Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 33 (1960)

Heft: [5]: Supplementum 5. Beiträge zur Entwicklung der Physik

Artikel: Effets de liaisons moléculaires et cristallines dans la diffusion des neutrons

Autor: Rossel, J.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-422252

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Effets de liaisons moléculaires et cristallines dans la diffusion des neutrons

Par J. Rossel, Institut de Physique de l'Université de Neuchâtel

1. Introduction

Le présent article ne saurait traiter de façon exhaustive le vaste domaine de la diffusion cohérente et incohérente des neutrons lents par les atomes liés dans les molécules ou les cristaux. La mise en opération des réacteurs nucléaires et des sources importantes de neutrons qu'ils représentent et les techniques de sélecteurs de vitesse et de monochromateurs à neutrons ont conduit à un développement rapide et considérable des moyens d'investigation de structure par diffraction des neutrons, méthode complétant et étendant efficacement celles plus traditionnelles faisant usage des rayons X et des électrons. Il faudrait un travail de grande ampleur pour passer en revue les multiples moyens expérimentaux mis en œuvre de 1945 à nos jours ainsi que les développements théoriques utilisés dans ces investigations. Plusieurs exposés d'ensemble ont déjà été publiés sur ce sujet et plus particulièrement sur la diffraction cristalline et l'optique neutronique (Cassels [1] [1]), Bacon [2]).

Notre intention est de relever, dans cet ensemble complexe, plus spécialement les phénomènes mettant en jeu les caractéristiques dynamiques des systèmes d'atomes diffusants et permettant par conséquent d'en étudier les propriétés. Il s'agit donc de l'intervention d'effets inélastiques liée à la transmission ou au gain d'impulsion du neutron dans les collisions qu'il subit avec les noyaux liés *).

Ces phénomènes attirèrent notre attention dès 1943 alors que nous avions entrepris l'étude de la diffusion neutron-proton aux très basses énergies à l'Institut de Physique de l'Ecole Polytechnique Fédérale de Zürich (E.P.F.). Un certain nombre de travaux furent ensuite effectués avec les moyens rudimentaires dont on disposait alors. Sans vouloir prétendre à une nette priorité, nous estimons qu'ils représentent une des premières contributions originales à l'étude, par diffusion des neutrons lents, des caractéristiques dynamiques des liaisons chimiques dans les molécules et les cristaux.

---

[1]) Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, page 74.

*) Après la rédaction de cet article (juin 1959) nous avons eu connaissance de l'exposé général très complet de E. Amaldi dans le «Handbuch der Physik» [31].

Après avoir rappelé les caractéristiques essentielles de la diffusion et de la diffraction neutroniques et de leurs possibilités dans l'étude des différents états d'agrégation de la matière, nous donnerons un bref aperçu des premières investigations réalisées à l'EPF dans ce domaine et essayerons ensuite de passer en revue les développements plus récents de ces méthodes.

2. Diffusion cohérente et incohérente des neutrons lents

Les neutrons d'énergie E inférieure à $^1/_{10}$ d'électron-volt ont une longueur d'onde de de Broglie $\lambda = h/p = h/\sqrt{2\,m\,E_n}$ supérieure à 1 Å environ, c'est-à-dire tombant dans le domaine des distances interatomiques dans les molécules et les cristaux. Il en résulte une diffusion cohérente, avec effets d'interférences, analogue à la diffraction des rayons X. Les informations qu'apporte l'étude de la diffusion des neutrons lents sont souvent complémentaires de celles que fournit la diffraction des rayons X et les étendent dans plusieurs directions. Un bref aperçu des principaux domaines d'application et une comparaison des deux méthodes permettra de préciser ce point. Nous ferons la division naturelle entre effets élastiques cohérents (diffraction) et effets inélastiques (cohérents ou incohérents).

A. *Diffusion élastique cohérente*

Pour les rayons X, la diffusion atomique élémentaire est électronique et l'amplitude de diffusion cohérente varie régulièrement avec le numéro atomique (proportionnelle à Z^2). Elle n'est pas isotrope mais possède une distribution angulaire donnée par un facteur de forme fonction de $\sin \vartheta/\lambda$, qui favorise la diffusion vers l'avant. L'onde diffusée subit un saut de phase de 180°.

Pour les neutrons, la diffusion atomique élémentaire est nucléaire et varie de façon plus ou moins erratique d'élément à élément, les propriétés nucléaires de diffusion n'étant pas liées directement au nombre Z. De plus, elle dépend du spin du noyau et de l'isotope, ce qui conduit à des effets incohérents (effet de spin et effet isotopique). La diffusion est isotrope; il en résulte que, au contraire des rayons X, la diffusion cohérente vers l'arrière reste importante ce qui permet une analyse plus simple et précise dans un certain nombre de cas, en particulier dans la diffusion par les gaz et par les liquides et solides amorphes. L'onde diffusée est en général déphasée de 180 degrés, comme pour les rayons X, mais avec quelques exceptions, notamment ^1H, ^{7}Li, Ti, V, Mn, ^{62}Ni.

