique, de séparer les contributions de divers constituants. Ces techniques, responsables de certains des apports les plus spectaculaires et les plus prometteurs de l'emploi des neutrons à la chimie (systèmes hétérogènes, polymères en solution ou en phase concentrée, systèmes biologiques) seront considérées ensuite. On trouvera des exposés détaillés sur la diffraction par exemple dans (3*c*), sur la diffusion inélastique dans (3*a*, 3*b*, 4) et sur les substitutions isotopiques par exemple dans (1).

Diffraction des neutrons

Susceptibles d'être diffusés par les atomes, tout comme les photons, les neutrons donnent des phénomènes de diffraction très semblables à ceux des rayons X. L'analogie est d'autant meilleure que les longueurs d'onde couramment utilisées pour les rayons X ou les neutrons sont du même ordre de grandeur que celui des périodes des cristaux. De longue date déjà, les cristallographes et les chimistes du solide ont pris l'habitude d'utiliser la diffraction des neutrons, en complément de la diffraction des rayons X. Nous n'allons pas ici rappeler les nombreux travaux de ce type souvent résumés [voir par exemple (5)] ; nous allons plutôt citer les principales différences entre les deux types de diffraction, énoncé d'où ressortiront les domaines de prédilection de la diffraction des neutrons.

Première différence : existence de *couplages magnétiques*. Le neutron, qui possède un spin est sensible non pas seulement aux positions des atomes mais à leur moment magnétique. La diffraction des neutrons est la méthode de choix d'étude des structures des états magnétiques ordonnés. On trouvera de nombreuses références sur ce type d'études par exemple dans les références (6).

Deuxième différence : les *facteurs de forme* atomiques qui gouvernent l'amplitude de diffusion sont différents pour les neutrons (où il est proportionnel à la longueur de diffusion cohérente pour un atome non magnétique) et pour les rayons X (où il est proportionnel au nombre d'électrons de l'atome). Ainsi seuls les atomes à longueur de diffusion cohérente suffisamment importante peuvent donner lieu à

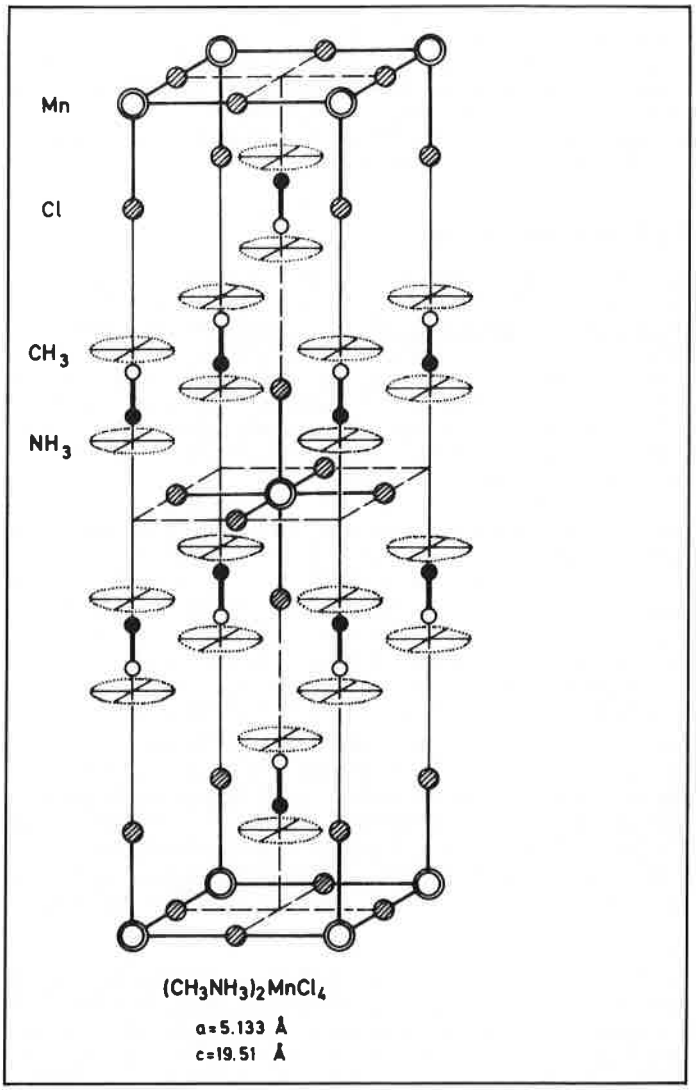

Figure 2. Schéma de la structure du cristal $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$. Les cations sont reliés par liaison hydrogène ; plusieurs transitions de phase ont été mises en évidence qui déplacent les atomes d'hydrogène (d'après la référence 7).

diffraction. Si ceci retire aux neutrons le caractère universel de la diffraction X, il faut noter que les contrastes entre atomes différents peuvent être beaucoup plus favorables aux neutrons qu'aux rayons X. C'est particulièrement le cas pour des solides contenant des atomes lourds, des ions de transition, par exemple (*5a*, 7, 8), où l'emploi des neutrons permet de localiser les atomes légers de la structure.
La figure 2 reproduit la structure du sel complexe $(CH_3NH_3)_2MnCl_4$ où les neutrons ont permis d'étudier les transitions de phase associées aux liaisons hydrogènes. Cette différence entre facteurs de forme permet aussi d'utiliser les effets isotopiques, méthode décrite plus loin et dont l'emploi contribue largement au succès des techniques neutroniques en chimie.

Troisième différence : *l'absorption* des neutrons par la matière irradiée est beaucoup plus faible que celle des rayons X. Les neutrons pénètrent profondément dans la matière et ceci entraîne d'importantes conséquences pratiques : possibilité d'étudier des échantillons de conditionnement difficile (phases liquides ; hautes températures par exemple) ou peu sensibles (phases adsorbées par exemple).

On peut citer d'autres avantages, d'origine moins fondamentale, mais souvent de grande importance pratique comme la flexibilité dans le choix de la longueur d'onde, les réacteurs fournissant des neutrons sur un spectre continu. Pour des mesures de diffraction sur un grand domaine de l'espace réciproque, on choisira ainsi une courte longueur d'onde (diffraction par des liquides, ou par des cristaux de très grande maille) ; on choisira au contraire une grande longueur d'onde par exemple dans les études de diffusion aux petits angles où on supprime ainsi toute interférence avec les pics de Bragg éventuels. Jusqu'à l'avènement des sources de rayonnement synchrotron (en France, le LURE à Orsay), les rayons X ne pouvaient pas être utilisés à longueur d'onde variable.

Diffusion inélastique

La possibilité de l'analyse en énergie des neutrons diffusés par l'échantillon, mentionnée plus haut, ouvre une méthode d'étude des phénomènes dynamiques, la diffusion inélastique, dont l'intérêt à la chimie ou à la physico-chimie est considérable. A vrai dire, ces possibilités étaient plus théoriques que réelles jusqu'à la construction des spectromètres performants installés récemment, les résolutions, soit en énergie, soit en angle des appareils antérieurs étant trop faibles pour permettre des travaux très convaincants dans l'étude des systèmes moléculaires.

La diffusion inélastique des neutrons peut se comparer aux autres techniques spectroscopiques. Son domaine de fréquences, très large, peut aller du μeV (1 μeV $\simeq 8.10^{-3}$ cm^{-1}) à une fraction d'eV (quelques centaines de cm^{-1}). Cette spectroscopie ne subit pas de règle de sélection à proprement parler, ce qui ne constitue pas nécessairement un avantage, du fait de complications possibles dans les interprétations. Tout au plus peut-on dire que dans le cas de composés contenant des protons, les mouvements de ces derniers auront une contribution importante. La dépendance en $\vec{Q}$ de la diffusion des neutrons, complètement absente de la spectroscopie (qui obéit à $Q \simeq 0$) est une caractéristique fondamentale. Elle a été utilisée systématiquement dans les études des vibrations des cristaux (établissement des courbes de dispersion des phonons) ; elle peut, de façon générale être mise à profit pour décrire géométriquement le mouvement des atomes qui est responsable d'un échange d'énergie observé.

Les figures 3 et 4 donnent deux exemples de spectres de diffusion inélastique (9, 10). La mise en évidence des niveaux de libration de groupes méthyles délocalisés par effet tunnel dans une série de solides organiques a pu être effectuée (11). Dans un autre domaine, les niveaux de champ cristallin de basse énergie d'ions de transition, souvent difficiles à atteindre par spectroscopie ont pu être étudiés dans de nombreux cas (10).

