



HAL
open science

Diffractomètre pour l'étude aux rayons X des structures des liquides. Application au mercure, à l'étain et au zinc

P. Andonov

► To cite this version:

P. Andonov. Diffractomètre pour l'étude aux rayons X des structures des liquides. Application au mercure, à l'étain et au zinc. *Revue de Physique Appliquée*, 1974, 9 (5), pp.907-923. 10.1051/rphysap:0197400905090700 . jpa-00243856

HAL Id: jpa-00243856

<https://hal.science/jpa-00243856v1>

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Classification
Physics Abstracts
 7.112 — 0.692

DIFFRACTOMÈTRE POUR L'ÉTUDE AUX RAYONS X DES STRUCTURES DES LIQUIDES APPLICATION AU MERCURE, A L'ÉTAÏN ET AU ZINC (*)

P. ANDONOV

Laboratoire de Physique des Solides (**),
 Université de Paris-Sud, 91405 Orsay, France

(Reçu le 14 décembre 1973, révisé le 18 février 1974)

Résumé. — Un diffractomètre automatique à axe horizontal a été construit pour l'étude d'échantillons liquides. La géométrie para-focalisante de Bragg-Brentano est utilisée avec un faisceau incident monochromatique. La réflexion se fait soit sur la surface supérieure libre, soit sur la surface inférieure à travers une fenêtre de faible absorption. Les mesures peuvent se faire alternativement sur l'échantillon liquide et l'échantillon solide. Deux enceintes étanches avec différents éléments chauffants ou réfrigérants permettent de travailler dans un domaine de température s'étendant de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ à $+900\text{ }^{\circ}\text{C}$; les mesures reportées ici se situent entre $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $550\text{ }^{\circ}\text{C}$. L'intensité diffractée peut être mesurée de $\theta = -80^{\circ}$ à $\theta = +80^{\circ}$ avec une région inutilisable de $-5^{\circ} < \theta < +3^{\circ}$. Avec le mercure liquide à $28\text{ }^{\circ}\text{C}$, l'appareil est testé pour les deux cas de réflexion possibles, les techniques habituelles de correction sont appliquées. Les deux diagrammes de diffraction sont superposés. Le premier maximum de la fonction d'interférence est situé à

$$K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = 2,30\text{ \AA}^{-1} \pm 0,01\text{ \AA}^{-1},$$

sa hauteur égale $2,42 \pm 0,1$. Avec l'étain, les mesures sont faites par réflexion sur la surface supérieure du liquide à $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ et du solide à $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les diffusions parasites sont éliminées expérimentalement. Les résultats obtenus avec la nouvelle méthode de correction sont comparés aux valeurs déterminées à partir du traitement standard des données. Les positions des maxima des deux fonctions d'interférences sont identiques, mais les hauteurs du 1^{er} pic situé à $K = 2,22\text{ \AA}^{-1} \pm 0,01\text{ \AA}^{-1}$ diffèrent de 8 % : 2,50 et 2,70. Avec le zinc, seule la nouvelle méthode est appliquée à partir de mesures faites par réflexion sur la surface supérieure du liquide à $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ et du solide à $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $150\text{ }^{\circ}\text{C}$. Les fonctions d'interférences et de distribution radiale sont comparées à celles des autres auteurs. La précision est déterminée. Pour les liquides $\frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ est connu à $\pm 0,01\text{ \AA}^{-1}$.

Abstract. — An automatic horizontal-axis X-ray diffractometer has been set up for studies of liquid samples. The Bragg-Brentano parafocusing geometry is used with a monochromatic primary X-ray beam. It is possible to examine either the top surface or the lower surface of a liquid through a low absorption window. The measurements may be done alternately on the liquid sample and the solid one. A double furnace assembly with different heating and cooling elements is able to maintain the samples at a constant temperature between $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $900\text{ }^{\circ}\text{C}$, although only experiments made between $21\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ are reported here. The entire set up allows the measurement of the diffracted intensity between $\theta = -80^{\circ}$ and $\theta = +80^{\circ}$ with an excluded range from -5° to $+3^{\circ}$. The standard correction procedures are applied to liquid mercury at $28\text{ }^{\circ}\text{C}$ and a comparison made between the measurements obtained on each surface. The two diffraction patterns are superimposed and the first maximum of the interference function is located at

$$K = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} = 2.30\text{ \AA}^{-1} \pm 0.01\text{ \AA}^{-1},$$

with height 2.42 ± 0.1 . With tin, measurements are made by reflexion on the top surface of the liquid at $250\text{ }^{\circ}\text{C}$ and of the solid at $21\text{ }^{\circ}\text{C}$, $145\text{ }^{\circ}\text{C}$ and $230\text{ }^{\circ}\text{C}$. Parasitic scattering is eliminated experimentally. The results given by the new correction method are compared with the values determined by the standard procedures. The maxima of the two interference functions have the same positions; the first peak is at $2.22\text{ \AA}^{-1} \pm 0.01\text{ \AA}^{-1}$ in both cases, but their heights differ by 8 %. With zinc, the new method is used only with reflexion measurements made on the top surface of the liquid at $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ and of the solid at $21\text{ }^{\circ}\text{C}$. The interference and radial distribution functions are compared with those of other workers. For liquids K is resolved to within $\pm 0.01\text{ \AA}^{-1}$ with this diffractometer.

(*) Cet article recouvre une partie du travail de recherche de P. Andonov en vue d'une thèse de Doctorat d'Etat enregistrée au C. N. R. S. sous le n° AO 9676 et qui sera soutenue auprès de l'Université de Paris-Sud.

(**) Laboratoire associé au C. N. R. S.

1. **Introduction.** — Plusieurs diffractomètres pour l'étude des liquides ont été décrits. Les uns travaillent par transmission [1, 2] permettant des mesures précises aux petits angles, mais leur domaine angulaire est limité et une correction d'absorption est nécessaire pour les porte-échantillons fermés ; les autres emploient la géométrie parafofocalisante de Bragg-Brentano [3, 4] avec monochromatisation avant ou arrière [5 à 11]. La surface libre du liquide est observée ; absorption et diffusion du porte-échantillon sont éliminées, mais certains inconvénients subsistent : impossibilité d'étudier les liquides à tension de vapeur élevée, précautions à prendre pour éviter la formation d'oxyde en surface.

Le diffractomètre décrit ici élimine ces défauts. Par réflexion sur la surface libre, les possibilités des appareils précédents sont conservées. En travaillant par retournement, la réflexion se fait, à travers un écran, sur la surface inférieure : évaporation avec abaissement de niveau et oxydation ne sont plus gênants. Enfin, par refroidissement, la solidification se fait sur la surface plane horizontale de l'écran ; l'échantillon solide est obtenu directement sur l'appareil. Un diffractomètre semblable travaillant par retournement a été décrit récemment [12] mais la coupure du rayonnement incohérent, par monochromateur arrière, est mal définie. Ce phénomène, sans importance pour les liquides de nombres atomiques élevés devient gênant pour l'étude des éléments légers pour lesquels le rayonnement incohérent est très important.

Les caractéristiques du nouvel appareil sont reportées. Après traitement habituel des données expérimentales, les résultats obtenus sur le mercure liquide définissent la précision obtenue. La nouvelle méthode de correction expérimentale est utilisée en parallèle avec les techniques habituelles, pour l'étain liquide, puis appliquée au zinc liquide. Les résultats obtenus avec ces trois métaux sont comparés avec les données publiées.

2. **Description du diffractomètre.** — 2.1 Le schéma optique du montage est représenté (Fig. 1) pour les 2 réflexions possibles. Le faisceau divergent issu du foyer après réflexion sur le monochromateur converge en F_1 qui devient source monochromatique. Les rayons issus de F_1 sont refocalisés par réflexion sur l'échantillon horizontal E. Les limites des propriétés de cette géométrie : focalisation et absorption constante, sont données plus loin.

Le diffractomètre utilisé en réflexion positive est photographié (Fig. 2). Un moteur asynchrone dont le mouvement est transmis par engrenages à couple conique entraîne simultanément source et détecteur à des vitesses opposées. Avec le couple admissible sur l'axe, l'équilibrage des bras est inutile. Une boîte de vitesse suivie d'un réducteur permet d'obtenir 8 vitesses de rotation différentes comprises entre 0,025°/min et 9°/min, avec en plus une possibilité de commande manuelle. Un moteur auxiliaire permet un déplacement rapide des bras. Les angles limites de balayage sont $\pm 80^\circ$.

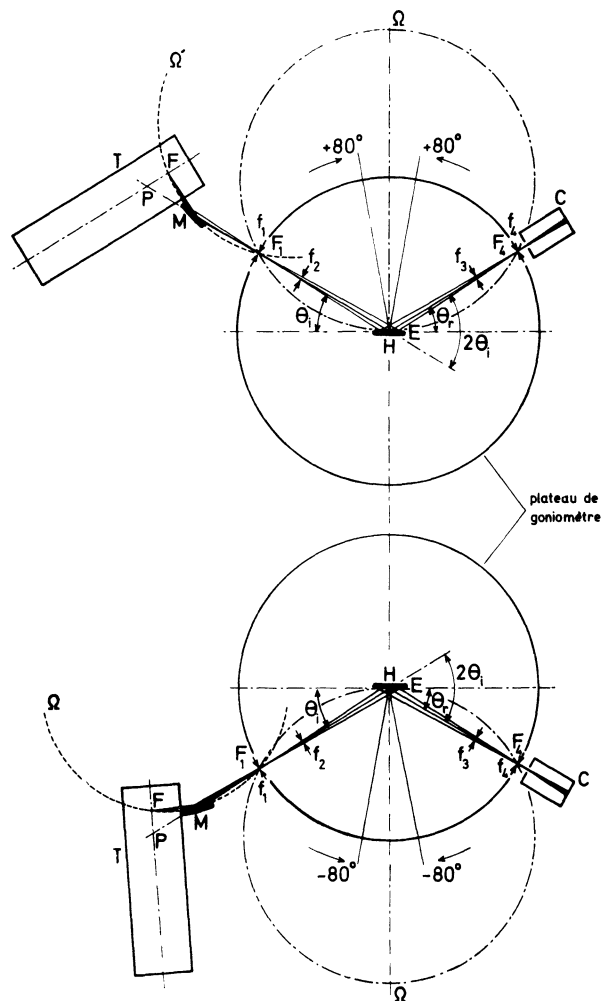


FIG. 1. — Schéma optique. T : tube de R X ; C : compteur ; H : trace de l'axe horizontal de rotation ; θ_1 : angle d'incidence ; Ω' : cercle de focalisation du monochromateur ; Ω : cercle de focalisation pour l'angle θ_1 .

La source est un tube scellé à anode en Cu (ou en Mo) alimentée par un générateur stabilisé de 1 000 W, tous deux fournis par Philips. Seules les mesures faites avec la radiation du cuivre sont reportées ici. Un monochromateur à cristal de quartz monocourbure et taille dissymétrique est monté directement à la sortie du tube. Les deux cristaux : type Johann pour la radiation du Mo et type Johansson pour la radiation du Cu [13], avec des distances de focalisation identiques, sont interchangeables avec les tubes. La distance tube-monochromateur est juste suffisante pour isoler K_{α_1} , quelle que soit la radiation choisie. A la fixation standard permettant translations et rotation du cristal, un étrier de blocage est rajouté. Le fléchissement du bloc monocristal, dont l'axe de suspension ne passe pas par le centre de gravité, est évité au cours de la rotation des bras. Tube et monochromateur forment un ensemble rigide.