Le neutron subit en outre l'influence des moments magnétiques atomiques ce qui produit une diffusion magnétique additionnelle cohérente ou diffuse qui n'existe pas pour les rayons X.

Les principales applications de la diffusion neutronique sous ce premier aspect sont les suivantes:

1. Etude par diffraction des structures cristallines contenant des éléments légers (en particulier hydrogène) dont la section de diffusion nucléaire est notable mais pour lesquels l'intensité de diffusion des rayons X est trop faible pour être décelée.

2. Comme corollaire à ces mesures de diffraction cristalline, la détermination de certaines propriétés nucléaires intéressantes en physique du neutron a été rendue possible, en particulier celle de l'amplitude de diffusion (scattering length) incohérente et cohérente pour un nuclide donné.

3. Etude de transitions ordre-désordre dans les alliages contenant des atomes de numéro atomique voisin et par conséquent indiscernable par les rayons X, par exemple Ni et Mn, Cu et Zn ou Fe et Co.

4. Examen de matériaux magnétiques par diffusion diffuse (diffuse scattering) dans les substances paramagnétiques et par diffraction dans les substances ferro, antiferro et ferrimagnétiques.

B. *Diffusion inélastique* (*cohérente et incohérente*)

Ces phénomènes sont liés aux questions qui nous occupent plus spécialement dans le présent exposé. Ils apparaissent nettement différents pour les rayons X et les neutrons. Pour une même longueur d'onde λ voisine de 1 Å, photons et neutrons ont même impulsion $p = h/\lambda$; cependant l'énergie du neutron est du même ordre de grandeur que les quanta de vibration caractéristiques des liaisons moléculaires ou cristallines, alors que celle du photon est d'un facteur environ 10^5 fois supérieur. D'autre part, le photon est diffusé par les électrons de l'atome et ne perd qu'une fraction minime de son énergie par collision élastique.

Au contraire des rayons X, la diffusion inélastique des neutrons lents apparaît donc comme une méthode efficace d'étude des liaisons chimiques par l'énergie qu'ils cèdent au réseau ou à la molécule et aussi inversément par l'énergie qu'ils peuvent en recevoir.

La mise en valeur de ces effets de diffusion inélastique des neutrons pour l'étude systématique des propriétés dynamiques des molécules, liquides et cristaux est relativement récente et n'a pas pris jusqu'ici un développement comparable aux méthodes de diffraction pure. Ceci est dû surtout aux difficultés considérables d'interprétation, le cadre théorique nécessaire n'étant encore que partiellement établi. Les applications possibles peuvent se grouper dans les 3 catégories suivantes:

1. Etude des liaisons dynamiques des molécules et de groupements atomiques dans les cristaux;

2. Détermination du spectre de vibration des réseaux cristallins;

3. Recherche sur les liquides et leurs transformations moléculaires.

Il convient d'indiquer enfin l'importance pratique de ces phénomènes de diffusion inélastique due aux liaisons chimiques pour les problèmes de thermalisation des neutrons tels qu'ils interviennent en technologie des réacteurs nucléaires.

3. Travaux effectués à l'EPF entre 1937 et 1947

La première expérience réalisée par PREISWERK (1937) [3] à l'institut de physique de l'EPF sur la diffusion cohérente des neutrons lents fut en même temps une des premières démonstrations des effets de diffraction neutronique dans les monocristaux.

Le dispositif utilisé, encore très rudimentaire, comportait un canon à neutrons composé d'une source de Ra + Be et d'un bloc de paraffine, un détecteur sous forme de chambre d'ionisation à bore et des diffuseurs d'aluminium constitués par des lames soit polycristallines soit monocristallines. La différence de transmission observée entre les deux types d'échantillons donnait la preuve des effets de diffraction produits dans le monocristal.

Une étude plus systématique et quantitative de diffusion cohérente élastique et inélastique par les molécules fut entreprise dès 1943 par GIBERT et ROSSEL [4] qui s'étaient proposé de mesurer la section efficace de diffusion des neutrons d'énergie voisine de zéro par les noyaux d'hydrogène. Pour le faisceau de neutrons lents utilisé et produit lui aussi au moyen d'un «Howitzer» de paraffine, l'influence des rotations et, dans certains cas, des vibrations moléculaires étaient importantes et il s'agissait justement d'en tenir compte par une mesure de diffusion en fonction de la température afin de déterminer la valeur limite de σ_{el} du noyau hydrogène pour $E_n \approx 0$, ce qui n'avait pas encore été effectué jusqu'alors de façon satisfaisante.

