

Structure des liquides à haute température, méthodes de diffraction neutron/rayons X et absorption des rayons X

Laurent Cormier

Institut de Minéralogie, de Physique des Matériaux et de Cosmochimie

Université Pierre et Marie Curie Paris 6 - CNRS - Paris



Liquide vs. verre

- ✓ Dynamique !
- ✓ Effets de la température sur la structure
 - Quels aspects de la structure changent avec T ?
 - Peut-on les détecter, les quantifier ? Est ce que ces différences sont importantes?
 - Comment peut-on les relier aux propriétés ?



The melt– glass comparison thus becomes a question of just what aspects of the structure change with temperature, at what rate, whether such changes can be detected and quantified, and how they can be related to bulk properties.

Stebbins (2008)

Structure du verre = structure du liquide à T_g

Quelles sont les principales questions structurales ?

- Environnement local :
coordinance, distance avec premiers voisins, nature des voisins,
symétrie du polyèdre de coordination, angles de liaisons,
liaisons homo (-Se-Se, As-As) vs. hétéropolaire (Si-O, B-O, Ge-S)
- Redox
- Environnement à moyenne distance :
distribution et mélange des cations,
polymérisation du réseau, angles entre les unités de base,
connectivité entre les unités (liaisons par sommet, arête ...),
dimensionnalité, anneaux

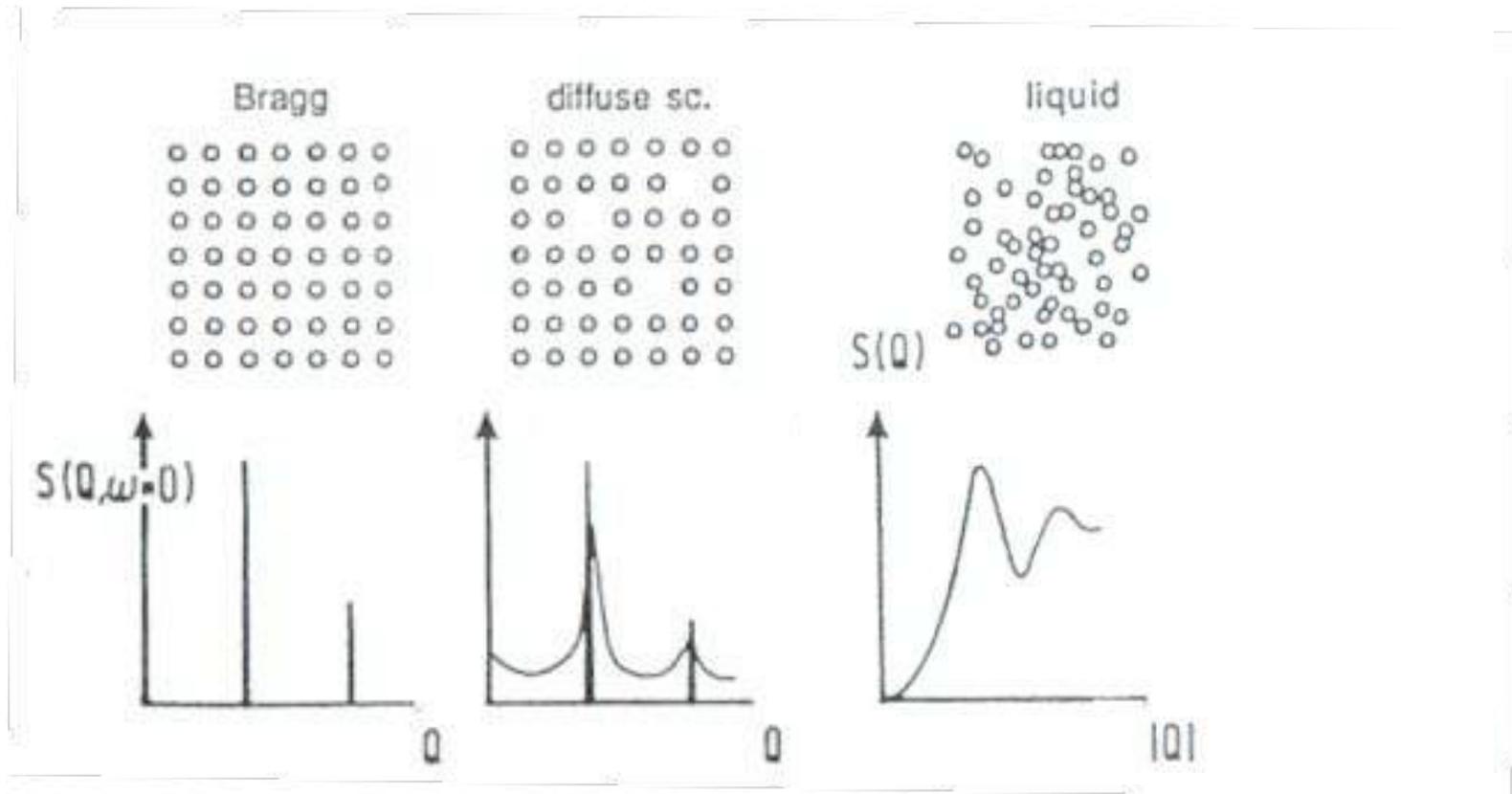
LES MÉTHODES DE DIFFRACTION

Diffusion - Diffraction

Diffraction

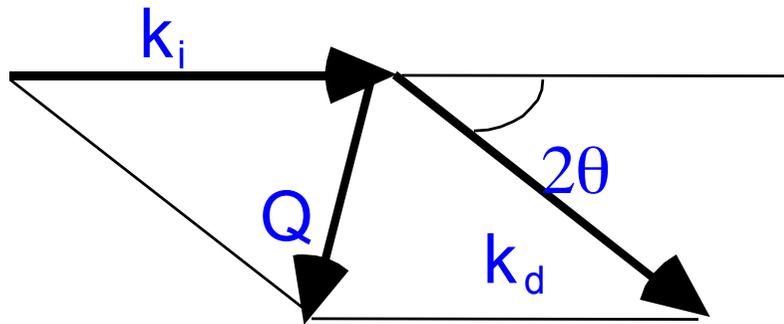
Diffusion
diffuse

Diffusion
diffraction



En anglais => Diffraction
Diffusion
Scattering

Quelques définitions



Vecteur d'onde de module $k_i = 2\pi/\lambda$

Vecteur de diffusion $\vec{Q} = \vec{k}_d - \vec{k}_i$

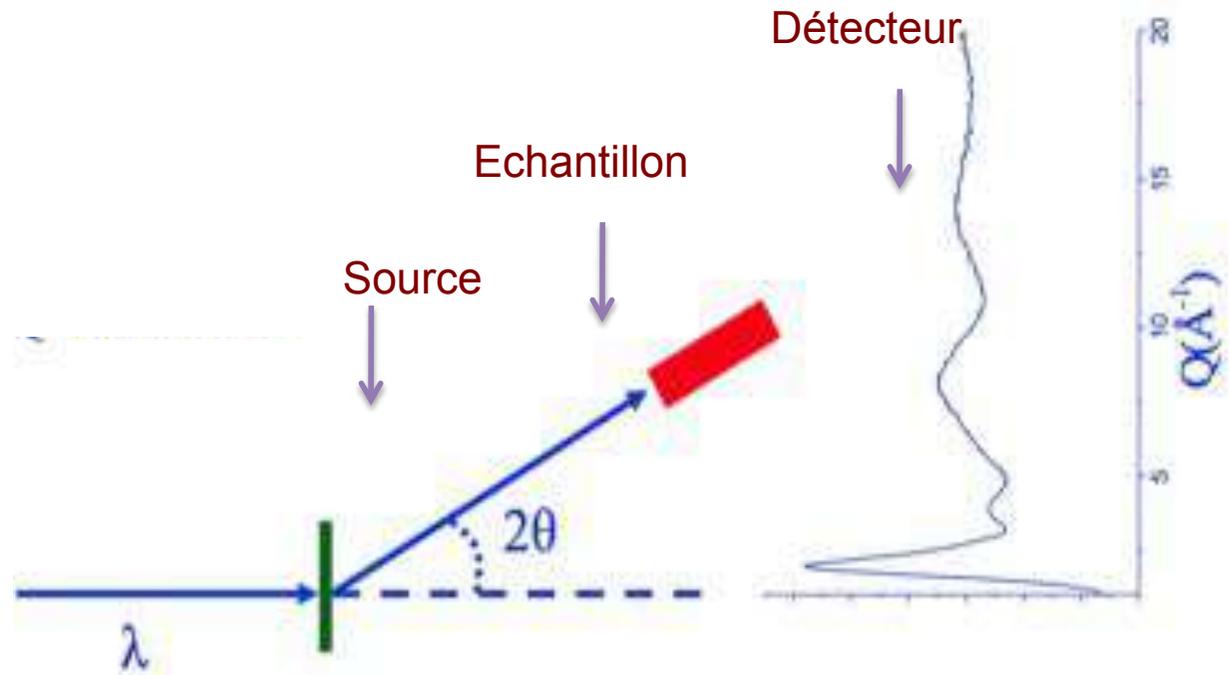
Diffusion élastique $k_i = 2\pi/\lambda = k_d = k$

λ : longueur d'onde de la particule incidente

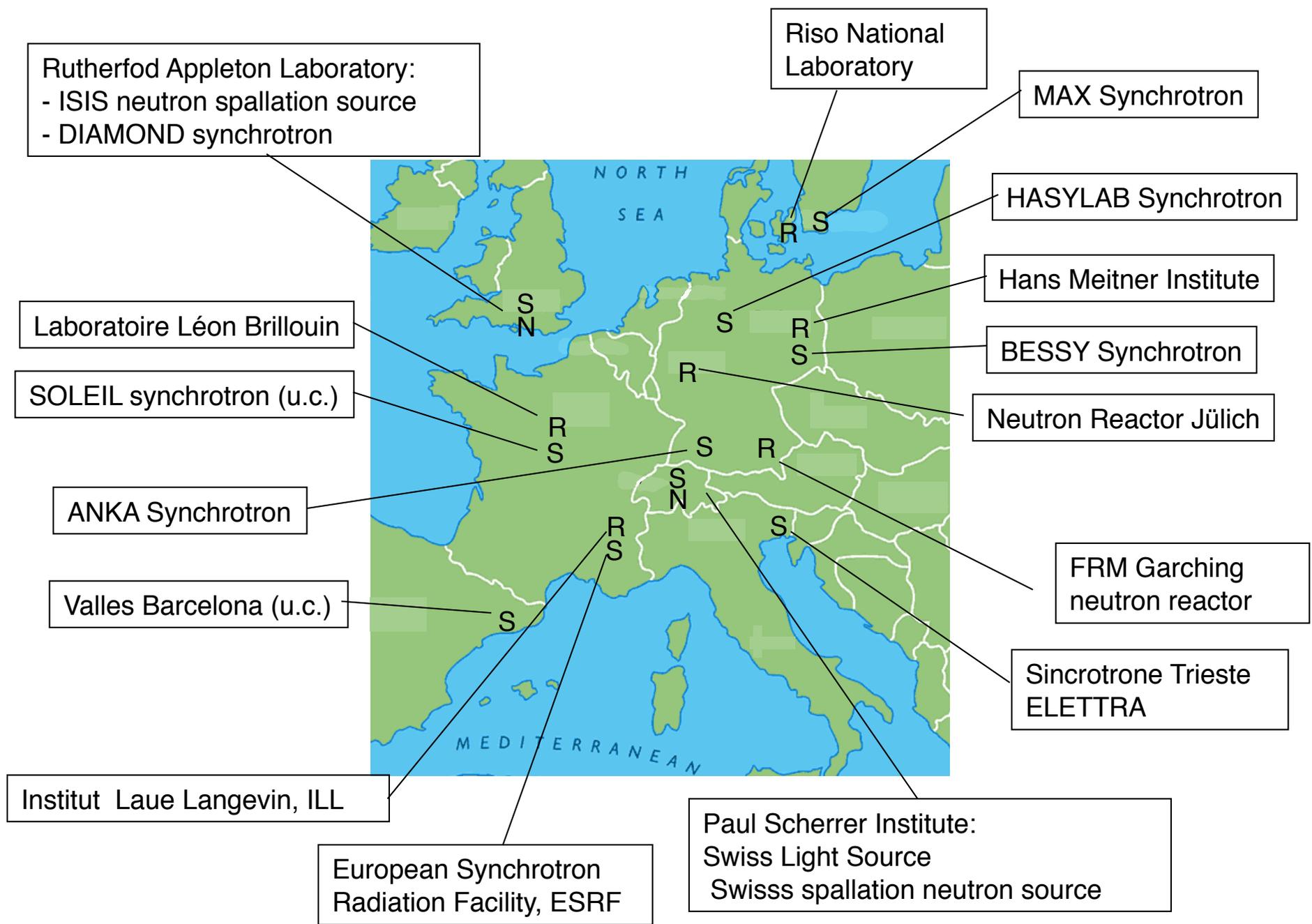
2θ : angle de diffraction

$$Q = 2k \sin\theta$$

$$Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$$



⚠ Q est parfois noté k (surtout en RX)



Rutherford Appleton Laboratory:
 - ISIS neutron spallation source
 - DIAMOND synchrotron

Riso National Laboratory

MAX Synchrotron

HASYLAB Synchrotron

Hans Meitner Institute

BESSY Synchrotron

Neutron Reactor Jülich

FRM Garching neutron reactor

Sincrotrone Trieste ELETTRA

Paul Scherrer Institute:
 Swiss Light Source
 Swiss spallation neutron source

European Synchrotron Radiation Facility, ESRF

Institut Laue Langevin, ILL

Valles Barcelona (u.c.)

ANKA Synchrotron

SOLEIL synchrotron (u.c.)

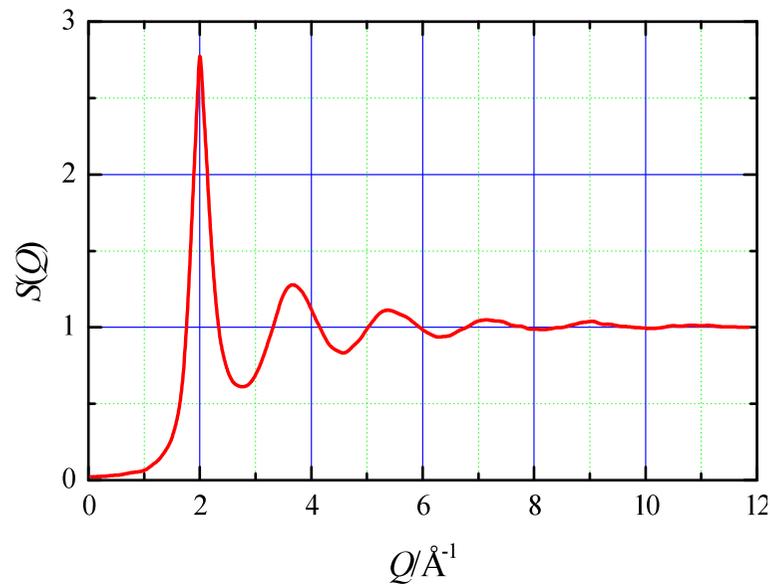
Laboratoire Léon Brillouin

Matériaux isotropes

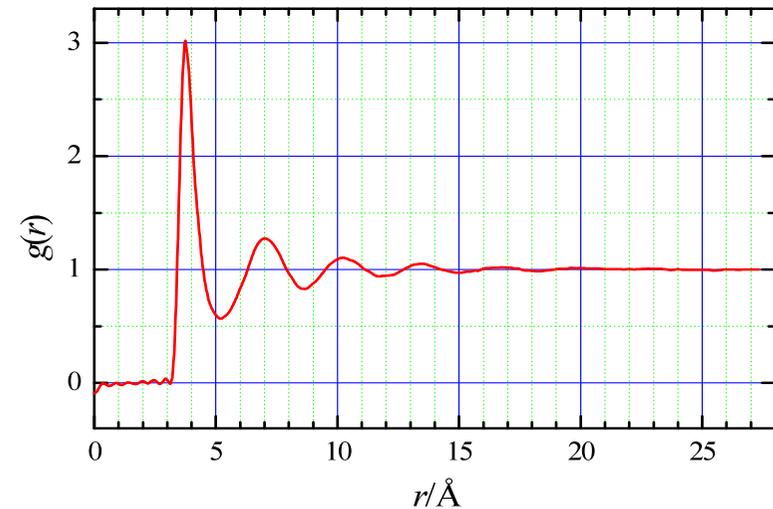
Cas des amorphes, liquides ...

$$S(Q) - 1 = \rho_0 \int_0^\infty 4\pi r^2 [g(r) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr$$

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^\infty 4\pi Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

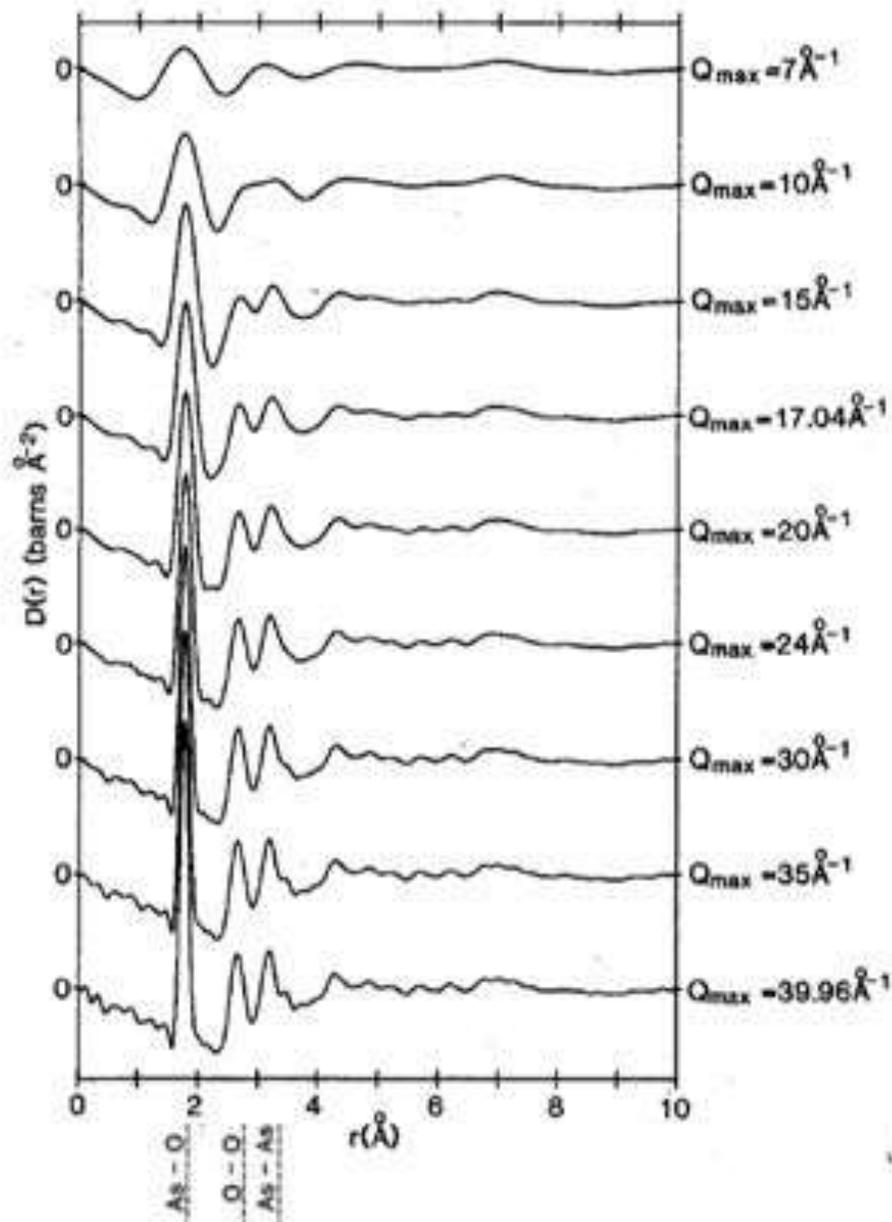


$S(Q)$ facteur de structure
Espace réciproque, Q (\AA^{-1})



$g(r)$ fonction de corrélation
Espace réel, r (\AA)

effets de domaine en Q



Intégration limitée à Q_{\max}

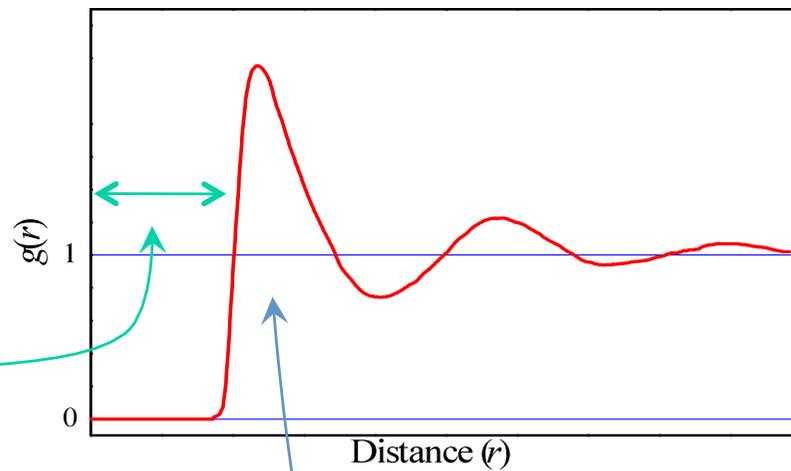
$$g(r) - 1 \propto \int_0^{Q_{\max}} Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$$Q = 4 \pi \sin\theta / \lambda$$

Fonction de distribution de paire $g(r)$

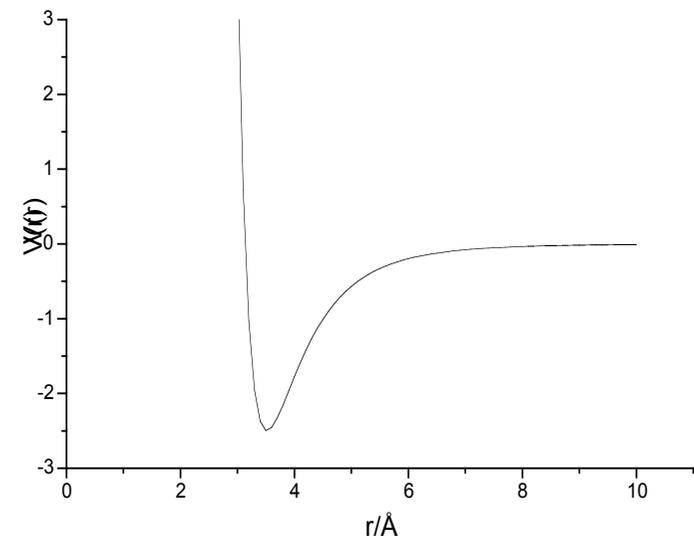
Mesure la probabilité de 2 atomes d'être séparés d'une distance r

Répulsion atomique



Minimum du potentiel de paire

Potentiel interatomique



Systeme polyatomique

Formalisme de Faber-Ziman

Systeme de n
especes chimiques



$$S(Q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} S_{\alpha\beta}(Q)$$

$n(n+1)/2$ facteurs partiels
indépendants $S_{\alpha\beta}(Q)$

Fonctions de
distribution de
paire partielle

$g_{\alpha\beta}(r)$ et $S_{\alpha\beta}(Q)$ sont reliés par une transformée de Fourier

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^{\infty} 4\pi Q^2 [S_{\alpha\beta}(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ$$

$g_{\alpha\beta}(r)$ probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α

Concentration
atomique

Longueur de
diffusion

Facteurs de
structure
partiels

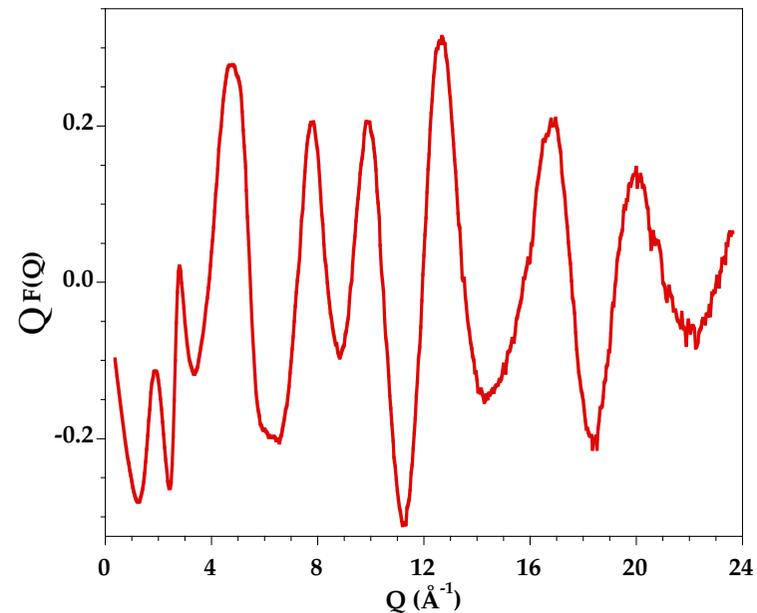
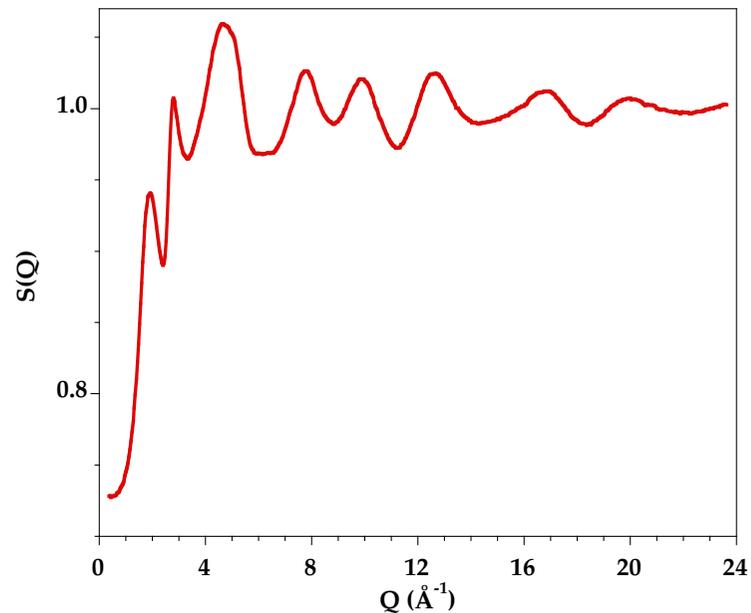
Fonctions dans l'espace réciproque

$S(Q)$ facteur de structure

$F(Q)=S(Q)-1$ fonction d'interférence

$$S(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 1 \quad S(Q) \geq 0$$

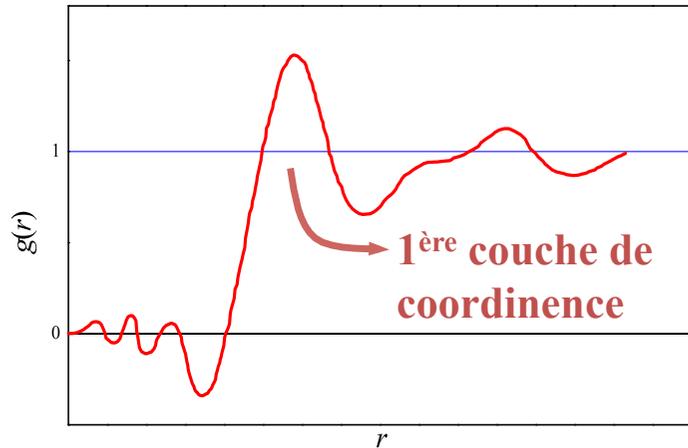
$$F(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 0$$



D.A. Keen, *A comparison of various commonly used correlation functions for describing total scattering*, J. Appl. Cryst. 34 172-177 (2001).