Les mouvements moléculaires amortis, comme ceux qui interviennent dans les liquides ou dans les cristaux moléculaires, interagissent avec les ondes électromagnétiques de grande longueur d'onde

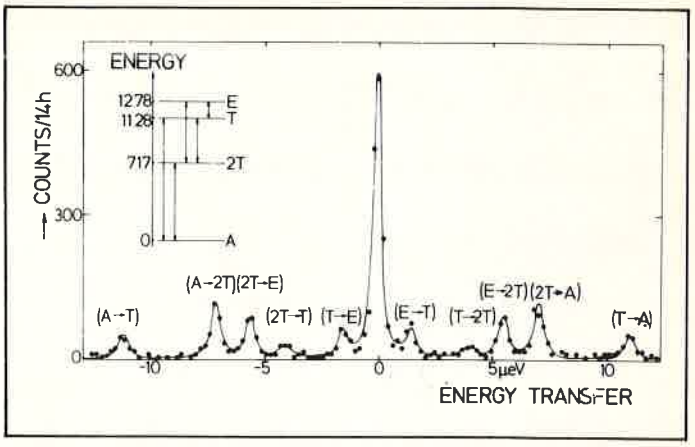

Figure 3. Exemple de spectre de diffusion inélastique à très haute résolution. L'orientation des ions ammoniums de NH_4ClO_4 est délocalisée par effet tunnel. Les niveaux d'énergie correspondants sont ici déterminés à 5 K (1 μeV $\simeq 8 \times 10^{-3}$ cm^{-1}) (d'après la référence 9).

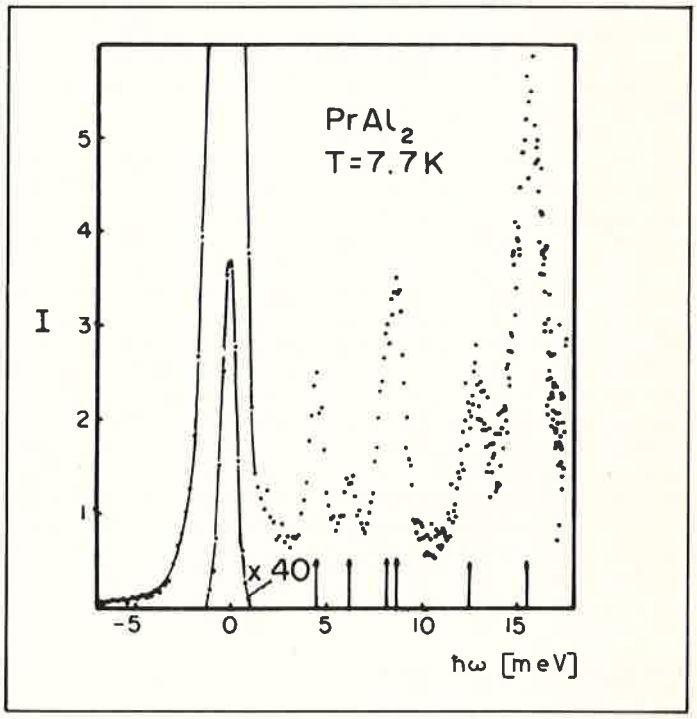

Figure 4. Exemple de spectre de diffusion inélastique des neutrons obtenu par une technique de temps de vol : étude du cristal $PrAl_2$. La transition située à 12,5 meV est due à une vibration du cristal ; les autres correspondent aux niveaux de champ cristallin des électrons de l'ion Pr^{3+} (d'après la référence 10). ε est le transfert d'énergie en meV (1 meV $\simeq$ 8 cm^{-1}).

(absorption diélectrique, infrarouge lointain) mais ces effets sont souvent difficiles à mettre en évidence directement. On peut les étudier en mesurant les neutrons diffusés à des énergies très voisines de l'énergie incidente, qui donnent ce que l'on appelle la diffusion quasi élastique et plus spécialement considérés dans les références (4) et (12). La figure 5 schématise la fonction de diffusion S(Q, ω) par un atome animé d'un mouvement uniquement local, comme celui d'un proton d'une molécule en rotation autour d'un point fixe. La figure 6 donne la version expérimentale du schéma précédent. Le spectre est élargi par la résolution instrumentale. Le pic δ(ω), de diffusion élastique d'intensité I_e, témoigne du caractère localisé du mouvement

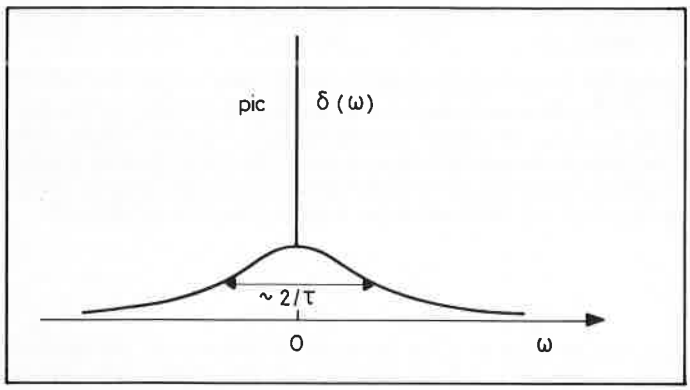

Figure 5. Allure théorique d'un spectre de diffusion quasi élastique de neutron, lorsque le centre diffuseur est animé d'un mouvement borné dont τ est le temps caractéristique. Si le mouvement ne reste pas borné, le pic élastique δ(ω) s'élargit.

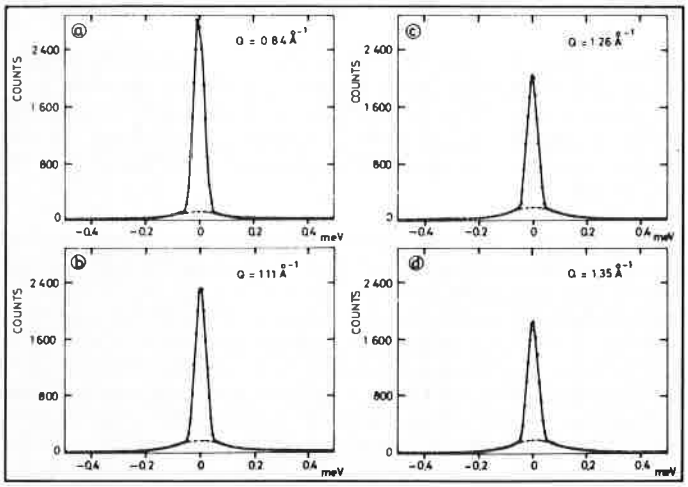

Figure 6. Exemple de spectre de diffusion quasi élastique des neutrons obtenu par une technique de temps de vol à bonne résolution. La réorientation des groupes méthyles du PAA solide se traduit par un élargissement sensible situé en-dessous de la raie élastique, laquelle reproduit la forme de la fonction de résolution de l'appareil. La décroissance de l'intensité en fonction de Q conduit à la mesure du facteur de Debye-Waller (d'après la référence 29).

tandis que la base élargie, d'intensité I_q, renseigne sur l'échelle de temps de ce mouvement. Dans le cas de diffuseurs incohérents, la variation du rapport $I_e/(I_e + I_q)$, dénommée facteur de structure incohérent élastique (FSIE), en fonction du moment de transfert $\vec{Q}$ peut être utilisée pour définir la géométrie du mouvement. Un exemple d'application de cette méthode sera cité au paragraphe suivant. Presque toutes les études de diffusion quasi élastique à ce jour ont été faites sur des diffuseurs incohérents, du fait de complications qui interviennent dans la description des mouvements couplés d'atomes différents. Si le mouvement de l'atome diffuseur est non plus localisé mais s'étend dans l'espace, le pic élastique δ(ω) s'élargit. Dans le cas d'un mouvement diffusionnel, de coefficient de diffusion D, sa largeur est égale à DQ^2. La résolution actuelle des appareils interdit de mettre ces mouvements de translation en évidence, s'ils correspondent à des déplacements inférieurs à un diamètre moléculaire en 10^{-9} s environ.

L'étude de la diffusion quasi élastique permet, en principe, d'atteindre une variété de mouvements moléculaires, les variations d'orientation aussi bien que de position des groupes diffusants. En pratique la séparation des différents mouvements ne sera possible que si leurs ordres de grandeur sont très différents. La technique, encore mal adaptée à l'étude de la dynamique des petites molécules en phase liquide a au contraire déjà beaucoup apporté à la compréhension des cristaux moléculaires (voir § IV).