La base théorique de départ consistait dans la méthode, utilisée pour tous ces problèmes, du pseudopotentiel de FERMI [5] et appliquée dans une théorie semi-classique tenant compte des rotations moléculaires par l'introduction d'un tenseur de masse, théorie due à SACHS et TELLER [6].

Le pseudopotentiel d'interaction nucléaire de FERMI à rayon d'action nul permet de traiter le problème de diffusion par la formule d'approximation de BORN. Son expression

$$U = \frac{2\pi a}{\mu} \hbar^2 \delta\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}\right) = -\sqrt{4\pi\sigma_0}\, \frac{\hbar^2}{2\mu}\, \delta\left(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}\right) \tag{1}$$

fait intervenir la section de diffusion σ_0 par le noyau libre, ou la longueur de diffusion, a, correspondante, ainsi que la masse réduite μ du système neutron-noyau. Cette interaction ne prend une valeur différente de 0 qu'à la position $\boldsymbol{R}$ du noyau.

L'interaction entre le neutron et la molécule sera la somme d'expression analogue pour chaque noyau

$$V = \Sigma U_j \tag{2}$$

et la section efficace différentielle pour le passage de la molécule de l'état initial i à l'état final f avec une variation d'impulsion du neutron de $\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$ vaudra:

$$\sigma_{fi}\, d\Omega = \frac{k'}{k} \left| \frac{\mu}{2\pi\hbar^2} \int \Phi_f{}^* \, e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot \boldsymbol{r}} \, V \, \Phi_i \, \delta\tau \, d^3\boldsymbol{r} \right|^2 d\Omega. \tag{3}$$

Pour une molécule de masse finie, μ représente ici la masse réduite du système neutron-molécule. Ce résultat que σ est proportionnel à μ^2 précise immédiatement les 2 cas limites où l'effet des liaisons chimiques s'éliminent.

1. Si l'énergie des neutrons est grande relativement à l'énergie de liaison des atomes dans la molécule les noyaux peuvent être considérés comme libres et σ est la somme des σ_0.

2. Si par contre l'énergie des neutrons n'est pas suffisante pour exciter les rotations et les vibrations moléculaires, les noyaux se comportent comme des points matériels susceptibles seulement de translation. Si de plus la masse de la molécule peut être considérée comme infinie par rapport à celle du neutron, la section efficace par noyau prend la valeur maximum $\sigma_\infty = \left(\frac{1+A}{A}\right)^2 \sigma_0 = 4\,\sigma_0$ dans le cas des protons ($A = 1$).

Il est évident que l'agitation thermique de translation provoque un effet Doppler et que la distribution de vitesses des neutrons dans le faisceau incident doit être prise en considération. On peut tenir compte du premier effet en corrigeant pour la distribution des vitesses moléculaires $N(\boldsymbol{u})$

$$\sigma_{eff}(v) = \frac{1}{v} \int |\, \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u} \,|\; \sigma\,(|\, \boldsymbol{v} - \boldsymbol{u} \,|)\; N(\boldsymbol{u})\; d^3\,\boldsymbol{u} \tag{4}$$

et du second en intégrant cette expression sur la répartition des vitesses dans le flux de neutrons.

Le cas intermédiaire complexe où il faut tenir compte des liaisons du proton dans la molécule hydrogénée, ce qui impose en principe la connaissance complète des fonctions d'onde Φ_i et Φ_f a été abordé par SACHS et TELLER [6] avec les sérieuses restrictions suivantes permettant de traiter les rotations classiquement:

$$E_{rot} < E_n < E_{vib} \quad \text{et} \quad E_n > (E_{rot}\, kT)^{1/2}$$

où E_{vib} est la plus petite énergie de vibration et $E_{rot} = \hbar^2/I_{min}$ la plus grande des énergies de rotation.

Dans ces conditions l'introduction d'un tenseur de masse pour tenir compte des rotations conduit à une expression explicite pour σ et sa

dépendance de l'énergie ce pui permet d'effectuer par approximations successives les intégrations nécessitées par la distribution des vitesses relatives du neutron et de la molécule diffusante. La dépendance de la température intervenant dans le résultat final facilite l'étude expérimentale de ces effets moléculaires sur la diffusion des neutrons. Il a été possible à GIBERT et ROSSEL [4] d'en déduire la validité de l'approximation de SACHS et TELLER dans le domaine de températures approprié (20° K à 77° K) et de déterminer pour σ_H ($E_n \rightarrow 0$) la valeur (19,6 $\pm$ 1,4) barn, confirmée et précisée plus tard par des mesures par sélecteur de vitesses dans le domaine épithermique (MELKONIAN [7]:

$$\sigma = (20{,}36 \pm 0{,}10)\ b.$$

Ces résultats encourageants nous incitèrent (ROSSEL [8]), à étendre ces méthodes à l'étude de la molécule N_2 et de la liaison-hydrogène dans la glace et le phosphate de potassium KH_2PO_4. Dans ce cas il s'agissait de tenir compte des effets d'interférence dans le réseau cristallin en plus de la diffusion inélastique des neutrons par l'atome d'hydrogène dont on essaye de déterminer la liaison dynamique anisotrope dans le cristal. Pour les cristaux monoatomiques, la théorie avait été développée peu auparavant par WEINSTOCK [9]: la diffusion élastique et la diffusion inélastique dans le réseau étaient calculées par décomposition des ondes acoustiques en vibrations normales de la façon habituelle utilisée pour les rayons X. L'effet de la température sur l'excitation des quanta acoustiques était introduit par un facteur de BOLTZMANN et un spctre de fréquence de DEBYE.

Il fallait de plus, dans le cas de KH_2PO_4, tenir compte des rotations possibles des groupes PO_4. On pouvait tenter de leur appliquer la méthode utilisée par SACHS et TELLER pour les molécules. Enfin l'excitation des vibrations du groupe PO_4 par collisions inélastiques des neutrons était prise en considération en la supposant indépendante des autres effets. Il est clair qu'une telle manière de faire constitue une approximation dont il n'est pas aisé d'estimer la légitimité en l'absence d'une théorie complète. Les moyens expérimentaux dont nous disposions, en particulier le flux de neutrons faible et non monocinétique limitait la précision des mesures et compliquait singulièrement leur interprétation; les résultats obtenus ne pouvaient être que préliminaires. Néanmoins des évidences intéressantes concernant des effets de transition solide-liquide dans le cas de N_2 et l'indication d'une certaine mobilité de rotation des groupes H_2O dans la glace furent obtenus. Pour KH_2PO_4, monocristal tétragonal, des mesures de transmission dans la direction de l'axe c (direction normale aux ponts hydrogène O—H—O) et dans la direction perpendiculaire, fournirent une nette indication de l'anisotropie de la liaison de l'atome hydrogène dans le cristal et permirent sur la base de la théorie utilisée de

donner une valeur approximative pour la force élastique dans la direction parallèle et perpendiculaire à la liaison.

D'autres recherches entreprises en particulier sur la molécule de méthane CH_4 furent ensuite interrompues en raison des équipements expérimentaux trop limités dont nous disposions et à la suite de la mise en fonction, dans les grands laboratoires américains, des nouveaux moyens très puissants fournis par les réacteurs nucléaires.

Remarquons maintenant déjà que l'application de ces méthodes à l'étude de la liaison hydrogène dans les grands laboratoires équipés de réacteurs n'a été continuée qu'à partir de 1953 par BACON et collaborateurs [10] en Angleterre et par PETERSON et coll. [11] ainsi que PEPINSKI et coll. [12] aux USA. Les mesures ont porté surtout sur la position des atomes d'hydrogène dans le cristal et l'amplitude de la vibration de zéro mais, à notre connaissance, une détermination de la force de liaison par collision inélastique des neutrons n'a pas été reprise jusqu'ici.

4. Développements récents (1950 à 1959)

A. *Diffusion moléculaire*

La première extension de la théorie sur la base de la méthode semi-classique du tenseur de masse de SACHS et TELLER est due à MESSIAH [13]. Celui-ci introduit l'influence de l'excitation des vibrations moléculaires sur les collisions élastiques et inélastiques des neutrons et donne une expression explicite pour les sections efficaces totales de diffusion de la molécule H_2 et CH_4. Il part du pseudopotentiel de Fermi et de l'approximation de Born et introduit pour les éléments de matrice relatifs aux translations et aux rotations les conditions $E_n > E_{rot}$, $E_n > (E_{rot}\ \mathrm{kT})^{1/2}$ permettant l'approximation classique du tenseur de masse. Ces éléments de matrice assurent ainsi simplement la conservation des impulsions et moments cinétiques. L'auteur néglige les termes d'interférence provenant des contributions des différents noyaux de la molécule, termes qui sont faibles par suite de la longueur d'onde relativement petite des neutrons correspondants aux conditions ci-dessus. Seul l'élément de matrice de vibration requiert un calcul détaillé par une décomposition en vibrations normales de la molécule considérée.

La figure 1 empruntée à l'article de MESSIAH montre que le résultat pour la section efficace de collisions élastiques de CH_4 par exemple, est en accord satisfaisant avec les valeurs expérimentales (MELKONIAN [7]).

Différentes théories faisant appel à diverses méthodes d'approximation ont été développées par la suite en particulier par SPIERS [14], ALCOCK et HURST [15] et spécialement par POPE [16] pour la section efficace différentielle avec application à la molécule CH_4.