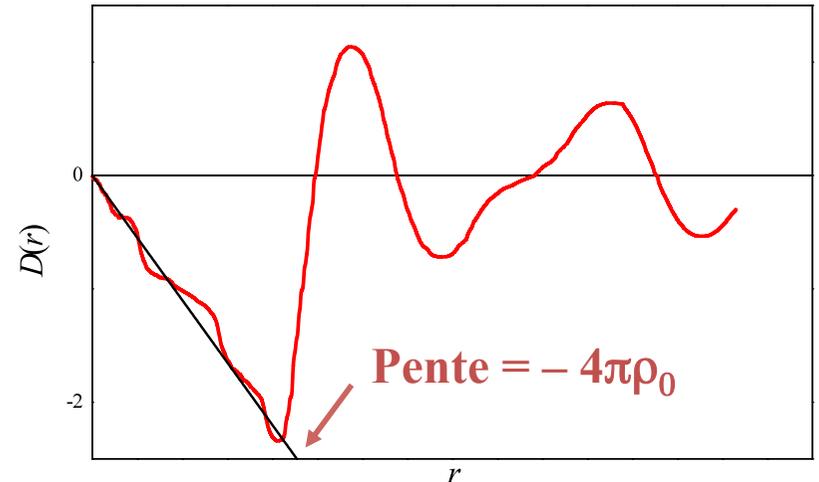
Fonctions dans l'espace réel

✓ Fonction de distribution de paire $g(r)$

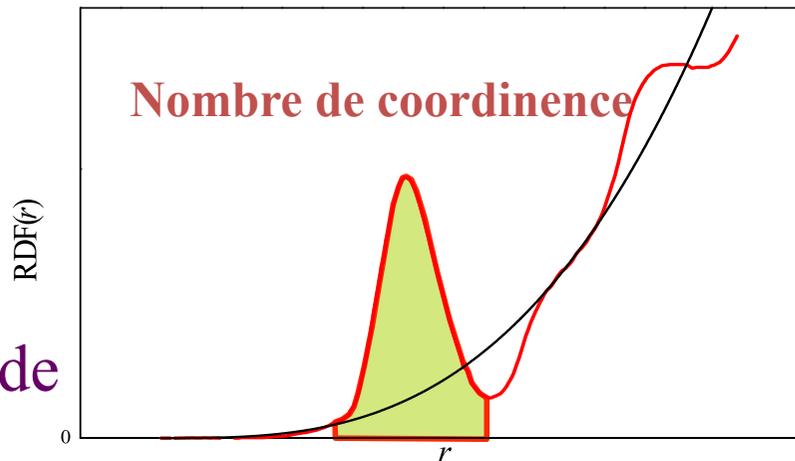


✓ Fonction de corrélation de paire $G(r)$ ou fonction de corrélation différentielle $D(r)$

$$G(r) = D(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1]$$



✓ Fonction de distribution radiale RDF(r)

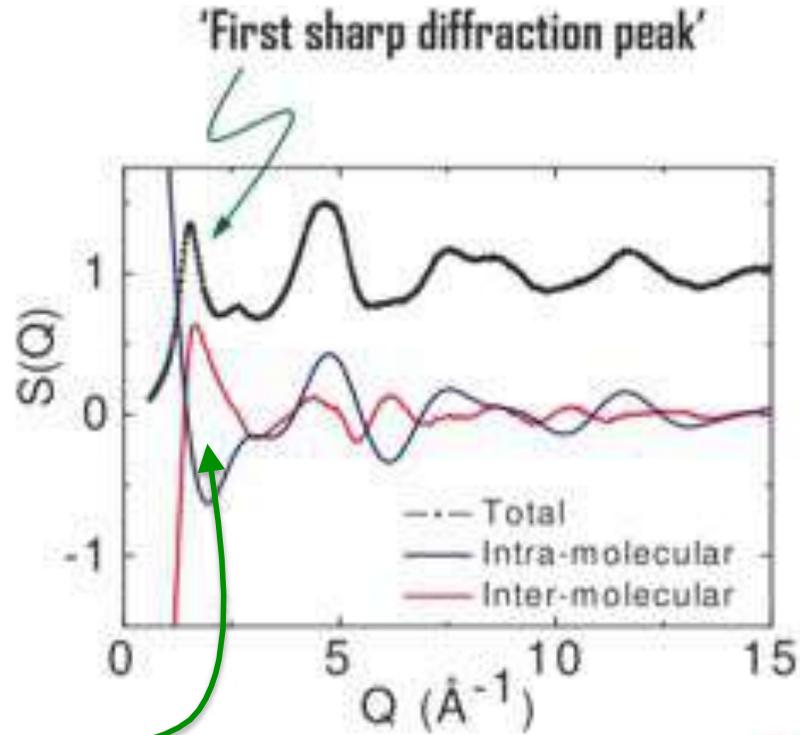


$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$$

✓ Fonction de distribution totale $T(r)$

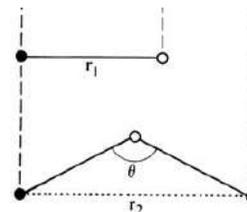
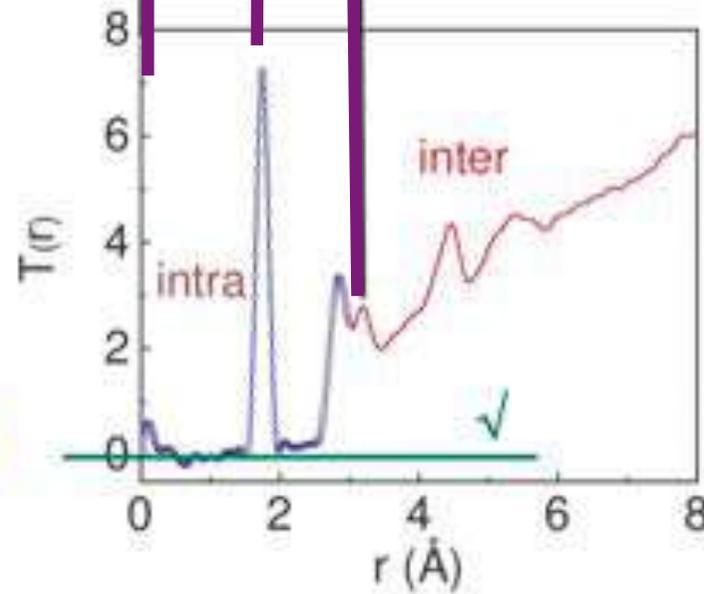
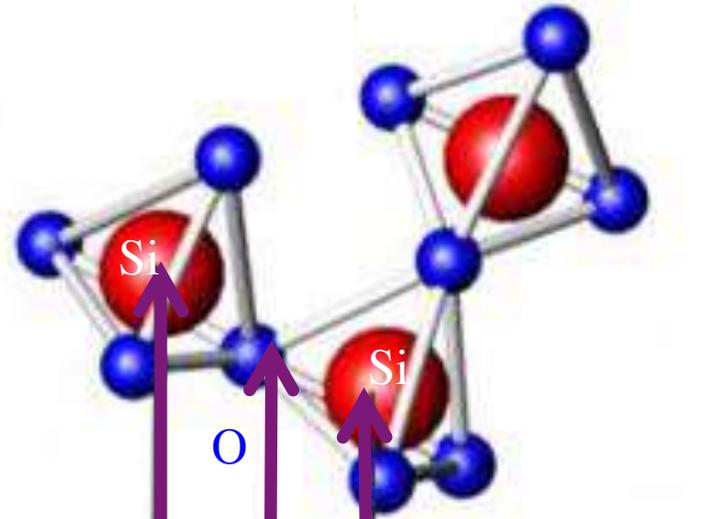
$$T(r) = \text{RDF}(r)/r = 4\pi r \rho_0 g(r) = 4\pi r \rho_0 + G(r)$$

Extraction d'informations

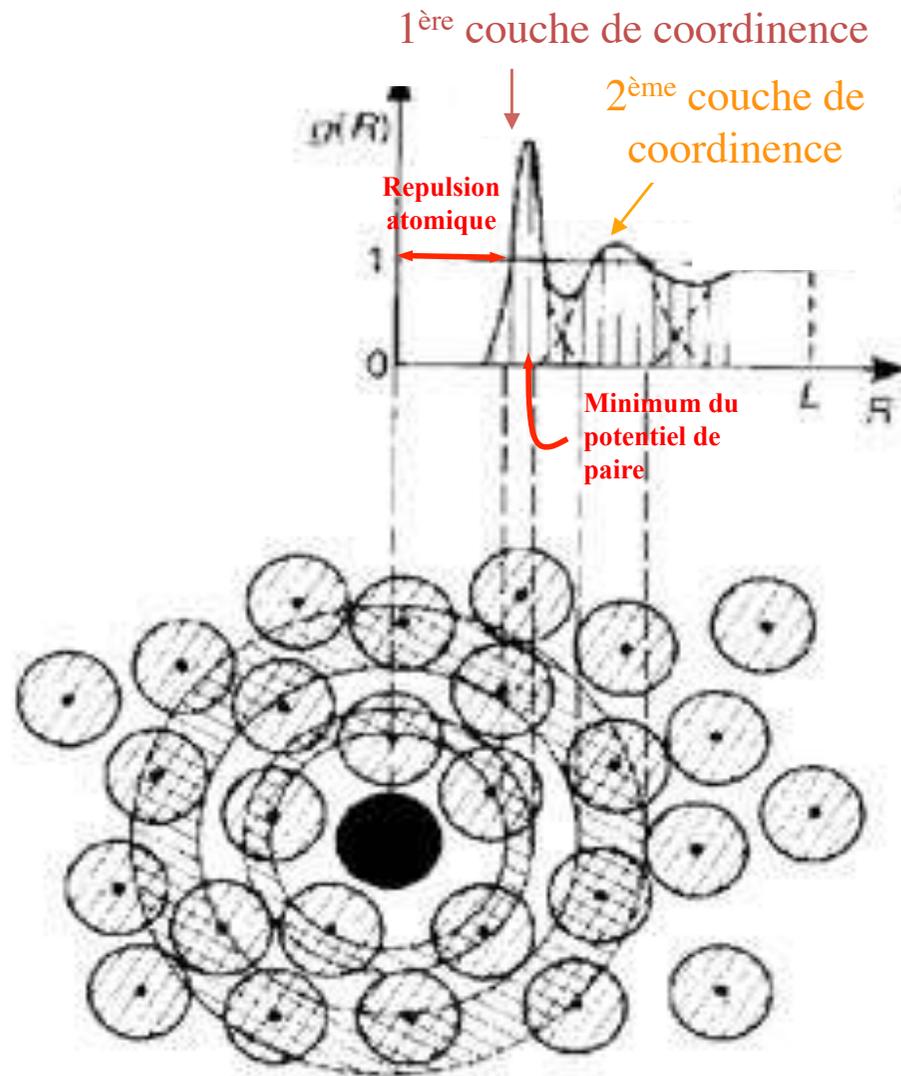


Transformée de Fourier

$$Q_p \rightarrow D = \frac{2\pi}{Q_p}$$



Extraction d'informations de la fonction de corrélation



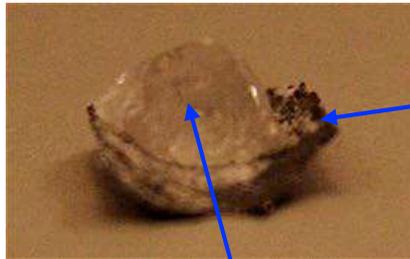
✓ Position des pics
⇨ distances et angles entre atomes

✓ Aire des pics
⇨ coordinence

✓ Largeur à mi hauteur
⇨ désordre

Diffraction des neutron / rayons X à haute température

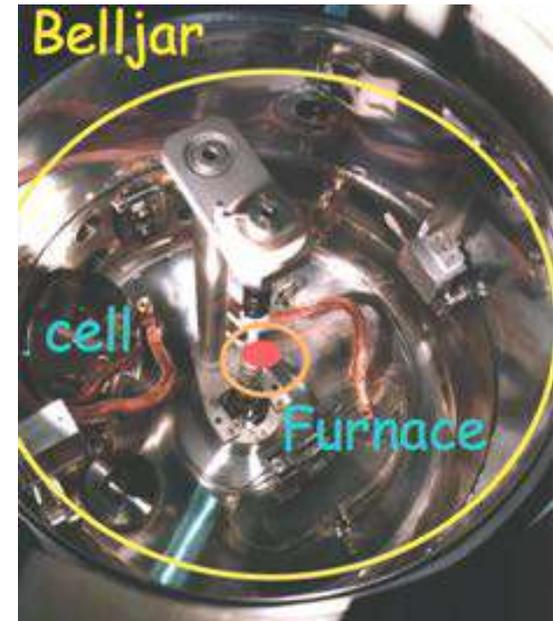
Neutron : four en vanadium : 300 K à 1473 K



V conteneur

verre après
expérience

diffractomètre 7C2
au LLB (France)



✓ No interaction with the V cell

Neutron/Rayons X : lévitation aérodynamique
+ chauffage laser

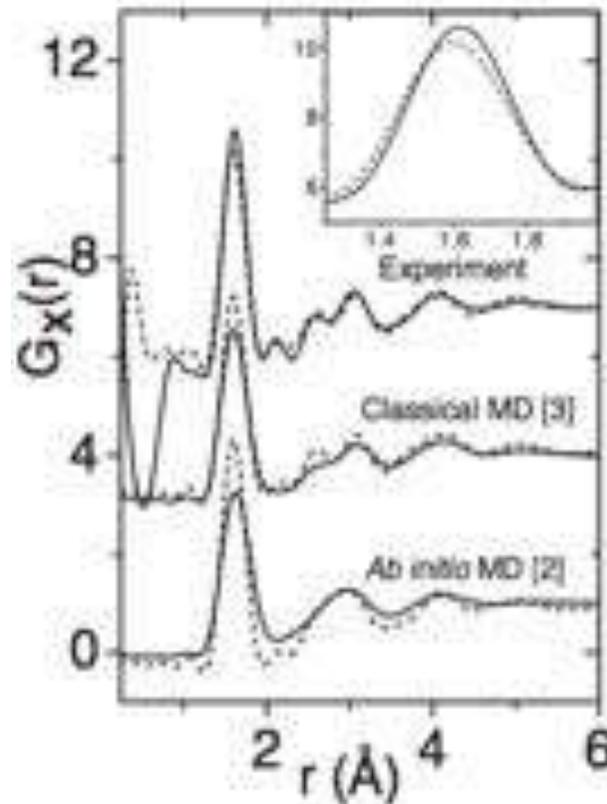
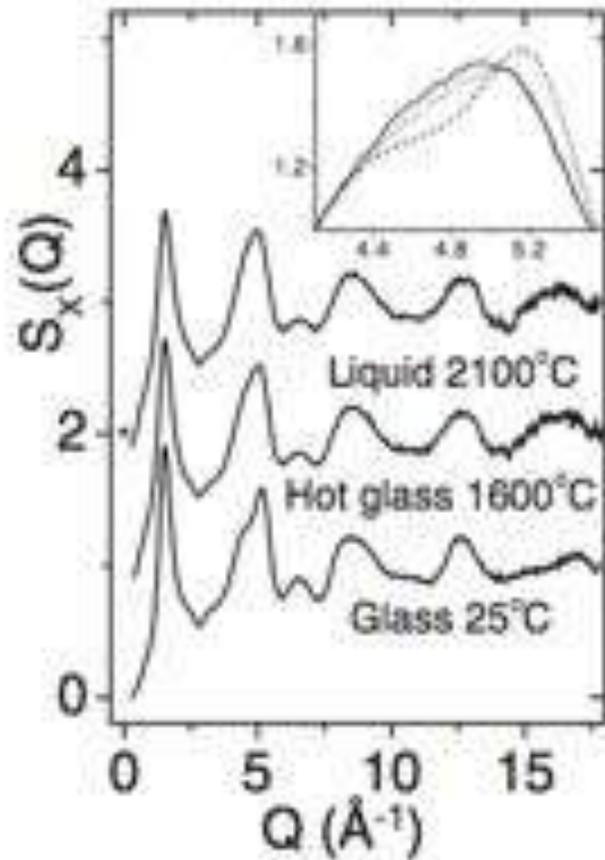
Ligne ID1 à
ESRF(France)

Bille de
verre



Changements structuraux avec T ?

SiO₂ à 2400 K (T_m = 2327 K)



- augmente la taille des tétraèdres SiO₄
- ⇒ petite diminution de l'angle moyen Si-O-Si
- expansion du réseau entre 5 et 9 Å
- Peu d'élargissement à haute température
- Important ordre à moyenne distance persiste dans l'état liquide

Liquides silicatés : sodo-calcique

NCS: $15\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$

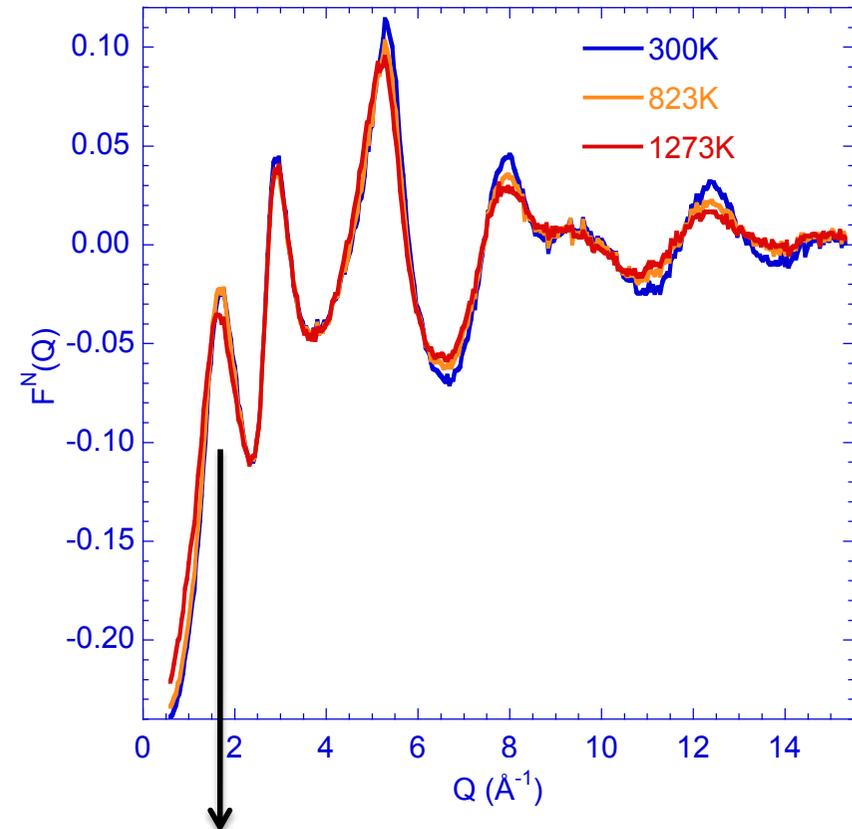
$T_g = 835 \text{ K}$

Diminution de l'intensité des oscillations : effet thermique

=> Augmentation du désordre



Neutron

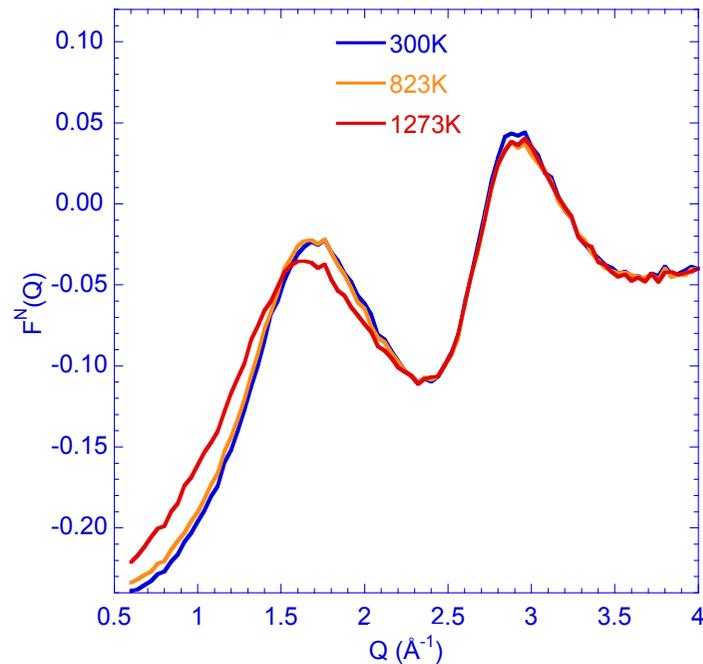


$$D (\text{Å}) = 2\pi / Q_1 (\text{Å}^{-1})$$

Silicate sodo-calcique : changement dans le premier pic de diffraction

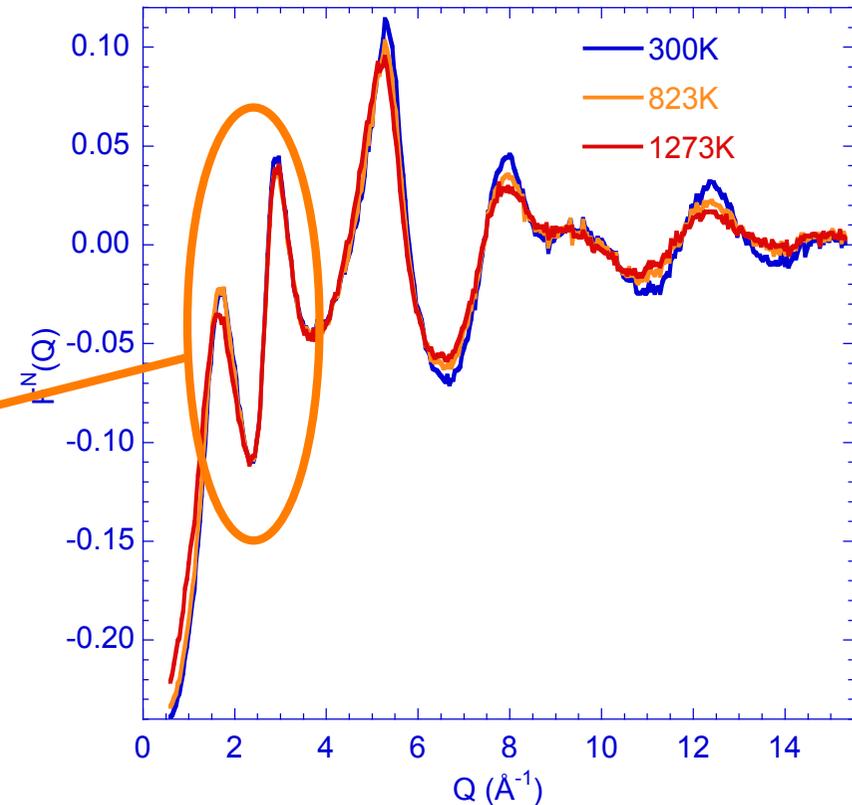
NCS: $15\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$

$T_g = 835 \text{ K}$



Et déplacement vers les faibles valeurs de Q (expansion thermique ?)