Substitutions isotopiques

La réponse différente des neutrons aux isotopes différents est une propriété fondamentale qui n'appartient pas, bien entendu, aux rayons X, sensibles aux répartitions électroniques. Ceci fait de la diffraction ou de la diffusion des neutrons une méthode extrêmement puissante d'étude des systèmes hétérogènes qui a déjà donné des renseignements irremplaçables dans l'étude de nombreux systèmes (alliages, systèmes biologiques, solutions aqueuses). Tout un ensemble de systèmes, et des plus intéressants pour les chimistes, devient accessible à des descriptions structurales ou dynamiques beaucoup plus fines qu'il ne serait possible avec d'autres techniques. Ces méthodes sont bien sûr limitées par la disponibilité de composés dont on peut faire varier la composition isotopique ; il est notable que la substitution hydrogène-deutérium soit parmi les plus facilement réalisables, permettant l'étude des systèmes hydrogénés, si répandus et si difficiles à étudier par d'autres méthodes. Pour illustrer ces points, citons :

Solutions binaires (alliages ; solutions aqueuses). La structure d'une solution binaire d'atomes α et β est décrite par trois fonctions de répartition radiale $g_{\alpha\alpha}(r)$, $g_{\alpha\beta}(r)$, $g_{\beta\beta}(r)$ donnant les probabilités de présence d'un atome α et β à une distance r d'un autre (13). Or la diffraction des neutrons donne

$$S(Q) = NC_\alpha^2 b_\alpha^2 h_{\alpha\alpha}(Q) + NC_\beta^2 b_\beta^2 b_{\beta\beta}(Q) + 2NC_\alpha C_\beta b_\alpha b_\beta h_{\alpha\beta}(Q)$$

où C_α et C_β sont les concentrations des atomes α et β, de longueurs de diffusion cohérente respectivement b_α et b_β ; les fonctions h sont les transformées de Fourier des fonctions $g - 1$:

$$h_{ij}(Q) = \frac{N}{V}\int (g_{ij}(r) - 1)e^{i\vec{Q}\vec{r}}\, d\vec{r}\ ;$$

N et V sont le nombre total d'atomes et le volume du système. En effectuant l'expérience de diffraction sur des mélanges de trois compositions isotopiques (trois jeux de valeurs b_α, b_β) on peut déterminer les trois fonctions de répartition radiale. Des résultats ont été obtenus par exemple sur des alliages ou sur des sels fondus (12). Ces méthodes peuvent être généralisées à des systèmes contenant plus de deux espèces d'atomes ; Enderby a ainsi abordé une série de solutions salines aqueuses (12).

Variation du contraste soluté-solvant. La conformation d'un agrégat moléculaire, ou d'une macromolécule en solution, est étudiée par diffusion aux petits angles, aux neutrons comme aux rayons X. Le signal observé est bien entendu proportionnel au contraste qui existe entre les atomes du solvant et ceux du soluté. On peut, par substitutions isotopiques appropriées modifier le solvant pour rendre ce contraste plus élevé, ou encore modifier une partie ou une autre de l'objet étudié pour les faire ressortir séparément (1). Semi-quantitativement, rappelons que l'intensité diffusée s'extrapole à angle nul vers

$$I(0) = \left(\sum_i b_i - \rho_s V\right)^2$$

où $\sum_i b_i$ est la somme des longueurs de diffusion cohérente des atomes de l'agrégat et $\rho_s V$ la longueur de diffusion d'un volume de solvant égal au volume V de l'agrégat moléculaire.

Cette méthode a été employée systématiquement à l'étude de polymères en solution : le soluté était un polymère totalement deutérié (polystyrène par exemple) en solution dans le disulfure de carbone et la conformation en était étudiée en fonction de la concentration (14). Des études de polymères purs, où seule une faible fraction des molécules était deutériée a été faite (15). Des méthodes semblables ont largement fait progresser notre connaissance de certains systèmes biologiques hétérogènes (virus, chromatine, ribo-

somes) où les régions protéiques ou nucléiques par exemple peuvent être étudiées indépendamment (1). Ces techniques encore en plein développement, doivent apporter à notre connaissance physicochimique des systèmes micellaires, colloïdaux, etc... Elles peuvent d'ailleurs être étendues aux études de diffraction par des cristaux ou de diffusion inélastique des neutrons. Des méthodes de variation de contraste pour les expériences de rayons X ont également été développées. Utilisant des additions de molécules ou de sels appropriés au système étudié elles sont cependant beaucoup plus susceptibles de modifier les propriétés structurales que la substitution isotopique.

Étude des liaisons hydrogène. L'intérêt qui s'attache à comprendre le rôle du proton dans les propriétés de certains solides (en particulier dans les solides ferroélectriques) a stimulé l'application de la méthode de substitution hydrogène-deutérium pour permettre l'étude par diffraction des neutrons de nombreux solides hydrogénés. On trouvera des références à ces travaux, par exemple dans (5).

III. Quelques exemples d'études

Ce n'est pas par hasard que les domaines d'études résumés ci-dessous soient récents ou même débutants. Les appareillages qui permettent les expériences sont récents; les méthodes développées pour les interprétations le sont également. Dans les trois exemples cités, deux de diffraction et un de diffusion inélastique, la contribution des neutrons aux progrès de la chimie est incontestable – de nature à convaincre même les non-spécialistes ! Mais il faut les considérer comme des prototypes de progrès à venir : bien d'autres domaines de la chimie ou de la chimie physique sont en train d'être enrichis (de façon irremplaçable) par les études de diffraction ou diffusion des neutrons. Des références nombreuses sur les utilisations de neutrons se trouvent par exemple dans (16).

Adsorption physique

Les mesures thermodynamiques, en particulier, révèlent à l'heure actuelle des phénomènes très fins au sein de films adsorbés qui sont souvent interprétés comme des changements de phase dans ces milieux à deux dimensions (17). Des techniques d'études microscopiques, au premier plan desquelles on trouve la diffraction des électrons lents (DEL) sont employées pour rechercher le phénomène structural, cause de ces comportements macroscopiques. La diffraction des neutrons, employée depuis une date plus récente a déjà permis d'obtenir des informations irremplaçables sur la physisorption, dont nous citons certaines maintenant.

La figure 7 est extraite d'une étude de Kjems et *al* de l'azote adsorbé sur du grafoil, graphite de haute surface (30 m^2/g en l'occurence) partiellement orienté (17). La position du pic de diffraction de la monocouche adsorbée indique une distance intermoléculaire de 4,247 Å égale à 0,3 % près à la distance attendue pour une épitaxie sur le graphite : la phase adsorbée est dite congruente avec le substrat. A taux de recouvrement Θ plus élevé, le film adsorbé devient plus dense, la distance entre molécules d'azote atteignant 4,037 Å. L'étude systématique en fonction de la température et du taux de recouvrement montre que si à Θ faible ($\lesssim$ à la monocouche) et basse température, la structure de la couche d'azote est imposée par le substrat, à Θ élevé, très supérieur à la monocouche, la structure est plus dense et déterminée par les interactions entre molécules d'azote ; aux températures approchant 77 K, une phase désordonnée apparaît.

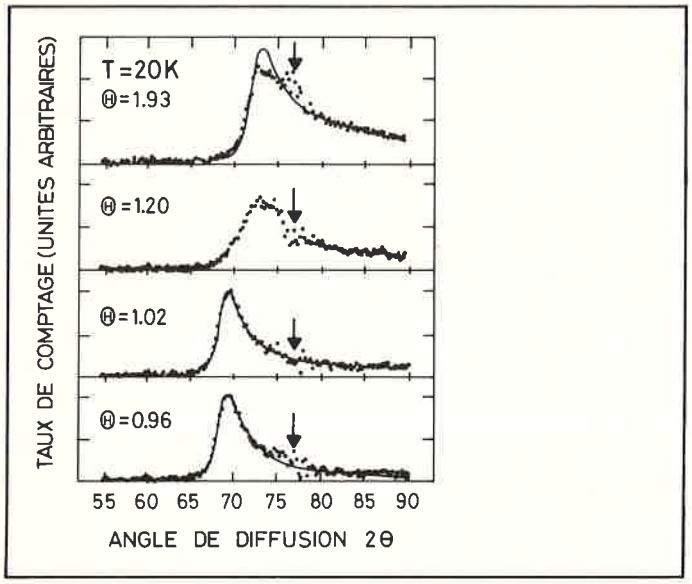

Figure 7. Profils de diffraction de l'azote adsorbé sur le grafoil à 20 K. La flèche indique la position du pic 002 du substrat. Les courbes en traits pleins sont les profils calculés de diffraction par des réseaux bidimensionnels (d'après la référence 17).

L'étude de films d'argon (18) ou de krypton (19) adsorbés également sur le grafoil indique, selon les cas, une phase adsorbée non congruente (Ar à 5 K et $\Theta = 0{,}9$) où la distance entre atomes est proche de celle de l'argon solide, ou une phase congruente pour le krypton même à des taux de recouvrement très supérieurs à la monocouche.

Dans le cas des couches adsorbées congruentes avec le substrat, des effets d'interférence interviennent. Il en résulte l'apparition de pics de surstructure et la modification de l'intensité des pics diffractés par le substrat. Marti et *al.* (20) ont montré que ces modifications contiennent des informations structurales importantes : test de congruence substrat-adsorbat, distance du substrat à la première couche adsorbée, structure du film adsorbé (voir figure 8). Ainsi pour une bicouche de krypton adsorbée sur le grafoil, ils trouvent une distance de 3,35 Å entre le plan des atomes de carbone et la première couche de krypton, ainsi qu'entre les deux couche adsorbées; une structure de la bicouche est aussi proposée. Les mêmes méthodes ont été appliquées à des cas variés : méthane, ammoniac ou deutérium adsorbés sur grafoil (21).