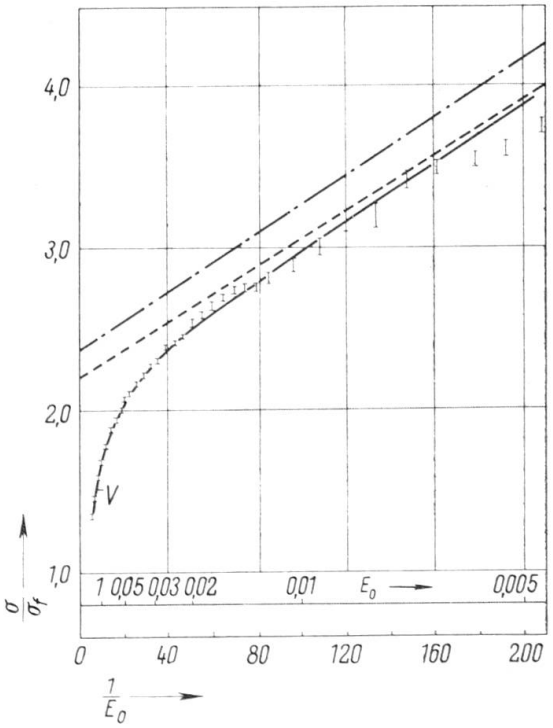

Figure 1

Variation avec l'énergie de la section efficace par proton pour la diffusion des neutrons par la molécule CH_4 à température normale (300° K). Courbe en trait plein d'après la théorie de MESSIAH [13] incluant les vibrations avec indication de l'asymptote. La courbe trait-point correspond à la théorie du rotateur rigide (tenseur de masse) de SACHS et TELLER [6].

L'étude dans toute sa généralité du problème de la diffusion des neutrons lents par une collection de noyaux (molécules, gaz, liquides ou cristal) a été abordée plus spécialement par PLACZEK [17] et par WICK [18]. Ces auteurs abordent le problème par la limite opposée c'est-à-dire celle ou l'énergie des neutrons est grande par rapport à l'espacement des niveaux de vibration du système ($E_n > \Delta E_{vib}$), le premier dans le cas des noyaux lourds, le second en se libérant de cette limitation. Ils considèrent en particulier l'application de leurs résultats au calcul de la section de diffusion différentielle par une molécule simple (oscillateur harmonique, isotrope et anisotrope) et au calcul de la variation avec l'énergie de la section totale de diffusion.

Une des plus importantes contributions qui aient été apportées plus récemment à la théorie de la diffusion moléculaire est celle de ZEMACH et GLAUBER [19] qui s'attaquent au problème général et fondamental de la section différentielle de diffusion pour une énergie quelconque des neutrons lents. Leur méthode s'inspire d'un procédé déjà utilisé par WICK et qui consiste à représenter la fonction δ exprimant dans la formule de BORN la conservation de l'énergie en une série de FOURIER.

Introduisant l'expression (2) pour le potentiel d'interaction dans l'expression (3) pour la section efficace différentielle, on obtient en effet

$$\sigma_{fi}\, d\Omega = \frac{k'}{k}\mu^2 \left| \int \Phi_f\, e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\cdot \boldsymbol{r}}\, \Sigma \frac{a_j}{\mu_j}\, \delta\big(\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R}_j\big)\, \Phi_i\, d\tau\, d^3\boldsymbol{r} \right|^2 d\Omega \qquad (5)$$

En intégrant sur r on obtient:

$$\sigma_{fi}\, d\Omega = \frac{k'}{k}\mu^2 \left| < \Phi_f \left| \Sigma \frac{a_j}{\mu_j}\, e^{i(\boldsymbol{k}-\boldsymbol{k}')\boldsymbol{R}_j} \right| \Phi_i > \right|^2 \qquad (6)$$

En écrivant pour le gain d'impulsion et le gain d'énergie du neutron

$$\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} \quad \text{et} \quad \varepsilon = \frac{\hbar^2}{2\,m}\,(k'^2 - k^2)$$

on note que la conservation de l'énergie impose les conditions:

$$\varepsilon = E_i - E_f \quad \text{et} \quad \varepsilon + \frac{\hbar^2}{2\,m}\,k^2 \geqslant 0.$$

La section de diffusion effectivement mesurée est une somme de σ_f sur tous les états finaux f satisfaisant aux conditions ci-dessus et une moyenne sur les états initiaux i donnée par la distribution d'équilibre thermique des molécules.