Neutron

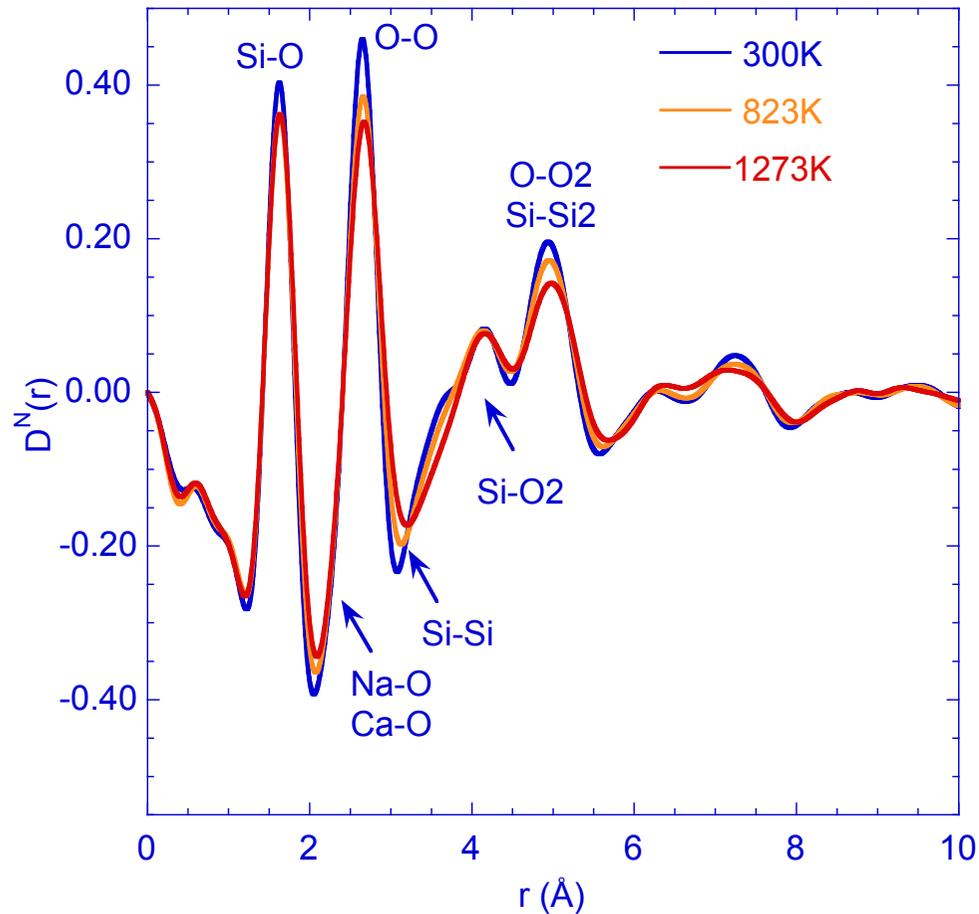


Région à faible Q : importante modification de l'intensité pour $T > T_g$

Liquides silicatés : sodo-calcique

NCS: 15Na₂O-10CaO-75SiO₂

T_g = 835 K



✓ SiO₄ présent dans le liquide

variation de la distance moyenne Si-O

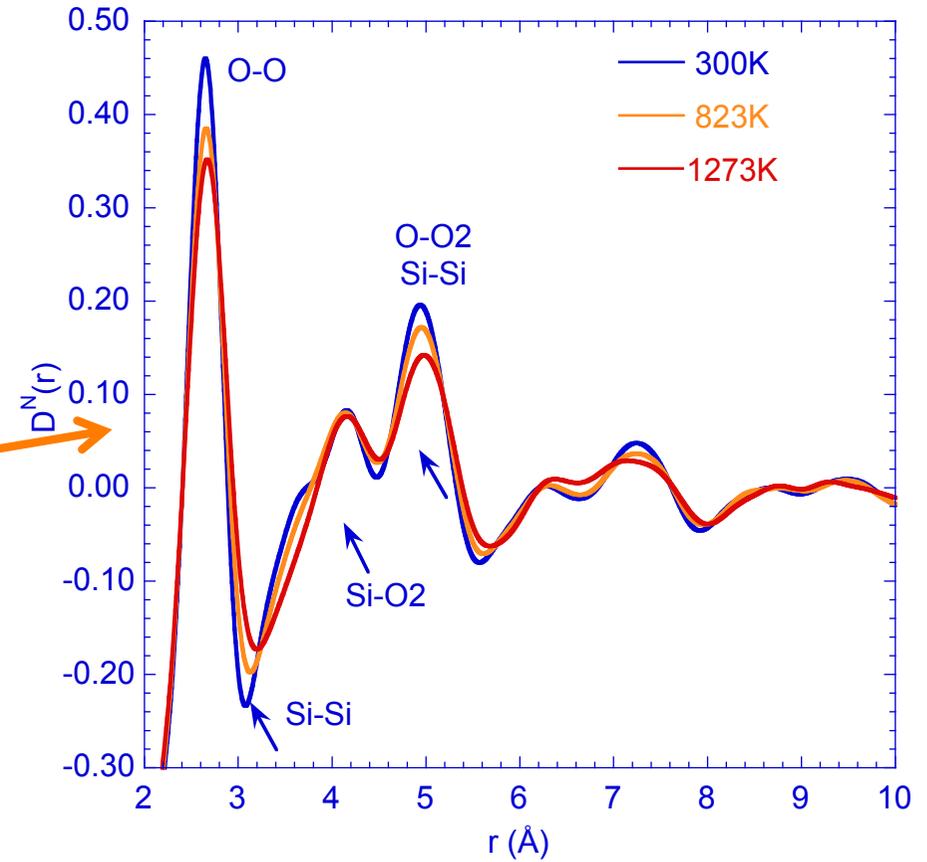
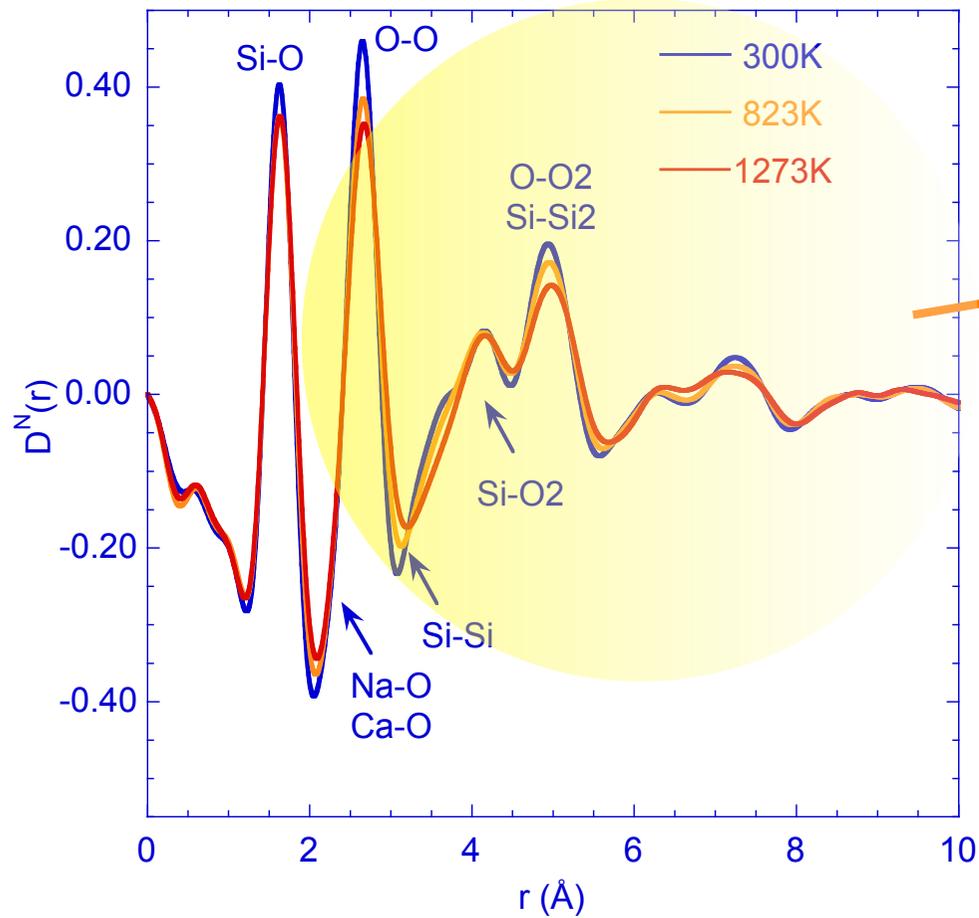
⇒ coefficient local d'expansion thermique

(CTE) = $(6 \pm 1) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$

Liquides silicatés : sodo-calcique

NCS: $15\text{Na}_2\text{O}-10\text{CaO}-75\text{SiO}_2$

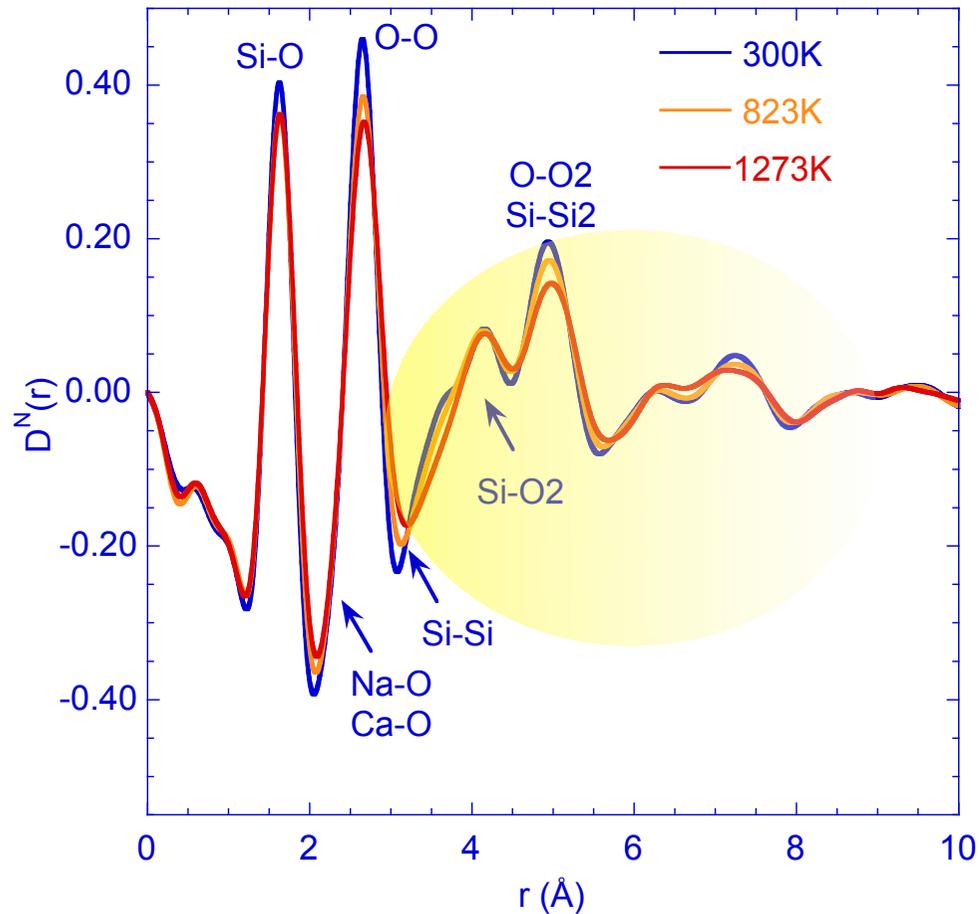
$T_g = 835\text{ K}$



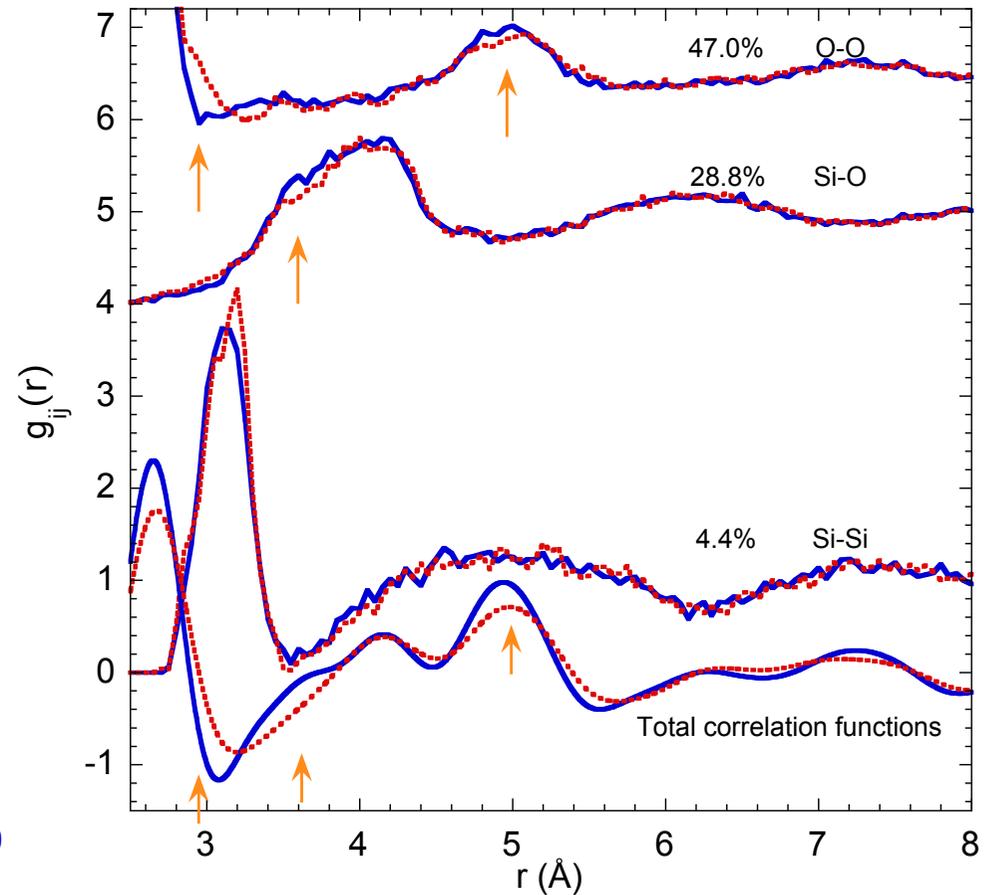
Liquides silicatés : sodo-calcique

NCS: 15Na₂O-10CaO-75SiO₂

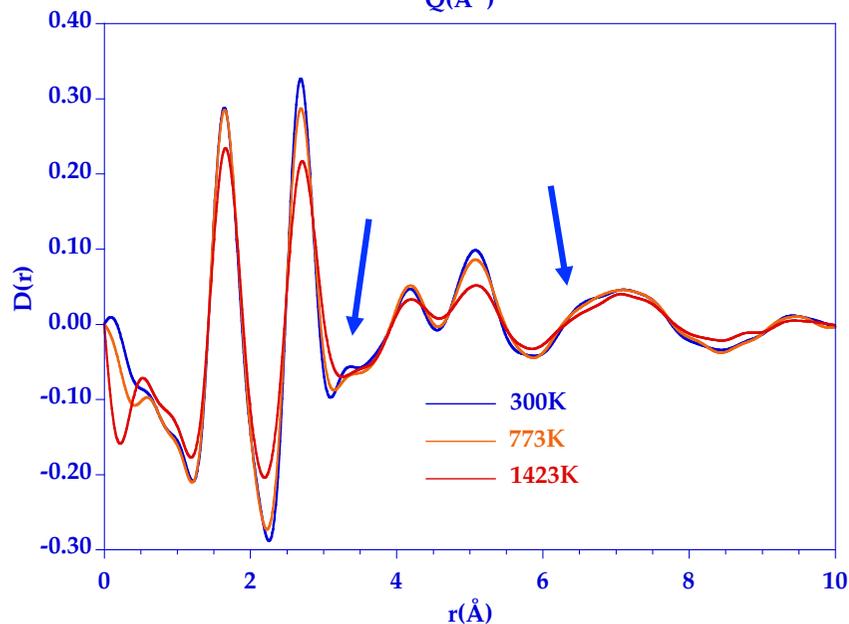
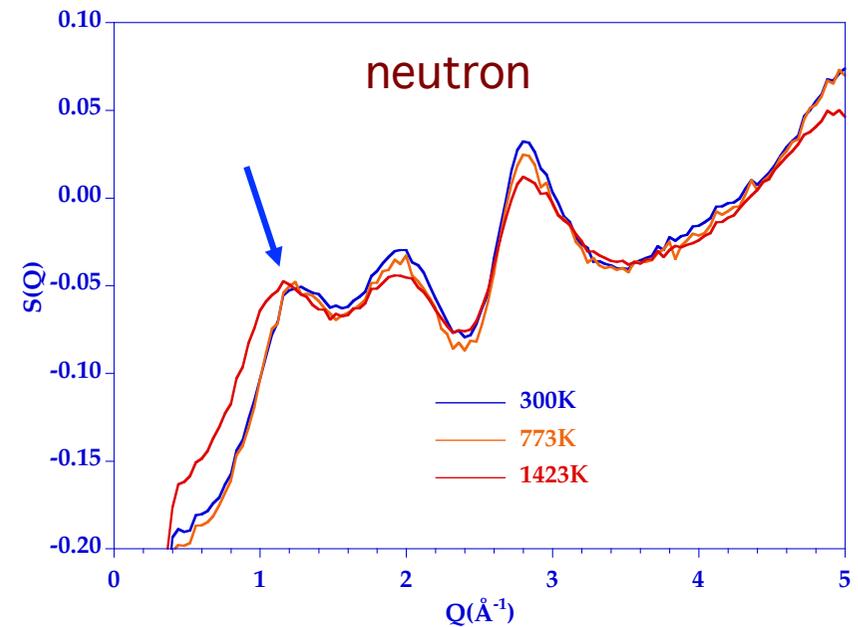
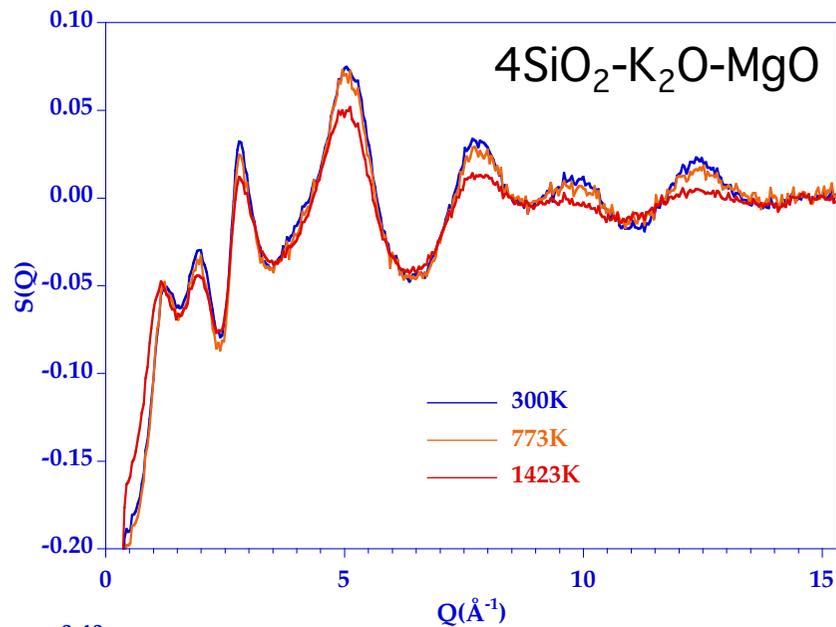
T_g = 835 K



Comparaison avec model (MD+RMC)

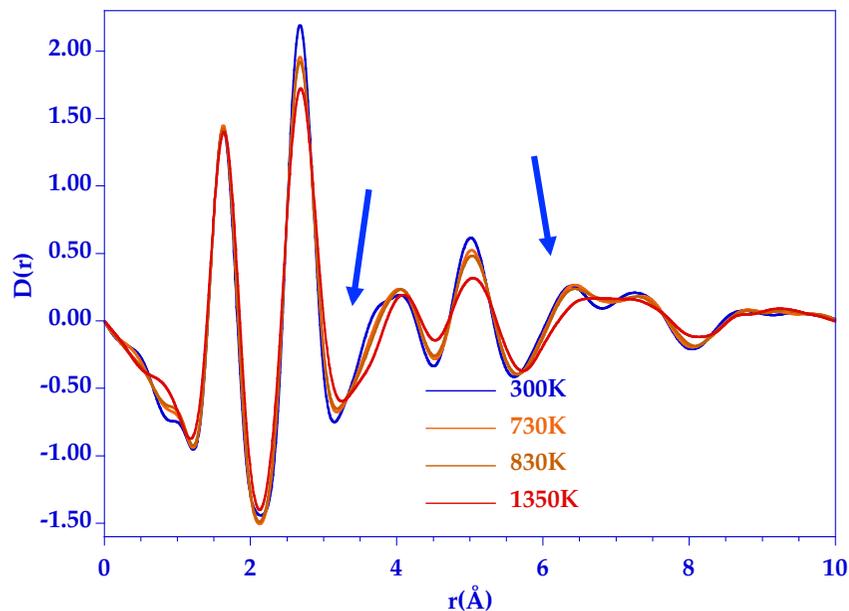
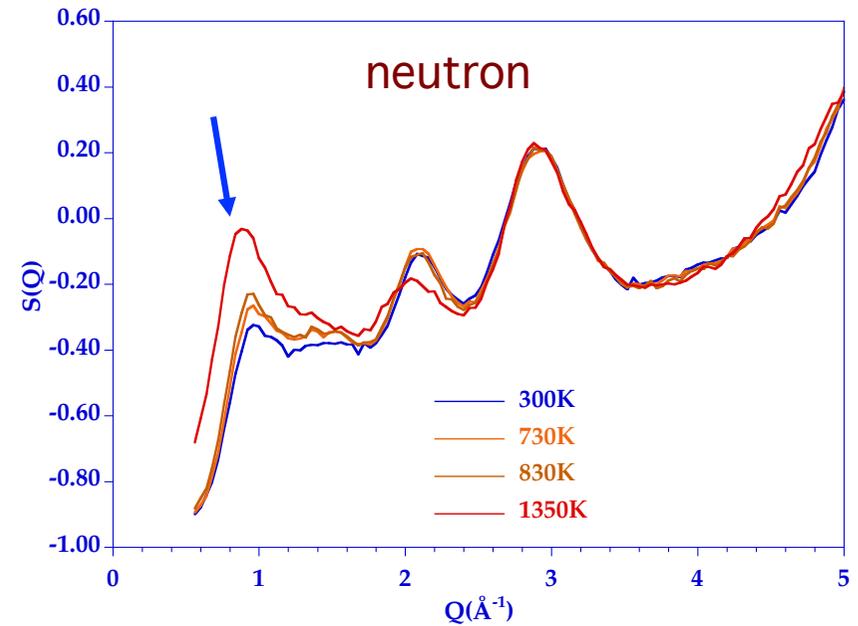
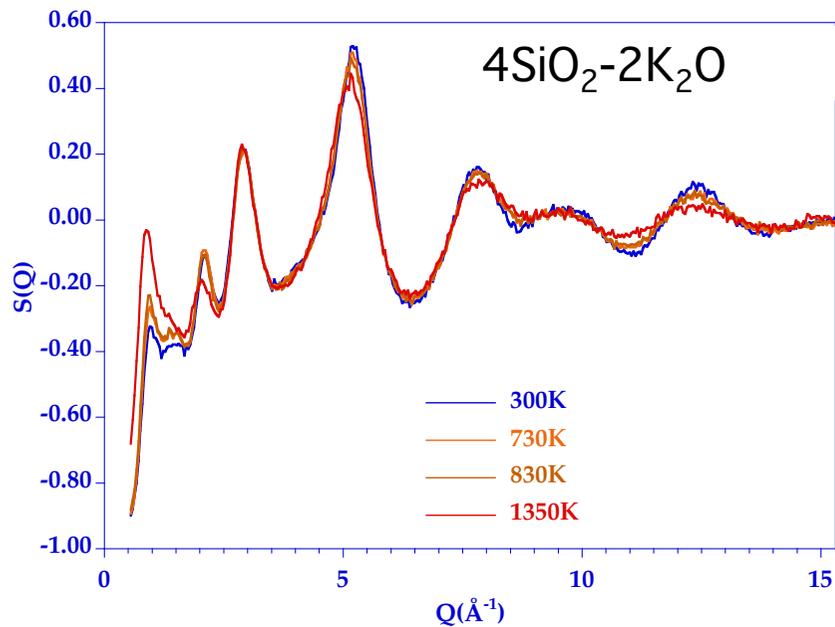


Verres silicatés : mélange cation-cation système $4\text{SiO}_2-x\text{K}_2\text{O}-(2-x)\text{MgO}$



- ✓ Four en V
- ✓ Premier pic dans S(Q) se déplace de 1.25 Å⁻¹ à 1.16 Å⁻¹
et augmente un peu en intensité
- ✓ D(r): changements à moyenne distance, surtout autour de 3.4 Å et 6.4 Å

Verres silicatés : mélange cation-cation système $4\text{SiO}_2-x\text{K}_2\text{O}-(2-x)\text{MgO}$



Verre/liquide silicaté potassique

Désordre autour des alcalins

Au-dessus de T_g : relaxation du réseau
à l'origine des changements à bas Q

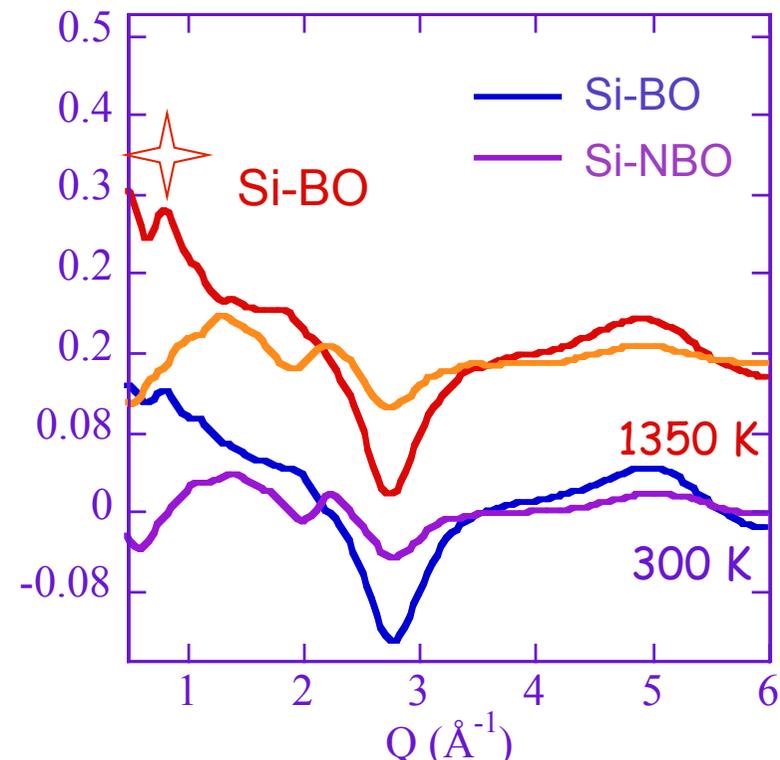
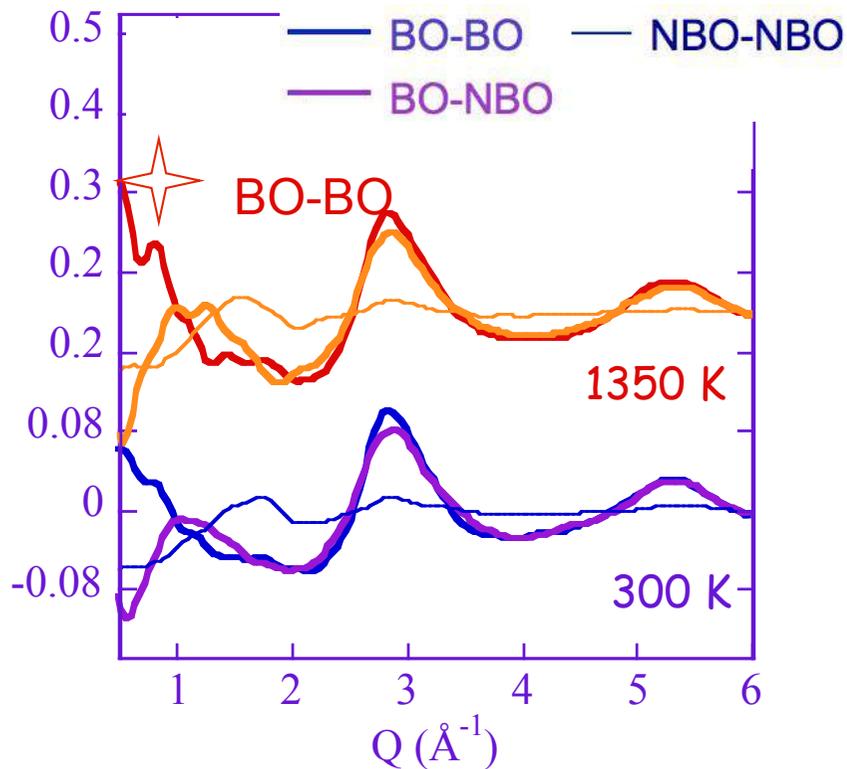
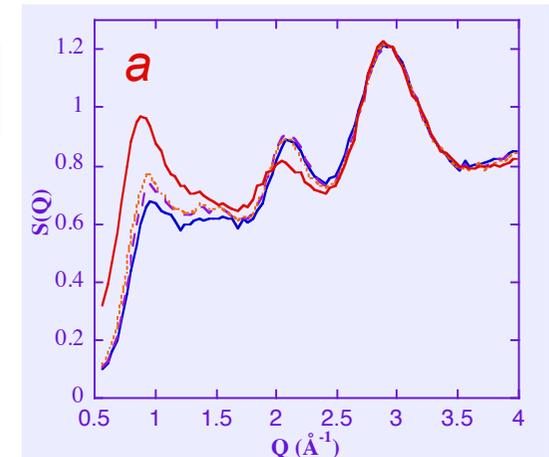
Majérus et al., Chem. Geol., 153, 89 (2004)