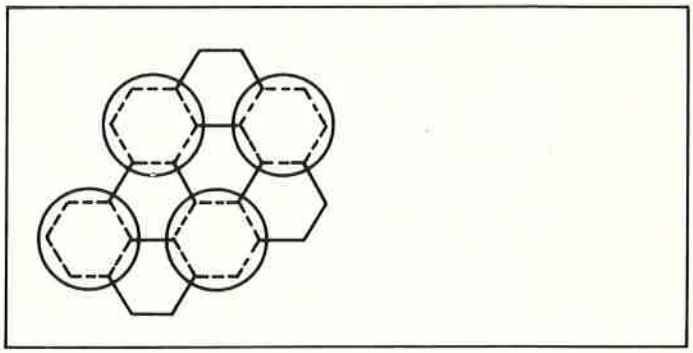

Figure 8. Schéma de structure de couches adsorbées sur le graphite. Les cercles indiquent les positions des molécules d'azote, ou des atomes de krypton, dans les monocouches adsorbées congruentes avec le substrat de graphite. La plus courte distance entre les centres des cercles est de 4,259 Å (d'après la référence 20).

Ces quelques exemples montrent assez l'intérêt de la diffraction des neutrons à l'étude des couches adsorbées quand elle peut être employée. Il est notable que cette technique soit complémentaire de la diffraction des électrons lents, laquelle est plutôt adaptée aux faibles taux de recouvrement et aux couches énergiquement fixées

(chimisorption), en particulier parce que l'impact des électrons est susceptible de modifier l'adsorbat. Les limitations de la technique neutronique viennent ici surtout des problèmes de sensibilité : on prendra de préférence un adsorbat fortement diffusant (^{36}Ar, D_2, N_2, O_2, Cl_2 etc...) un substrat relativement transparent, comme le graphite et à grande surface. Dans les expériences citées plus haut l'échantillon était typiquement un empilement de disques formant un cylindre de 4,4 cm de haut et 4,4 cm de diamètre et contenant 60,5 g de grafoil. C'est dire que les études d'adsorption par diffraction des neutrons, dont la faisabilité et l'intérêt sont maintenant démontrées doivent bénéficier du développement de la technique, comme les hauts flux et les détections sensibles.

Il est clair par ailleurs que se développeront les études des couches adsorbées par diffusion inélastique des neutrons qui permettront d'en caractériser les propriétés dynamiques; l'étude de complexes chimisorbés, à peine abordée actuellement, devrait aussi connaître un certain succès, principalement s'ils contiennent des atomes d'hydrogène. On trouvera dans (21) une revue sur les applications des neutrons à l'étude des phases adsorbées.

Étude des liaisons chimiques

Les études de diffraction des neutrons par des solides paramagnétiques renseignent sur la délocalisation des électrons magnétiques et donc sur le degré de covalence des liaisons chimiques correspondantes. Un grand nombre de composés des métaux de transition ont été étudiés par ces méthodes, en particulier des oxydes et des fluorures (22).

Plus récemment, avec l'accroissement de la précision des expériences de diffraction et l'avènement de calculateurs puissants est apparu un ensemble de méthodes très performantes de détermination des structures électroniques, connues sous le nom de « X – N ». La diffraction des neutrons est, dans les corps non magnétiques, déterminée par la position des noyaux atomiques dans le cristal; la diffraction X, d'un autre côté est déterminée par la densité électronique. En utilisant les résultats des deux techniques de diffraction, on peut, en principe déterminer la répartition des électrons et donc des électrons de valence des atomes du cristal. Les résultats sont présentés sous forme de cartes de déformation de densités électroniques, différence entre la densité électronique réelle et celle qu'on obtiendrait en l'absence de liaison chimique, les atomes étant tous supposés sphériques et situés à leur position déterminée par les neutrons. Ces études sont donc potentiellement capables de répondre bien mieux que les méthodes antérieures, aux importantes questions sur les liaisons chimiques dans les molécules, les complexes de métaux de transition ou les solides, le volume des paires non liantes, les degrés de double liaison, les caractères donneur, ou accepteur de divers atomes, etc...

Récemment, Coppens et *al.* (23, 24) ont étudié les thiocyanates de sodium et d'ammonium (respectivement NaSCN et NH_4SCN). Les cartes de formation de densité, comme celle qui est indiquée sur la figure 9 ont été déterminées. Le résultat est en accord avec l'hybridation *sp* des atomes C et N attendue ; l'atome de soufre apparaît par contre comme peu hybridé. L'analyse des densités électroniques de ces composés donne aussi les résultats indiqués sur le tableau II. La charge résiduelle sur les alcalins, dans ce cristal réputé ionique, est notablement différente de + 1.

Tableau II. Charge résiduelle sur les groupes atomiques dans NaSCN et NH_4SCN déterminée à partir des données de diffraction des rayons X et des neutrons. Le transfert de charge est notablement inférieur à 1.

	Alcalin	SCN
NaSCN	+ 0,27	– 0,27
NH_4SCN	+ 0,53	– 0,53

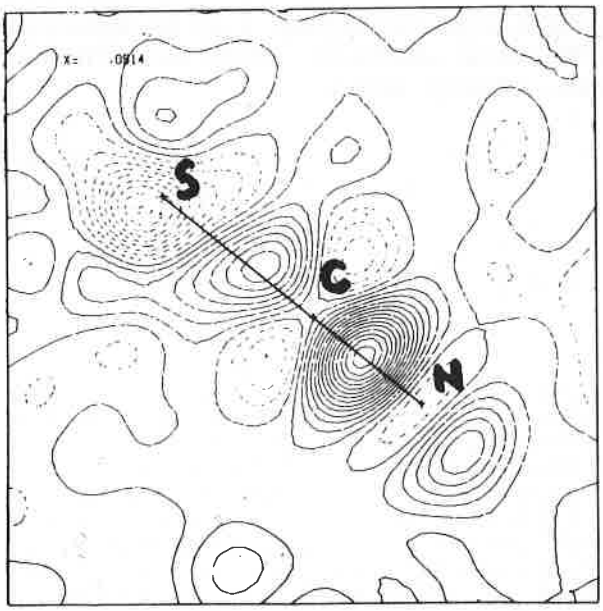

Figure 9. Carte de déformation de densité électronique d'un groupe SCN du thiocyanate d'ammonium basée sur la méthode X – N. Les traits pleins sont les zones positives, les pointillés les zones négatives ; les intervalles sont de 0,05 e.Å^{-3} (d'après la référence 24).

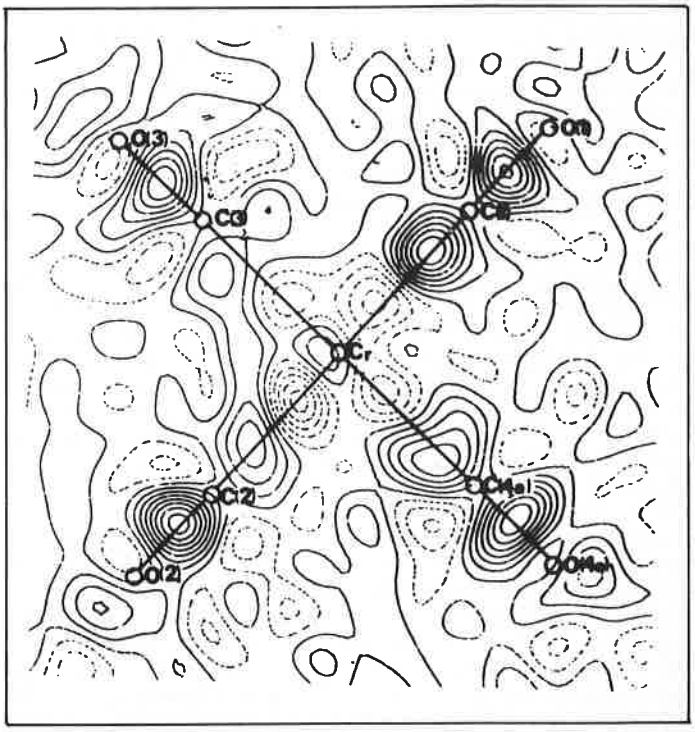

Figure 10. Carte de densité électronique du chrome hexacarbonyle déterminée par la méthode X – N. Les zones négatives correspondent aux pointillés. Les intervalles sont de 0,1 e.Å^{-3} (d'après la référence 25).

La figure 10 indique une carte de déformation de densité électronique du complexe hexacarbonyle de chrome, $Cr(CO)_6$ obtenue par des méthodes semblables (25). Ces données ont été discutées en termes d'orbitales moléculaires et comparées à divers modèles théoriques. Le tableau III résume quelques résultats de l'étude; les chiffres des trois dernières colonnes dépendent du modèle d'orbitales choisi et donc du degré d'occupation choisi pour la couche 4.