On pourra donc en introduisant une fonction de Dirac donner le résultat de la sommation sous la forme

$$\sigma_i(\vartheta) = \sum_f \int_{\varepsilon = -\hbar^2 k^2/2m}^{\infty} d\varepsilon\; \delta\,(E_i - E_f - \varepsilon)\; \sigma_{fi}(\vartheta) \qquad (7)$$

et en exprimant la fonction δ en série de Fourier:

$$\sigma_i\,(\vartheta) = \frac{1}{2\pi} \int_{\varepsilon_0}^{\infty} d\varepsilon \int_{-\infty}^{+\infty} dt\, e^{-i\,\varepsilon\, t}\, e^{i\,(E_i - E_f)\,t}\, \sigma_{fi}(\vartheta) \qquad (8)$$

Le procédé fondamental de Zemach et Glauber qui intervient maintenant consiste à introduire une représentation par opérateur des variables dynamiques du système diffusant, par exemple pour l'énergie par la relation

$$\exp(-\,i\,E_f\,t)\,\Phi_f = \exp(-\,i\,H\,t)\,\Phi_f\,.$$

Cette méthode permet d'effectuer implicitement de façon complète la somme sur les contributions de toutes les transitions moléculaires (translation, rotation, vibration) compatibles avec les lois de conservation.

Retenons ici plus particulièrement les résultats obtenus pour la section efficace différentielle du méthane et exprimée dans la figure 2 (empruntée à l'article en question) où sont indiqués les points expérimentaux de Alcock et Hurst (1949 et 1951) ainsi que la courbe calculée précédemment par Pope (1952).

Mentionnons encore en relation avec ces travaux sur la diffusion moléculaire un article de Krieger et Nelkin [20]. On y montre comment

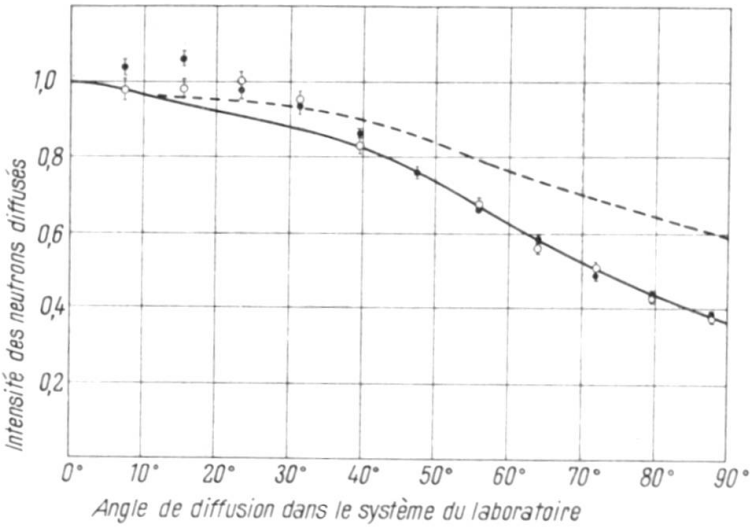

Figure 2

Distribution angulaire de la diffusion des neutrons de $7{,}23 \cdot 10^{-2}$ eV par la molécule CH_4. Courbe en trait plein calculée par ZEMACH et GLAUBER [19]; courbe en pointillés d'après les calculs de POPE [16].

l'approximation du tenseur de masse de SACHS et TELLER pour les collisions élastiques avec prise en considération des effets de vibration et d'interférence peut se déduire de façon naturelle du formalisme opérationnel de ZEMACH et GLAUBER. Nous citerons enfin un essai théorique intéressant de MAZO et ZEMACH [21] dont le but est de permettre l'application de la diffusion des neutrons lents à l'étude des propriétés statistiques des gaz non parfaits en particulier l'étude des effets de densité et l'influence du champ intermoléculaire. Notons qu'une telle préoccupation s'était déjà manifestée dans une recherche théorique de VAN HOVE [22] sur la diffusion des neutrons par des systèmes de particules en interaction (gaz denses et liquides).

B. *Diffusion cristalline*

Comme nous l'avons déjà indiqué les premiers calculs théoriques de la diffusion élastique et inélastique des neutrons lents dans les cristaux ont été effectués par WEINSTOCK [9]. Les travaux déjà cités de PLACZEK et WICK revisent et complètent ces résultats dans le domaine des énergies élevées. Ils constituent avec plus spécialement ceux de AKHIEZER et POMERANCHUK [23], de WALLER et FRÖMAN [24] et ceux, particulièrement importants obtenus ensuite par PLACZEK et VAN HOVE [25], une base théorique déjà suffisante pour l'interprétation d'une bonne part des expériences de diffusion cristalline.

On doit distinguer les processus où le neutron est soit diffusé élastiquement, soit inélastiquement avec la production ou la disparition d'un

seul quantum de vibration du réseau (processus à un phonon) ou de plusieurs quanta (processus à plusieurs phonons).

Les processus inélastiques du second type à plusieurs phonons sont encore très difficilement interprétables théoriquement et doivent être maintenus à un niveau négligeable dans les études expérimentales si l'on veut tirer de celles-ci des indications valables sur les caractéristiques dynamiques du cristal.