Changements dans la région à bas Q

Dans le liquide : corrélations BO-BO et Si-BO sont plus intenses

⇒ Relaxation des régions polymérisées du réseau silicaté, formant des canaux autour des K

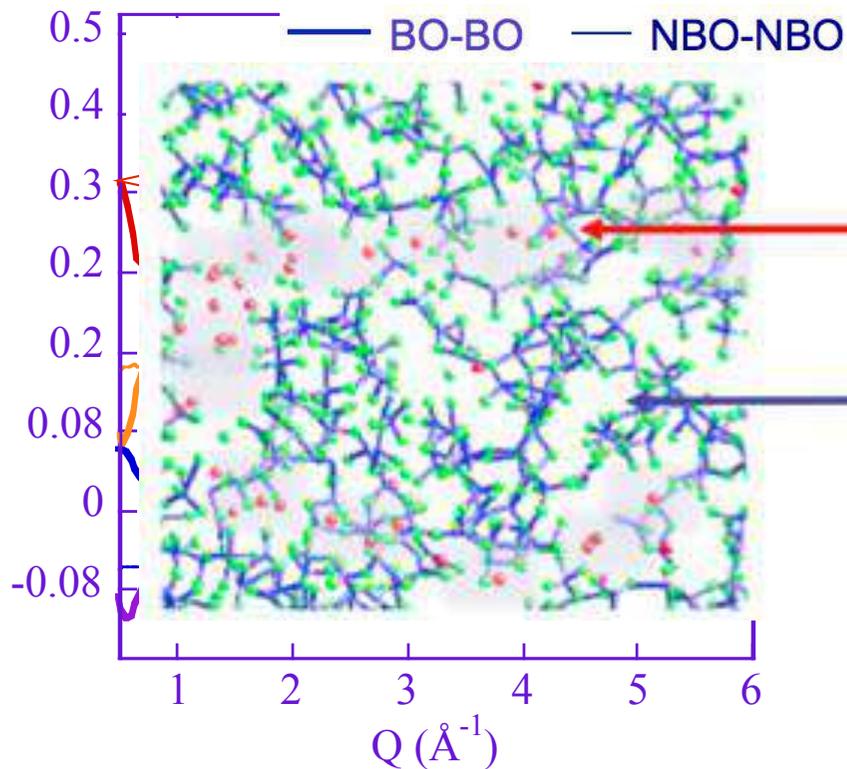
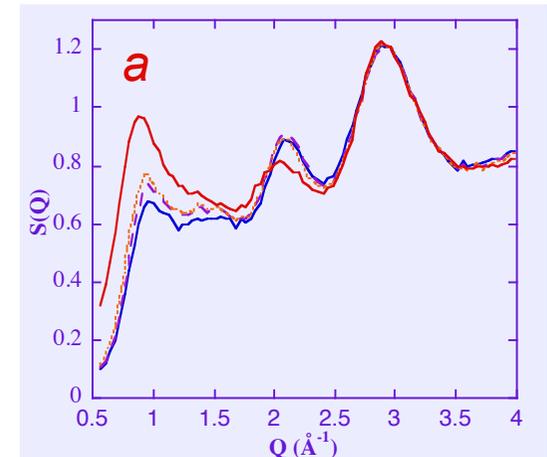




Changements dans la région à bas Q

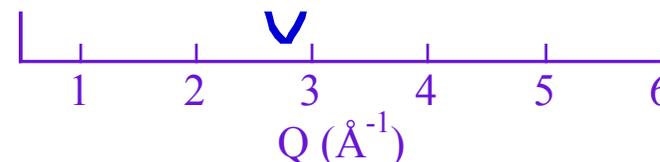
Dans le liquide : corrélations BO-BO et Si-BO sont plus intenses

⇒ Relaxation des régions polymérisées du réseau silicaté, formant des canaux autour des K



Régions riches en éléments non-formateurs de réseau

Régions riches en éléments formateurs de réseau

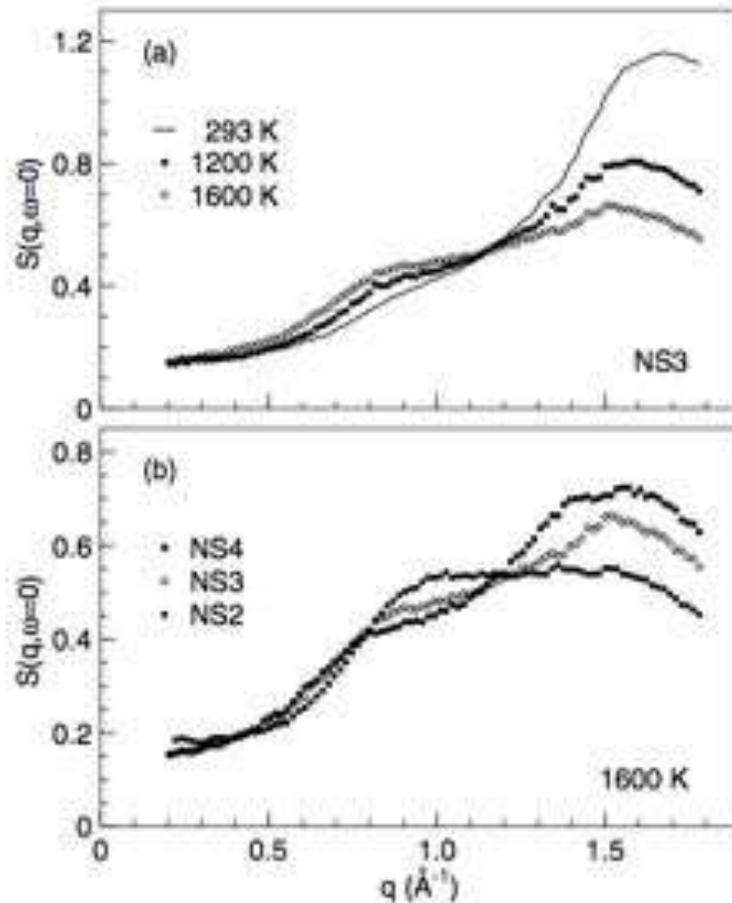




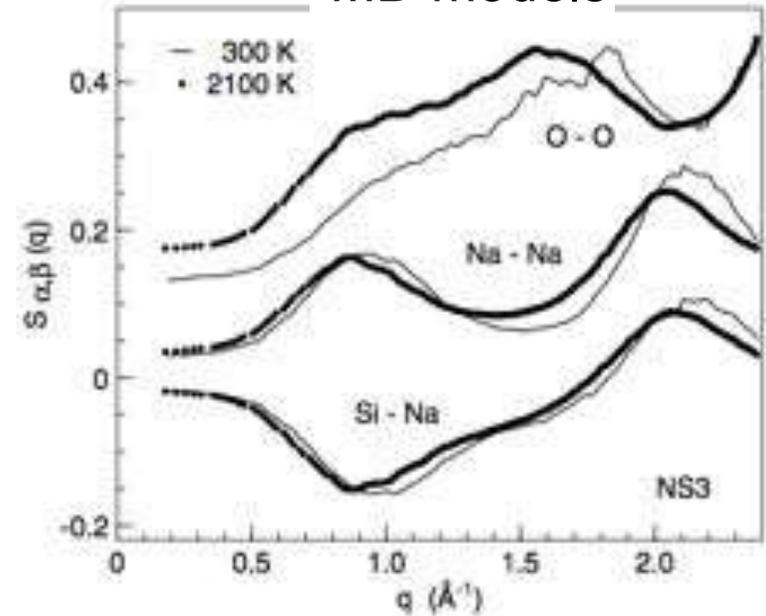
Changements dans la région à bas Q

Pic à 0.9 \AA^{-1} émerge de changements dans la paire O-O

$(1-x)\text{Na}_2\text{O}-x\text{SiO}_2$ silicate

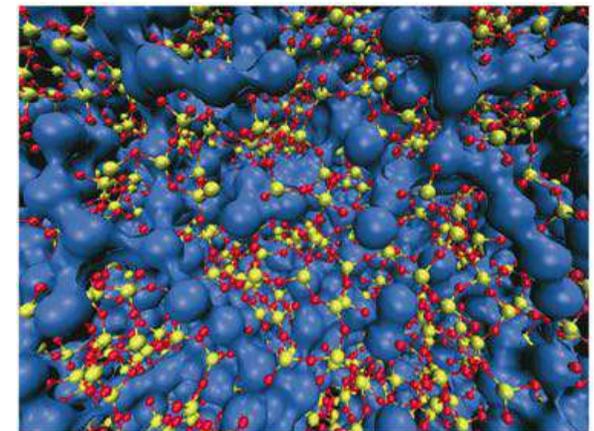


MD models



Canaux de Na

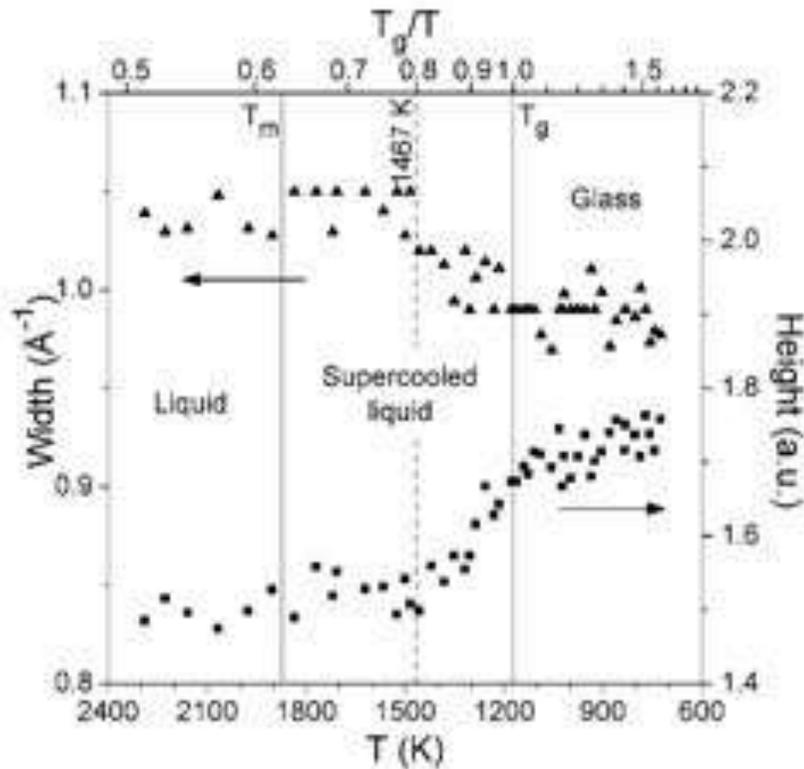
Changements en T
« ne modifient pas réellement la nature des canaux »



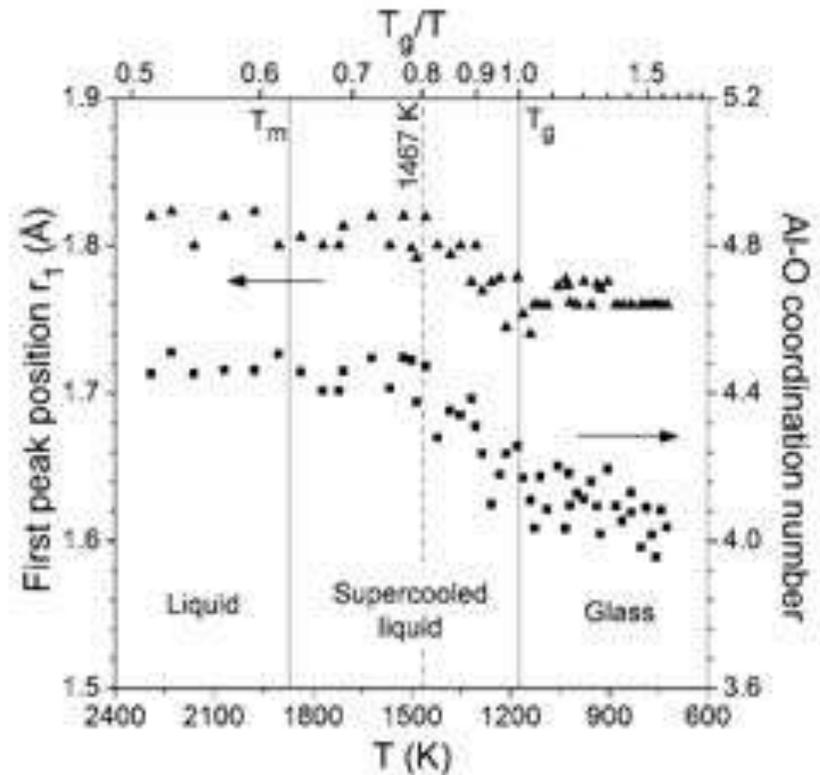
Evolution avec température

CaO-Al₂O₃ (T_m = 1878 K)

Al₂O₃ at 2400 K (T_m = 2327 K)



Modification structurale à moyenne distance : intensité et largeur du premier pic dans $S(Q)$



Modification structurale à courte distance dans $g(r)$: formation de Al haute coordination

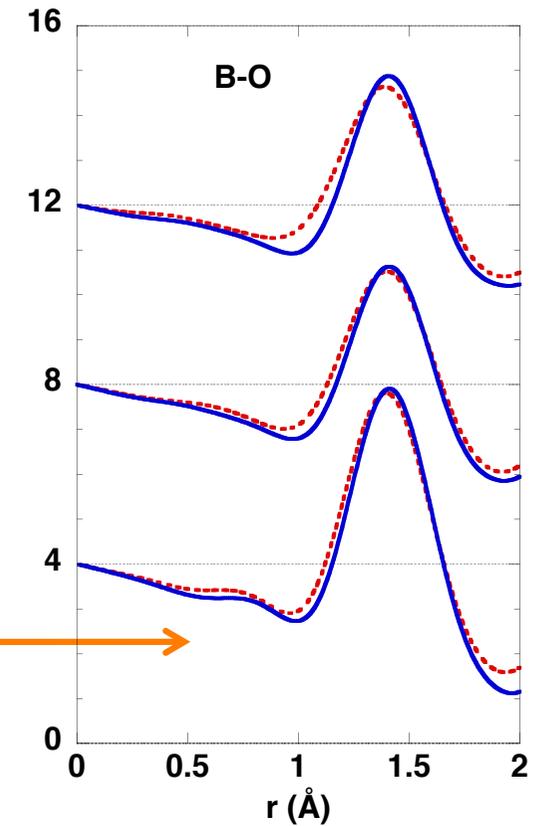
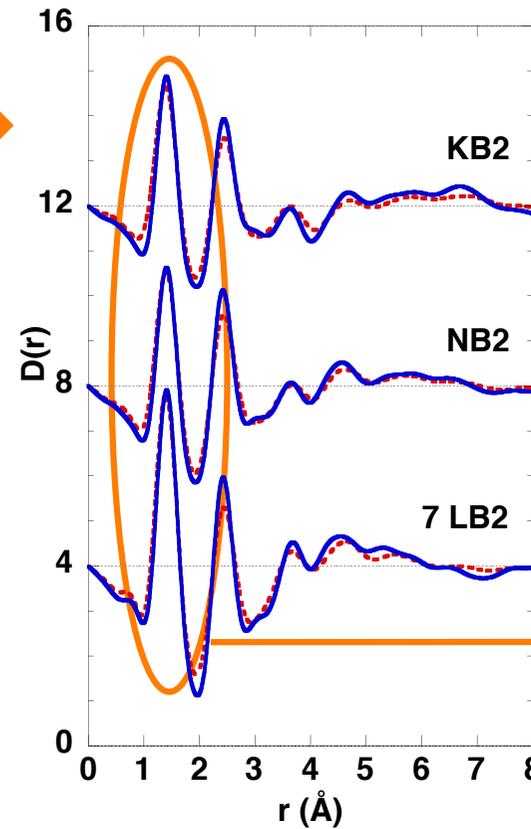
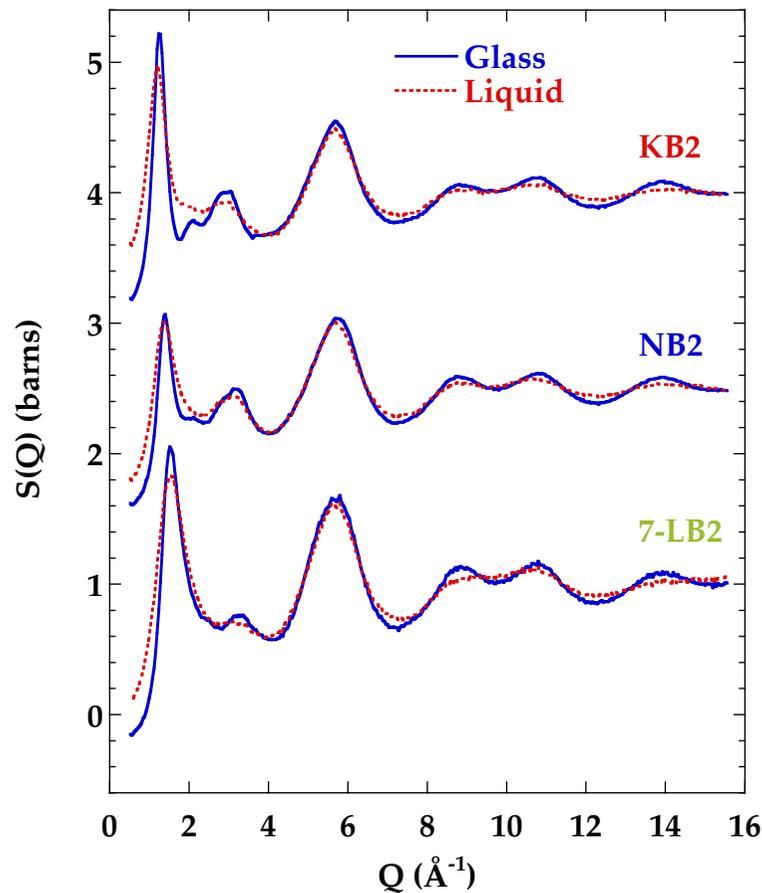
Modifications structurales entre verres et liquides boratés alcalins

KB2: 1200 K

NB2: 1100 K

LB2: 1273 K

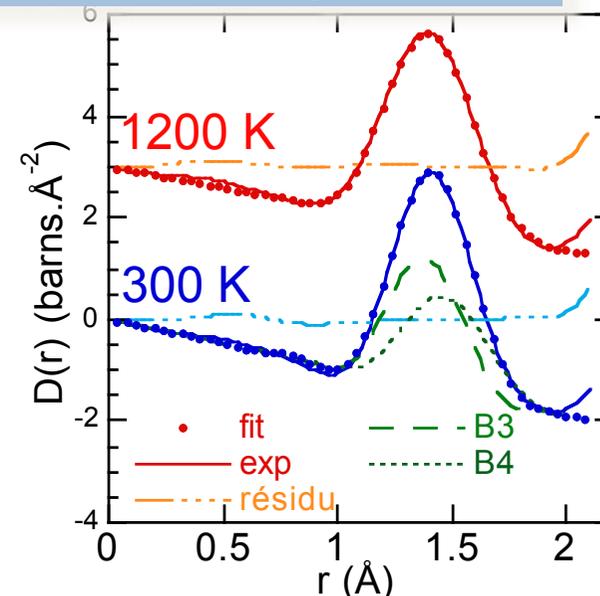
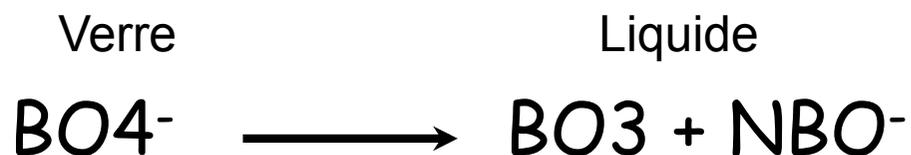
TF



Déplacement du pic B-O de -0.01 \AA
 Diminution en intensité du pic O-O

Quantification de la conversion $\text{BO}_4^- \rightarrow \text{BO}_3$

Proportion de BO_4^- décroît dans le liquide, de 35 % à 20 %



Température ambiante

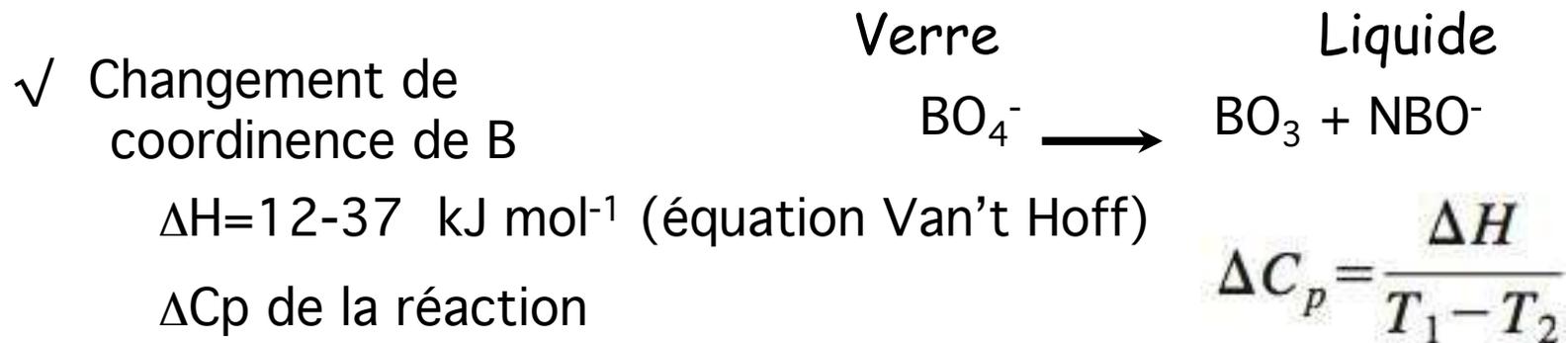
	$d^{3\text{B-O}}$	σ_3	$d^{4\text{B-O}}$	σ_4	N_4 ± 0.02
LB2	1.38	0.060	1.47	0.096	0.46
NB2	1.38	0.065	1.48	0.105	0.43
KB2	1.39	0.065	1.48	0.110	0.40

Liquide

	$d \text{ B-O}$	σ	N_4 ± 0.05
	1.39	0.115	0.30
	1.40	0.118	0.35
	1.39	0.130	0.32

Entropie de configuration reliée aux changements structuraux au-dessus de T_g

⇒ Contribution aux propriétés configurationnelles ?