Tableau III. Charges électroniques q sur les différents atomes du complexe $Cr(CO)_6$. Dans un modèle d'orbitales moléculaires, on aura environ 25 % des électrons 3*d* du chrome sur le niveau e_g ; les transferts σ et π presque égaux laissent les groupes carbonyles neutres.

q_{Cr}	q_c	q_O	Degré d'occupation de la couche 4 (hypothèse)	% 3*d* (e_g)	Transfert σ	Transfert π
0,15 ± 0,12	0,09 ± 0,05	− 0,12 ± 0,05	1 0	24 ± 3 25 ± 3	0,35 ± 0,04 0,24 ± 0,04	0,38 ± 0,04 0,27 ± 0,04

En juillet 1976, seuls 26 cristaux avaient été étudiés par les méthodes X − N dont deux seulement contenaient des métaux de transition, malgré l'intérêt considérable des études de structure électronique des complexes (26). Ceci témoigne de la difficulté de ces études qui exigent une précision extrêmement élevée, puisque les cartes de déformation des densités électroniques, qui contiennent l'information chimique, sont de faibles différences entre grandes quantités. L'erreur que l'on fait en cristallographie aux rayons X en supposant les atomes sphériques n'est ainsi que de quelques centièmes d'Å. C'est en exploitant des différences de cet ordre de grandeur entre les données X et N qu'on détermine les répartitions électroniques. La nécessité impérieuse d'une grande exactitude a orienté les études vers les cristaux d'atomes légers, *a priori* plus favorables; la sévérité dans le choix de la qualité des cristaux, qui doivent être très homogènes, ainsi que la rigueur dans les méthodes théoriques, en particulier dans celles qui prennent les vibrations thermiques en compte, sont également indispensables.

Il ne fait nul doute, néanmoins, que les méthodes théoriques et expérimentales progressant (27), les études X − N auront un impact important sur notre connaissance des structures électroniques; elles sont particulièrement attendues pour la compréhension des solides organiques (conducteurs organiques) et celle des complexes des métaux de transition (catalyseurs).

Mouvements dans les cristaux moléculaires

La diffusion des neutrons est particulièrement bien adaptée à l'étude des mouvements dans les composés moléculaires. Les possibilités ont été discutées récemment par Volino dans la référence (12). Ceci est d'autant plus vrai quand les protons participent à ces mouvements : on peut alors appliquer la technique de deutération partielle et par comparaison entre les différents dérivés deutériés, on peut caractériser sans ambiguïté ces mouvements. Dans les cas moins favorables où la diffusion des neutrons est principalement cohérente, l'analyse de la forme de la raie quasi élastique renseigne quand même sur la géométrie et la dynamique des mouvements.

Nous donnons un exemple de chacun de ces deux cas : la rotation des groupes méthyles dans la phase solide du PAA et le mouvement de diffusion des ions Ag dans l'électrolyte solide α-AgI. Bien entendu, de nombreuses autres études de cristaux moléculaires que celles dont nous parlons ici ont été effectuées. Des articles généraux sur ces travaux ont été rédigés (28*a*,*b*). Notons que les mouvements de translation rapides qui existent dans les phases liquides en font des systèmes moins appropriés aux études dynamiques par les neutrons.

Rotation des groupes méthyle du PAA (29). Le cristal moléculaire para-azoxyanisole (PAA) présente une phase nématique vers 120 °C. L'étude de la dynamique moléculaire dans cette phase est compliquée par le fait que rotations et translations sont toutes deux assez rapides. Il était donc intéressant de savoir si des mouvements moléculaires rapides existent déjà dans la phase solide.

D'après la formule développée du PAA (Figure 11), on voit qu'il existe deux sortes de protons : ceux des groupes phényles et ceux des groupes méthyles. On peut donc synthétiser deux dérivés partiellement deutériés, qui sont appelés, avec une notation évidente, PAA − CD_3 et PAA − φD_4. Le spectre de temps de vol de ces deux composés est présenté sur la figure 12 et on voit immédiatement des

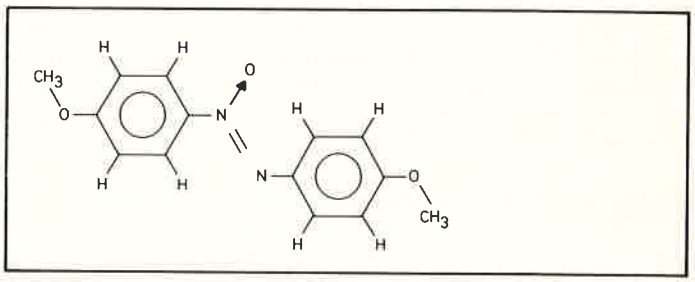

Figure 11. Formule développée du para-azoxyanisole (PAA).

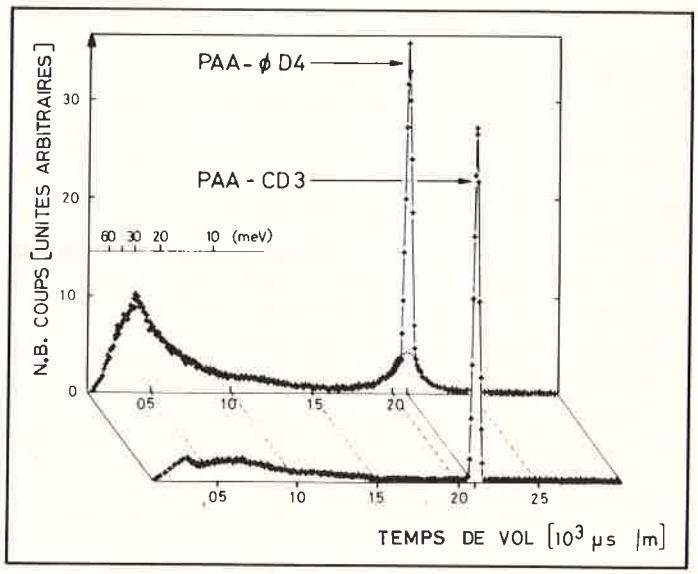

Figure 12. Spectre de diffusion des neutrons obtenu pour la technique de temps de vol, pour les deux dérivés partiellement deutériés du PAA. Moment de transfert élastique Q = 1,35 Å^{-1} (d'après la référence 29).

différences sensibles. Le spectre du PAA − φD_4 contient deux caractéristiques marquées qui disparaissent quand les groupes méthyles sont deutériés : une diffusion quasi élastique (en-dessous d'un pic élastique bien résolu) et un pic inélastique intense situé à une énergie de l'ordre de 31 meV. On peut immédiatement en conclure que la diffusion quasi élastique est due à un mouvement non-périodique des groupes méthyles, alors que les groupes phényles sont fixes. D'autre part le pic inélastique révèle que les groupes méthyles sont en plus animés d'un mouvement de libration attribué aux oscillations de torsion du groupe méthyle autour de son axe C_3. Quelle est la nature du mouvement non-périodique de ces groupes méthyles ? 3 possibilités existent : rotation du groupe méthoxy ou du groupe méthyle seuls, ou rotations simultanées. La variation du facteur de structure incohérent élastique (FSIE) donne la réponse. Les intensités élastiques I_e et quasi élastique I_q sont mesurées par intégration graphique et le FSIE expérimental ($I_e/(I_e + I_q)$) est tracé en fonction du moment de transfert Q sur la figure 13. On peut

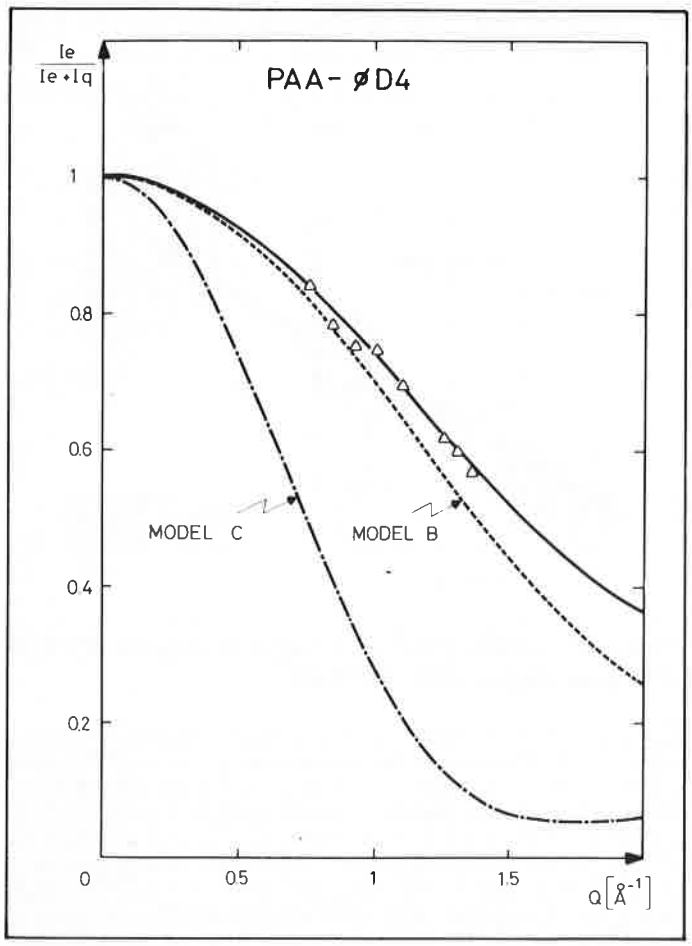

Figure 13. Facteur de structure incohérent élastique (FSIE) en fonction du moment de transfert Q, pour le composé PAA-φD_4 dans sa phase cristalline à 100 °C ; les pointillés (modèle B) sont pour la rotation des groupes méthyles seuls, les tirets (modèle C) pour la rotation simultanée des groupes méthoxy et méthyles (d'après la référence 29).

immédiatement exclure la rotation du groupe méthoxy sur des temps plus courts que 10^{-10} s et conclure en faveur d'une rotation du groupe méthyle autour de son axe C_3. La légère différence entre la courbe calculée dans le cadre de ce modèle et les points expérimentaux s'explique aisément si l'on tient compte de la diffusion incohérente élastique des deutérons des groupes phényles ainsi que de la deutération non parfaite de ces groupes. Le modèle étant maintenant déterminé d'une manière non ambiguë, les auteurs ont pu calculer la loi de diffusion S(Q, ω) et l'ajustement aux spectres epérimentaux a conduit à une valeur sûre du temps de corrélation du mouvement. Enfin, d'après les variations thermiques, l'énergie d'activation du mouvement a pu être déterminée et comparée à la hauteur de la barrière de potentiel déduite de la position du pic inélastique à 31 meV. La comparaison des deux résultats montre que le potentiel présente certainement un puits plus étroit que la simple forme sinusoïdale.