Pour la diffusion cohérente le processus élastique est gouverné par la loi de BRAGG.

$$\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = 2\pi\boldsymbol{\tau} \quad \text{avec} \quad k^2 = k'^2$$

la première relation reliant de façon bien connue la variation du vecteur d'onde du neutron à un vecteur $\boldsymbol{\tau}$ du réseau réciproque du cristal (construction de la sphère d'EWALD), la seconde exprimant la conservation de l'énergie du neutron.

Les processus à un phonon satisfont à la conservation de l'impulsion et de l'énergie pour l'ensemble neutron-phonon-cristal, condition qui s'exprime par

$$\boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k} = 2\pi\boldsymbol{\tau} + \boldsymbol{q} \quad \text{et} \quad E'_n - E_n = h\nu$$

où $\boldsymbol{q}$ et ν sont le vecteur de propagation et la fréquence du mode normal de vibration auquel appartient le phonon et E_n et E'_n les énergies initiale et finale du neutron.

La relation de dispersion entre ν et $\boldsymbol{q}$ est une propriété fondamentale du cristal, déterminée par les forces interatomiques et la structure géométrique du réseau.

L'utilisation d'un faisceau de neutrons incidents monocinétiques et la mesure de la distribution d'énergie des neutrons diffusés dans une direction particulière fournit la base expérimentale à partir de laquelle une détermination de $\nu = \nu(\boldsymbol{q})$ par collision inélastique des neutrons est possible. L'énergie E'_n et le vecteur de propagation $\boldsymbol{k}'$ des groupes de neutrons observés et qui satisfont aux relations de conservation ci-dessus permettent d'établir, point par point et de direction en direction, la relation entre ν et $\boldsymbol{q}$. Les premières expériences effectuées dans ce sens par BROCKHOUSE et coll. [26], par JACROT [27] et par CARTER, HUGHES et PALEVSKY [28] ont démontré clairement les intéressantes possibilités de cette méthode. De plus, comme la théorie prédit que la section efficace σ d'un processus à un phonon est proportionnelle au carré de la composante du vecteur de polarisation du phonon dans la direction de $\boldsymbol{K} = \boldsymbol{k}' - \boldsymbol{k}$, une mesure répétée de σ pour le même mode de vibration mais pour différentes orientations doit permettre la mesure de la polarisation du mode de vibration cristalline étudiée. Une investigation détaillée du cristal d'aluminium utilisant cette méthode de diffusion inélastique cohérente a été effectuée par BROCKHOUSE et STEWART [29].

Par une mesure de la diffusion inélastique incohérente il est possible de déterminer la distribution $g(\nu)$ des modes de vibration du cristal; en effet, la théorie montre que la section efficace pour un changement d'énergie $\Delta E = h\,\nu$ est précisément proportionnelle à $g(\nu)$ pour un cristal cubique. Le vanadium pour lequel le noyau possède une section de diffusion cohérente très faible est un matériel de choix pour une telle étude. STEWART et BROCKHOUSE [29] en particulier, ont mesuré avec une bonne résolution le spectre en question. Leurs résultats principaux sont donnés dans la figure 3 qui est extraite de leur publication.

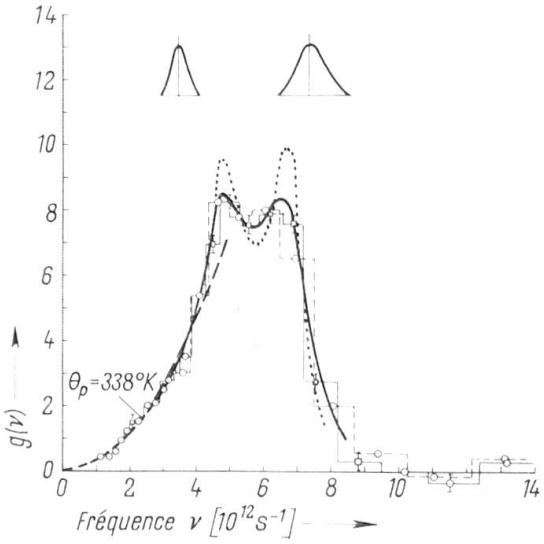

Figure 3

Spectres des vibrations de V, d'après BROCKHOUSE et STEWART [29]. Le trait pointillé est corrigé pour tenir compte de la résolution instrumentale. La courbe en pointillés épais, sur la partie gauche du graphique, représente une partie du spectre de DEBYE pour $\theta_D = 338°$ K, déduite des mesures de chaleur spécifique à basse température.

Les problèmes mathématiques posés par la théorie de la diffusion cohérente pour les processus à plusieurs phonons font actuellement l'objet de diverses études parmi lesquelles nous relèverons celle particulièrement détaillée de SJÖLANDER [30] qui comporte des calculs numériques relatifs au cristal de KCl.