Une double fente en tantale, placée à la sortie du monochromateur, élimine tout rayonnement parasite. La géométrie à réflexion symétrique est obtenue avec



FIG. 2. — Diffractomètre utilisé en réflexion positive, glissière verticale. 1 : rotation du tube autour de l'axe horizontal P ; amplitude = 15° , précision $2/3'$; 2 : rotation du tube autour de l'axe du tube : précision $1/2'$; 3 : translation du tube perpendiculaire à son axe : précision = $0,007$ mm ; 4 : translation du tube parallèle à son axe : précision = $0,006$ mm ; 5 : lecteur optique : précision : $1/4'$; 6 : commande du pas à pas ; 7 : double fente ; 8 : fentes f_1 , f_2 , f_3 , f_4 réglables par deux translations perpendiculaires ; 9 : étrier de blocage et réglages du monochromateur ; 10 : tubes maintenus sous vide ou sous hélium ; 11 : axe creux de visée ; 12 éclairage de l'échantillon ; 13 : amenées de courant ; 14 : fenêtres de Be ou mylar ; 15 : circulation d'eau ; 16 : pompage ; 17 : translation du compteur ; 18 : rotation du compteur.

les fentes f_1 , f_2 , f_3 , f_4 ; f_1 placée au point de focalisation du monochromateur en F_1 , f_4 placée au point de focalisation de l'échantillon en F_4 (voir la Fig. 1), les positions de f_3 et f_4 étant symétriques de celles de f_2 et f_1 par rapport à l'axe du diffractomètre. Les divergences des faisceaux incident et diffracté sont définies par f_2 et f_3 dans le plan de la figure 1. Dans le plan perpendiculaire le faisceau est limité par des plaques de tantale à la sortie de f_2 . Les fentes f_1 et f_4 d'une part, f_2 et f_3 d'autre part, ont sensiblement même ouverture.

L'échantillon est maintenu sous vide ou en atmosphère inerte dans des enceintes étanches en acier inoxydable, refroidies par circulation d'eau avec des fenêtres en mylar ou en béryllium permettant le passage des R. X. Deux enceintes fixées sur une glissière orientable sont installées ensemble sur le goniomètre ; par translation horizontale ou verticale, elles viennent au centre : d'où la possibilité de faire les comptages successivement sur le solide et le liquide. Au cours des déplacements (translations des enceintes sur la glissière ou rotation de cette dernière) l'échantillon reste horizontal (voir Fig. 3). La translation des enceintes se fait à l'aide d'un second moteur auxiliaire ou à la main.

Les réglages de la surface réfléchissante se font de l'extérieur de l'enceinte, les mouvements étant transmis par déformation d'un soufflet en acier inoxydable à l'ensemble porte-échantillon et four. Deux rotations indépendantes autour du centre du goniomètre, l'une autour de son axe, l'autre autour de l'axe horizontal

perpendiculaire et une translation verticale permettent d'orienter et de centrer la surface réfléchissante.

Une coupelle porte-échantillon s'emboîte dans la partie creuse du four. L'enveloppe extérieure de ce dernier, en acier inoxydable, est étanche. Pour les températures inférieures à 200°C , le chauffage se fait par circulation à débit constant d'huile thermostatée (régulation à $\pm 0,10^\circ\text{C}$). En remplaçant l'huile par un mélange réfrigérant ou de l'azote liquide, on peut refroidir l'échantillon jusqu'à -180°C . Pour les températures supérieures à 200°C , l'enveloppe extérieure du four protège un réfractaire dans lequel est noyé un enroulement chauffant en alliage kanthal ou en platine, alimenté en basse tension par l'intermédiaire d'un transformateur. La puissance fournie au primaire de ce dernier est stabilisée ou régulée (régulation $\approx \pm 1^\circ\text{C}$ à $1\,000^\circ\text{C}$) ; la température est repérée à l'aide d'un thermocouple : chromel-alumel ou platine-platine rhodié dont la soudure est en contact avec la coupelle. Un tube d'alumine lui sert de guide et assure l'isolement thermique. Les enceintes étant maintenues sous vide, 350 watts suffisent pour atteindre 800°C .

Une boîte à gants s'adapte de façon étanche sur l'extérieur des enceintes. Préparation et montage de l'échantillon peuvent se faire en atmosphère inerte.

La détection du faisceau diffracté est faite par un compteur proportionnel pour la radiation K_α du cuivre et par un compteur à scintillation (cristal d'iodure de sodium activé au thallium) pour la radia-

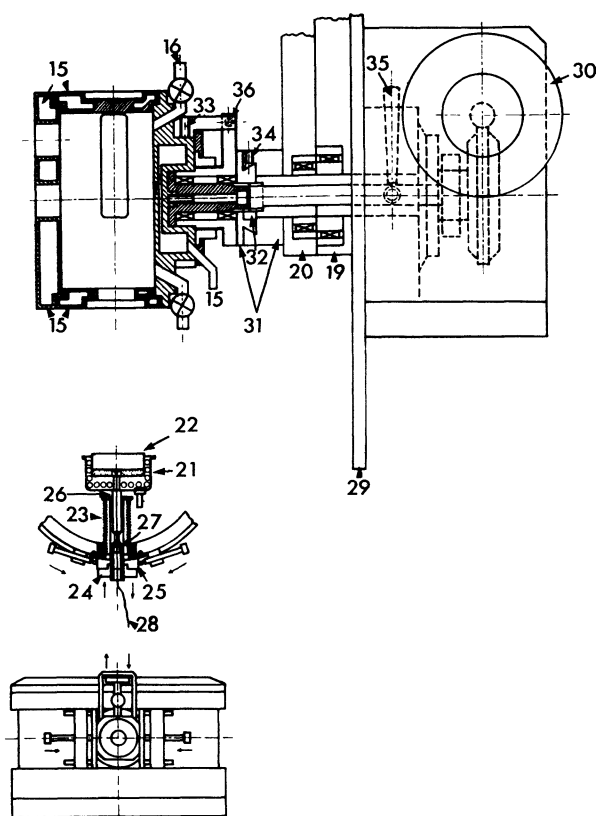


FIG. 3. — Mécanisme de déplacement des enveloppes ; réglage de l'échantillon ; 19 : bras source ; 20 : bras compteur ; 21 : four ; 22 : coupelle porte-échantillon (en quartz, alumine ou acier inox.) ; 23 : soufflet déformable en acier inox. ; 24 : réglage en hauteur de l'échantillon ; 25 : orientation de l'échantillon ; 26 : tige d'alumine ; 27 : passage étanche du thermocouple par joint en téflon ou en or ; 28 : thermocouple ; 29 : disque goniométrique ; 30 : moteur auxiliaire ; 31 : glissière queue d'aronde en position horizontale ; 32 : crémaillère attachée sur la moitié de sa largeur par le pignon d'entraînement du moteur auxiliaire ; l'autre moitié commande les pignons solidaires des deux enveloppes ; elle permet la translation de la queue d'aronde et la rotation des enveloppes. Au cours de l'orientation de la glissière la crémaillère tourne autour des pignons des enveloppes sans que celles-ci soient désorientées ; 33 : blocage de l'enveloppe ; 34 : blocage de la glissière ; 35 : orientation de la glissière ; 36 : orientation de l'enveloppe.

tion K_α du molybdène. Le signal est traité de façon habituelle (Fig. 4). Une temporisation supplémentaire permet de retarder le comptage d'un temps variable pour que les vibrations du liquide soient amorties après translation de l'échantillon.

La linéarité de la chaîne complète de comptage est vérifiée par la méthode des écrans multiples [14] et par la méthode de Short [15]. Les deux méthodes conduisent à la même limite de linéarité 4 000 cps/s. Le nombre de coups comptés (> 10 000) permet de conserver l'erreur statistique voisine de $\pm 1\%$, sauf aux faibles incidences pour lesquelles la très petite ouverture du faisceau et la faible intensité diffractée entraîneraient des durées de comptage excessives (erreur voisine de $\pm 5\%$ pour $\theta < 7^\circ$). Généralement les comptages se font à durée constante.

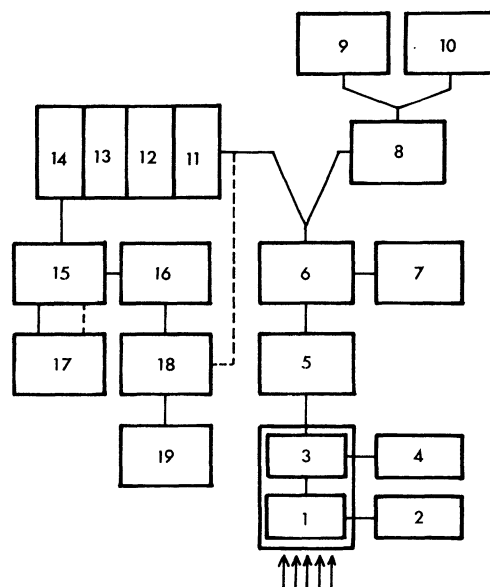


FIG. 4. — Chaîne de comptage ; 1 : compteur ; 2 : alimentation 0-3 000 V ; 3 : préampli. ; 4 : alimentation-15 V ; 5 : amplificateur ; 6 : sélecteur-discriminateur ; 7 : programmeur de seuil ; 8 : intégrateur ; 9 : galvanomètre ; 10 : enregistreur ; 11 : temporisation ; 12 : sélection précoups-prétemps ; 13 : horloge ; 14 : échelle de comptage 0 à 999 999 coups ; 15 : commande d'impression ; 16 : commande du pas à pas ; 17 : imprimante ; 18 : programmeur ; 19 : moteur d'entraînement — unités de comptage fournies par l'Electronique appliquée, — unités de programmation fournies par la S. F. A. T.

2.2 DÉFAUTS DU MONTAGE. — 2.2.1 Focalisation.

— Les dimensions de la surface réfléchissante sont telles que le défaut de focalisation cesse d'être négligeable. Pour un point quelconque de l'échantillon l'aberration est obtenue en projetant la distance de ce point au cercle de focalisation sur le cercle goniométrique. Elle est déterminée pour les points extrêmes irradiés sur l'échantillon ; elle est fonction de l'angle d'incidence θ_1 , du rayon du goniomètre R et de l'ouverture du faisceau incident δ . Les aberrations angulaires calculées pour 4 ouvertures du faisceau (Fig. 5) sont importantes pour $60'$ et $90'$, ouvertures utilisées dans le domaine d'incidence élevée où l'intensité diffractée par un liquide varie peu avec l'angle. Malgré l'imprécision angulaire qu'il entraîne, ce défaut a peu d'influence sur la mesure de l'intensité.

2.2.2 Absorption. — Dans le montage à réflexion symétrique, l'absorption reste indépendante de l'angle d'incidence sous certaines réserves : le faisceau incident doit être homogène [11]. Dans ce cas :

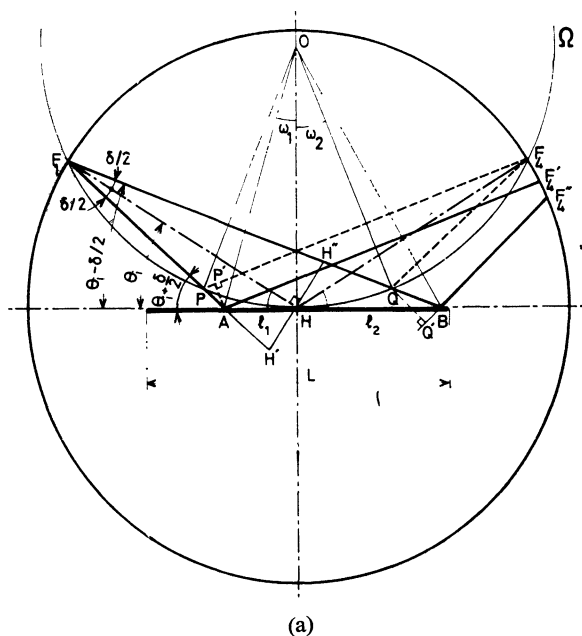
$$I_\mu = I_0 \frac{l' K' R}{\mu \rho} \delta/2$$

I_μ = intensité diffractée, I_0 = intensité incidente,

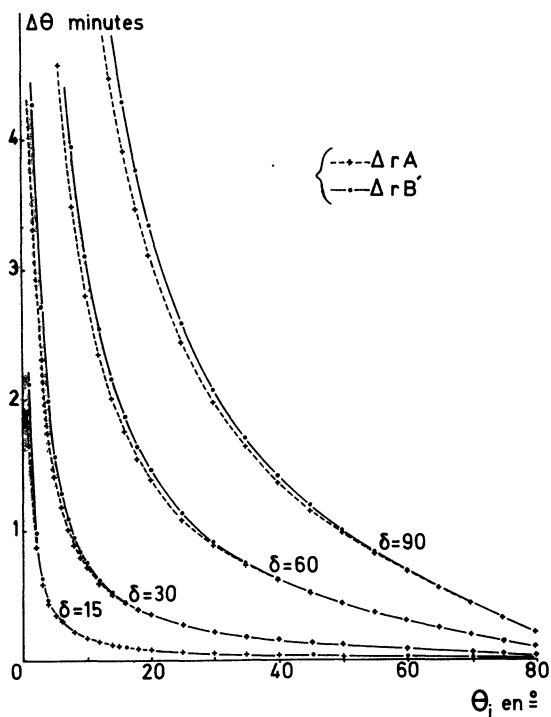
$\frac{1}{\mu \rho}$ = correction d'absorption constante,

l' largeur du faisceau parallèlement à l'axe du goniomètre,

K' facteur regroupant le coefficient de polarisation, normalisation.