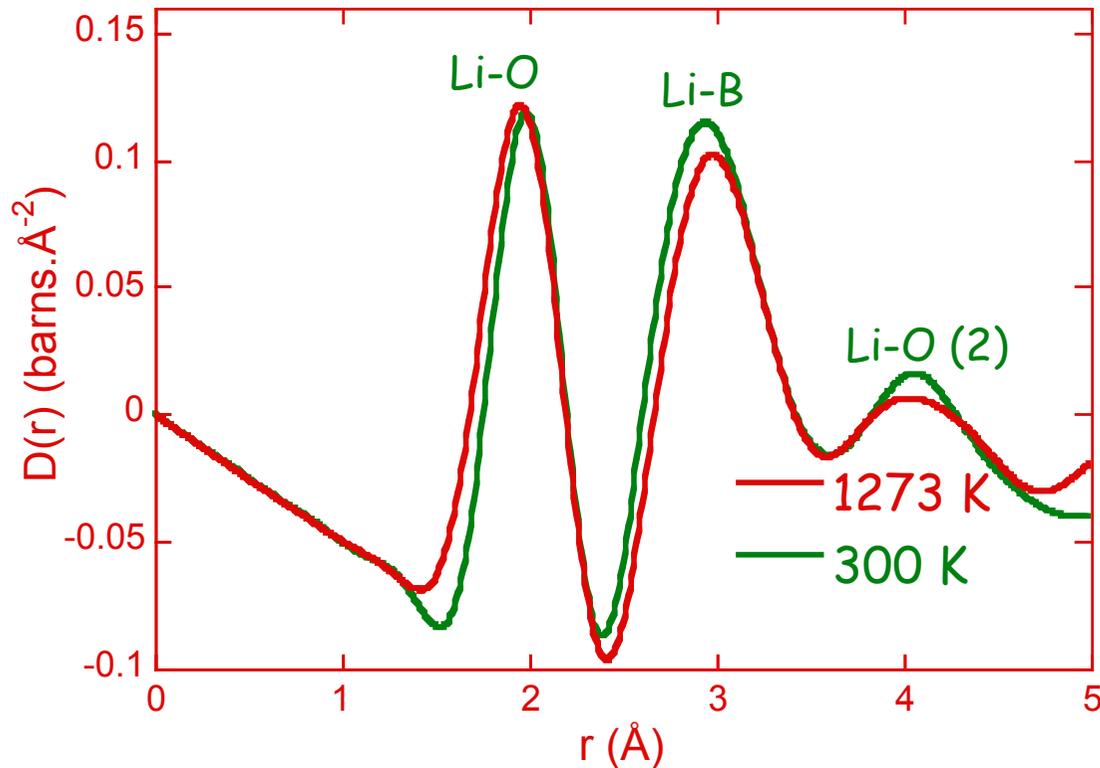


$$\Delta C_p \approx 16 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1} \quad (\Delta C_p^{\text{conf}} = 71 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$$

- ✓ Rupture des anneaux boroxol (*Walrafen et al., J. Chem. Phys., 79(1983)3609*)
- $\Delta H = 27 \text{ kJ mol}^{-1}$

A la fois changements locaux et à moyenne distances : deux contributions principales aux propriétés configurationnelles mais changements structuraux autour des alcalins difficile à estimer

Evolution of the alkali environment



Diffraction des neutrons
avec substitution
isotopique de Li

Distance moyenne Li-O
décroit, expliqué par :

$$d_{\text{Li-NBO}} < d_{\text{Li-BO}}$$

⇒ plus grand nombre de O
non-pontant dans la première
sphère de coordination de Li
dans le liquide

Verre

Liquide



M compensateur de
charge

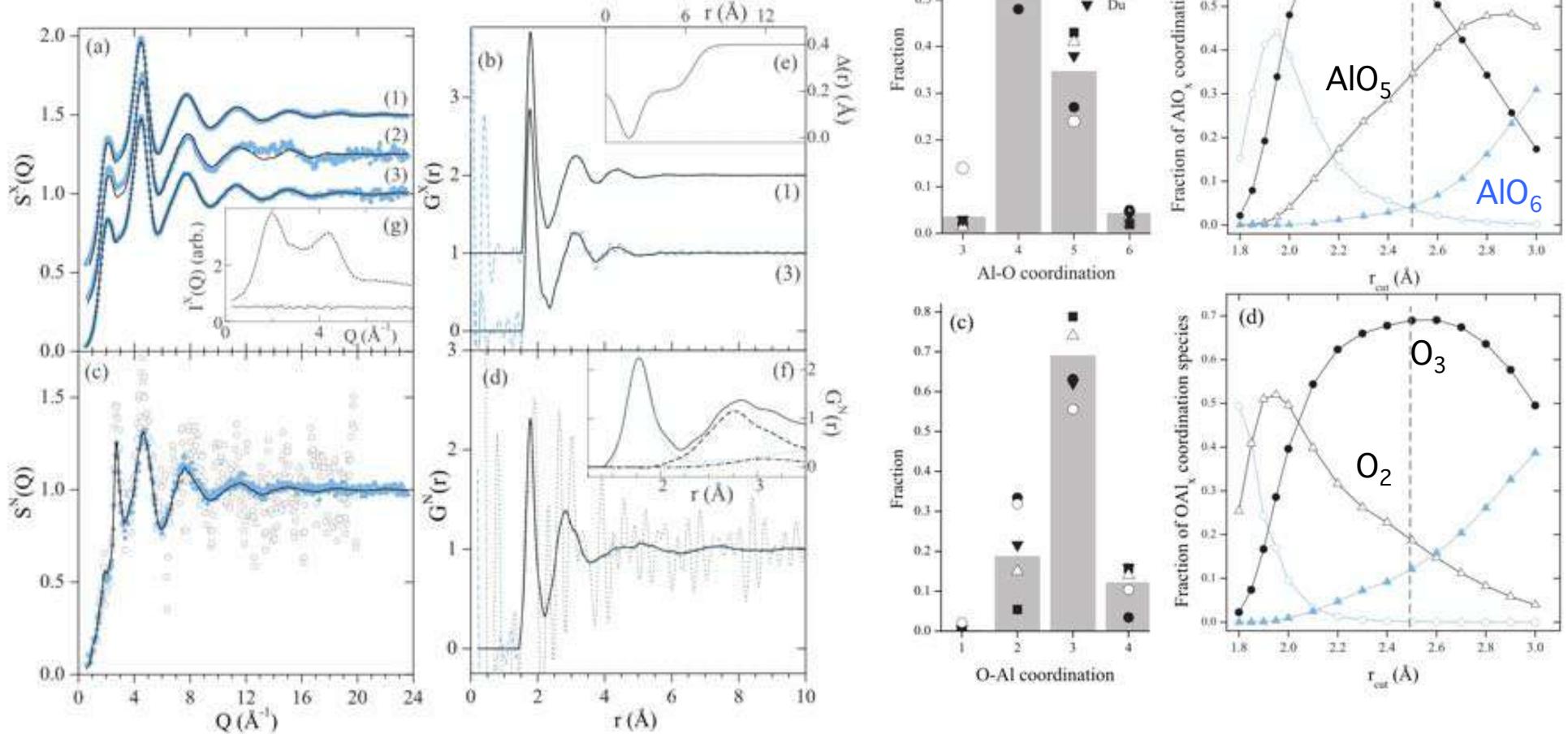
M modificateur

⇒ Modifications de l'environnement
de Li associés avec changement de
son rôle structurale dans le liquide

Structure de liquides ayant une faible capacité à vitrifier

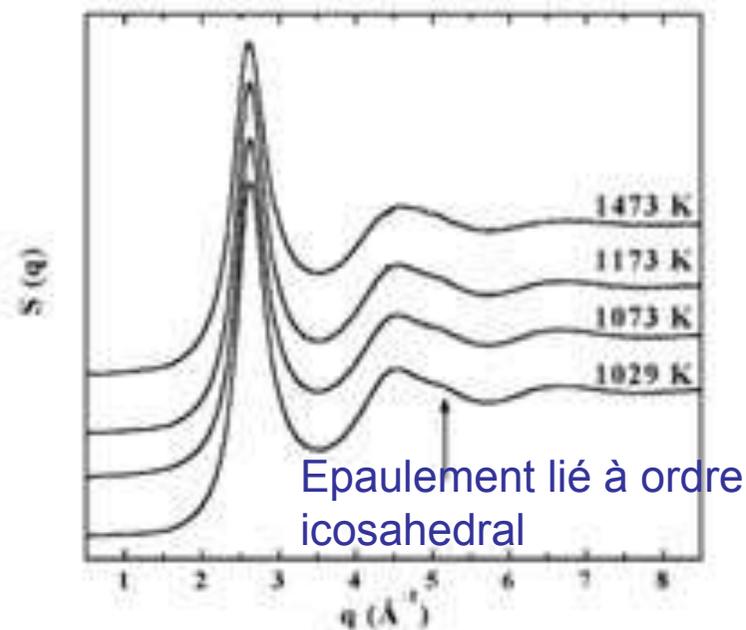
Films minces Al_2O_3 amorphes

Al_2O_3 at 2400 K ($T_m = 2327$ K)



Organisation à moyenne distance et nucléation

- Structure locale de liquides surfondus métalliques \neq structure des phases cristallines
- Liquide surfondu contient un important ordre icosaédrique, incompatible avec les cristaux
- Cette différence structurale doit créer une barrière à la formation de cristaux



Ti₃₉:5Zr₃₉:5Ni₂₁

*Kelton et al., PRL
90(2003)195504*

Ordre pré-existant dans la structure du liquide influence la nucléation ou la capacité à former un verre

Spectroscopie d'absorption des rayons-X

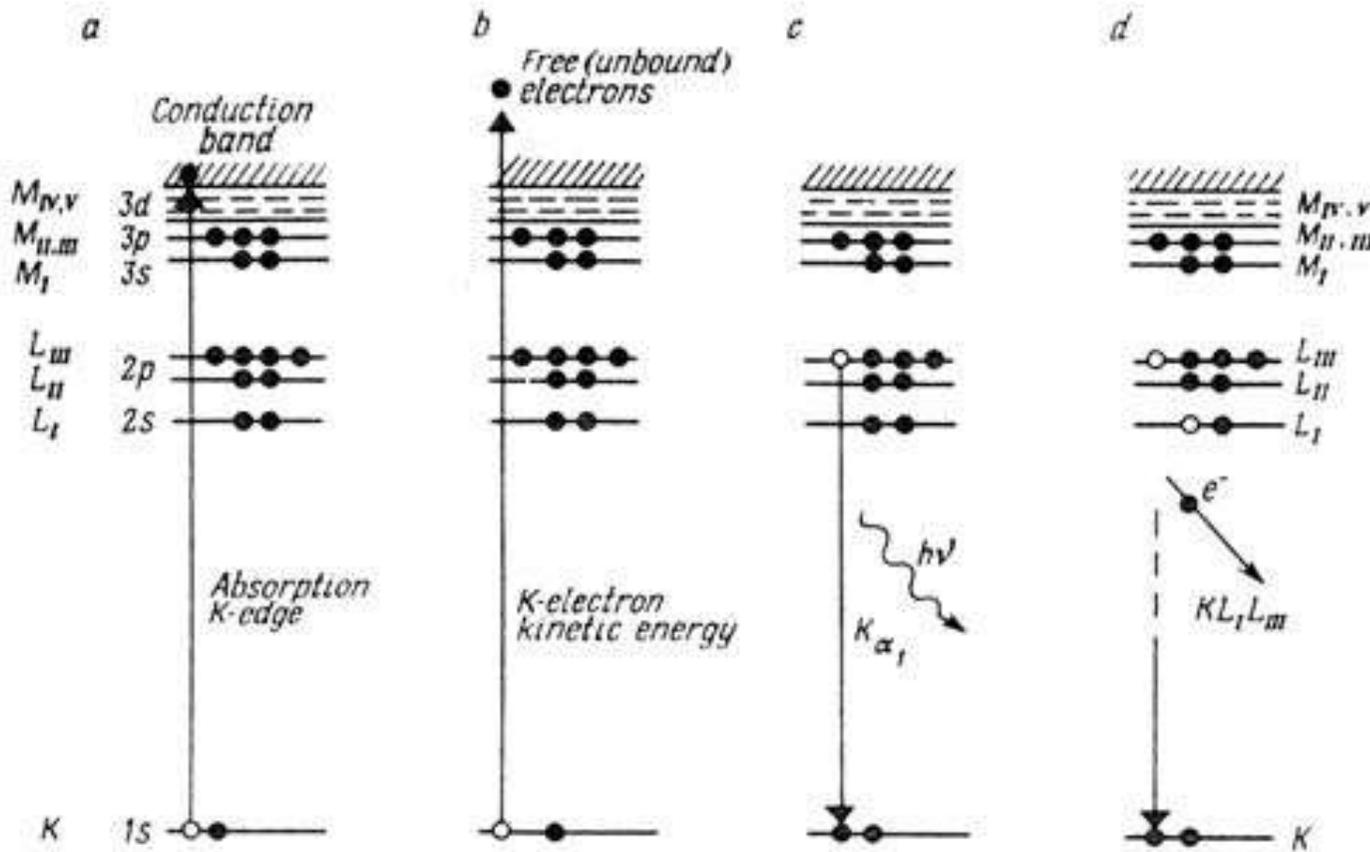
Importance pour les systèmes désordonnés ?

- ✓ Apporte une information structurale et électronique
- ✓ Complémentaire (à la diffraction)
- ✓ Sonde chimiquement sélective (applicable à presque tous les éléments)
- ✓ Très sensible à de faibles concentrations
- ✓ Tous les atomes sélectionnés sont visibles (par d'espèces silencieuses, comme en absorption optique par exemple)
- ✓ Expériences faciles
- ✓ Parfois, seule technique possible : échantillons dilués, systèmes à composition complexe, environnements haute pression/haute température

Mais:

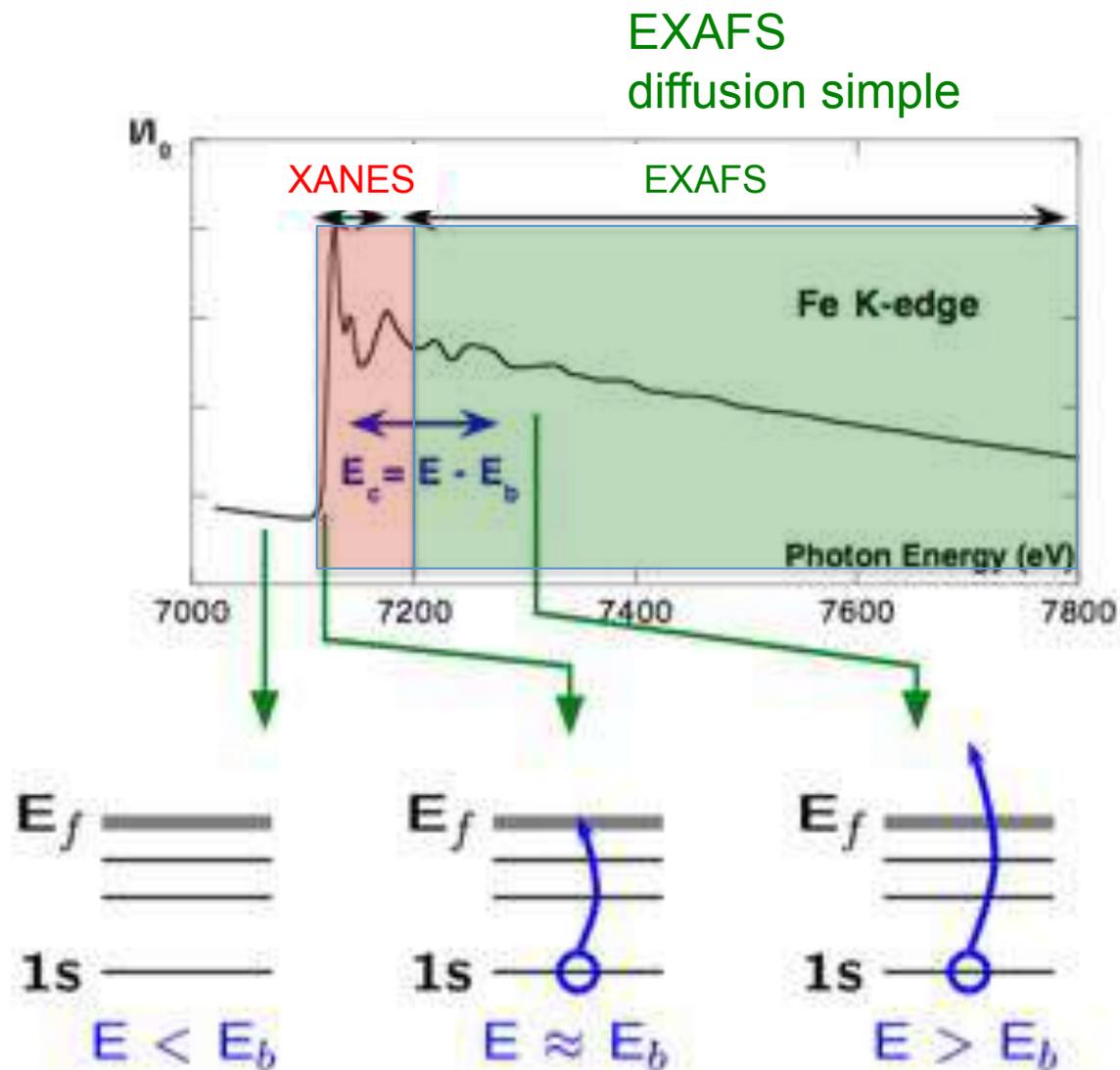
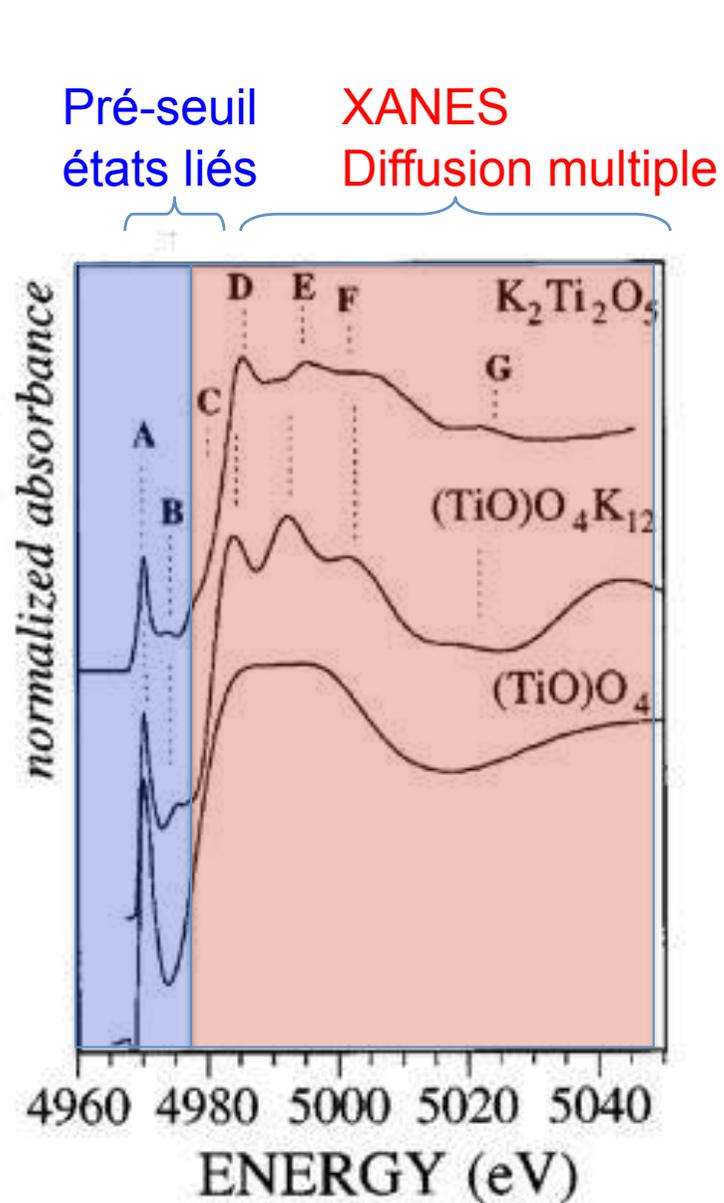
- ✓ interprétation/analyse peut être difficile
- ✓ Utile de coupler avec des informations additionnelles (ex : MD, diffraction)

Absorption, fluorescence, émission d'électron



- (a) $E = E_0$: éjection des électrons de cœur : brusque modification du coefficient d'absorption = seuil d'absorption X
- (b) $E > E_0$: extraction des électrons de cœur dans le continuum, avec une énergie cinétique $E_c = E - E_0$ (photoélectrons)
- processus de relaxation par (c) fluorescence X ou (d) processus à deux électrons (émission Auger)

Trois régions d'intérêt dans les spectres d'absorption de rayons X



Systeme polyatomique

Formalisme de Faber-Ziman

Systeme de n
especes chimiques 

$$g(r) \propto \sum_{\alpha, \beta} W_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r) \quad \text{diffraction}$$

Substitution isotopique $g_{Sub-iso}(r) \propto \sum_{M, \beta} W_{M\beta} g_{M\beta}(r)$

Element substitue isotopiquement M

Diffusion anormale RX $g_{diff-ano}(r) \propto \sum_{M, \beta} W_{M\beta} g_{M\beta}(r)$

Diffusion mesuree a 2 energies proches d'un seuil d'absorption de l'element M

EXAFS $g_{EXAFS}(r) \propto \sum_{M, \beta} W_{M\beta} g_{M\beta}(r)$

Seuil d'absorption de l'element M

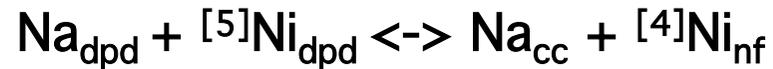
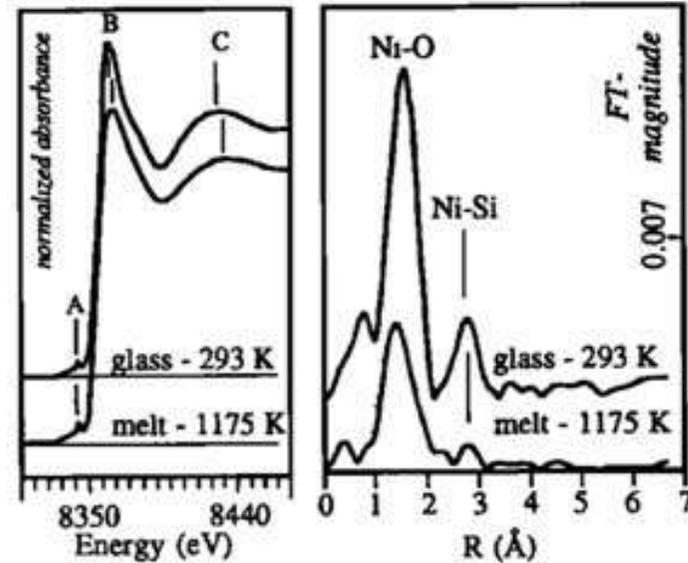
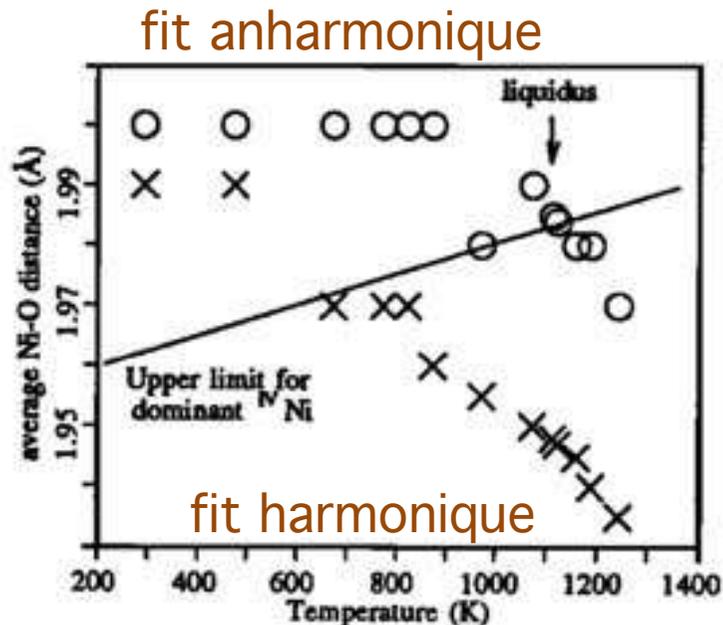
$g_{M\beta}(r)$ probabilité de trouver un atome β a une distance r d'un atome M

EXAFS dans l'état liquide ?

EXAFS au seuil K de Ni

Changement de coordinence de Ni dans $\text{Na}_{1.95}\text{Ni}_{0.05}\text{Si}_2\text{O}_5$

- 4-5 dans le verre
- 4 dans le liquide (position de formateur de réseau)



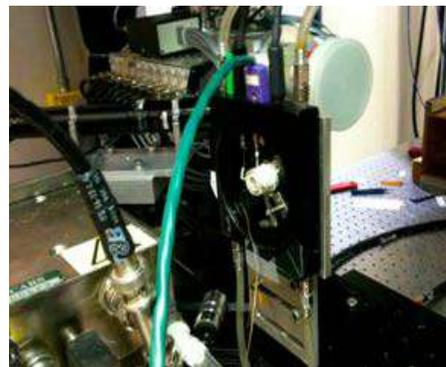
Analyse difficile

Ne pas tenir compte de l'anharmonicité peut mener à une interprétation fautive

XANES pour étudier la nucléation/cristallisation

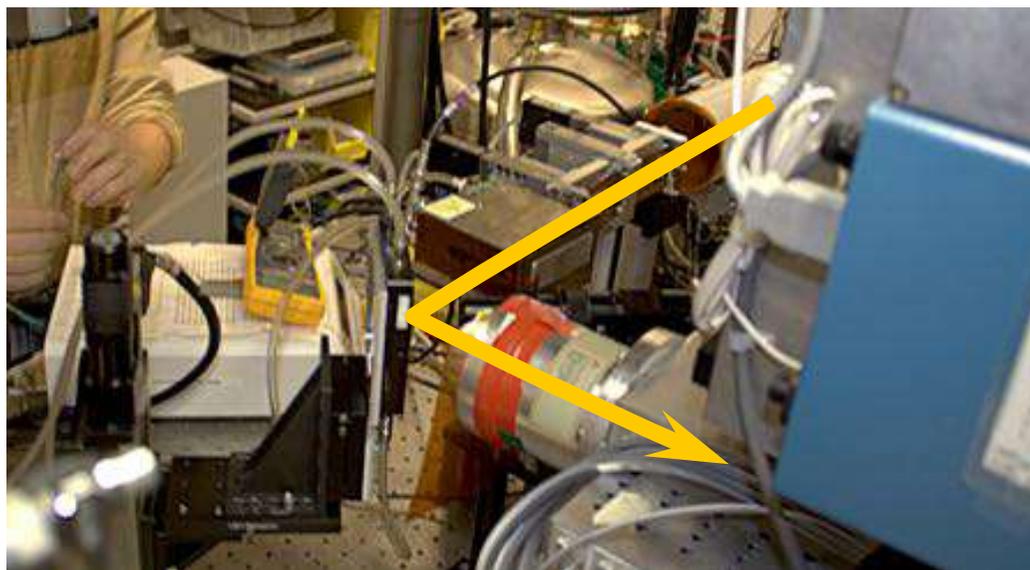
Environnement de Zr à haute température

Est ce que le rôle d'agent nucléant de Zr^{4+} est lié à son environnement ?