Diffusion des ions Ag dans l'électrolyte solide α-AgI (30, 31).

Il existe à l'heure actuelle un intérêt considérable à l'étude tant théorique qu'expérimentale des propriétés des électrolytes solides (souvent appelés dans la littérature du nom prêtant à confusion de « conducteurs superioniques »). AgI dans sa phase α (entre 147 et 555 °C) appartient à cette classe de cristaux ioniques désordonnés qui présentent une conductivité très élevée, de l'ordre de grandeur de celle des meilleurs électrolytes liquides. Cette conductivité est en relation directe avec la valeur très élevée du coefficient d'auto-diffusion des ions Ag($D \simeq 2{,}1 \times 10^{-5}$ cm²/s à 250 °C), qui est comparable à celui de l'eau par exemple. Ce comportement « liquide » des ions Ag^+ a conduit à décrire cette substance comme un cristal ionique avec un sous-réseau « fondu » de cations. Alors que les propriétés macroscopiques de cet électrolyte solide sont maintenant bien connues, on commence seulement à essayer d'en extraire une interprétation microscopique. En particulier les principales questions qui se posent concernant la position et le mouvement des ions Ag^+ peuvent se résumer ainsi :

d) Est-il possible que le mouvement des cations soit réellement de type liquide, en ce sens qu'il soit toujours diffusif sur une échelle d'un Å ou moins ?

b) Dans le cas contraire, existe-t-il des arguments sérieux en faveur de sauts discrets (comme par exemple l'hydrogène dans les systèmes métal-hydrogène) ? On devrait être alors capable de distinguer les temps de résidence et de sauts des cations.

c) Quelle sorte de corrélation existe-t-il entre le mouvement des différents ions ?

La diffusion quasi élastique des neutrons a commencé à apporter une réponse à tous ces points (30, 31). La figure 14 représente un spectre à un angle de diffusion fixe pour deux températures. Le spectre à 160 °C (c'est-à-dire à 13° au-dessus de la transition de phase β − α) montre clairement un pic étroit superposé sur une distribution plus large. A 300 °C, la forme de raie a évolué considérablement : la distribution large est devenue plus intense et d'autre part la composante étroite est légèrement plus large.

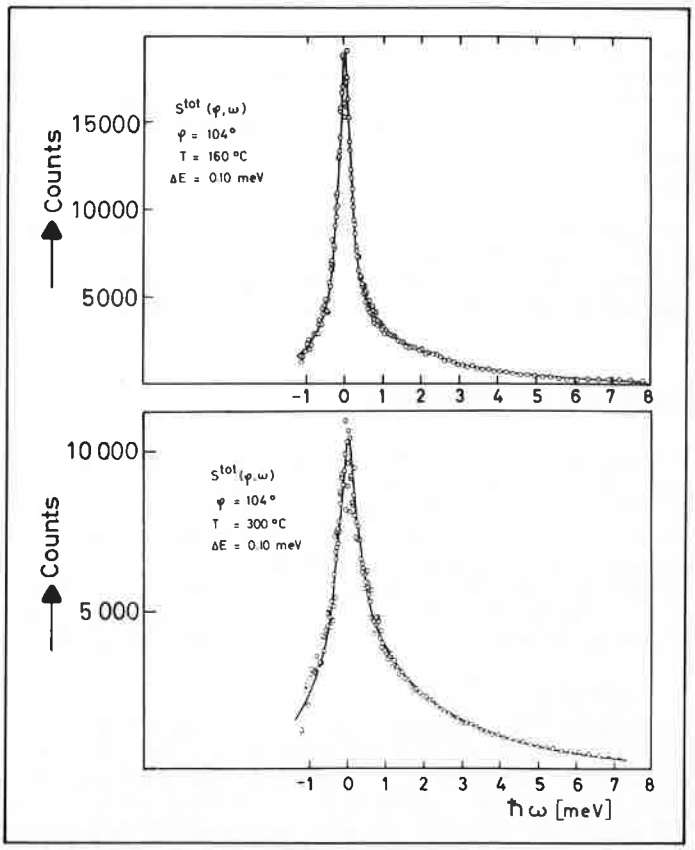

Figure 14. Spectre de diffusion des neutrons de α-AgI à 160 et 300 °C, pour un angle de diffusion de 104°. Le trait plein représente l'ajustement à un modèle du mouvement des ions Ag (d'après la référence 31).

L'analyse des données de la diffusion des neutrons permet d'aller bien au-delà de cette mise en évidence qualitative du mouvement des cations. La connaissance de la fonction S(Q, ω) entière et non pas d'un paramètre unique comme celui qui est atteint par les mesures macroscopiques du coefficient de diffusion permet de décrire les détails du mouvement. En l'occurence, les cations diffusent localement dans une cage limitée par des ions iode puis sautent d'une cage à une autre pour donner un mouvement macroscopique. Les données numériques qui décrivent ces différentes phases du mouvement sont précisées dans la référence (31).

IV. Quelques points d'appareillage

Protection des neutrons

Une source intense de neutrons est constitué par le cœur d'un réacteur nucléaire. Un réacteur de recherche à hautes performances comme celui de l'Institut Laue-Langevin (ILL) à Grenoble, a un flux de l'ordre de 10^{15} neutrons/cm^2/s. Ce flux est celui que l'on a très près du cœur et tient compte des neutrons se déplaçant dans toutes les directions. Typiquement le flux de neutrons monochromatisés et collimatés qui arrivent sur un échantillon à étudier est réduit par un facteur de l'ordre de $10^7 - 10^8$.

Les neutrons produits par la réaction de fission des noyaux de ^{235}U sont thermalisés par chocs successifs contre les noyaux du modérateur maintenu à une température T. Ces neutrons ont alors un spectre Maxwellien de distribution des vitesses et leur énergie moyenne est :

$$\bar{E} = \frac{1}{2} m_n \bar{V}^2 = \frac{3}{2} k_B T$$

où m_n est la masse du neutron ($m_n = 1{,}675 \times 10^{-24}$ g).

Pour T = 300 K, on a ainsi $\bar{E} \simeq 26$ meV. La longueur d'onde associée est alors $\lambda \simeq 1{,}8$ Å. Une particularité importante du réacteur de l'ILL est de disposer de deux modérateurs additionnels, la source froide (T $\simeq$ 20 K) et la source chaude (T $\simeq$ 2 000 K). On obtient ainsi un flux raisonnable pour des longueurs d'onde de 15 Å et 0,3 Å respectivement.

Nous présentons ci-dessous, brièvement et à titre d'exemple, quatre appareils très utilisés dans le domaine de la chimie, à l'Institut Laue-Langevin et dénommés D1B, D11, IN5 et IN10. Le lecteur intéressé peut se procurer la brochure décrivant tous les appareils de l'ILL (32).

Appareils de diffraction

Nous décrivons deux appareils, très différents dans leur principe et applications. Le diffractomètre pour poudre D1B, équipé d'un multidétecteur, se caractérise par une sensibilité très élevée ; il est irremplaçable pour l'étude de très faibles variations d'intensités (adsorption par exemple ou de la cinétique de réactions chimiques — réaction d'intercalation). L'appareil de diffusion aux petits angles D11 est l'outil primordial pour l'étude de la conformation des chaînes de polymères ou de la forme de molécules biologiques.

Diffractomètre D1B.

Les neutrons sont amenés par un guide de neutrons thermiques et la longueur d'onde utilisée est de 2,4 Å. Son attrait primordial provient de ce que le diffractomètre est équipé d'un multidétecteur courbé couvrant une gamme angulaire de 80°. Ce multidétecteur consiste en 400 cellules ayant une efficacité uniforme et bien constante dans le temps. Il permet un gain de temps considérable : pour un échantillon de 1 à 2 cm^3, un très bon diagramme est obtenu en une durée de 2 h environ. Ces performances permettent la détection de très petits phénomènes dans un laps de temps raisonnable.