(a)



(b)

FIG. 5. — Défaut de focalisation; a) représentation géométrique; b) aberrations angulaires

$$r_A = \text{arc tg } \frac{F_4 F_4'}{R}; \quad r_B = \text{arc tg } \frac{F_4 F_4''}{R}.$$

Si le faisceau n'est pas homogène, I_0 devient une fonction de α (α = angle d'un rayon quelconque du faisceau avec le rayon moyen) et $I_{(\mu)}$ s'exprime par la somme de deux termes :

$$I_{\mu} = \frac{l' KR}{2 \mu \rho} \left[\int_{-\delta/2}^{+\delta/2} I_0(\alpha) d\alpha + 2 \cotg \theta \int_{-\delta/2}^{+\delta/2} \alpha I_0(\alpha) d\alpha \right].$$

La correction d'absorption ne reste indépendante de l'incidence que si le second terme s'annule, réalisé quand $I_0(\alpha)$ est une fonction paire. C'est le cas dans ce montage. A la sortie du monochromateur l'intensité du faisceau est homogène sur toute sa longueur utile et dans la région centrale, puis décroît latéralement mais de façon symétrique.

Toute l'intensité diffractée par l'échantillon doit être reçue par le détecteur. Avec la disposition symétrique des fentes cette condition n'est plus remplie lorsque l'échantillon est peu absorbant. I_{μ} a été déterminée pour une géométrie à faisceau parallèle [16]. Par analogie, avec un faisceau divergent, on peut exprimer l'intensité diffractée sous la forme

$$I_{\mu} = I_0 \frac{l' K'' R}{2 \mu \rho} \text{tg } \frac{\delta}{2} \{ 1 - [1 - \exp(-x)]/x \}$$

K'' = facteur regroupant en plus de K' la surface diffractante,

$$x = 2 R \text{tg } (\delta/2) / \sin 2 \theta.$$

Le facteur d'absorption dépend de θ . Pour éviter ce défaut, on donne à la fente de diffusion f_3 une ouverture légèrement supérieure à celle de la fente de divergence f_2 ($\approx 5\%$), de même pour f_4 par rapport à f_1 . Les intensités diffractées par deux liquides d'absorption différente (Hg et H_2O) sont mesurées pour les 4 ouvertures utilisées, l'incidence variant de 15° à 80° . Les rapports $I_{\delta_4}/I_{\delta_3}$, $I_{\delta_3}/I_{\delta_2}$... restent constants pour le mercure et varient pour l'eau si les ouvertures $\delta_1 = 15'$ ou $\delta_2 = 30'$ sont utilisées, mais les variations restent négligeables aux faibles incidences, seul domaine d'utilisation de δ_1 et δ_2 . A chaque changement d'ouverture du faisceau, il y a recouvrement avec une partie précédemment explorée pour déterminer ces rapports.

— Planéité de l'échantillon : le ménisque du liquide fait varier l'angle d'incidence de $(\theta_i + \varepsilon_m)$ à $(\theta_i - \varepsilon_m)$ (Fig. 6a) ; le coefficient d'absorption n'est plus constant avec θ_i [17], une correction devient nécessaire :

$$A = \frac{1}{2 \mu} (1 \pm \text{tg } \varepsilon \cotg \theta_i).$$

Avec un faisceau bien centré sur le sommet de l'échantillon et ε petit, les termes correctifs sont faibles, leur valeur moyenne quand ε varie de $-\varepsilon_m$ à $+\varepsilon_m$ tend vers zéro. En utilisant des échantillons de grandes dimensions, dont seule la région centrale est irradiée, ce défaut peut être négligé.

— Décentrage en hauteur (Fig. 6b) : l'échantillon plan horizontal est décalé de h par rapport au centre du goniomètre. Sa position de réflexion est déplacée de

$$\Delta \theta = \frac{h \cos \theta}{R} \quad \text{ou} \quad \Delta K = \frac{4 \pi h}{\lambda R} \cos^2 \theta.$$

Les intensités diffractées restent inchangées tant que h est faible, puis diminuent si l'échantillon est au-dessus de l'axe et inversement. Sur la réflexion (333) du Si à $\theta_i = 47^\circ 25'$ l'intensité reste constante tant que

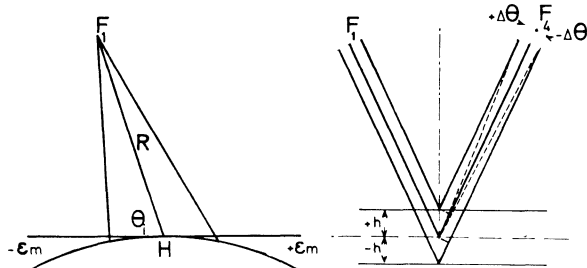


FIG. 6. — a) Influence du ménisque liquide ; b) influence du décentrage en hauteur.

$h < \pm 0,10$ mm, puis sa variation atteint $\pm 3\%$ pour $h = \mp 0,25$ mm, et la réflexion disparaît pour $h = \pm 1$ mm. Le déplacement de la raie $\Delta\theta = \pm 1'$ pour $h = \pm 0,10$ mm vérifie la formule. Pour les liquides, le déplacement du sommet des anneaux est négligeable devant leur largeur, mais la variation d'intensité reste importante ($\pm 4\%$ pour $h = \mp 0,10$ mm et $\pm 10\%$ pour $h = \mp 0,40$ mm sur le 2^e anneau du mercure).

— Les défauts précédents nous ont conduit à éliminer toute mesure faite à une incidence inférieure à 3° .

3. Réglages et contrôles du diffractomètre. —

3.1 RÉGLAGE. — L'horizontalité de la table support effectuée, l'axe du goniomètre est matérialisé par une pointe en laiton ou un fil tendu dans un étrier se montant rigidement dans l'axe creux. La position de l'axe est repérée au cathétomètre. Par visées perpendiculaires à l'axe, on règle l'horizontalité des bras séparément ; puis les bras sont rendus solidaires et les affichages angulaires remis à $0^\circ 0' 00$. Les fentes sont alignées sur l'horizontale passant par l'axe. L'horizontalité est réalisée à $\pm 20''$. Par visées parallèles à l'axe, toujours possibles à travers l'axe creux et la fenêtre de quartz de l'enceinte, on repère la hauteur de l'échantillon.

Après positionnement et orientation du monochromateur, le faisceau incident est rendu horizontal et centré sur l'axe. La pointe en laiton au centre du goniomètre et un fil tendu horizontalement dans l'axe du bras compteur, au-delà de f_4 , matérialisent l'axe horizontal passant par H ; ils portent des ombres sur l'image du faisceau divergent photographié au-delà de f_4 . Le réglage est correct quand F_1 est sur l'axe et le rayon moyen horizontal. Les ombres de la pointe et du fil sont superposées et centrées sur la tache. Par cette méthode, on repère la position de F_1 à $\pm 0,015$ mm et l'orientation du faisceau à $\pm 15''$.

Par photographie on vérifie aussi que l'axe du faisceau passe toujours par l'axe du goniomètre ; quelle que soit l'incidence : la désorientation reste toujours inférieure à $20''$.

Le réglage du monochromateur doit se conserver au cours de la rotation. Ceci est vérifié en enregistrant les pics de diffraction d'un monocristal de Si (plan de surface 111), le monochromateur étant légèrement désorienté : le rapport des surfaces des pics obtenus

pour les 2 radiations K_{α_1} et K_{α_2} reste constant à $0,05\%$, quel que soit l'ordre de la réflexion ; puis la radiation K_{α_2} est éliminée. Les réflexions (200) et (400) d'un cristal de LiF [plan de surface (100)] et (111), (333) et (444) d'un monocristal de Si [plan de surface (111)] permettent de contrôler cette élimination ; après quoi, l'horizontalité du faisceau incident est contrôlée à nouveau.

3.2 CONTRÔLE. — L'intensité I_0 du faisceau incident doit rester constante. Le détecteur monté sur le bras source, avec écrans interposés, on vérifie que le rapport $I_{0(\theta)}/I_{0(\theta=0)}$ reste constant à mieux de 1% . Puis, avec la radiation du cuivre, le détecteur, occupant sa position normale, reçoit le faisceau réfléchi par un échantillon de fer. Des intensités mesurées en dehors des pics de Bragg, à différentes températures et en interposant une série d'écrans d'épaisseur variable, on extrait le rayonnement isotrope de fluorescence ; son intensité reste constante, les écarts observés, non reproductibles en fonction de l'incidence, sont attribués aux erreurs de mesures.

La précision angulaire est déterminée par la position des pics de diffraction étroits donnés par des monocristaux ; le premier ordre de diffraction est défini à partir des paramètres de la maille en tenant compte de la température. Le cristal est réglé, pour obtenir cette réflexion, à l'angle déterminé. Les ordres suivants sont obtenus par rapport à la position angulaire de cette raie (Tableau I).

Un étalonnage plus complet est obtenu en enregistrant toutes les réflexions de Bragg d'échantillons de poudre (Si, Fe). Les écarts de mesure dus à un décentrage éventuel sont éliminés par extrapolation de Nelson, Riley [18].

Les déterminations angulaires se font à $\pm 5''$, les écarts entre réflexions observées et calculées restent inférieurs à $\pm 30''$ pour $\theta < 60^\circ$ et inférieurs à $\pm 2'$ pour $\theta > 60^\circ$, soit une précision $\Delta K \simeq \pm 0,005 \text{ \AA}^{-1}$ jusqu'à $K = 7 \text{ \AA}^{-1}$. La nature diffuse de la diffraction des liquides ne permet pas de déterminer la position des pics à mieux de $K = \pm 0,01 \text{ \AA}^{-1}$ (précision suffisante pour l'étude des liquides).

L'enregistrement complet des diagrammes permet aussi la mesure de l'intensité intégrée de chaque pic [13]

$$I = K' PLF_{hkl}^2 nD$$

ici K' est une constante puisque le coefficient d'absorption est indépendant de θ .

En divisant l'intensité mesurée par les facteurs P , L , F^2 et n calculés pour chaque réflexion, on obtient I' directement proportionnelle au facteur de Debye

$$D = \exp\left(-k' \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$$

d'où

$$\text{Lg } I' = \text{Cte} + k' \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}.$$

TABLEAU I
LiF : $a_0 = 4,025\ 6\ \text{Å} + 1,48 \times 10^{-4}\ T$

Température en °C	Ordre hkl	Positions angulaires observées			Positions angulaires calculées			Ecart $\theta_{K_{\alpha_1}}$ obs- $\theta_{K_{\alpha_2}}$ cal
		$\theta_{K_{\alpha_1}}$	$\theta_{K_{\alpha_2}}$	$\theta_{K_{\alpha_2}}-\theta_{K_{\alpha_1}}$	$\theta_{K_{\alpha_1}}$	$\theta_{K_{\alpha_2}}$	$\theta_{K_{\alpha_1}}-\theta_{K_{\alpha_2}}$	
21	200	22° 28' 55"	22° 32' 25"	3' 30"	22° 28' 53"	22° 32' 23"	3' 30"	< 5"
	400	49° 53' 20"	50° 3' 35"	10' 15"	49° 53' 9"	50° 3' 24"	10' 15"	≈ 10"
25,3	200	22° 28' 40"			22° 28' 36"			< 5"
	400	49° 52' 10"			49° 52' 23"			< -15"
31,1	200	22° 28' 20"			22° 28' 20"			< 5"
	400	49° 51' 20"			49° 51' 35"			≈ -15"

Si $a_0 = 5,430\ 41 \pm 0,000\ 06\ \text{Å}$ à 20 °C (Parrish) et $\alpha = 2,4 \times 10^{-4}$ entre 20 et 50 °C (Pascal, 1962).