XANES in situ à HT

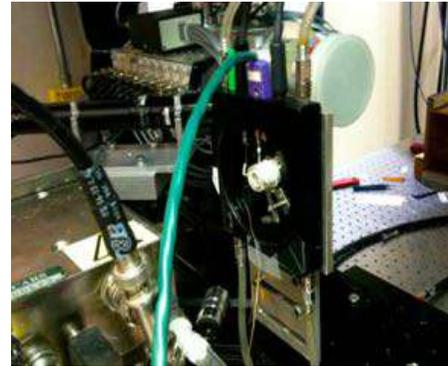
Four Linkam jusqu'à 1500°C



GseCars-BMD13 facilities, APS

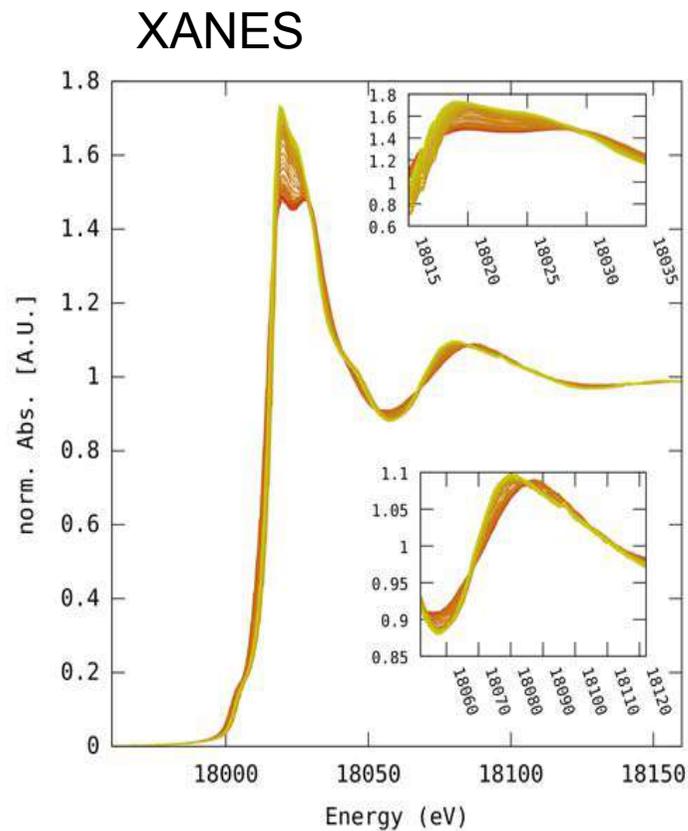
Environnement de Zr à haute température

*Enregistrement continu de XANES
et diffraction RX à 0.1K.min⁻¹*

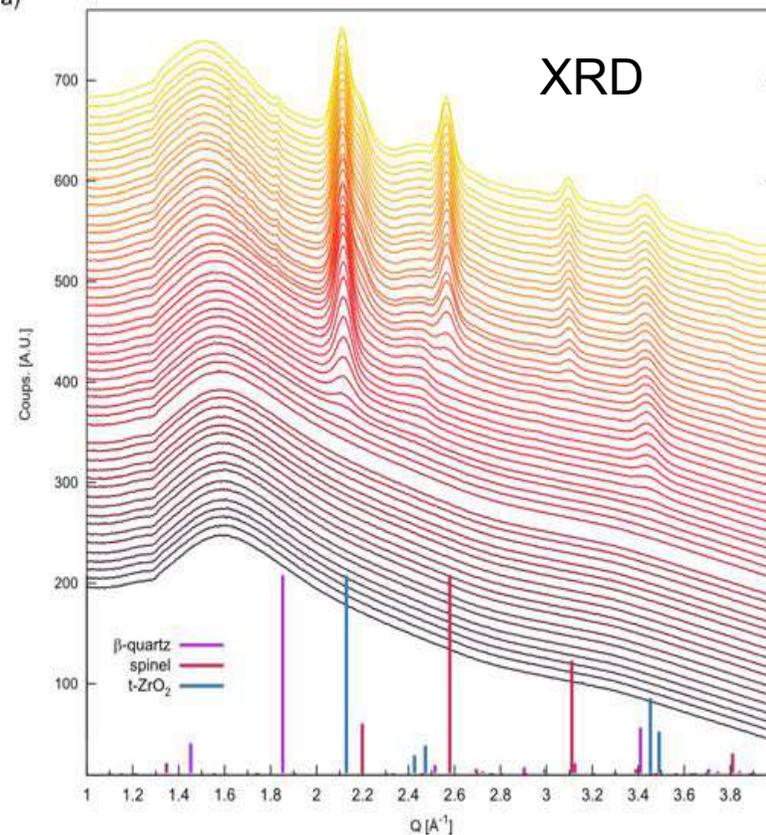


XANES in situ à HT

Four Linkam
jusqu'à 1500°C



a)



Structure locale de Zr^{4+} dans MAS-Zr

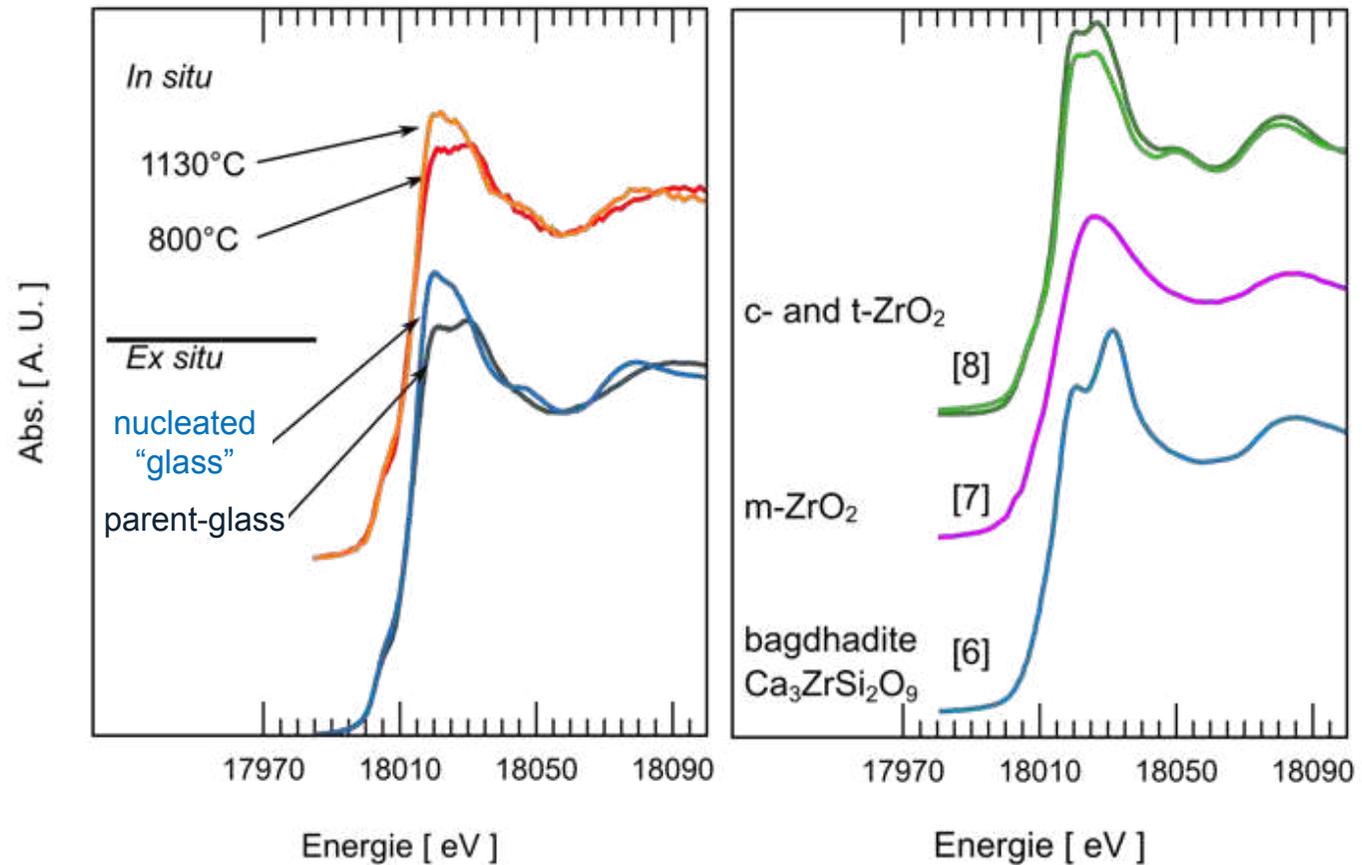
XANES au seuil K de Zr : approche “fingerprint” à partir de références

Ex situ références

- Site particulier de Zr^{4+}
- Environnement spécial de Zr dans les nano- ZrO_2

Transposition *in situ*

- Début et fin des enregistrements *in situ* sont similaires aux spectres *ex situ*

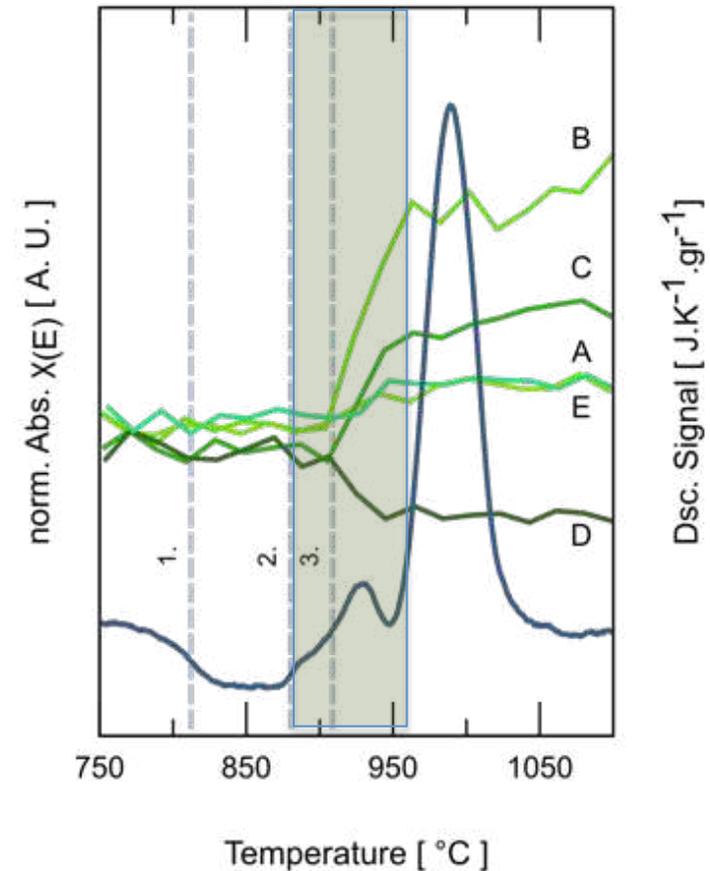
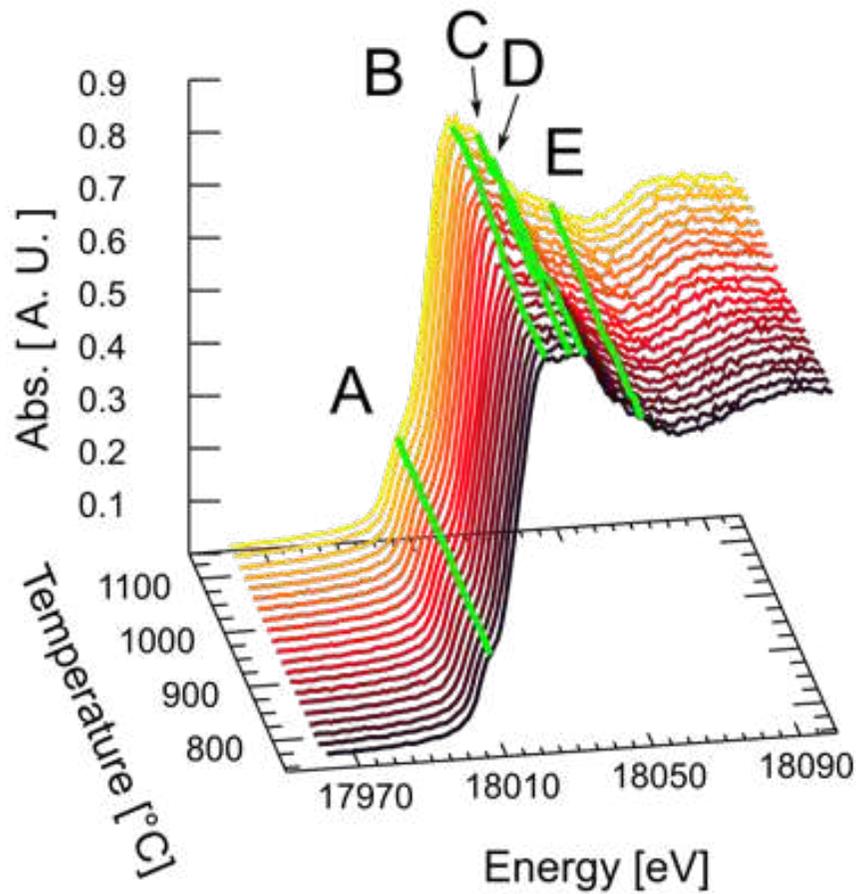


GseCars-BMD13 facilities, APS

Structure locale de Zr^{4+} dans MAS-Zr

XANES au seuil K de Zr : cinétique

Enregistrement continu du XANES à 5 K.min⁻¹



XANES in situ vs. analyse thermique (DSC) :

→ XANES évolue peu au début évènement thermique DSC

→ Puis forte évolution de l'environnement de Zr^{4+}

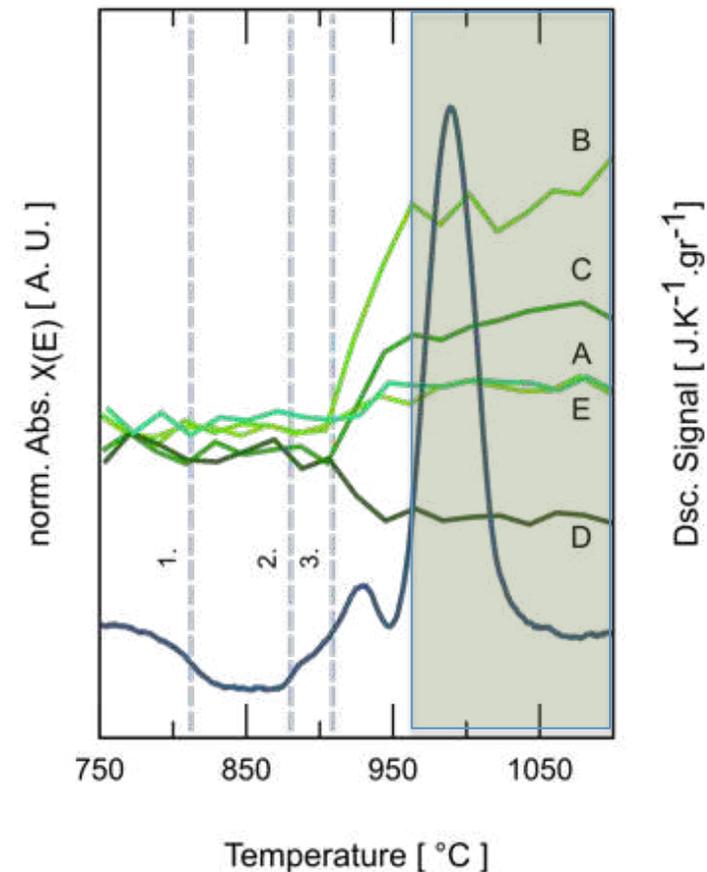
GseCars-BMD13 facilities, APS

Structure locale de Zr^{4+} dans MAS-Zr

XANES au seuil K de Zr : cinétique

XANES *in situ* vs. analyse thermique (DSC) :

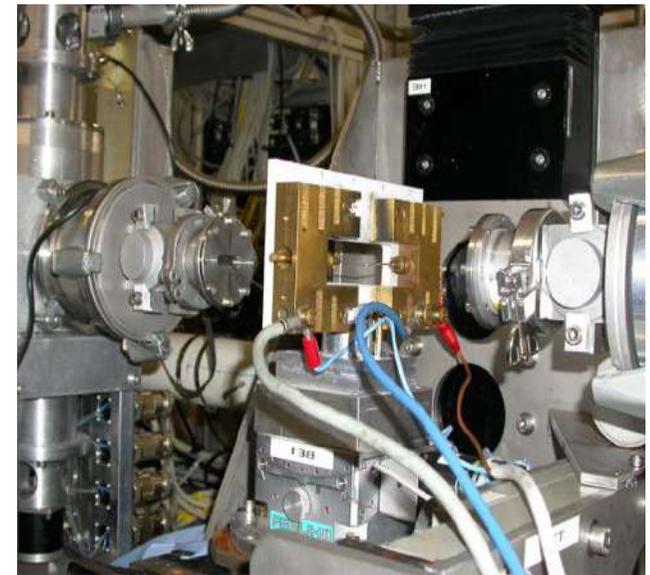
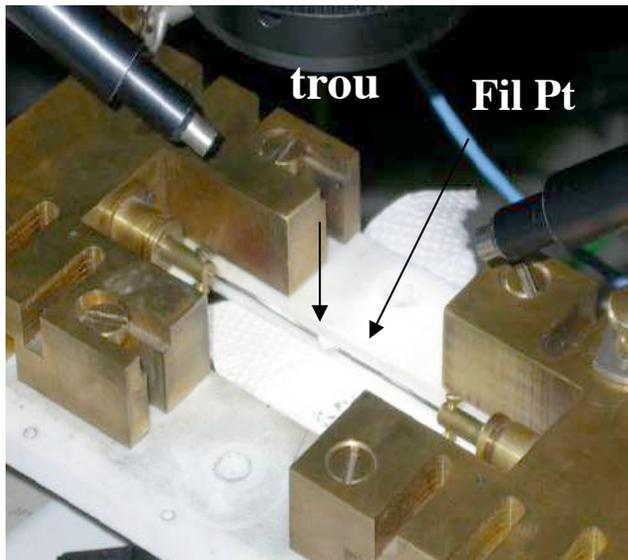
- ➔ Pas d'évolution structurale autour de Zr^{4+} lors de la cristallisation de β -quartz
- ➔ Tous les Zr^{4+} dans la phase cristalline (pas de résidu (détectable) dans la partie vitreuse)
- ➔ Tous les Zr^{4+} évoluent lors d'une réaction en une seule étape



Etudes cinétiques en température : évolution *in situ* du redox du fer

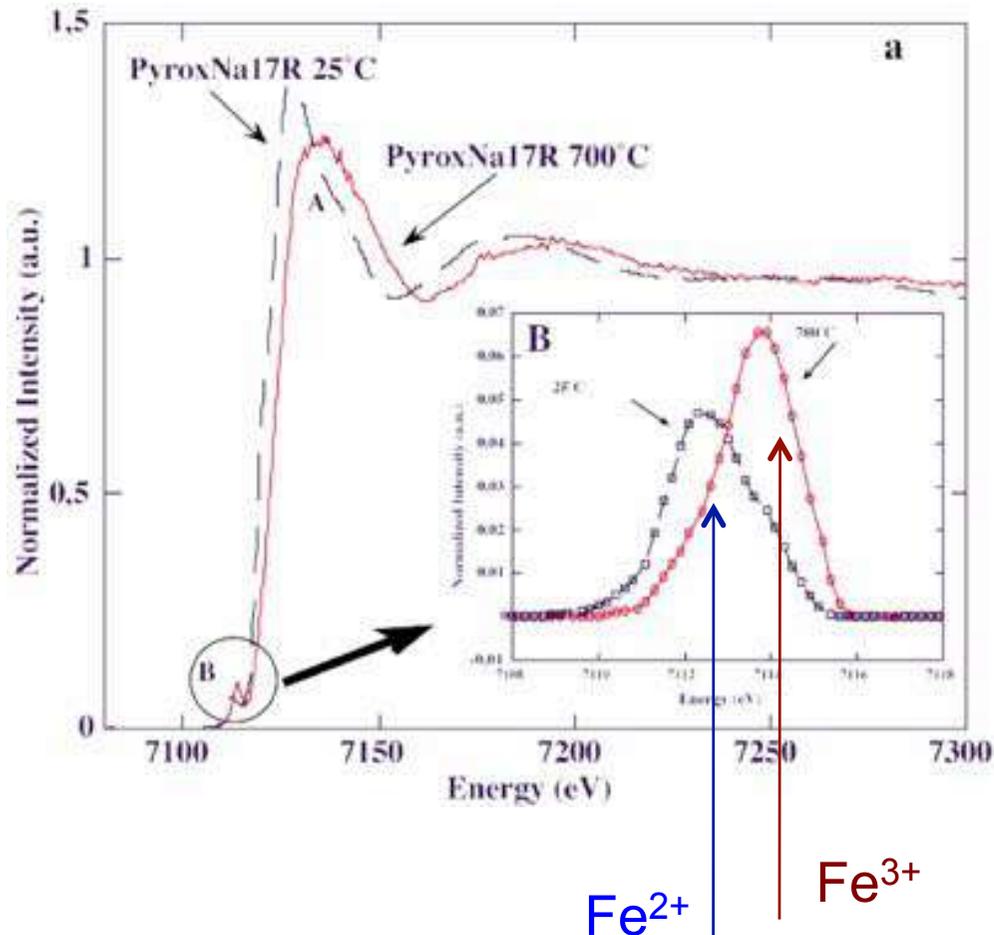
Effet de la composition sur les cinétiques rédox

Paliers de température à l'aide d'un fil chauffant



*Magnien, Neuville, Cormier et al.,
Geochimica et Cosmochimica Acta (2008)
Journal of nuclear materials (2006)
Chemical Geology (2004)*

Spectroscopie XAS au seuil K du fer



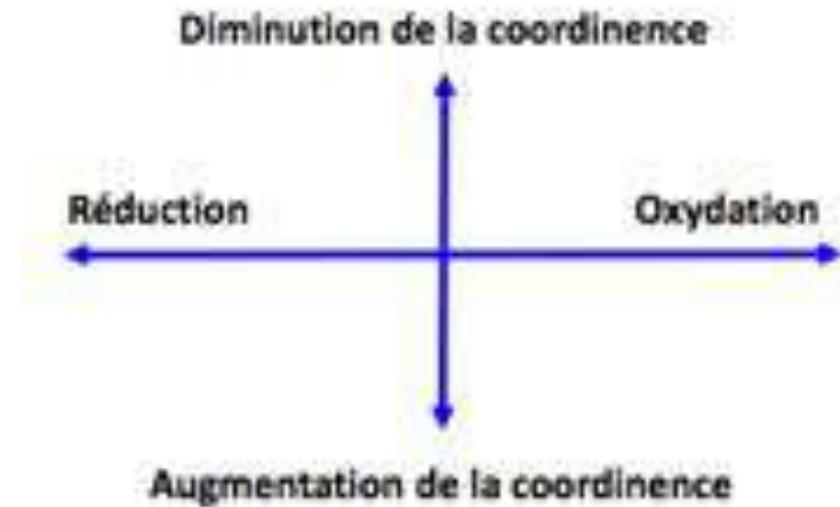
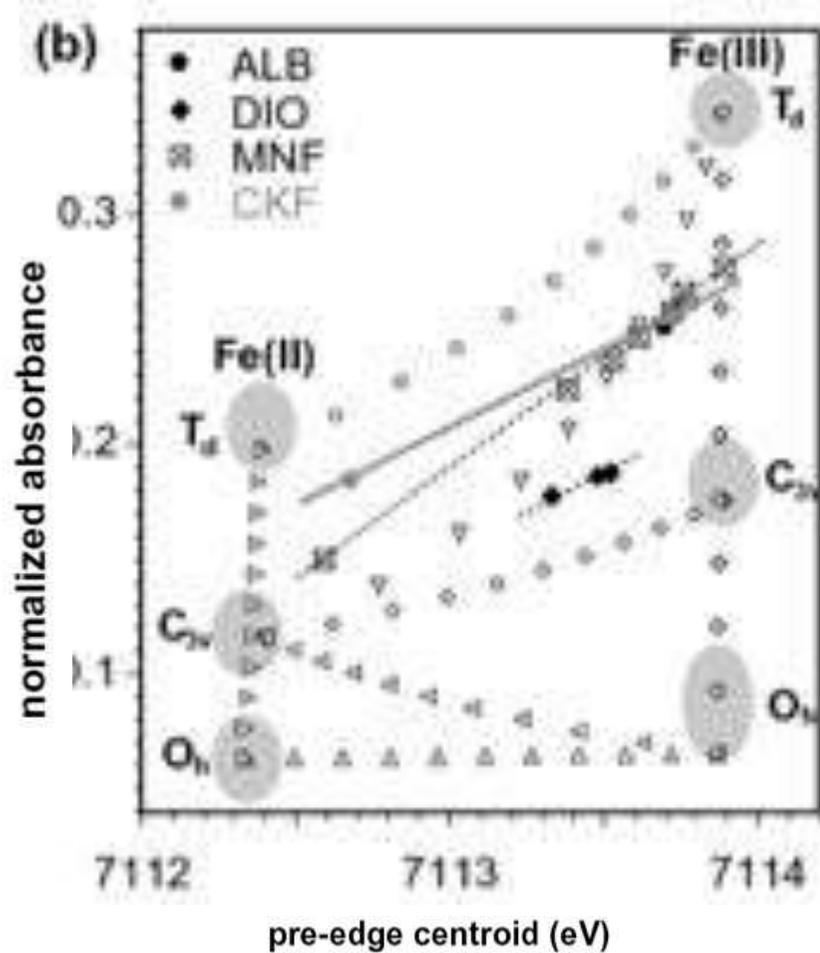
Pré-seuil varie avec la
coordinence (intensité)
et l'état redox (position)

Un mélange des deux états de
valence conduit à deux pics
dont les intensités varient en
fonction de leur proportion
relative.