Appareil de diffusion aux petits angles D11

Cet instrument est situé au bout d'un guide de neutrons froids et la gamme de longueurs d'onde accessibles va de 5 à 20 Å. Il est schématisé sur la figure 15 et est équipé d'un multidétecteur plan de 3808 cellules réparties sur une surface de 64 × 64 cm. Ce détecteur peut être placé à une distance de l'échantillon variant entre 1 et 40 m. La collimation du faisceau incident peut, elle aussi, être variée entre 2 et 40 m, par interposition entre le monochromateur (un sélecteur de vitesse) et l'échantillon de portions de guide. La gamme de transfert de moment ainsi accessible va de 10^{-3} à 0,5 Å^{-1}. Ceci permet l'étude de structures ayant entre 10 et 5 000 Å environ de dimensions caractéristiques.

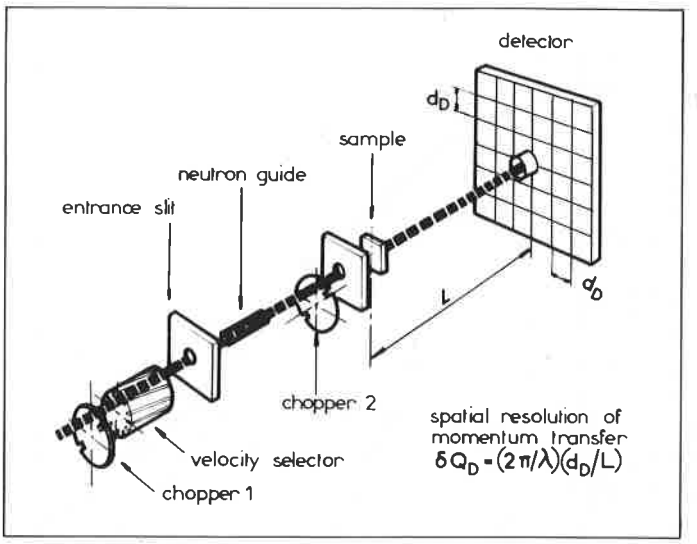

Figure 15. Schéma d'un spectromètre de diffusion élastique aux petits angles (D11 et l'ILL).

Bien que la brillance d'une source de neutrons soit bien inférieure à celle d'un tube de rayons X, dans le domaine de la diffusion aux petits angles, les neutrons montrent une nette supériorité. Ceci provient d'une part de ce qu'en diffusion aux petits angles, la source de bruit principale est le faisceau direct lui-même. Avec un instrument comme D11 on peut utiliser des distances de collimation allant jusqu'à 40 m, ce qui est bien entendu impossible avec les rayons X. D'autre part, dans le cas de systèmes hétérogènes, l'intensité diffusée est proportionnelle à un facteur de contraste (entre solvant et soluté par exemple), qui est souvent beaucoup plus faible dans le cas des rayons X que dans le cas des neutrons (33). Enfin les multiplicateurs pour rayons X sont toujours en cours de développement.

Appareils de diffusion inélastique

La grande supériorité des neutrons sur toutes les autres techniques spectroscopiques provient de ce que l'on peut faire varier, dans une grande gamme, l'énergie et le transfert de moment. La figure 16 indique à titre d'exemple, le domaine accessible aux spectromètres de l'ILL. Dans le cas de la lumière, on peut obtenir une résolution en énergie excellente, mais le transfert de moment reste inférieur à 2×10^{-3} Å^{-1} environ. Au contraire, dans le cas des rayons X, la gamme de Q couverte se rapproche de celle des neutrons, mais la résolution en énergie est assez médiocre (tant que le laser à RX n'aura pas vu le jour !).

Il existe toute une gamme de spectromètres pour l'étude de la diffusion inélastique des neutrons. En particulier l'étude des excitations élémentaires (phonons, magnons...) s'effectue à l'aide de spectromètres 3-axes, où la monochromatisation du faisceau incident et l'analyse en énergie du faisceau diffusé se font à l'aide de monocristaux. Nous décrivons ci-dessous deux instruments très utilisés pour l'étude des mouvements diffusifs, c'est-à-dire pour la diffusion dite quasi élastique. Le spectromètre à temps de vol IN5 permet d'enregistrer beaucoup de spectres simultanément, avec une résolution typique de 20 à 40 µeV. C'est l'appareil de choix pour l'étude des mouvements de réorientations ayant des temps caractéristiques de l'ordre de 10^{-11} s. Le spectromètre à diffusion en retour IN10 permet une bien meilleure résolution en énergie (typiquement 1 µeV), mais sa gamme d'exploration est limitée ($\pm$ 15 µeV environ). Cet appareil permet de mesurer des coefficients d'auto-diffusion très faible ($D \approx 10^{-7}$ cm^2/s) ou des transitions à fréquence très faibles (transitions dues à un effet tunnel par exemple).

Spectromètre à temps de vol IN5

Dans ce spectromètre, schématisé sur la figure 17, les neutrons venant d'un guide de neutrons froids passent à travers une série de trois disques tournant à grande vitesse et comportant une fenêtre

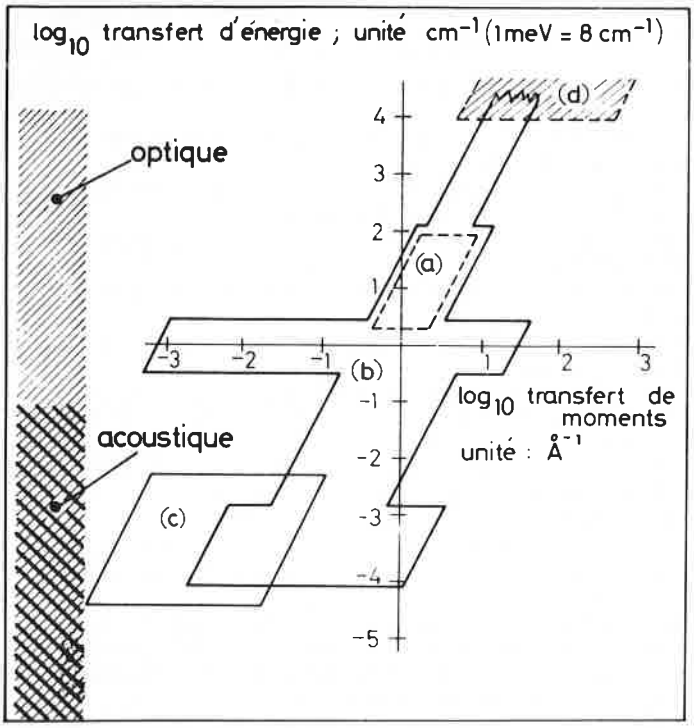

Figure 16. Ordres de grandeur de l'énergie $\hbar\omega$ et des vecteurs d'onde $\vec{Q}$ des mouvements qu'on peut étudier par diffusion inélastique des neutrons à l'ILL. La zone indiquée en *a* correspond aux possibilités telles qu'elles apparaissaient en 1970 ; la zone *b*, aux possibilités actuelles à l'ILL. Les zones *c* et *d* correspondent à des développements techniques en cours (d'après la référence 34).

transparente. On obtient à la sortie des bouffées de neutrons monochromatiques, dont la longueur d'onde peut être variée continûment entre 4 et 15 Å, en changeant la phase entre les disques. Un quatrième disque qui tourne à une vitesse sous-multiple de la vitesse des trois autres, permet d'ajuster la période entre les bouffées de neutrons. Les neutrons diffusées sont comptés par une série de 100 à 200 boîtes contenant 4 détecteurs à ^{3}He. La distance entre l'échantillon et les détecteurs est de 4 m, ce qui permet une très bonne précision sur la mesure du temps de vol des neutrons diffusés. Typiquement on enregistre de 20 à 40 spectres simultanément pour des angles de diffusion variant entre 5 et 130°. On obtient ainsi des spectres de temps de vol, dont un exemple est donné sur la figure 12. La résolution de cet instrument se dégrade rapidement lorsque la longueur d'onde décroît. Pour $\lambda = 10$ Å et une vitesse des disques de 15 000 t/mn, on obtient une fonction de résolution ayant une largeur

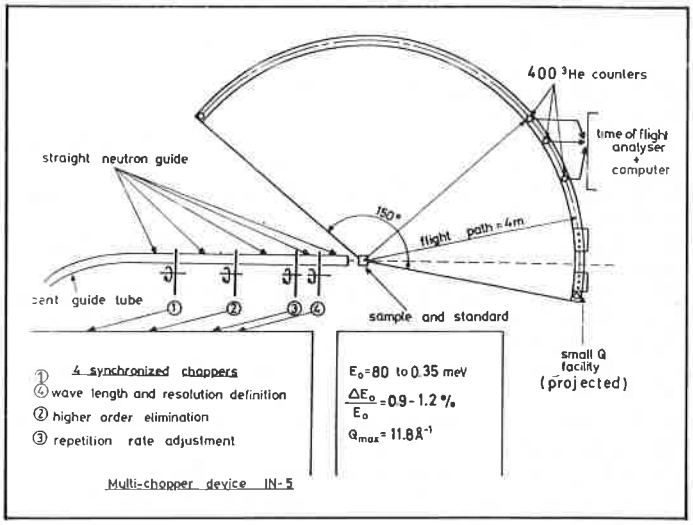

Figure 17. Schéma d'un spectromètre de diffusion inélastique à temps de vol (IN5 de l'ILL).

totale à mi-hauteur de 20 μeV environ. Il faut noter ici que la forme de cette fonction de résolution est très bien approximée par un triangle (les ailes sont très faibles); ceci est très important pour séparer expérimentalement un pic $\delta(\omega)$ d'une raie élargie (par exemple pour extraire le FSIE).