27°	111	14° 13' 0"	14° 15' 10"	2' 10"	14° 13' 0"	14° 15' 10"	2' 10"	< 5"
	333	47° 27' 10"	47° 36' 25"	9' 15"	47° 27' 24"	47° 36' 56"	9' 32"	< -15"
	444	79° 11' 55"	79° 59' 10"	47' 15"	79° 13' 20"	80° 01' 10"	47' 50"	-1' 25"
37°	111	14° 12' 30"			14° 12' 30"			< 5"
	333	47° 25' 10"			47° 25' 18"			< -10"
	444	79° 05' 0"			79° 03' 10"			+1' 50"

Les points représentatifs (Fig. 7) sont bien alignés et la dispersion observée ne dépend pas du domaine angulaire des mesures.

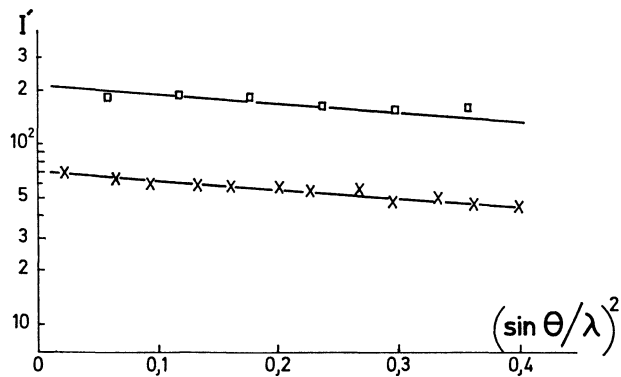


FIG. 7. — $\text{Log } I' = f(\sin \theta/\lambda)^2$.

4. Fonctions d'interférences, fonction de distribution radiale. — 4.1 DIFFRACTION DES R X PAR LES LIQUIDES. RAPPELS. — L'équation de Debye [19] exprimant l'intensité diffusée par un arrangement non cristallisé d'atomes peut s'écrire pour les N atomes du volume irradié d'un échantillon liquide monoatomique

$$I_N(K) = Nf^2 \sum_m \frac{\sin Kr_{mn}}{Kr_{mn}} \quad (1)$$

$I_N(K)$ = intensité cohérente diffusée par les N atomes.

$$K = 2\pi s = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

f = facteur de diffusion atomique.

r_{mn} = distance séparant les atomes m et n .

Le développement mathématique de cette équation est connu [20 à 23] ; nous ne reportons ici que les définitions des grandeurs qui interviennent dans le traite-

ment des données expérimentales. En négligeant la contribution de la diffusion centrale dans les liquides et en faisant intervenir la fonction de densité atomique $\rho(r)$, l'équation (1) peut s'écrire :

$$I_N(K) = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \{ \rho(r) - \rho_0 \} \frac{\sin Kr}{Kr} dr \right] \quad (2)$$

ρ_0 = densité atomique moyenne du liquide.

On définit les différentes grandeurs

$$I(K) = \frac{I_N(K)}{Nf^2} = \text{fonction d'interférence .}$$

$I_{ue}^{coh}(K) = \frac{I_N(K)}{N}$ = intensité cohérente diffusée par 1 atome, exprimée en unité électronique .

$$i(K) = \frac{I_N(K)}{Nf^2} - 1 = \text{intensité réduite .}$$

$$P(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = \text{fonction de répartition statistique des atomes .}$$

La transformation de Fourier fait correspondre à la fonction intensité définie dans l'espace réciproque la fonction de répartition définie dans l'espace réel

$$r[P(r) - 1] = \frac{1}{2\pi\rho_0} \int_0^\infty K[I(K) - 1] \sin rK dK \quad (3)$$

et la fonction de distribution radiale atomique

$$4\pi r^2 \rho(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty Ki(K) \sin rK dK \quad (4)$$

Aux valeurs élevées de K , $I(K)$ tend vers 1, l'intensité cohérente du liquide tend vers Nf^2 ; diffusion cohérente indépendante de N atomes diffusant chacun indé-

pendamment. De même $P(r)$, nulle aux distances inférieures à la distance entre premiers voisins, tend vers 1 aux grandes valeurs de r où tout ordre local a disparu. La manière dont $I(K)$ et $P(r)$ oscillent autour de l'axe d'ordonnée 1 permet un contrôle rapide de la validité des mesures et de leur normalisation.

4.2 ANALYSE DES DONNÉES. — La détermination des fonctions précédentes se fait en deux étapes : l'évaluation de $i(K)$ à partir des données expérimentales et le calcul de

$$\int_0^{\infty} Ki(K) \sin rK \, dK .$$

Les formules ci-dessus font intervenir la diffusion cohérente seule. Le détecteur reçoit en plus les diffusions incohérentes et parasites (Compton, fluorescence, bruit de fond, diffusion gazeuse...).

En parallèle avec la méthode habituelle de traitement des données [24], utilisée pour le mercure et l'étain, une correction expérimentale est appliquée à l'étain et au zinc.

Toutes les mesures reportées ci-dessous se font avec la radiation K_{α_1} du cuivre, chaque diagramme obtenu à partir d'expériences répétées. Le bruit de fond est mesuré en interposant une feuille de plomb devant f_4 . Un diagramme tracé, le porte-échantillon vide, sous les mêmes conditions géométriques, ne présente pas de diffusion parasite. L'étain et le mercure, dont les tensions de vapeur restent faibles aux températures des expériences, sont maintenus sous vide : la diffusion gazeuse est éliminée. Il n'y a pas de fluorescence et on peut admettre que la diffusion multiple reste négligeable [25]. Le bruit de fond soustrait, l'intensité expérimentale I_{exp} est exprimée en cps/s pour une divergence constante de 1° .

Les facteurs correctifs dépendant de l'incidence θ sont appliqués à cette grandeur. L'incertitude angulaire est sans effet notable sur la valeur du facteur de polarisation P

$$P = \frac{1 + \cos^2 2\theta_m \cos^2 2\theta}{1 + \cos^2 2\theta_m}$$

(θ_m : angle d'incidence du faisceau incident sur le monochromateur). Cette correction n'entraîne aucune erreur.

La correction d'absorption est inutile pour les mesures faites par réflexion sur la surface libre, le facteur d'absorption admis constant sera contenu dans le facteur de normalisation. Les données obtenues par réflexion sur la surface inférieure doivent être corrigées de l'absorption de l'écran $1/A_{\text{Be}}$ avec

$$A_{\text{Be}} = \exp(2e\mu\rho/\sin\theta)$$

pour une plaque de béryllium d'épaisseur e .

$$\begin{cases} \mu = 1,5 \text{ pour la radiation } K_{\alpha_1} \text{ du cuivre} \\ \rho = 1,85 \text{ g/cm} \end{cases}$$

Cette correction entraîne une incertitude voisine de 2 % aux incidences faibles.

Les intensités corrigées

$$I_{\text{cc}} = \left(I_{\text{exp}} \times \frac{1}{P} \right) \quad \text{ou} \quad \left(I_{\text{exp}} \times \frac{1}{P} \times \frac{1}{A_{\text{Be}}} \right)$$

sont normalisées. Avec la méthode de normalisation aux grands angles [26], on identifie les intensités corrigées I_{cc} à la diffusion totale indépendante I_t .

$$I_t = I_e [f^2 + R(Z - f_n^2)]$$

pour un élément de nombre atomique Z .

I_e = diffusion d'un électron,
 f_n^2 = facteur de diffusion du n -ième électron de l'atome.

$I_e f^2$ représente l'intensité cohérente, $I_e(Z - f_n^2)$ l'intensité incohérente. (Avec la radiation du cuivre, le facteur de recul R est très voisin de 1 [27].)

I_e admis égal à 1, I_t s'exprime en unités électroniques. C'est sur cette courbe qu'est ajustée I_{cc} aux grandes valeurs de K .

Le facteur de normalisation (ou d'échelle) est donné soit par la moyenne des rapports I_t/I_{cc} pour les 20 plus grandes valeurs de K réparties régulièrement entre K_1 et K_{max} , soit par le rapport des surfaces

$$\int_{K_1}^{K_{\text{max}}} I_t \, dK / \int_{K_1}^{K_{\text{max}}} I_{\text{cc}} \, dK .$$

Avec $K_{\text{max}} \simeq 8 \text{ \AA}^{-1}$, coupure imposée par la radiation du cuivre et $K_1 \simeq 6 \text{ \AA}^{-1}$, les oscillations sont encore observées sur les diagrammes, mais les deux rapports précédents ne diffèrent pas de plus de 1 %.

Une méthode de normalisation [28, 29] basée sur la conservation de l'énergie diffusée dans l'espace réciproque a été appliquée, en parallèle avec la précédente, aux données obtenues avec l'étain. Les courbes $I_t = f(K)$ et $I_{\text{cc}} = f(K)$ considérées dans leur totalité, le facteur de normalisation E' est donné par le rapport

$$\left(\int_0^{K_{\text{max}}} I_t K^2 \, dK - 2\pi^2 \rho_0 \right) / \int_0^{K_{\text{max}}} I_{\text{cc}} K^2 \, dK .$$

Pour diminuer le défaut de cette méthode qui attribue un poids élevé aux intensités diffusées aux grands angles : domaine de faible précision, les données peuvent être multipliées par $\exp(-\gamma K^2)$ [30], mais le facteur d'échelle

$$E'' = \frac{\int_0^{K_{\text{max}}} I_t K^2 \exp(-\gamma K^2) \, dK - 2\pi^2 \rho_0}{\int_0^{K_{\text{max}}} I_{\text{cc}} K^2 \exp(-\gamma K^2) \, dK}$$

dépend du coefficient γ .

L'intensité expérimentale totale corrigée et normalisée I_{ccn} , après soustraction de la diffusion incohérente, conduit à $I_{\text{cu}}^{\text{oh}}$.

Aux grandes valeurs de K , les courbes expérimentales doivent être centrées sur les courbes théoriques : c'est un test rapide de la validité des corrections faites et de la normalisation choisie.

L'évaluation de la diffusion incohérente se fait à partir des données de Sagel [31] ; on admet qu'elle n'entraîne qu'une erreur négligeable, la diffusion inco-

hérente restant faible devant la diffusion cohérente pour les métaux étudiés (à $K = 7 \text{ \AA}^{-1}$ $I_{\text{incoh}}/I_{\text{coh}} = 1,5 \%$ pour Hg ; 3 % pour Sn et 7 % pour Zn).

Les facteurs de diffusion atomique f_0 sont également tabulés. Calculés par plusieurs auteurs à partir de différents modèles atomiques [32 à 39], ils présentent des écarts notables. Pour déterminer l'incertitude maxi-

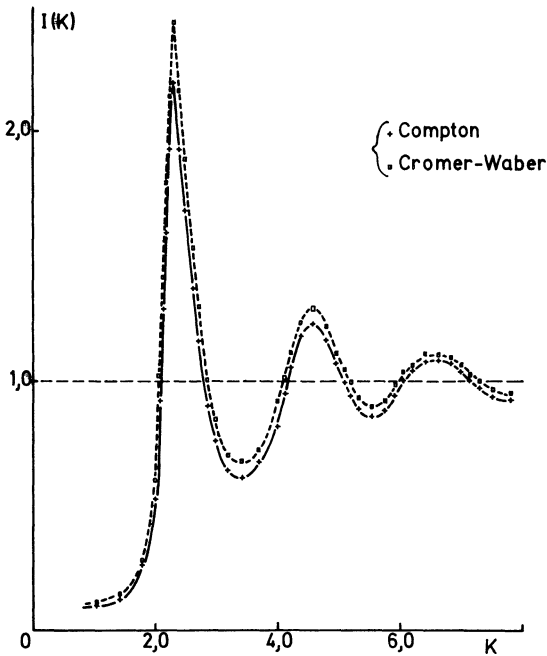


FIG. 8a.