*Mesure du rapport redox
+
Informations sur
environnement local*

Quantification redox – quantification site



Quantification redox – quantification site

Etat redox dans un verre volcanique
basaltique

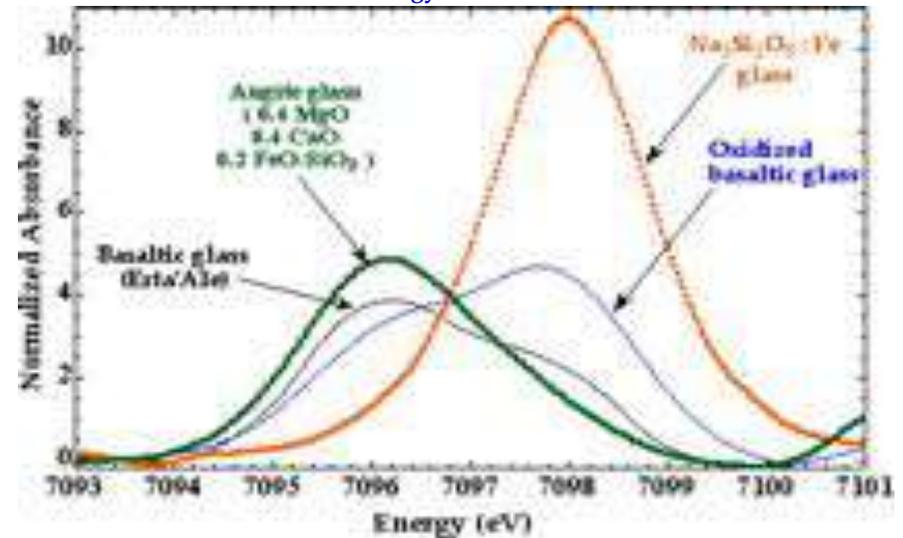
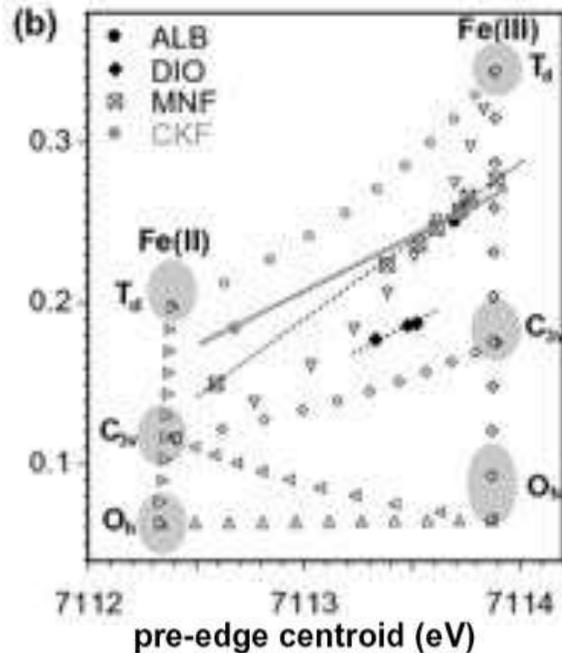
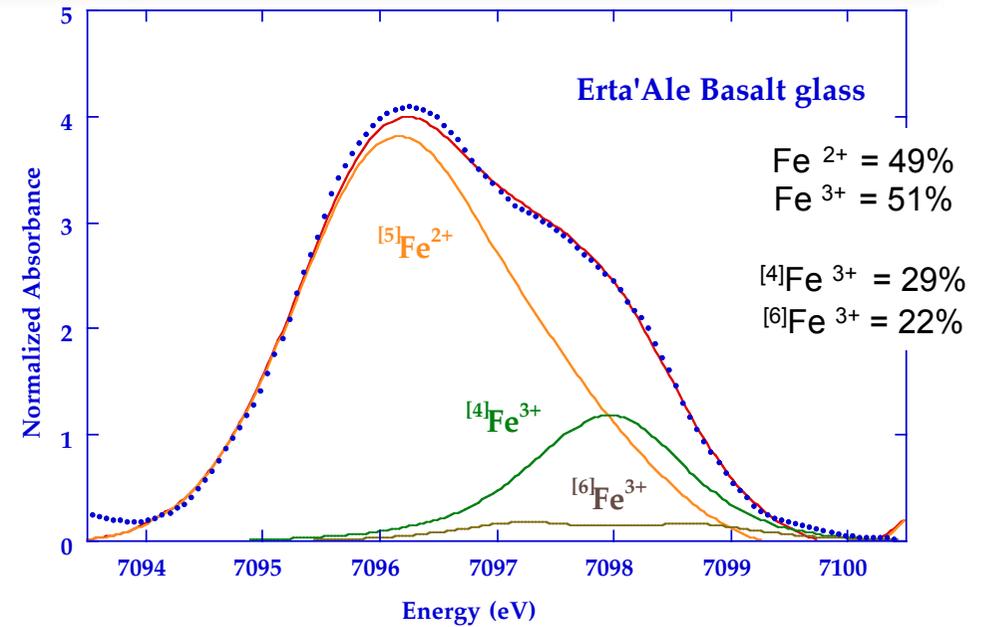
Seuil K de Fe (Pre-seuil)

Orange : Fe²⁺ coordination 5

Verre : Fe³⁺ coordination 4

Marron : Fe³⁺ coordination 6

Spectre est la somme de Fe²⁺ et Fe³⁺
dans des sites différents



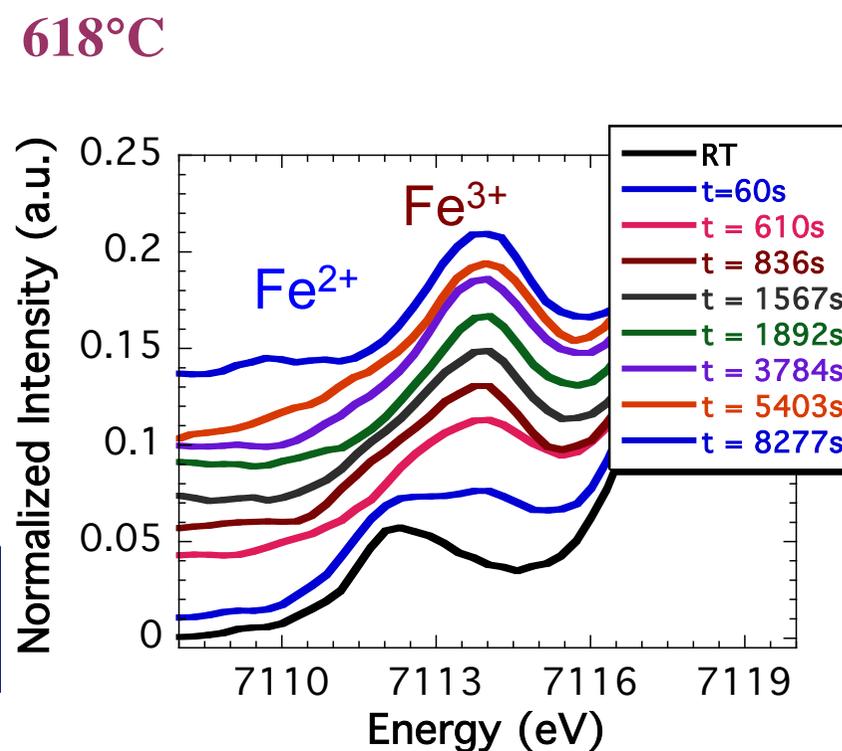
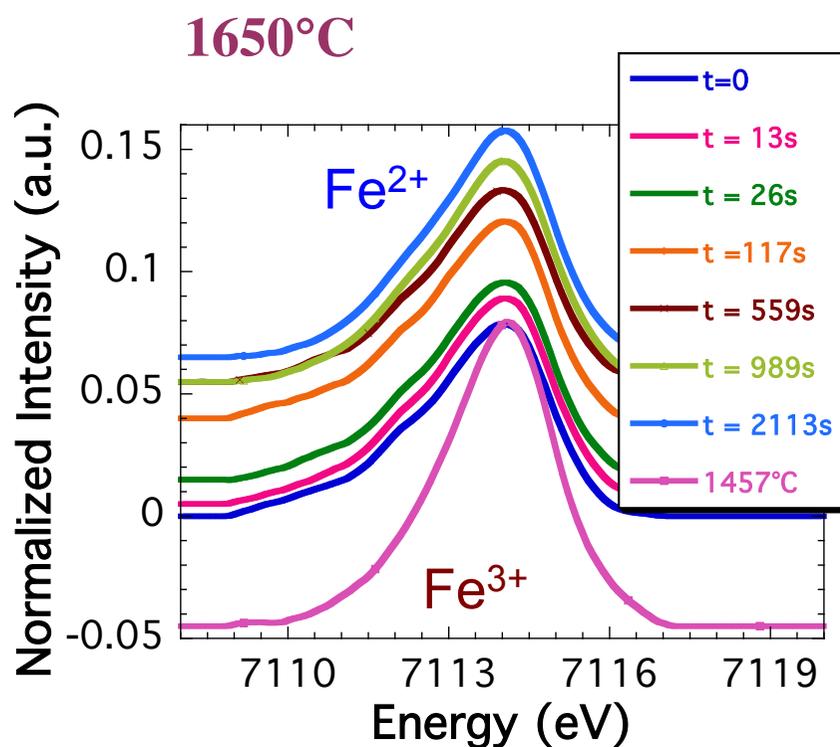
Galoisy et al. (2001) *Chem. Geol.* 174, 307
Farges et al. (2004) *J. Non-Cryst. Solids*, 344, 176

Evolution du pré-seuil avec T

A haute température

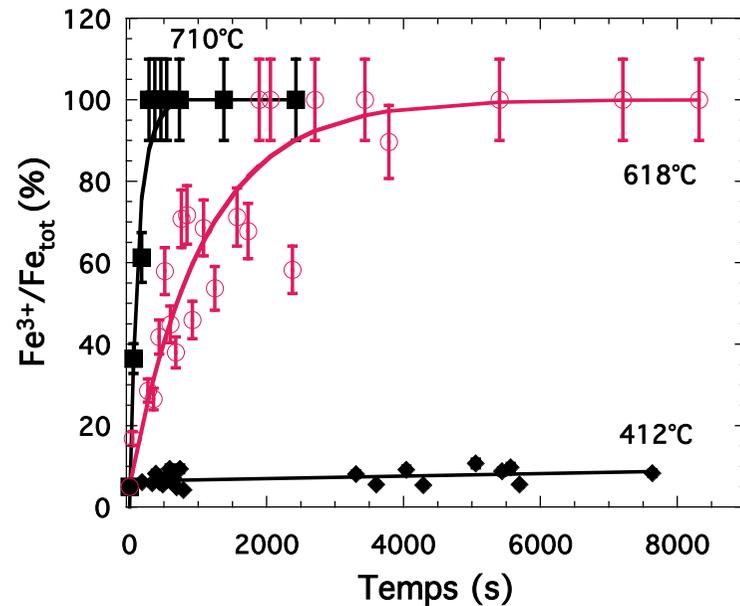
Autour de T_g

Verre « Pyrox »



Temperature et évolution temporelle des spectres XAS au seuil K de Fe
=> détermine évolution du redox de Fe en fonction du temps

Etudes cinétiques en T : évolution *in situ* du redox de Fe



Variation redox visible de part et d'autre de T_g

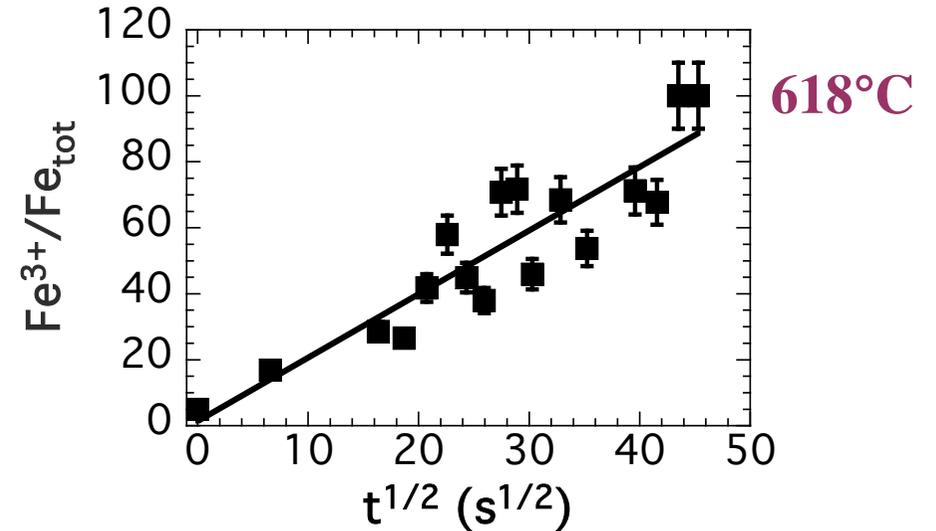
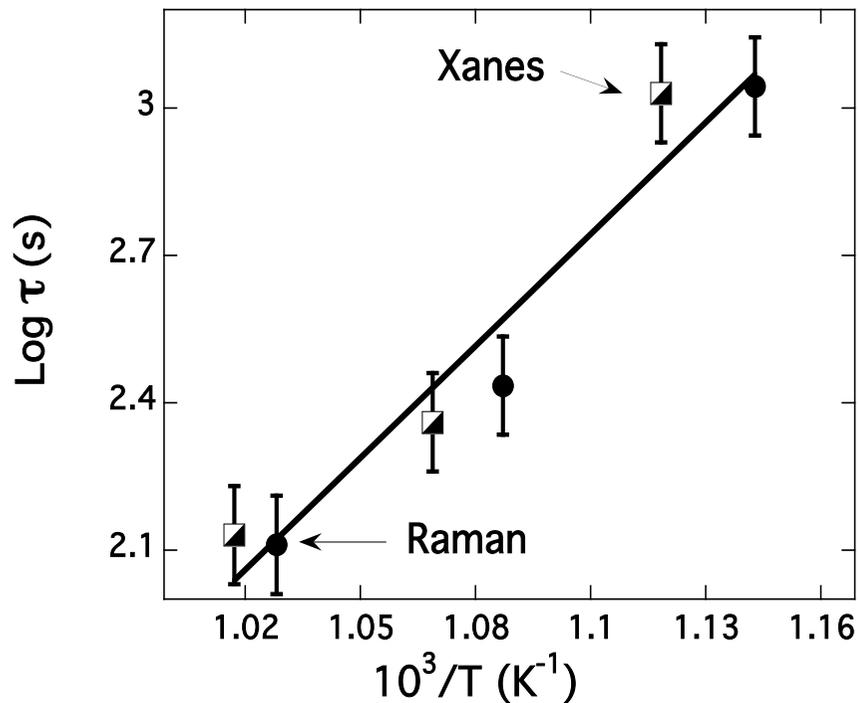
$$R_t - R_{eq} = (R_i - R_{eq}) \exp\left(\frac{-t}{\tau}\right)$$

τ \rightarrow T_{eq} : temps nécessaire pour atteindre l'équilibre

τ : temps caractéristique de la réaction

Interprétations et mécanismes

Mécanisme diffusionnel

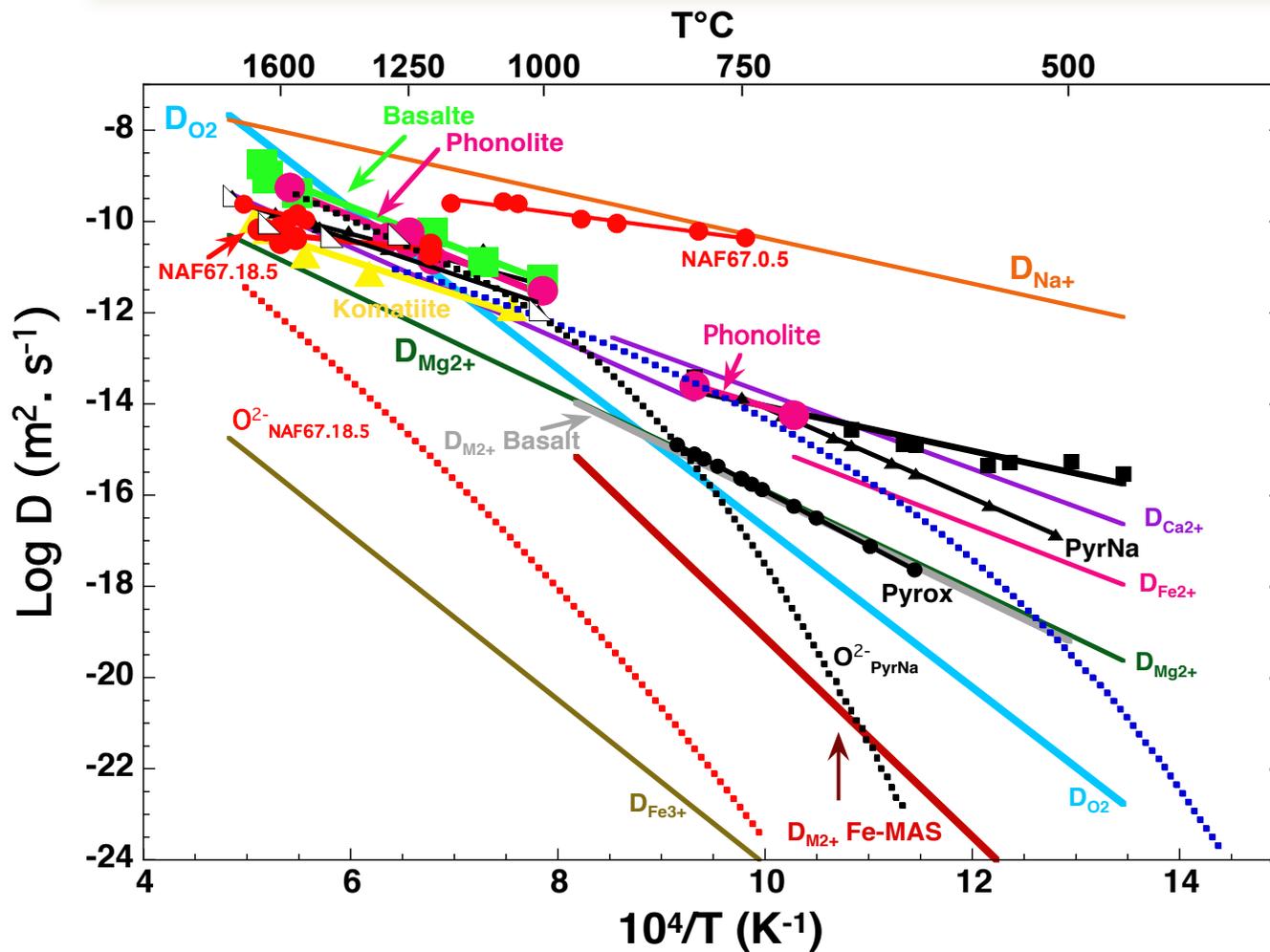


Temps caractéristique et temps d'équilibre diminuent quand la température augmente

A partir de l'estimation des temps d'équilibre, détermination des *coefficients de diffusion*

$$D = \frac{r^2}{4t_{eq}}$$

« Diffusivité » redox



Différentes compositions étudiées

Basalt

et

Phonolite

et

Komatiite

et

NAF

A HT => diffusivité de toutes les espèces ioniques converge

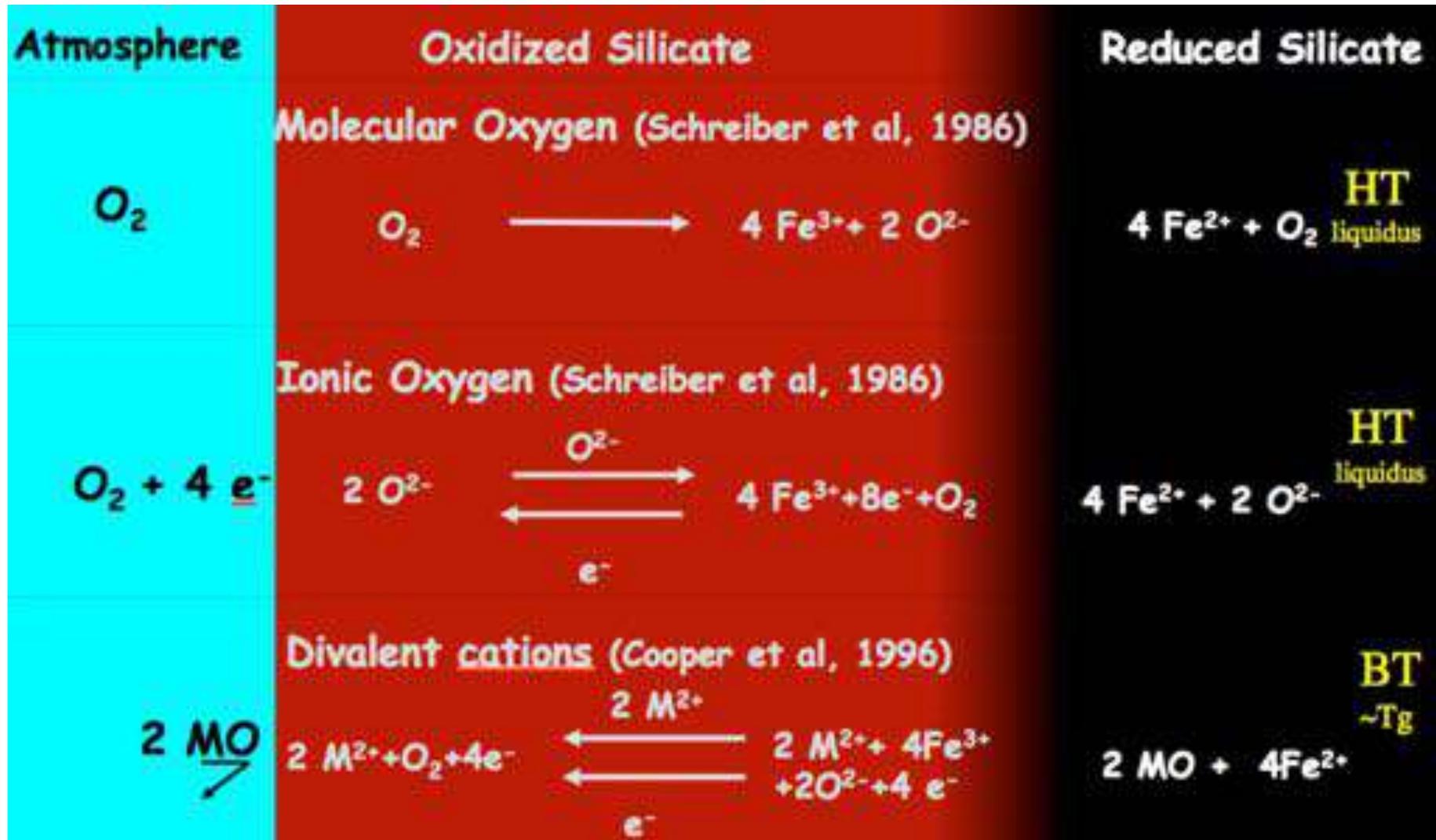
=> plusieurs mécanismes cinétiquement équivalent

A faible T => diffusivité redox = diffusivité des cations divalent

=> effet des alcalins (augmente la « diffusivité » redox)

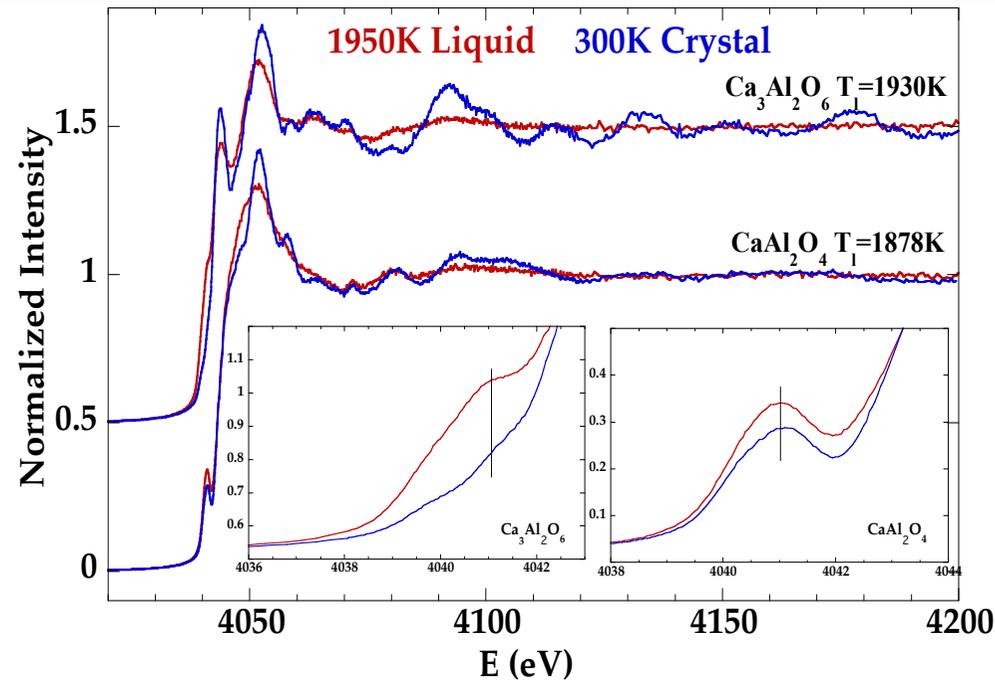
« Diffusivité » redox

Quels sont les processus responsables de l'oxydo-réduction ?