5. Perspectives

L'étude des propriétés moléculaires et cristallines par diffusion inélastique cohérente ou incohérente des neutrons lents n'en est certainement qu'à ses débuts. Longtemps retardée par le manque de théories adéquates la recherche expérimentale par ces méthodes peut, maintenant que des bases théoriques plus complètes existent, se développer régulièrement.

Comme pour les mesures par diffraction pure, la mise en œuvre de sources de neutrons plus puissantes permettra de combler une lacune encore gênante, celle de la résolution trop limitée comparativement à la diffraction et diffusion des rayons X, surtout pour les neutrons de très faible énergie (neutrons froids) à la limite inférieure du spectre de MAXWELL pour les neutrons de réacteurs.

On peut prévoir l'extension des recherches sur le spectre de vibration des cristaux et une analyse toujours plus précise des relations de dispersion dans les réseaux cristallins, y compris les directions de polarisation des ondes acoustiques.

Dans le domaine des propriétés des gaz, liquides et solides moléculaires, des travaux théoriques récents, en constante progression ouvrent la voie à une interprétation quantitative valable des mesures relatives aux champs intermoléculaires et à leur modification, au cours de transitions en phase liquide ou solide. De telles investigations par diffusion des neutrons devraient fournir des informations beaucoup plus directes et complètes sur ces phénomènes que ne l'a pu jusqu'ici la diffusion des rayons X pour lesquels la variation d'énergie est toujours extrêmement faible.

BIBLIOGRAPHIE

[1] J. M. CASSELS, *Progress in Nuclear Physics*, vol. I (édit. A. FRISCH 1950).
[2] G. E. BACON, *Neutron Diffraction* (Clarendon Press, Oxford 1955).
[3] P. PREISWERK, Helv. Phys. Acta *10*, 400 (1937).
[4] A. GIBERT et J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta *19*, 285 (1946).
[5] E. FERMI, Ric. scient. *7*, 13 (1936).
[6] R. G. SACHS et E. TELLER, Phys. Rev. *60*, 18 (1941).
[7] E. MELKONIAN, Phys. Rev. *76*, 1744 (1949).
[8] J. ROSSEL, Helv. Phys. Acta *20*, 105 (1947).
[9] R. WEINSTOCK, Phys. Rev. *65*, 1 (1944).
[10] G. E. BACON et R. S. PEASE, Proc. Roy. Soc. [A] *220*, 397 (1953); *230*, 359 (1955).
[11] S. W. PETERSON, H. A. LEVY et S. H. SIMONSEN, J. chem. Phys. *21*, 2084 (1953); Phys. Rev. *93*, 1120 (1954).
[12] TENZER, FRAZER et R. PEPINSKY, Amer. Cryst. Assoc. French Lick Meeting, June 1956.
[13] A. MESSIAH, Phys. Rev. *84*, 204 (1951).
[14] P. R. SPIERS, Phys. Rev. *75*, 1765 (1949).
[15] N. Z. ALCOCK et D. G. HURST, Phys. Rev. *75*, 1609 (1947); *83*, 1100 (1951).
[16] N. K. POPE, Can. J. Phys. *30*, 597 (1952).
[17] G. PLACZEK, Phys. Rev. *86*, 377 (1952).
[18] G. C. WICK, Phys. Rev. *94*, 1228 (1954).
[19] A. C. ZEMACH et R. J. GLAUBER, Phys. Rev. *101*, 118 (1956); *101*, 129 (1956).
[20] T. J. KRIEGER et M. S. NELKIN, Phys. Rev. *106*, 290 (1957).
[21] R. M. MAZO et A. C. ZEMACH, Phys. Rev. *109*, 1564 (1958).
[22] L. VAN HOVE, Phys. Rev. *95*, 249 (1954).
[23] A. AKHIEZER et I. POMERANCHUK, J. Phys. (USSR) *11*, 167 (1947).

[24] I. WALLER et P. O. FRÖMAN, Ark. Fysik *4*, 183 (1951).
[25] G. PLACZEK et L. VAN HOVE, Phys. Rev. *93*, 1207 (1954).
[26] B. N. BROCKHOUSE et A. T. STEWART, Phys. Rev. *100*, 756 (1955).
[27] B. JACROT, Comptes Rendus *240*, 745 (1955).
[28] R. S. CARTER, H. PALEVSKY et D. J. HUGHES, Phys. Rev. *106*, 1168 (1957).
[29] B. N. BROCKHOUSE et A. T. STEWART, Rev. Mod. Phys. *30*, 236 et 250 (1958).
[30] A. SJÖLANDER, Ark. Fysik *13*, 199 et 215 (1958).
[31] E. AMALDI, *Handbuch der Physik*, Bd. XXXVIII/2 (S. Flügge Edit. Springer 1959) p. 1–659 plus spécialment p. 393–456.