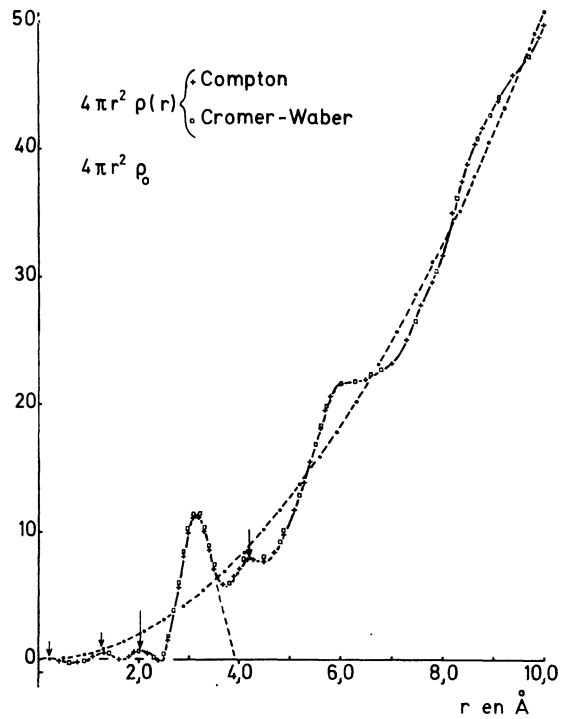


FIG. 8b.

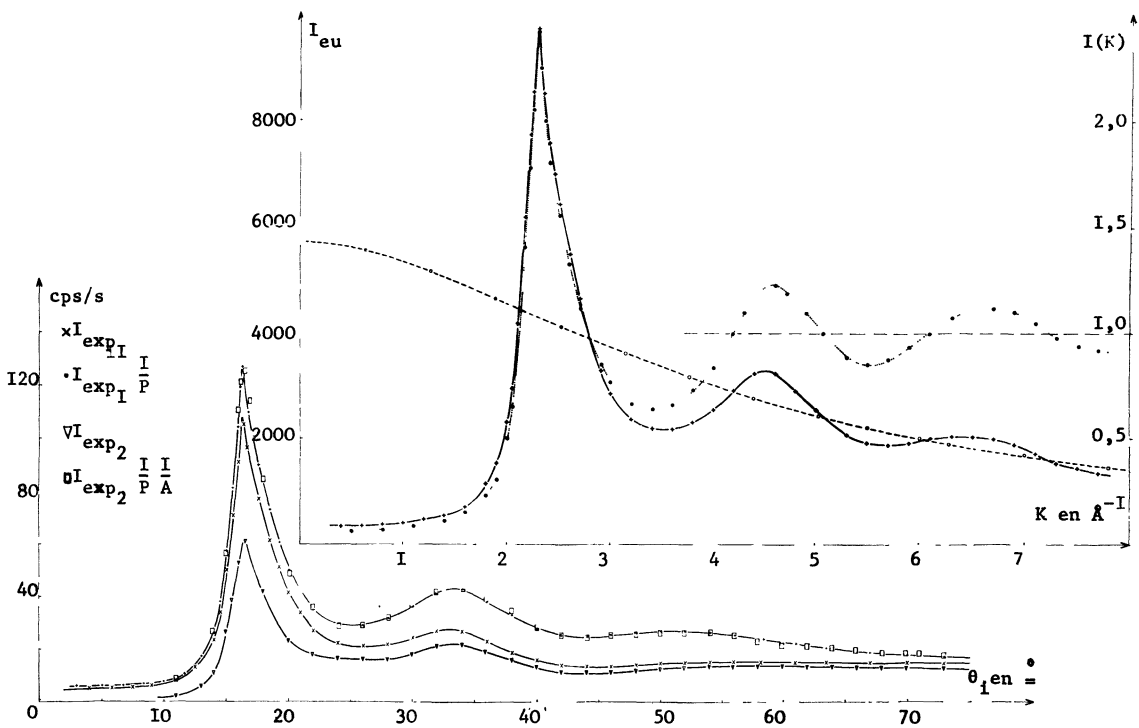


FIG. 8c.

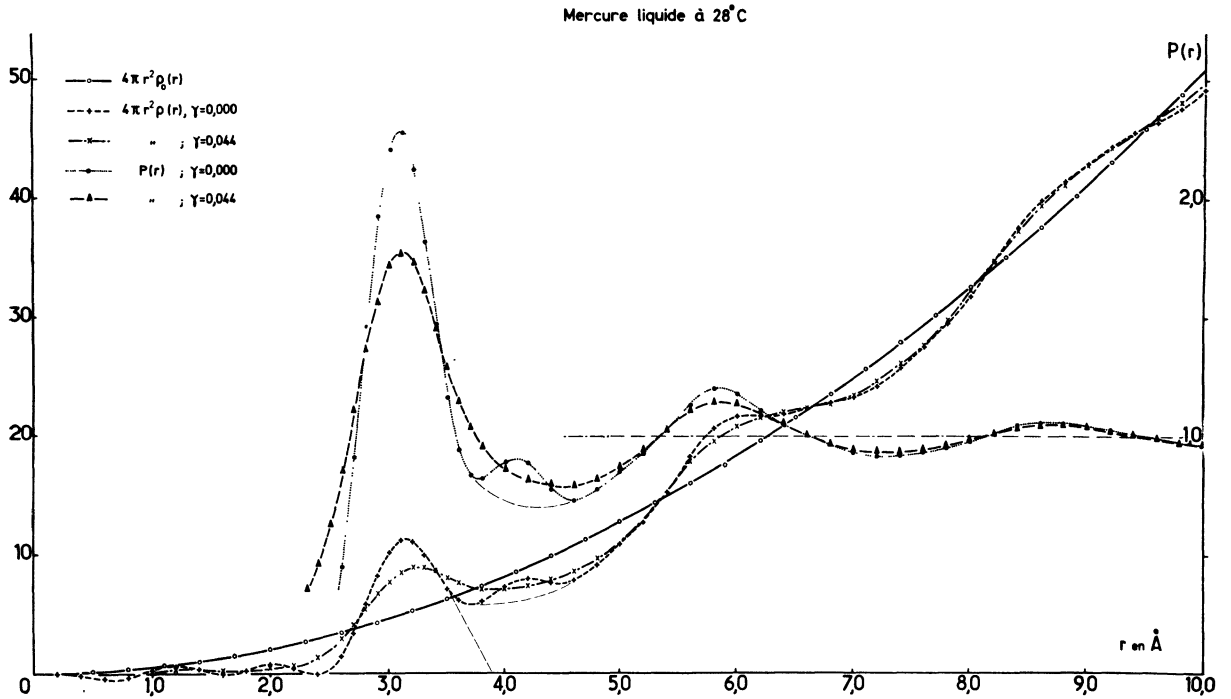


FIG. 8d.

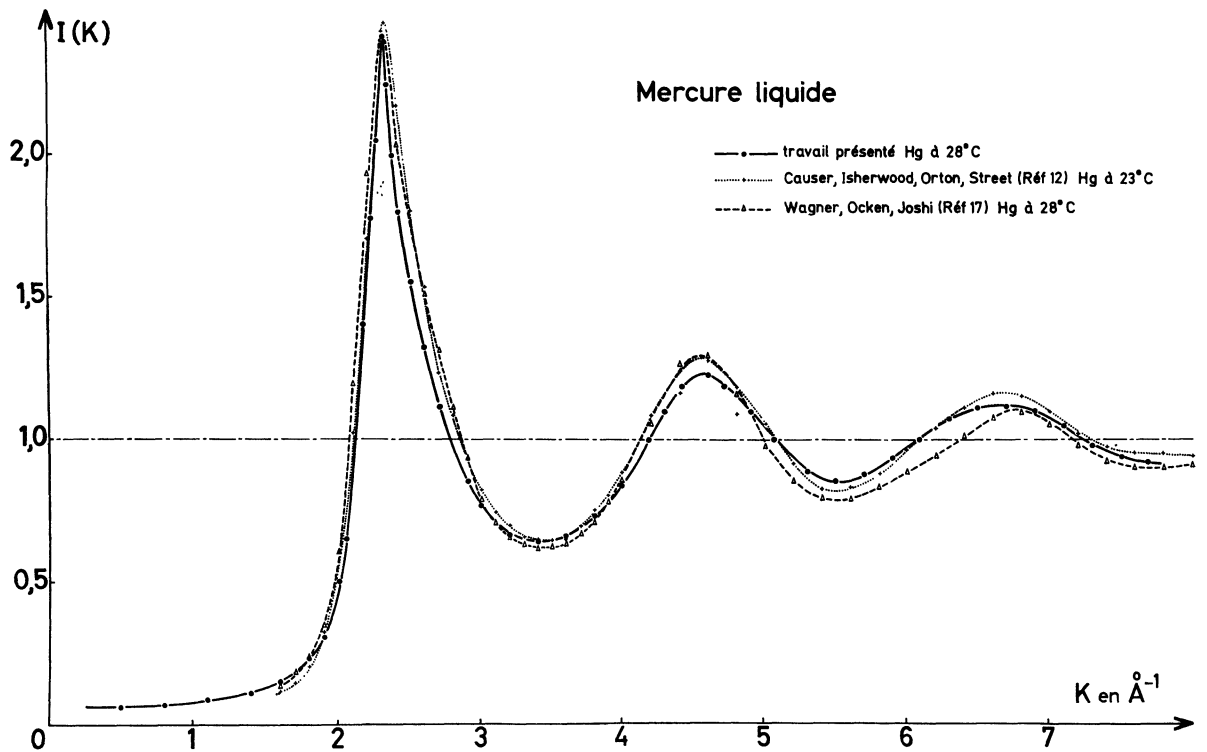


FIG. 8e.

FIG. 8. — Mercure. a) Fonction d'interférence obtenue à partir de facteurs de diffusion différents ; + : données du Compton-Allison (1935), réf. [59] ; □ : données de Cromer et Waber (1965), réf. [37]. b) Fonction de distribution radiale obtenue à partir des facteurs de diffusion précédents. c) Résultats expérimentaux ; $I_{eu}^{oh}(K)$ et $I(K)$. d) Fonction de distribution radiale et $P(r)$. e) Fonction d'interférence obtenue par différents auteurs.

num due au choix de f_0 , l'intensité diffractée par le mercure liquide à 28 °C a été normalisée à partir des 2 courbes extrêmes $f_0 = f(K)$ [32, 37].

Les effets de dispersion anormale sont corrigés ; f_0 est remplacé par $f = f_0 + f' + i \Delta f''$. Les termes correctifs [40 et 41] sont choisis de façon à augmenter encore l'écart observé. Les fonctions d'interférences obtenues à partir des 2 séries de valeurs présentent des écarts de 12 % sur le premier maximum : $I(K) = 2,20$ et $2,46$ à $K = 2,30 \text{ \AA}^{-1}$ (Fig. 8a).

En général, pour les atomes légers, les valeurs de f_0 choisies [42] sont celles obtenues à partir des fonctions d'onde de Hartree et Fock (données des tables de cristallographie jusqu'à $Z = 37$) et pour les atomes lourds, les valeurs calculées à partir des fonctions

d'onde de Dirac et Slater par Cromer et Waber [37], les termes correctifs de la dispersion anormale étant ceux de Cromer [41].

Les fonctions de distribution radiale sont calculées à partir de (4). La limite d'intégration est finie, l'effet de coupure fait apparaître des pics secondaires repérés aisément d'après leur période. Avec le mercure, les pics du premier ordre sont à $-1,12 \text{ \AA}$ et $+1,08 \text{ \AA}$ du pic principal, ce qui correspond assez bien à $r = 8 \pi/3 K_{\max}$ ($r = \pm 1,15 \text{ \AA}$) ou $r = 5 \pi/2 K_{\max}$ ($r = \pm 1,09 \text{ \AA}$) [43] et [44]. Une variation de K_{\max} permet aussi de les différencier : les pics dus aux concentrations atomiques étant peu déplacés. Deux autres pics, sans aucune signification physique, apparaissent aux très faibles valeurs de r ; l'un situé à $r = 0,22 \text{ \AA}$ et l'autre à $r = 1,09 \text{ \AA}$.