XANES à haute température

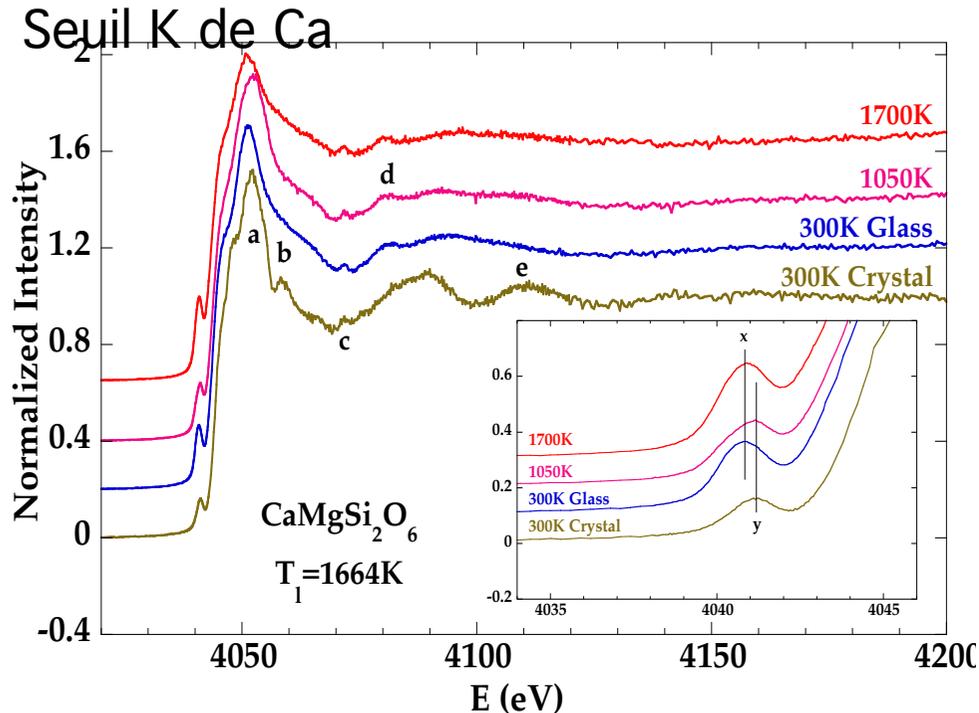
Seuil K de Ca



C3A : cubique, Ca en coordinence 6 sans pré-seuil à température ambiante et un pré-seuil peu intense à 1950K

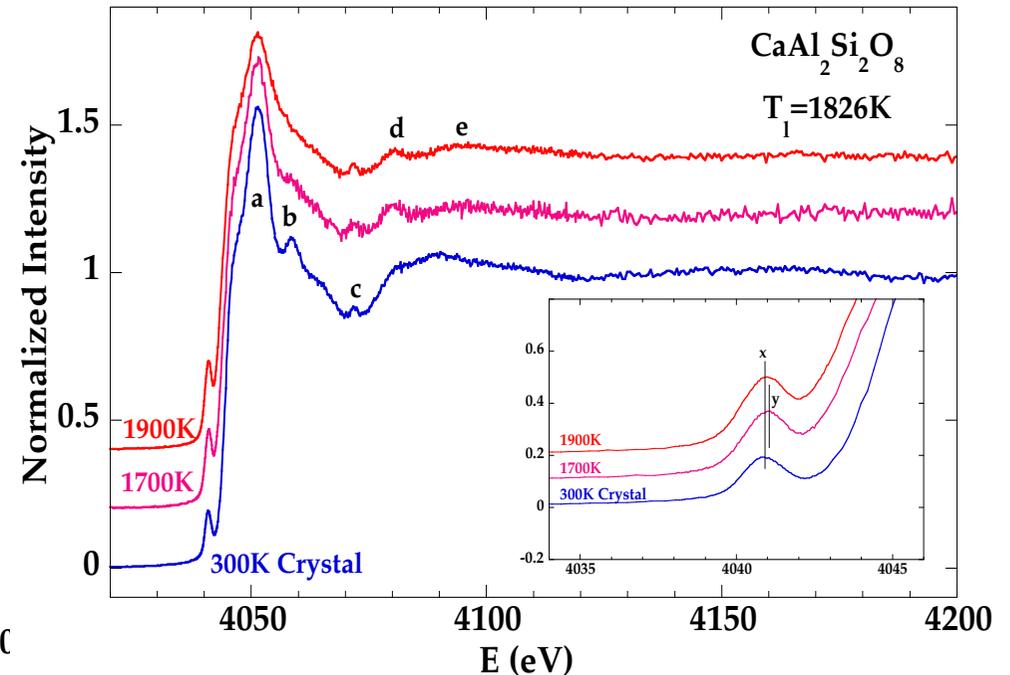
CA : Ca en coordinence 6-7 avec un pré-seuil à 4041.1 eV et pas de changements en température

XANES à haute température



Cristal => Ca en coordinence 8 avec un pré-seuil à 4041.1 eV
Même pré-seuil à 1050K : cristallisation après T_g

Liquide et verre => pré-seuil à 4040.8 eV, Ca => coordinence 6-7

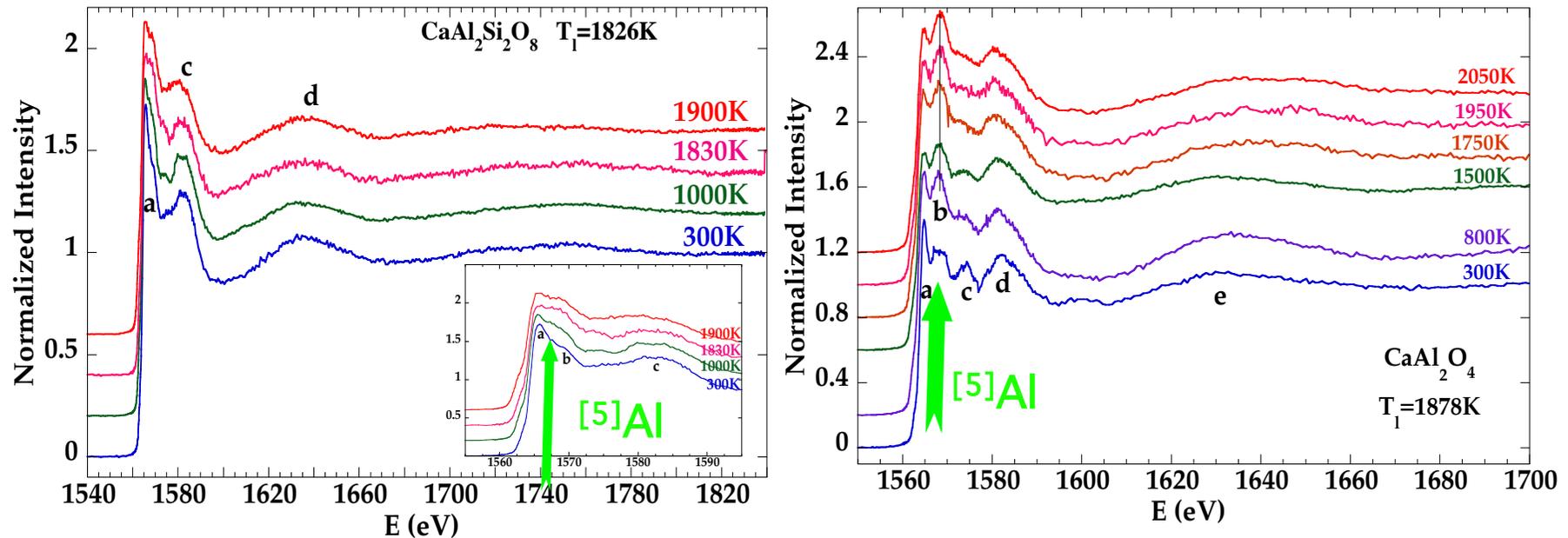


Cristal et liquide => Ca en coordinence 6-7 avec un pré-seuil à 4040.8 eV

A 1700K => pré-seuil à 4041.0 eV, peut être associé à une nouvelle phase anorthite phase (I. Daniel et al., 1995)

XANES à haute température

Seuil K de Al

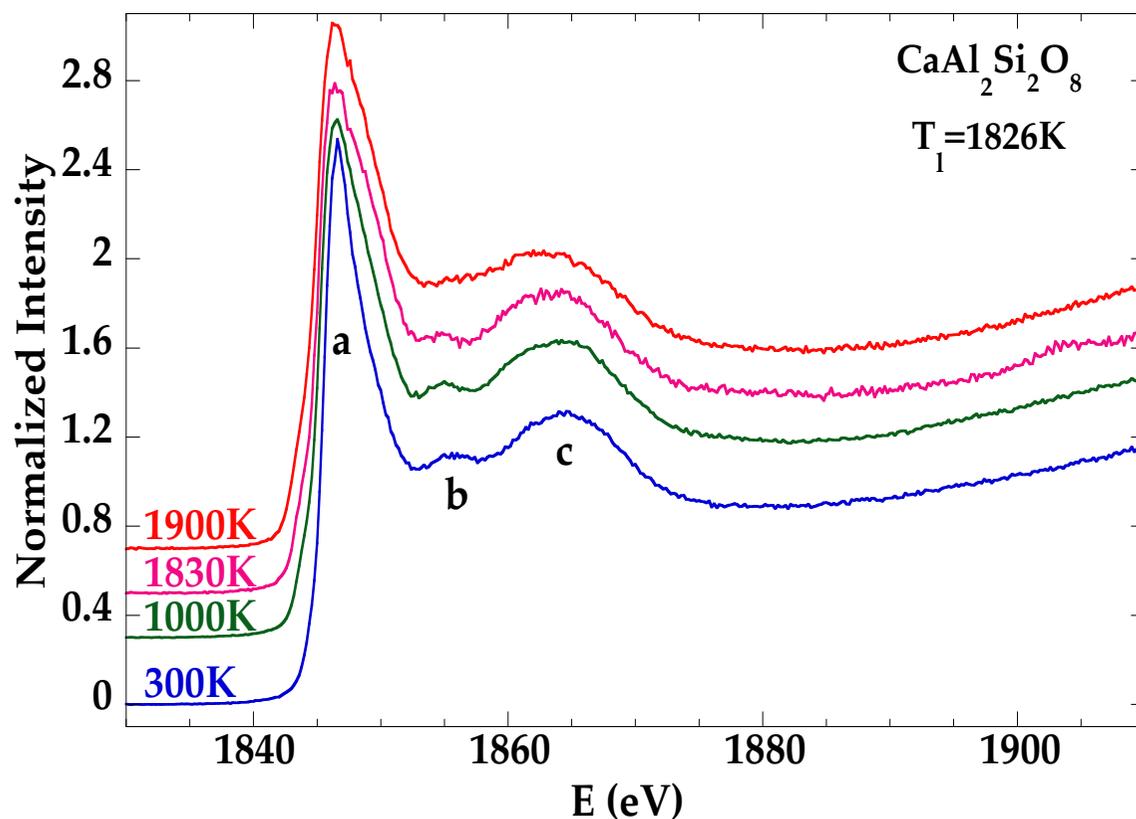


Cristal et liquide surfondu à 1000K => Al en coordinence 4

Quand T augmente, $[\text{5}]\text{Al}$ se forment.
Peut être une signature dans le spectre XANES

XANES à haute température

Seuil K de Si



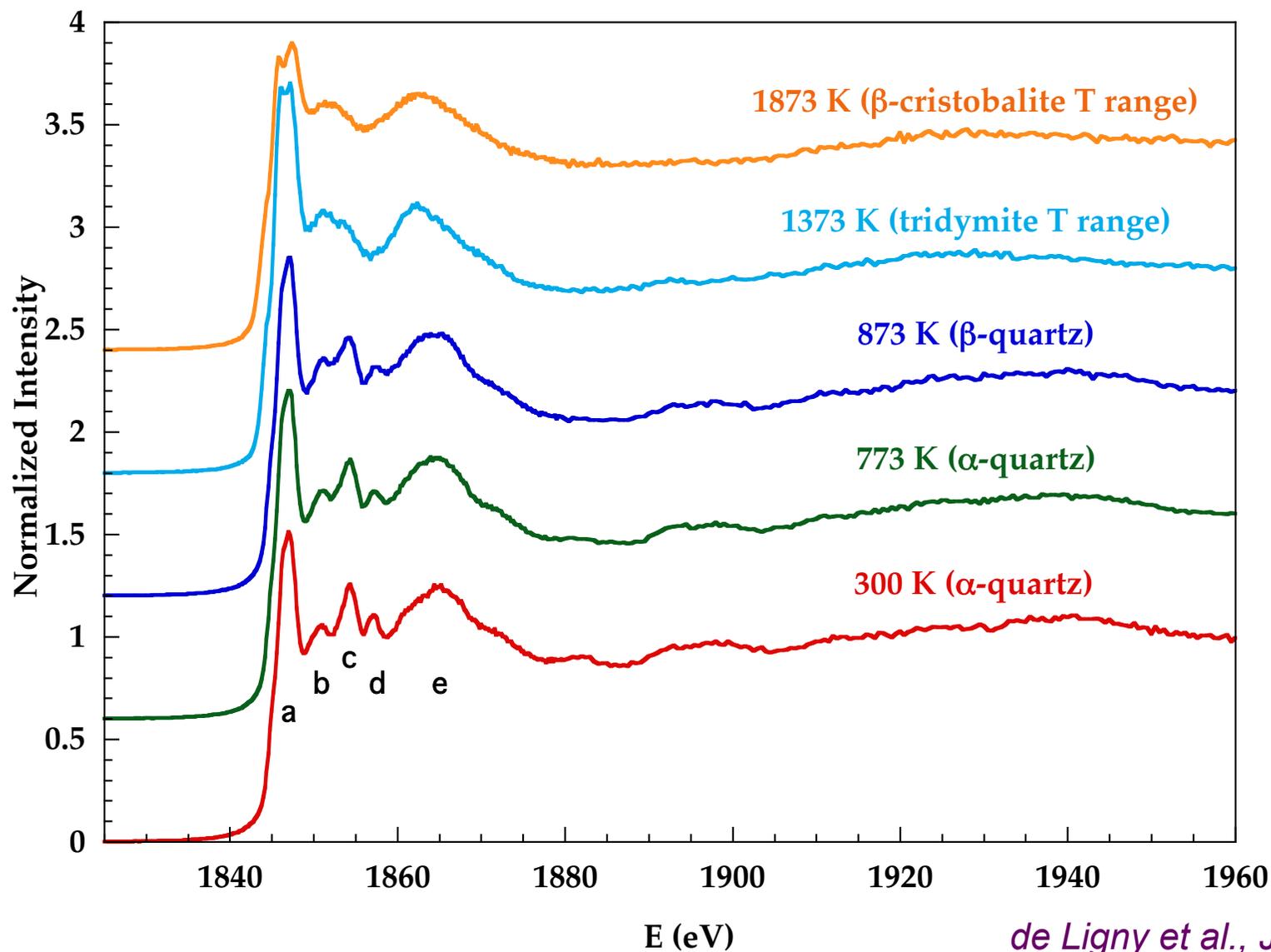
Cristal et liquide => Si en site tétraédrique dans un réseau entièrement polymérisé

Pas de changement significatif avec T : juste un élargissement du peak a, attribué à une augmentation de la liaison Si-Si

de Ligny et al., JNCS 355(2009)1099⁵⁸

XANES à haute température

Seuil K de Si



Si K-edge

Résumé

Des changements structuraux peuvent avoir lieu entre l'état vitreux et l'état liquide

- localement : changement de coordinence pour certains éléments
- à moyenne distance : pas claires et de nombreuses questions demeurent
- quantifiables

Aspects cinétiques peuvent être étudiés

Complémentarité des méthodes (diffraction, absorption des rayons X et autres)

Important d'utiliser des méthodes chimiquement sélective

Calculs/simulations sont nécessaires

Comparaison entre diffraction des neutrons et rayons X

Facteur de structure $S(Q)$: somme des facteurs de structure partiels, $S_{\alpha\beta}(Q)$:

$$S(Q) = \sum_{\alpha,\beta} W_{\alpha\beta}(Q) S_{\alpha\beta}(Q)$$

Facteurs pondérants

RX

Neutrons

$$W_{\alpha\beta}(Q) = c_{\alpha} c_{\beta} f_{\alpha}(Q, E) f_{\beta}(Q, E) (2 - \delta_{\alpha\beta})$$

$$W_{\alpha\beta}(Q) = c_{\alpha} c_{\beta} b_{\alpha} b_{\beta} (2 - \delta_{\alpha\beta})$$

Fonction de corrélation

RX

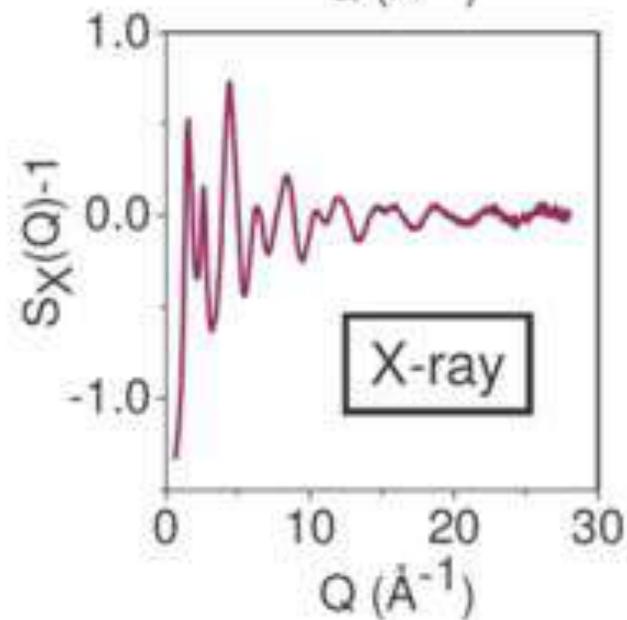
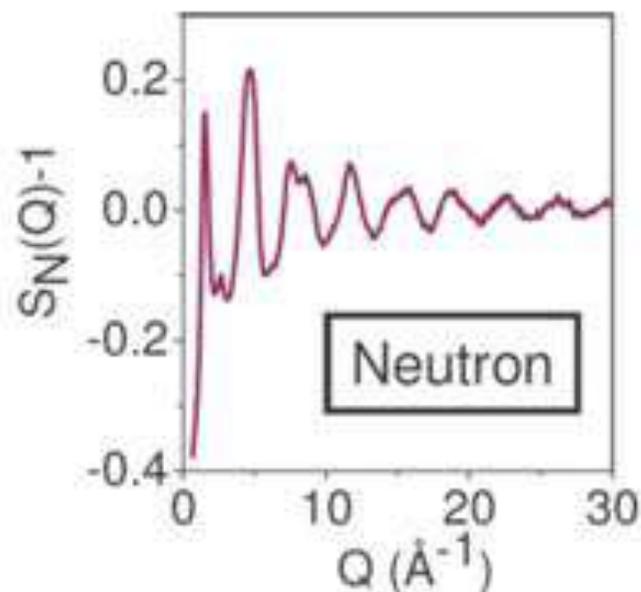
Neutrons

$$G(r) = \sum_{\alpha,\beta \geq \alpha} TF(W_{\alpha\beta}) \otimes g_{\alpha\beta}(r)$$

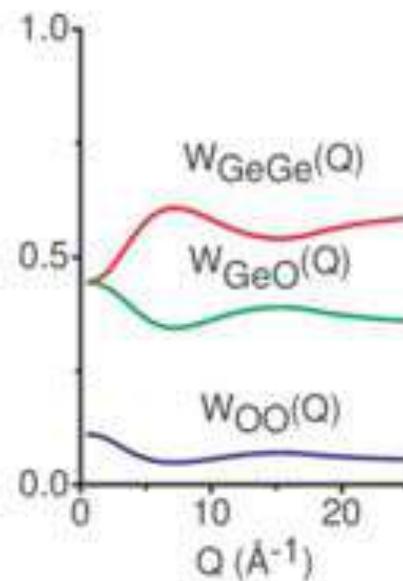
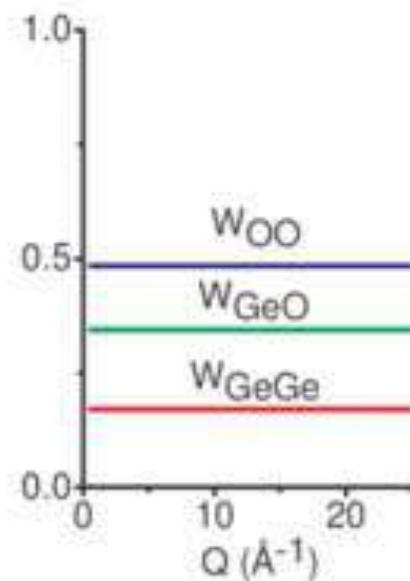
$$G(r) = \sum_{\alpha,\beta \geq \alpha} W_{\alpha\beta} g_{\alpha\beta}(r)$$

Fonctions de distribution de paires partielles : $g_{\alpha\beta}(r)$

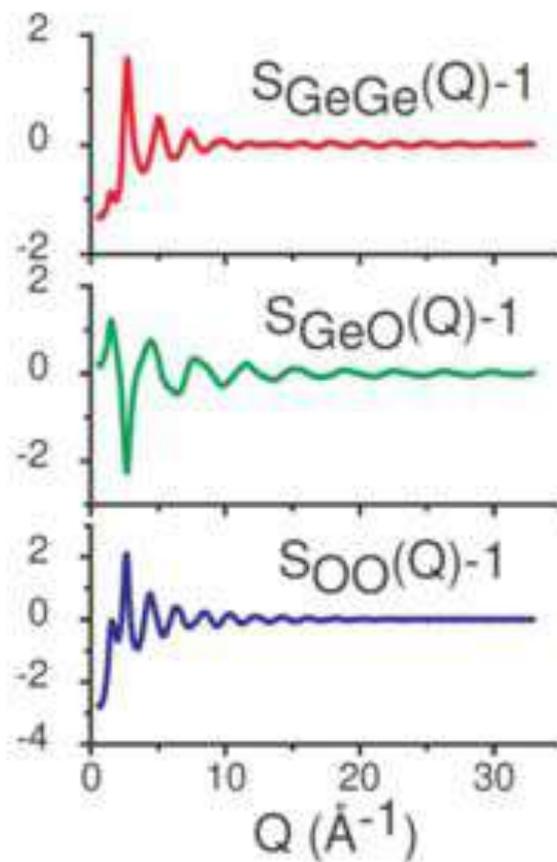
Total Structure Factor, $S(Q)$ =



Weighting factors, $W_{\alpha\beta}(Q)$ X



Partial Structure Factors, $S_{\alpha\beta}(Q)$

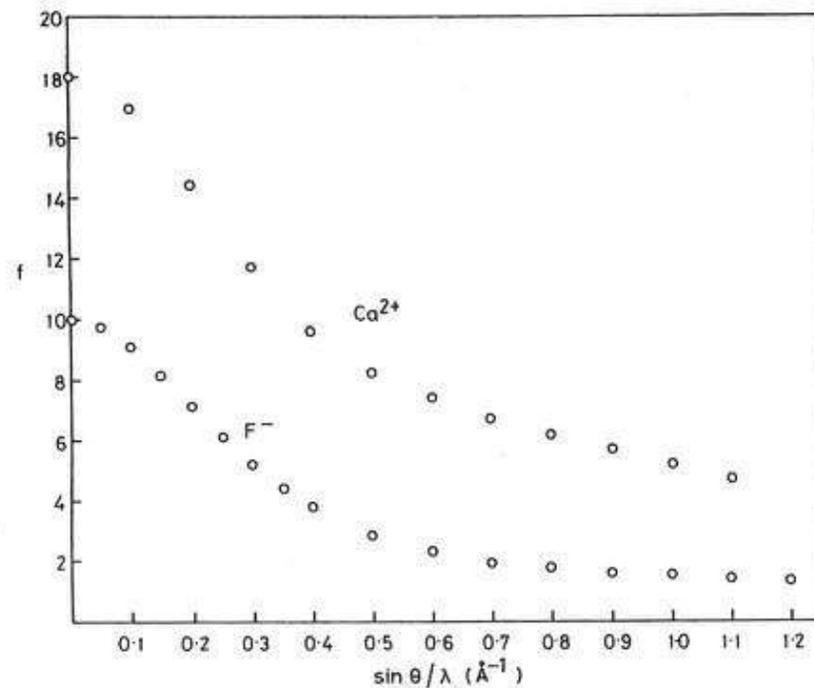


Comparaison entre diffraction des neutrons et rayons X

RX

$f(Q,E)$ facteur de diffusion atomique

✓ variation forte de l'intensité diffractée en fonction de θ

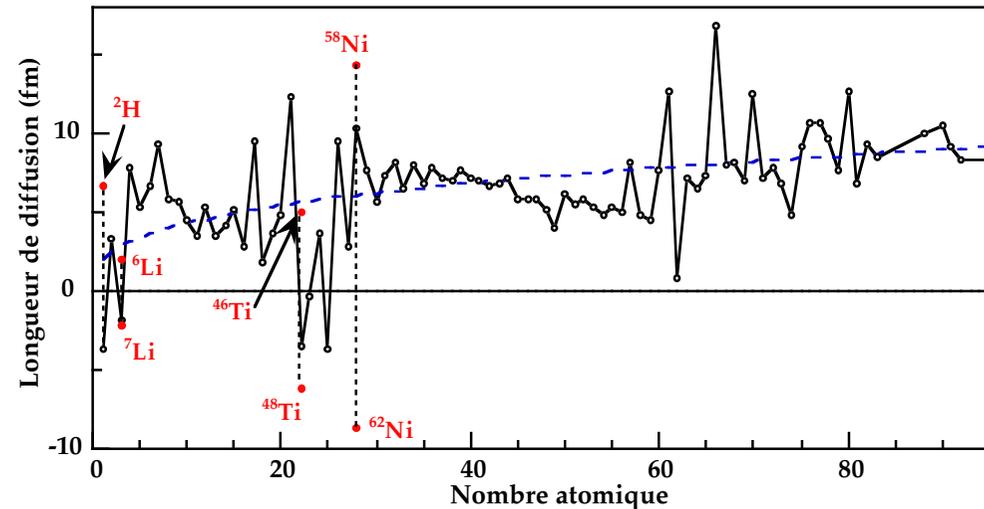


$\theta = 0, I = Z$

Neutrons

b longueur de diffusion des neutrons

✓ b pas une fonction monotone du nombre atomique

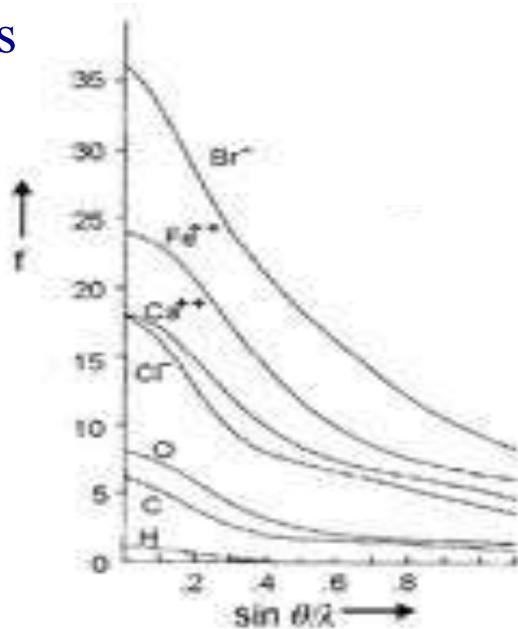


Comparaison entre diffraction des neutrons et rayons X

RX

$f(Q,E)$ facteur de forme

- ✓ informations sur éléments de Z élevé
- ✓ faible contraste pour des éléments voisins

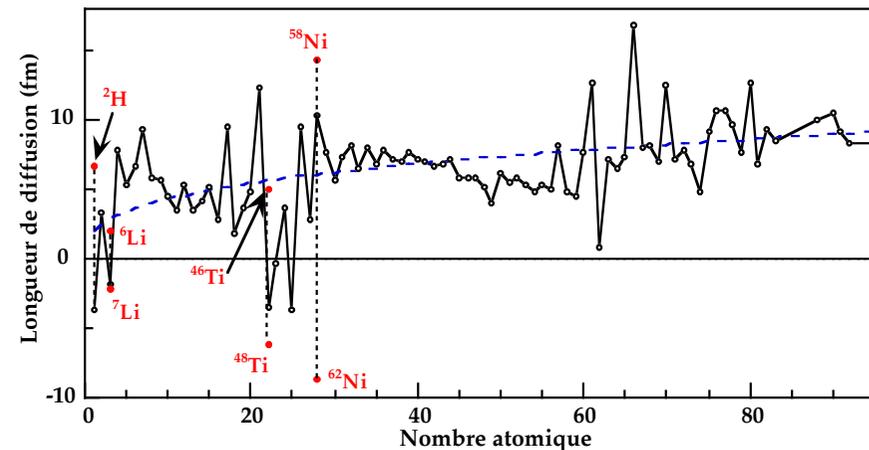


- ✓ petits échantillons
- ✓ radiation cause des dommages aux échantillons

Neutrons

b longueur de diffusion des neutrons

- ✓ b indépendante de $Q = \text{constante}$
 - ⇒ atomes légers sont visibles (H, Li, N, O, etc)
 - ⇒ possible de distinguer des éléments voisins
- ✓ b varie entre différents isotopes
 - ⇒ substitution isotopique (H/D)



- ✓ échantillons de grande taille
- ✓ possible activation de l'échantillon