Spectromètre à diffusion en retour IN10

Ce spectromètre reçoit aussi des neutrons d'un guide de neutrons froids. La monochromatisation est assurée par un monocristal diffusant en retour, ce qui conduit à une longueur d'onde très bien définie. Ceci provient de ce que la résolution d'un faisceau réfléchi par un monocristal est limitée par la perfection (ou largeur mosaïque $\Delta\theta$) de celui-ci. En rétrodiffusion, la résolution $\Delta\lambda$ du faisceau diffusé dépend seulement au deuxième ordre de $\Delta\theta$. On obtient ainsi un faisceau monochromatique très bien défini ($\Delta\lambda/\lambda \sim 2 \times 10^{-4}$) arrivant sur l'échantillon. Les neutrons diffusés sont alors analysés par un monocristal, travaillant lui aussi en rétrodiffusion, et collectés par un détecteur. On peut mesurer jusqu'à 8 spectres simultanément pour des Q variant entre 0,07 et 2 Å^{-1} environ. Pour pouvoir détecter un changement d'énergie des neutrons lors de leur diffusion par l'échantillon, le cristal monochromateur oscille autour de sa position d'équilibre, le long du faisceau incident. La vitesse instantanée du monochromateur produit, par effet Doppler, un changement de l'énergie des neutrons qui arrivent sur l'échantillon. Ce changement d'énergie est alors compensé exactement par celui qui se produit lors de la diffusion par l'échantillon. On obtient ainsi une fonction de révolution approximativement lorentzienne et de largeur totale à mi-hauteur de 1 μeV typiquement. On peut balayer en énergie sur une gamme de l'ordre de $\pm$ 15 μeV.

V. Conclusion

Il nous faut rappeler que nous n'avons pas cherché à être complets. Une quantité d'autres domaines de la chimie que ceux qui sont cités dans cet article ont bénéficié des techniques neutroniques, allant jusqu'à des études de réactivité [cinétique de formation de composés intercalaires par exemple (35)]. Cependant il est clair qu'une description comme la nôtre, qui repose sur des résultats récents, parfois sur des études en cours, n'aurait pas été possible il y a quelques années. L'application des neutrons à la chimie a quitté le stade exploratoire où les chercheurs s'intéressaient plus à étudier les méthodes de la diffraction ou de la diffusion inélastique, qu'à répondre à des questions de structure ou de dynamique moléculaire qu'on ne pouvait résoudre par d'autres méthodes.

Il ne fait pas de doute que la chimie et la physico-chimie (la biologie elle-même pose en général aux neutrons des questions de physicochimie) abordent une période où elles dialogueront de façon très féconde avec les neutrons. Plusieurs nouvelles sources de neutrons doivent voir le jour dans les années qui viennent, en particulier le réacteur Orphée à Saclay en 1980 et la source pulsée à très haute intensité d'Harwell en 1982.

Il est intéressant d'observer que les chimistes sont dès le départ associés aux choix et à la définition des performances des spectromètres qui seront installés. L'existence d'instruments de performances encore accrues permettra aux neutrons d'accéder à de nouvelles classes de processus chimiques — comblant une fois de plus le fossé qui séparait jadis la physique et la chimie.

Remerciements

Les auteurs remercient le Docteur B. Jacrot pour les fructueuses discussions dont ils ont bénéficié.

Bibliographie

(1) B. Jacrot, *Rep. Prog. Phys.*, 1976, **39**, 911.
(2) L. Van Hove, *Phys. Rev.*, 1954, **95**, 249.
(3) Voir par exemple :
a) W. Marshall et S.W. Lovesey, « Theory of Thermal Neutron Scattering », Oxford University Press, 1971.
b) H. Boutin et S. Yip, « Molecular Spectroscopy with Neutrons », MIT Press, 1968.
c) G.E. Bacon, « Thermal Neutron Diffraction » Oxford University Press, 1976.
(4) T. Springer, « Quasielastic Neutron Scattering for the Investigation of Diffusive Motions in Solids and Liquids », Springer Tracts in Modern Physics, 1972, **64**.
(5) *a*) G.E. Bacon, « Neutron Scattering in Chemistry », Butterworths, 1977.
b) H. Dachs, Ed. « Neutron Diffraction », Topics in Current Physics, Vol. 6, Springer Verlag, 1978.
(6) *a*) A. Herpin, « Théorie du Magnétisme », PUF, 1968.
b) J.B. Goodenough, « Magnetism and the Chemical Bond », J. Wiley, 1966.
(7) G. Heger et D. Mullen, référence 16*a*, p. 439.
(8) P. Charpin, J. Michel et P. Rigny, *J. Inorg. Nucl. Chem. suppl.*, 1976, p. 131.
(9) M. Prager, B. Alefeld et A. Heidemann dans « Magnetic Resonance and Related Phenomena », p. 389, Proc. of the 19th Congress Ampère, Heidelberg, 1976.
(10) K. Henning, L.P. Kaun, B. Lippold, S. Matthies, W. Matz, W. Drexel, P. Seyfert et N.I. Moreva, *Solid State Comm.*, 1977, **21**, 297.
(11) A. Hüller et W. Press, référence 16*b*, Vol. I, p. 231.
(12) Voir par exemple : J. Dupuy et A.J. Dianoux Eds. « Microscopic Structure and Dynamics of Liquids », NATO ASI Series, Vol. B. 33, Plenum Press, 1978.
(13) P. Chieux, « Liquid Structure Investigation by Neutron Scattering », référence 5*b*, p. 271.
(14) Voir par exemple : B. Farnoux, *Ann. Phys.*, 1976, **1**, 73.
(15) J. P. Cotton, D. Decker, H. Benoit, B. Farnoux, J. Higgins, G. Jannink, R. Ober, C. Picot et J. des Cloizeaux, *Macromolécules*, 1974, **7**, 861.
(16) *a*) Proc. of the Conference on Neutron Scattering, Gatlinburg, Tennessee 1976 – ORNL Conf. 760601-P1 – National Technical Information Services, U.S. Dept. of Commerce, Springfield, Virginia.
b) « Neutron Inelastic Scattering », Proc. Conference AIEA, Vienne, 1977.
(17) J.K. Kjems, L. Passell, H. Taub, J.G. Dash et A.N. Novaco, *Phys. Rev.*, 1976, **B13**, 1446.
(18) H. Taub, L. Passell, J.K. Kjems, K. Carneiro, J.P. McTague et J.G. Dash, *Phys. Rev. Lett.*, 1975, **34**, 654.
(19) C. Marti, B. Croset, P. Thorel et J.P. Coulomb, *Surface Science*, 1977, **65**, 532.
(20) P. Thorel, B. Croset, C. Marti et J.P. Coulomb, référence 16*a*, p. 85.
(21) J.W. White, R.K. Thomas, T. Trewerm, I. Marlow and G. Bomchil, proposé à Surface Science.
(22) B.C. Tofield, « Structure and Bonding », 1975, **21**, 1.
(23) J.W. Bats, P. Coppens et A. Kvick, *Acta Cryst.*, 1977, **B33**, 1534.
(24) J.W. Bats et P. Coppens, *Acta Cryst.*, 1977, **B33**, 1542.
(25) B. Rees et A. Mitschler, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1976, **98**, 7918.
(26) P. Coppens, *Israël J. Chem.*, 1977, **16**, 144.
(27) P. Becker, *Physica Scripta*, 1977, **15**, 119.
(28) *a*) A.J. Leadbetter et R.E. Lechner, « Neutron Scattering Studies » dans « The Plastic Crystalline State », J.N. Sherwood Ed., J. Wiley, 1978.
b) F. Volino et A.J. Dianoux, « New Developments in Neutron Scattering for the Study of Molecular Systems : Structure and Diffusive Motions » dans « Organic Liquids », A.D. Buckingham, E. Lippert et S. Bratos Eds., J. Wiley, 1978.
(29) H. Hervet, A.J. Dianoux, R.E. Lechner et F. Volino, *J. Physique*, 1976, **37**, 587.
(30) G. Eckold, K. Funke, J. Kalus et R.E. Lechner, *J. Phys. Chem. Solids*, 1976, **37**, 1097.
(31) K. Funke, G. Eckold et R.E. Lechner, référence 12, p. 447.
(32) « Neutron Beam Facilities at the HFR available for Users. » Secrétariat Scientifique, ILL 156X, 38042 Grenoble Cedex.
(33) J.P. Cotton, Thèse, 1974. Note CEA-N-1743.
(34) J. Joffrin, *Courrier du CNRS*, 1978, **27**, 27.
(35) C. Riekel, proposé à *Solid State Comm.*; C. Riekel, H.G. Reznik, R. Schöllhorn et C.J. Wright, proposé à *J. Chem. Phys.*