TABLEAU II

Références	Radiation	Température	K en \AA^{-1}	$I(K)$	r en \AA	n atomes
Kaplow, Strong and Averback (1965), réf. [47]	Mo	25 °C	$K_1 = 2,33$ $K_2 = 4,53$ $K_3 = 6,73$	2,47	$r_1 = 3,03$	
Wagner, Ocken and Joshi (1965), réf. [17]	Cu	28 °C			$r_1 = 3,14$	10,0
	$K_{\max} = 7,5$ Mo	28 °C	$K_1 = 2,27$	2,40	$r_1 = 3,09$	
	$K_{\max} = 12$		$K_2 = 4,6$ $K_3 = 6,8$	1,29 1,10	$\gamma = 0,005$ $r_1 = 3,07$ $\gamma = 0,00$	
Halder and Wagner (1966), réf. [48]	Mo	25 °C	$K_1 = 2,30$	2,54		
Rivlin, Waghorne and Williams (1966) réf. [49]	Cu	27 °C	$K_1 = 2,31$ $K_2 = 4,52$ $K_3 = 6,66$	2,63	$r_1 = 3,07$	$9,9 \pm 0,4$
Halder, Metzger and Wagner (1966) réf. [50]	Cu	25 °C	$K_1 = 2,29$		$r_1 = 3,12$	10
	$K_{\max} = 7,6$ Mo		$K_2 = 4,54$		$r_1 = 3,05$	
	$K_{\max} = 12$					
Caputi, Rodriguez and Pings (1968) réf. [51]	Ag	30 °C	$K_1 = 2,38$	2,17	$r_1 = 3,02$ $r_2 = 5,80$	7,3
Waseda and Suzuki (1970) réf. [52]	Mo	15 °C	$K_1 = 2,32$	2,44	$r_1 = 3,05$	
Causer, Isherwood, Orton and Street (1971) réf. [12]	Mo	23 °C	$K_1 = 2,31$	$2,46 \pm 0,1$	$r_1 = 3,10$	8,2
			$K_2 = 4,56$	1,28		
			$K_3 = 6,78$	1,15		
Ruppertsberg and Reiter (1972) réf. [53]	Mo		$K_1 = 2,31$	2,55	$r_1 = 3,00$	
Orton and Street (1972) réf. [54]	Mo	50 °C	$K_1 = 2,32$	$2,19 \pm 0,1$	$r_1 = 3,1$	8,1
			$K_2 = 4,52$	$1,25 \pm 0,1$		
			$K_3 = 6,65$	$1,12 \pm 0,1$		
		100 °C		$2,06 \pm 0,1$		
		150 °C		$1,62 \pm 0,1$		7,7
Ce travail	Cu	28 °C	$K_1 = 2,30$	2,42	$r_1 = 3,12$	$8,1 \pm 0,2$
			$K_2 = 4,60$	1,22	$r_2 = 6,02$	
			$K_3 = 6,70$	1,12		

Ces deux premiers parasites peuvent être les pics de coupure du 2^e et du 3^e ordre, leur séparation étant légèrement modifiée au voisinage de l'origine.

Un facteur de forme $e^{-\gamma K^2}$ appliqué aux données peut supprimer ces oscillations (γ choisi tel que l'intensité soit réduite au 1/10^e de sa valeur à $K = K_{\max}$).

Les intensités exprimées en unités électroniques, les aires sous les pics principaux correspondent aux

nombre n de proches voisins aux différentes distances r . Cette détermination peu précise reste valable pour le premier pic. Ici la surface du premier pic est intégrée entre les deux valeurs r' et r'' ; r' est le point de contact de la courbe de distribution radiale avec l'axe K après suppression ou non des pics secondaires, r'' est le symétrique de r' par rapport à l'axe du pic... Le choix des facteurs de diffusion intervient peu sur la distri-

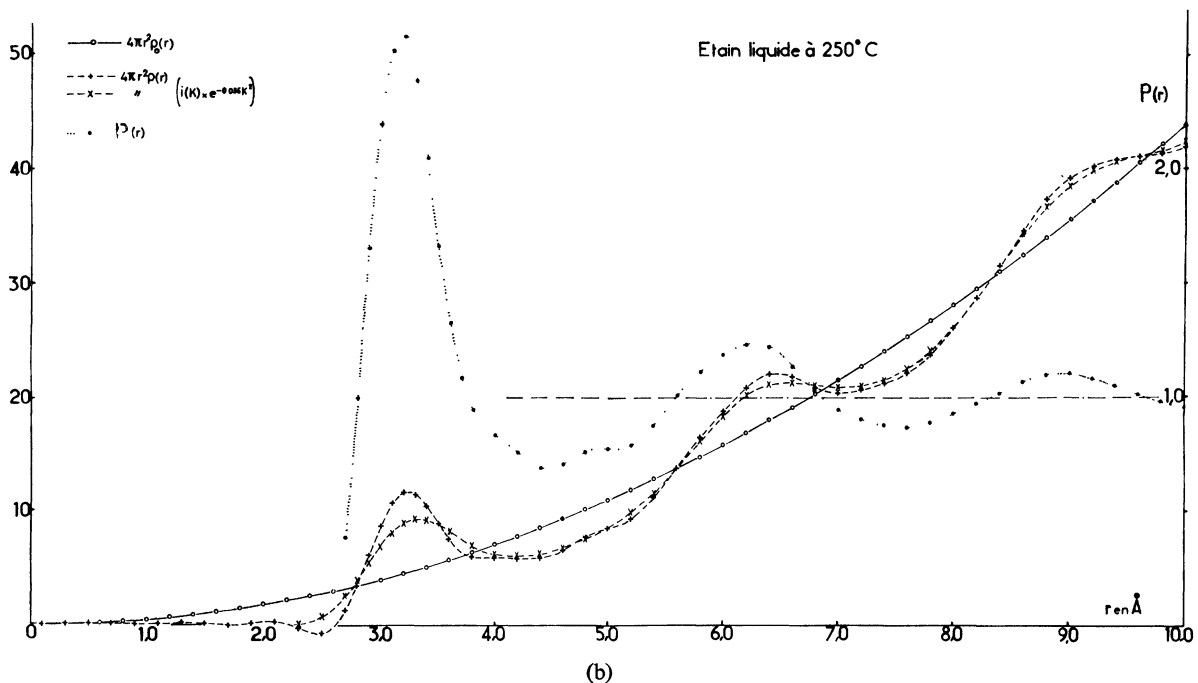
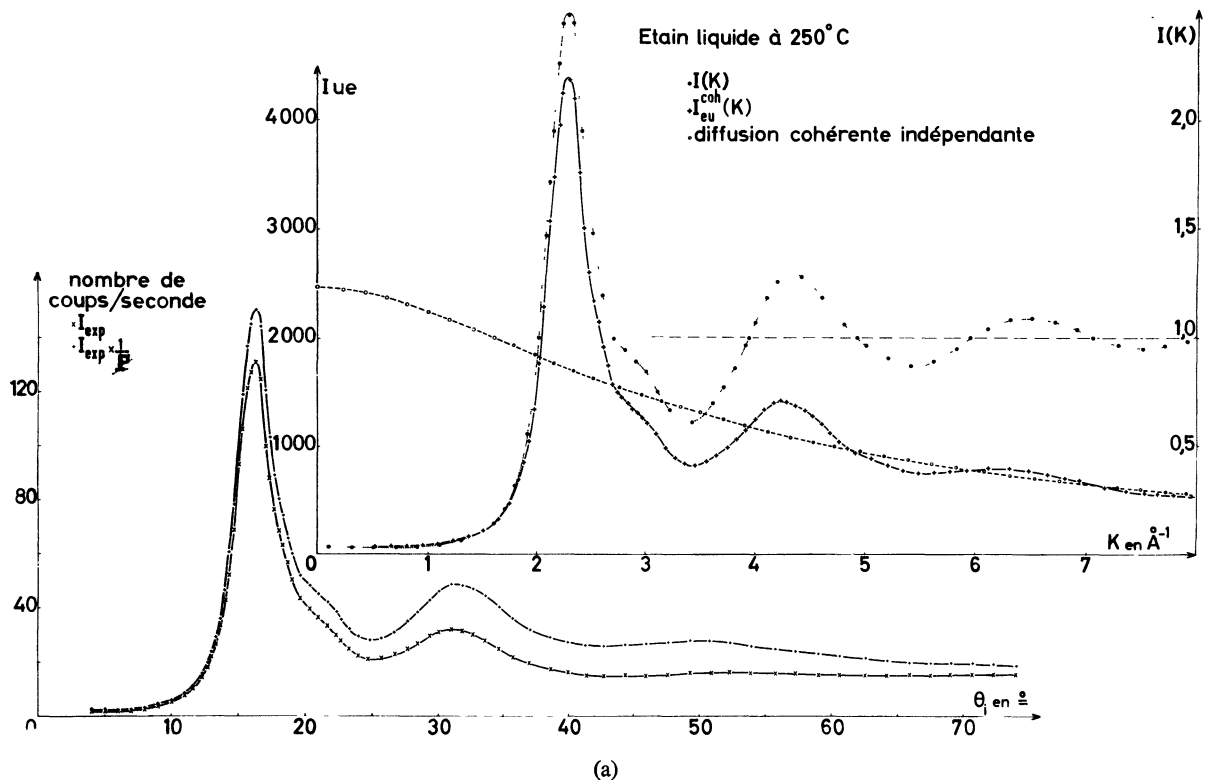


FIG. 9. — Etain. a) Résultats expérimentaux ; $I_{eu}^{coh}(K)$ et $I(K)$; b) Fonction de distribution radiale et $P(r)$.

bution radiale : les aires sous le pic principal diffèrent de moins de 2 % pour le mercure (Fig. 8b).

5. Résultats. — 5.1 MERCURE. — Les diagrammes, tracés pour les deux possibilités de l'appareil, sont reportés sur la figure 8c.

$I_{\text{exp1}} = f(\theta)$: intensité obtenue par réflexion sur la surface libre ; bruit de fond soustrait.

$I_{\text{exp2}} = f(\theta)$: intensité obtenue par réflexion sur la surface inférieure, à travers l'écran de béryllium de 3/10 mm.

$I_{\text{exp2}} = I_{\text{exp}}$ cellule remplie de Hg- I_{exp} cellule vide.

L'écart maximum d'intensité entre les deux courbes ($I_{\text{exp1}} \times I/P$) et ($I_{\text{exp2}} \times I/P \times I/A_{\text{Be}}$) égale ± 2 %, ce qui correspond à l'imprécision des comptages.

L'étalonnage angulaire, obtenu avec les pics de diffraction du béryllium (non reportés sur la courbe), indique une précision comparable à celle obtenue en réflexion positive. $I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(K)$ est bien centrée sur la courbe théorique.

Les résultats déduits de la fonction d'interférence et de la distribution radiale (Fig. 8c, d, e) sont reportés dans le tableau II et comparés aux données récemment publiées [12, 17], [46 à 54]. Les positions des maxima de la fonction $I(K)$ se correspondent à mieux de ± 2 %, les amplitudes variant dans des limites plus grandes ; mais nous avons vu que le seul choix de f_0 fait varier de

12 % l'ordonnée du premier pic. La différence de température des mesures peut expliquer ces écarts [54, 52], ainsi que la présence toujours possible d'une faible quantité d'oxyde [55]. La distance des premiers voisins est égale à celle obtenue avec la radiation du cuivre par différents auteurs à ± 1 % près.

La détermination de la compressibilité isotherme $\beta = I_0/kT_{\rho_0}$, à partir de $I(0)$ obtenue par extrapolation, permet un contrôle supplémentaire de la validité des mesures. La valeur trouvée $3,91 \times 10^{-6}$ est comparable aux données reportées dans le Pascal [45].

5.2 ETAIN. — Les mesures sont faites en réflexion positive sur la surface libre du liquide maintenu à 250 °C et sur l'échantillon solide aux températures de 21 °C, 145 °C et 230 °C, sous vide ou sous mélange gazeux (90 % He + 10 % H), à la pression atmosphérique. Des pointés alternatifs sur liquide et solide éliminent une variation éventuelle de l'intensité incidente. Les mesures faites sur le liquide maintenu sous vide sont normalisées après soustraction du bruit de fond déterminé comme dans le cas du mercure, en admettant les diffusions parasites négligeables à l'exception du rayonnement Compton.

$I_{\text{eu}}^{\text{coh}}(K)$ est bien centrée sur la courbe théorique (Fig. 9a). Les résultats déduits de la fonction d'interférence et de distribution radiale (Fig. 9a, b) sont reportés dans le tableau III. La comparaison avec les données

TABLEAU III

Références	Radiation	Température	K en Å^{-1}	$I(K)$	r en Å	n atomes
Furukawa, Orton, Hamir and Williams (1963) réf. [56]	Cu	232 °C	$K_1 = 2,24$	2,00	$r_1 = 3,27$	
Wagner, Ocken and Joshi (1965) réf. [17]	Cu				$r_1 = 3,29$	
	$K_{\text{max}} = 7,5$				$\gamma = 0,000$	
	Mo					
	$K_{\text{max}} = 12$	335 °C	$K_1 = 2,26$	1,80	$r_1 = 3,17$	
			$K_2 = 4,3$	1,08	$\gamma = 0,000$	8,5
			$K_3 = 6,5$	0,98	$r_1 = 3,20$	
					$\gamma = 0,005$	
North and Wagner (1969) réf. [2]	Mo	250 °C	$K_1 = 2,15$	2,46		
			$K_2 = 4,30$	1,30		
			$K_3 = 6,4$	1,15		
North, Enderby and Egelstaff (1968) réf. [57]	Neutrons	250 °C	$K_1 = 2,25$	2,40		
			$K_2 = 4,31$	1,30		
			$K_3 = 6,43$	1,15		
Ce travail	Cu					
	$K_{\text{max}} = 8,0$	250 °C (*)	$K_1 = 2,22$	2,50	$r_1 = 3,23$	
			$K_2 = 4,25$	1,29	$\gamma = 0,000$	
			$K_3 = 6,33$	1,09	$r_1 = 3,26$	8,7
(*) Traitement standard des données					$\gamma = 0,036$	
					$r_2 = 6,45$	
					$\gamma = 0,036$	
(**) Correction expérimentale				2,70		
		(**)		1,45		
				1,17		

publiées [2, 17, 56, 57] indique un écart voisin de $\pm 2\%$ sur les valeurs de r_f .

La détermination du nombre de proches voisins est plus imprécise. L'aire des pics de la distribution radiale, principalement pour les premiers voisins, peut varier à cause des parasites apparaissant à la transformation de Fourier.

Parallèlement, la correction des données est faite expérimentalement. Sur les diagrammes des échantillons solides, l'intensité mesurée entre les pics de Bragg I_f est la somme de l'agitation thermique proportionnelle à la température absolue et des diffusions parasites (Compton, diffusion gazeuse, bruit de fond ; ici la fluorescence et les défauts d'appareillage sont négligeables) pratiquement invariables avec la température. Pour une incidence donnée, les intensités aux différentes températures peuvent s'écrire

$$I_{1f} = kT_1 + \alpha ; I_{2f} = kT_2 + \alpha ; I_{3f} = kT_3 + \alpha ; \dots$$

d'où α .

Par des mesures répétées à différentes incidences, on détermine la courbe de correction expérimentale $\alpha = f(\theta)$. En admettant $\alpha = f(\theta)$ monotone, les points aberrants sont éliminés, mais la dispersion déterminée avec la 3^e série de mesures reste importante ($\approx 20\%$). L'influence d'une estimation erronée des diffusions parasites est nettement indiquée sur la figure 10. A la même série de mesures il a été retranché : — soit l'intensité I_f déterminée entre les réflexions de Bragg sur le diagramme obtenu à 230 °C, — soit le bruit de fond seul, — soit, enfin, les valeurs $\alpha = f(\theta)$. La même méthode de normalisation appliquée dans les 3 cas

conduit aux courbes $I_{eu}^{coh}(K)$ *a*, *b* et *c*. Dans le domaine de détermination du facteur d'échelle

$$(6,15 \text{ \AA}^{-1} < K < 7,9 \text{ \AA}^{-1}),$$

les oscillations des 3 courbes sont centrées sur la courbe théorique, mais aux valeurs inférieures de K les courbes *a* et *b* sont décalées. Dans le premier cas, I_{exp} estimée par défaut (agitation thermique soustraite), conduit à un facteur E trop élevé ; dans le second cas, I_{exp} surestimée (la diffusion gazeuse n'est pas soustraite) le facteur E est trop faible. La courbe 10*c* est comparée à I_{eu}^{coh} reproduite figure 9*a*. Les intersections avec la courbe théorique ont les mêmes abscisses mais les amplitudes des oscillations diffèrent (voir le tableau III). Aux valeurs de K inférieures à $3,5 \text{ \AA}^{-1}$, le décalage devient important. Une sous-estimation de α dans le domaine du premier anneau ne pourrait entraîner une telle différence (écart de 10 % sur l'ordonnée du premier pic). C'est donc que le facteur d'échelle reste trop élevé. Les déterminations de α se font à partir d'intensités faibles, elles sont soustraites à des quantités également faibles ; E est obtenu avec une grande imprécision. Un taux de comptage supérieur et l'utilisation de la radiation du molybdène doivent permettre une meilleure normalisation.

5.3 ZINC. — Les mesures sont faites par réflexion sur la surface libre du liquide maintenu à 550 °C sous mélange gazeux (90 % He + 10 % H) à la pression atmosphérique.

La sublimation importante du métal ne permet pas de tracer le diagramme complet avec un seul échan-

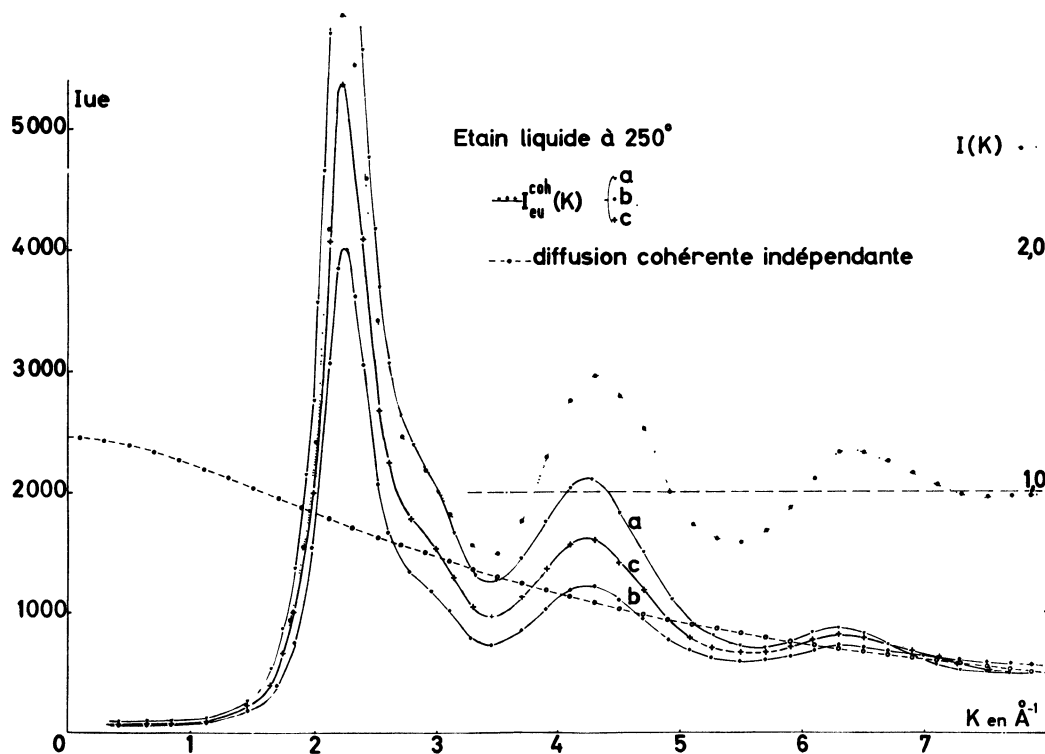
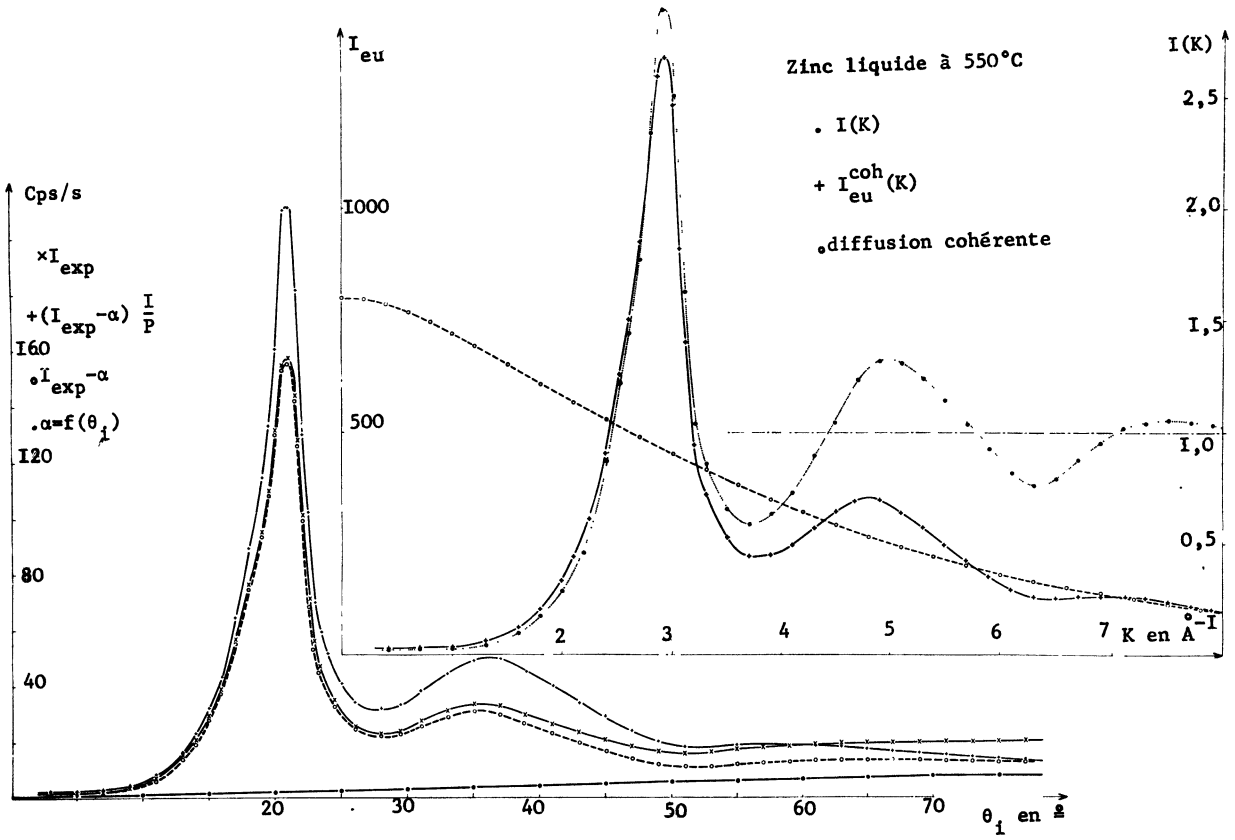
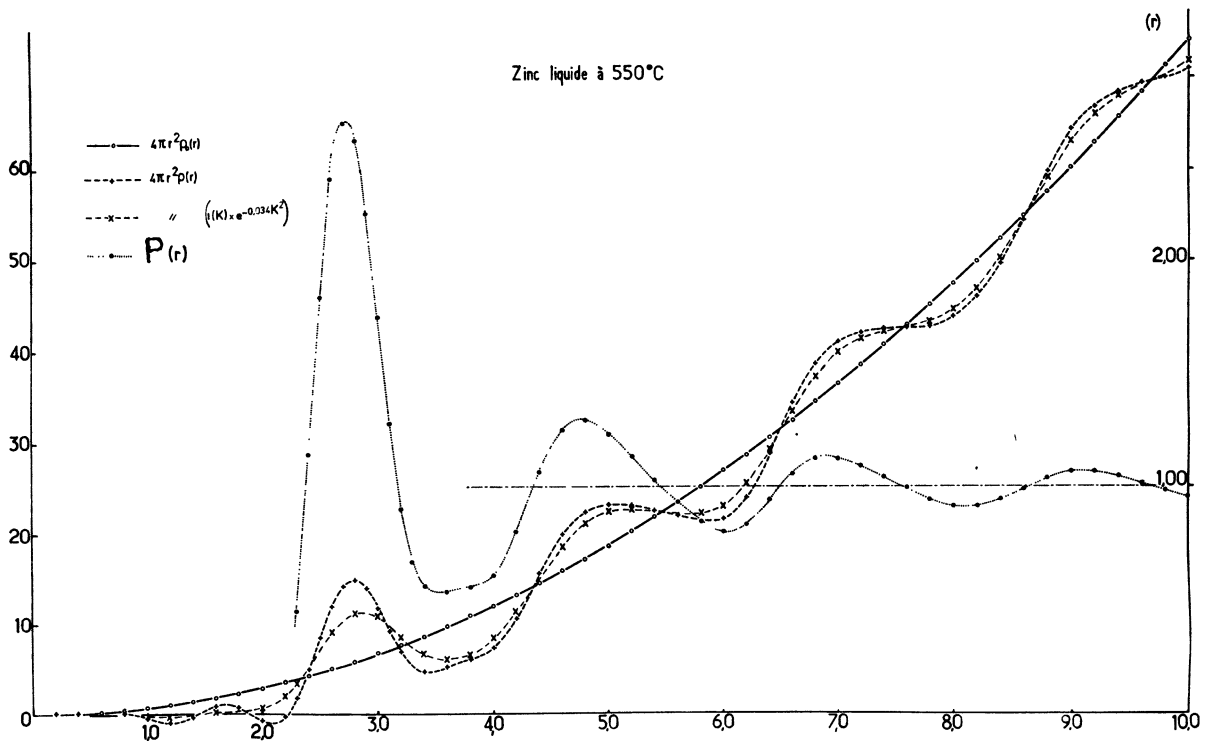


FIG. 10. — Etain, influence des corrections expérimentales.



(a)



(b)

FIG. 11. — Zinc. a) Résultats expérimentaux $I_{eu}^{coh}(K)$ et $I(K)$; b) Fonction de distribution radiale et $P(r)$.

TABLEAU IV

Références	Radiation	Température	K en Å^{-1}	$I(K)$	r en Å	n atomes
Gamertsfelder (1941) réf. [58]	Mo	460 °C	$K_1 = 1,144$ $K_2 = 2,864$ $K_3 = 4,77$		$r_1 = 2,94$	10,8
North, Enderby and Egelstaff (1968) réf. [57]	Neutrons	450 °C	$K_1 = 2,85$ $K_2 = 5,1$ $K_3 = 7,75$	2,27 1,17 1,06		
Ce travail	Cu	550 °C	$K_1 = 2,92$ $K_2 = 4,80$ $K_3 = 7,30$	2,90 1,30 1,05	$r_1 = 2,82$ $\gamma = 0,000$ $r_1 = 2,85$ $\gamma = 0,034$	10,5

tillon. Bien qu'à chaque changement, les mesures recouvrent une partie du domaine exploré précédemment, la précision reste faible. L'erreur statistique due au faible taux de comptage (mesures rapides), les erreurs de décentrage de la surface et de l'absorption des dépôts sur les fenêtres, créent une imprécision de $\pm 10\%$.

Les hypothèses simplificatrices admises pour Hg et Sn sont conservées ; l'erreur qu'elles entraînent reste faible devant l'imprécision des mesures. La correction expérimentale est seule appliquée : $\alpha = f(\theta)$ est déterminée à partir des diagrammes obtenus à 21 °C et 150 °C sous mélange gazeux. Les résultats obtenus à partir des courbes 2a et 2b sont reportés dans le tableau IV. En appliquant un facteur de forme $\exp(-0,034 K^2)$ aux données $I(K)$, les distances des proches voisins sont augmentées de 0,03 Å et le nombre de premiers voisins devient 10,8.

La comparaison avec les autres données publiées est plus difficile dans le cas du zinc liquide pour lequel peu de mesures existent. Un diagramme obtenu aux RX à 460 °C par Gamertsfelder [58] présente un pic à $K = 1,14 \text{ Å}^{-1}$ que n'ont pas trouvé North, Enderby et Egelstaff [57] aux neutrons à 450 °C. Ce pic n'a pas été mis en évidence ici. Les écarts importants observés

sur les positions des maxima de $I(K)$: 0,3 Å^{-1} pour le 2^e pic, 0,45 Å^{-1} pour le 3^e pic, ne peuvent être attribués à un défaut d'appareillage puisqu'ils n'apparaissent pas avec les autres liquides.

6. Conclusion. — L'appareil décrit ici permet d'obtenir avec une précision suffisante des diagrammes de diffraction d'échantillons liquides dans un domaine étendu de température, que ces liquides aient ou non une tension de vapeur élevée. Une méthode de correction expérimentale évite les hypothèses simplificatrices non justifiées dans le cas d'atomes légers. Le domaine d'exploration, limité dans ces mesures de $K = 0,14 \text{ Å}^{-1}$ à $K = 8 \text{ Å}^{-1}$ peut être étendu jusqu'à 17 Å^{-1} en utilisant la radiation du molybdène.

Nos résultats comparés à ceux précédemment publiés indiquent que le diffractomètre fonctionne correctement, avec une précision suffisante pour l'étude des liquides.

Remerciements. — Je remercie le professeur A. Guinier qui m'a fourni le sujet de ce travail et m'a toujours conseillé avec bienveillance. Je remercie également M. Gatebois pour la réalisation d'une grande partie de la mécanique.

Bibliographie

- [1] ZARZYCKI, J., *J. Phys. Radium Suppl. Phys. Appl.* **17** (1956) 44.
 [2] NORTH, D. M. and WAGNER, C. N. J., *J. Appl. Phys.* **2** (1969) 149.
 [3] BRAGG, W. H., *Proc. Phys. Soc. London* **33** (1921) 222.
 [4] BRENTANO, J. C., *Proc. Phys. Soc. London* **37** (1925) 184 ; *Phil. Mag.* **6** (1928) 178 ; *Proc. Phys. Soc. London* **47** (1935) 932 ; *Proc. Phys. Soc. London* **49** (1937) 61 ; *J. Appl. Phys.* **17** (1946) 420.
 [5] AGRON, P. A., DANFORD, M. D., BREDIG, M. A., LEVY, H. A. and SHARRA, P. C., *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 739.
 [6] KREBS, H., WEYAND, H. and HAUCKE, M., *Angew. Chem.* **70** (1958) 468.
 [7] TAKEUCHI, S. and FURUKAWA, K., *Int. Symposium Phys. Chem. Process. Metallurgy Pittsburg* (1959).
 [8] ORTON, B. R., SHAW, B. A. and WILLIAMS, G. I., *Acta Met.* **8** (1960) 177.
 [9] KAPLOW, R. and AVERBACH, B. L., *Rev. Sci. Instrum.* **34** (1963) 579.
 [10] WAGNER, C. N. J., USAEC A. T. (301 - Yale 2560.2) (1963).
 [11] LEVY, H. A., DANFORD, M. D. and NARTEN, A. H., O. R. N. L. 3960, UC4 Chemistry, July 1966.
 [12] CAUSER, R., ISHERWOOD, S. P., ORTON, B. R. and STREET, R. L. T., *J. Phys. E.* **4** (1971) 354.
 [13] GUINIER, A., *Théorie et Technique de la Radiocristallographie* (Dunod, Paris) 1956.
 [14] LONSDALE, K., *Acta Crystallogr.* (1948) 12.
 [15] SHORT, M. A., *Rev. Sci. Instrum.* **31** (1960) 618.
 [16] LEVY, H. A., AGRON, P. A., DANFORD, M. D., *J. Appl. Phys.* **30** (1959) 2012.

- [17] WAGNER, C. N. J., OCKEN, H., JOSHI, M. L., *Z. Naturforsch.* **a20** (1965) 325.
- [18] NELSON, J. B., RILEY, D. P., *Proc. Phys. Soc. London* **57** (1945) 160.
- [19] DEBYE, P., *Ann. Phys.* (1915) 809.
- [20] GUINIER, A., *X-Ray diffraction* (Freeman, London) 1963.
- [21] ZERNICKE, F. and PRINS, G., *Z. Phys.* **41** (1927) 184.
- [22] FURUKAWA, K., *Rep. Prog. Phys.* **25** (1962) 395.
- [23] WARREN, B. E. and GINGRICH, N. S., *Phys. Rev.* **46** (1934) 468.
- [24] KLUG, H. P. and ALEXANDER, L. E., *X-Ray diffraction procedures* (Wiley, London) 1954 p. 592 à 612.
- [25] WARREN, B. E., *X-Ray diffraction* (Addison-Wesley, Reading Massachusetts) 1969.
- [26] GINGRICH, N. S., *Rev. Mod. Phys.* **15** (1943) 90.
- [27] BREIT, G. and DIRAC, P. A., *Phys. Rev.* **27** (1926) 362.
- [28] NORMAN, N., *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 370.
- [29] KROGH MOE, J., *Acta Crystallogr.* **9** (1956) 951.
- [30] FINBACK, G., *Acta Chem. Scand.* **3** (1949) 1279 et 1293.
- [31] SAGEL, K., *Tabellen Zur Röntgenstrukturanalyse* (Springer Verlag, Berlin) (1958).
- [32] JAMES, R. W. and BRINDLEY, G. W., *Phil. Mag.* **12** (1931) 104.
- [33] VAND, V., EILAND, P. F. and PEPINSKY, R., *Acta Crystallogr.* **10** (1957) 303.
- [34] THOMAS, L. H. and UMEDA, K., *J. Chem. Phys.* **26** (1957) 293.
- [35] HANSON, H. P., HERMAN, F., LEA, J. D. and SKILLMAN, S., *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 1040.
- [36] CROMER, D. T., LARSON, A. C. and WABER, J. T., *Acta Crystallogr.* **17** (1964) 1044.
- [37] CROMER, D. T. and WABER, J. T., *Acta Crystallogr.* **18** (1965) 104.
- [38] DOYLE, P. A. and TURNER, P. S., *Acta Crystallogr.* **22** (1967) 153.
- [39] CROMER, D. T. and MANN, J. B., *Acta Crystallogr.* **A 24** (1968) 321.
- [40] DAUBEN, C. H. and TEMPLETON, D. H., *Acta Crystallogr.* **8** (1955) 841.
- [41] CROMER, D. T., *Acta Crystallogr.* **10** (1965) 17.
- [42] CROMER, D. T., *Acta Crystallogr.* **19** (1965) 224.
- [43] BRAGG, W. L. and WEST, J., *Phil. Mag.* **7** (1930) 823.
- [44] SUGAWARA, T., *Sci. Rep. Res. Inst. Tôhoku Univ.*, **A 3** (1951) 39.
- [45] PASCAL, P., *Nouveau Traité de Chimie Minérale* (Masson, Paris) 1962.
- [46] KRUIH, R. P., *Chem. Rev.* **62** (1962) 319.
- [47] KAPLOW, R., STRONG, S. L. and AVERBACH, B. L., *Phys. Rev.* **A 138** (1965) 1336.
- [48] HALDER, N. C. and WAGNER, C. N. J., *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 482.
- [49] RIVLIN, V. G., WAGHORNE, R. M. and WILLIAMS, G. I., *Phil. Mag.* **13** (1966) 1169.
- [50] HALDER, N. C., METZGER, R. J. and WAGNER, C. N. J., *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 1259.
- [51] CAPUTI, R. W., RODRIGUEZ, S. E. and PINGS, C. J., *Phys. Chem. Liquids* **1** (1968) 121.
- [52] WASEDA, Y. and SUZUKI, K., *Phys. Lett.* **A 31** (1970) 573.
- [53] RUPPERSBERG, H. and REITER, H., *Acta Crystallogr.* **A 28** (1972) 233.
- [54] ORTON, B. R. and STREET, R. L. T., *J. Phys.* **C 5** (1972) 2089.
- [55] ASHCROFT, N. W. and LANGRETH, D. C., *Phys. Rev.* **145** (1967) 83.
- [56] FURUKAWA, K., ORTON, B. R., HAMOR, J. and WILLIAMS, G. I., *Phil. Mag.* **8** (1963) 141.
- [57] NORTH, D. M., ENDERBY, J. E. and EGELSTAFF, P. A., *J. Phys. C, Série 2*, **1** (1968) 1075.
- [58] GAMERTSFELDER, C., *J. Chem. Phys.* **9** (1941) 450.
- [59] COMPTON, A. H. and ALLISON, S. K., *X-Rays in theory and experiment*, p. 781, seconde édition, p. 781 (D. Van Nostrand Company, Inc., Princeton, New Jersey) 1935