



**HAL**  
open science

## Contribution à l'étude par diffusion des rayons X du gallium liquide entre + 50°C et - 110°C

Abdelmalek Bizid

► **To cite this version:**

Abdelmalek Bizid. Contribution à l'étude par diffusion des rayons X du gallium liquide entre + 50°C et - 110°C. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1973. Français. NNT : . tel-04614371

**HAL Id: tel-04614371**

**<https://hal.science/tel-04614371>**

Submitted on 17 Jun 2024

**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.



Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - NoDerivatives 4.0 International License

THESE présentée  
pour l'obtention  
du  
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE  
à

L'UNIVERSITE DE PARIS VI

Spécialité : Physique  
mention : Cristallographie

par Monsieur Abdelmalek BIZID

Sujet de la Thèse : *"Contribution à l'étude par diffusion des rayons X du gallium liquide entre + 50°C et - 110°C"*.

Soutenue le 26 Mars 1973, devant la Commission composée de :

MM. H. CURIEN	Président
A. AUTHIER	Examineur
I. EPELBOIN	"
A. BOURAOUI	Invité
A. DEFRAIN	"
L. BOSIO	"

## REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Ministre de l'Education Nationale de Tunisie, ainsi qu'à mes supérieurs à la Direction de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, à l'Ecole Normale Supérieure et à la Faculté des Sciences de Tunis, pour avoir bien voulu suspendre provisoirement mes obligations d'enseignement et m'encourager à poursuivre mes études supérieures à l'étranger. Je suis particulièrement honoré que Monsieur le Professeur A. BOURAOUI, Directeur de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique, ait bien voulu accepter de faire partie de mon jury de thèse, malgré les multiples charges qui lui incombent.

En France, Monsieur le Professeur H. CURIEN, Directeur Général du C. N. R. S., m'a accepté dans son troisième Cycle de Cristallographie ; il m'a donné le sujet et s'est intéressé à mes recherches. Qu'il trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance.

Ce travail a été effectué dans le Groupe de Recherche N° 4 "Physique des Liquides et Electrochimie" du C.N.R.S., associé à l'Université de Paris VI. J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur I. EPELBOIN, Directeur de ce Groupe, qui m'a accueilli dans son Laboratoire et m'a toujours conseillé et encouragé avec bienveillance.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur A. DEFRAIN et à Monsieur L. BOSIO, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui m'ont initié à leurs travaux et m'ont constamment guidé avec dévouement et bienveillance.

J'exprime ma sincère gratitude à Monsieur A. RIMSKY, Maître de Recherche au C.N.R.S., qui a mis à ma disposition le diffractomètre  $\theta$ - $\theta$  à axe horizontal, qu'il a réalisé au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université de Paris VI, et s'est intéressé à mes travaux.

Monsieur P. BONDOT, Maître-Assistant, m'a donné d'utiles conseils et je l'en remercie sincèrement.

Je remercie enfin tous mes collègues, chercheurs et techniciens, qui m'ont aidé et témoigné leur sympathie, et en particulier Monsieur M. DUPONT, Attaché de Recherche au C.N.R.S., pour son précieux concours.

TABLE DES MATIERES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
<u>POLYMORPHISME DU GALLIUM</u>	
I.1. Polymorphisme du gallium à la pression atmosphérique	2
I.2. Polymorphisme du gallium à haute pression	4
I.3. Tableau récapitulatif de quelques propriétés des phases du gallium	4
CHAPITRE II	
<u>DIFFUSION DES RAYONS X PAR LES LIQUIDES MONOATOMIQUES</u>	
II.1 Théorie	7
II.2 Effet de coupure. Fonction de modification	13
II.3 Interprétation des fonctions de distribution	18
CHAPITRE III	
<u>MONTAGE EXPERIMENTAL</u>	
III.1 Description du montage	27
III.2 Correction de l'effet des fentes variables	36
CHAPITRE IV	
<u>REALISATION D'UNE EXPERIENCE</u>	
IV.1. Mode opératoire	39
IV.2. Correction des données expérimentales	42
IV.3. Mise à l'échelle et calcul de l'intensité réduite	47
IV.4. Analyse des erreurs	52
CHAPITRE V	
<u>RESULTATS EXPERIMENTAUX</u>	
V.1. Présentation des résultats	58

- 1 -

I N T R O D U C T I O N

- - - - -

Pour tenter de mieux connaître le mécanisme de la nucléation, nous avons choisi la voie d'approche qui consiste à suivre le comportement d'un liquide à l'état métastable (liquide en surfusion) qui, avant de cristalliser en un état stable, peut donner des formes cristallines moins stables. Nous avons voulu voir dans quelle mesure les arrangements atomiques dans le liquide peuvent provoquer la cristallisation du liquide préférentiellement en une phase ou en une autre, c'est-à-dire comment la connaissance de l'ordre à courte distance dans le liquide peut donner des indications sur l'édifice cristallin qui va apparaître.

Nous étions ainsi amenés à faire une étude, par diffraction des rayons X de l'évolution de la structure d'un liquide en surfusion en fonction de la température.

A cet effet, nous avons choisi le gallium pour les raisons suivantes : il s'agit d'un élément, qui fond à 29,78°C et qui, dans certains cas, reste facilement en surfusion, depuis la température ambiante jusqu'à environ - 120°C. En outre, il peut cristalliser à la pression atmosphérique en au moins cinq phases distinctes.

Nous nous sommes donc efforcés d'étudier la structure du gallium liquide en surfusion et plus particulièrement, à des températures voisines de celles où les phases cristallines métastables peuvent apparaître par rupture de la surfusion.

V.2. <i>Interprétation</i>	62
V.3. <i>Discussion</i>	66
V.4. <i>Comparaison avec d'autres travaux</i>	69
<u>CONCLUSION</u>	76
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	78

C H A P I T R E I

- - - - -

POLYMORPHISME DU GALLIUM

I-1 : POLYMORPHISME DU GALLIUM A LA PRESSION ATMOSPHERIQUE

Rappelons que le gallium, à la pression atmosphérique, présente une monotropie c'est-à-dire qu'il peut cristalliser dans des phases métastables qui n'apparaissent qu'à partir du liquide surfondu et qui à tout instant peuvent se transformer irréversiblement en la forme stable, si la vitesse de transformation n'est pas nulle.

I-1-1 : La forme stable  $\alpha$

Obtenu par refroidissement sans précautions préalables du liquide, la forme stable  $\alpha$  appartient au système orthorhombique [BRADLEY, 1935]. La maille comporte 8 atomes groupés en paires ou en "haltères" : figure I-1 [LAVES, 1933]. Fondant à 29,78°C, cette forme est moins dense que le liquide.

I-1-2 : Les formes métastables  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  et  $\epsilon$

En utilisant des échantillons préalablement chauffés dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 %, DEFRAIN [1960] a mis en évidence une phase instable à la pression atmosphérique : Ga $\beta$ . Cette variété cristalline fond à - 16,3°C, appartient au système monoclinique avec 4 atomes par maille et présente des chaînes atomiques en zigzag (figure I-2) [CURIEN, RIMSKY et DEFRAIN, 1961 ; BOSIO, DEFRAIN, CURIEN et RIMSKY, 1969].

En opérant sur des gouttes de 80 à 800  $\mu\text{m}$  de diamètre, BOSIO [1965] a pu maintenir en surfusion du gallium liquide

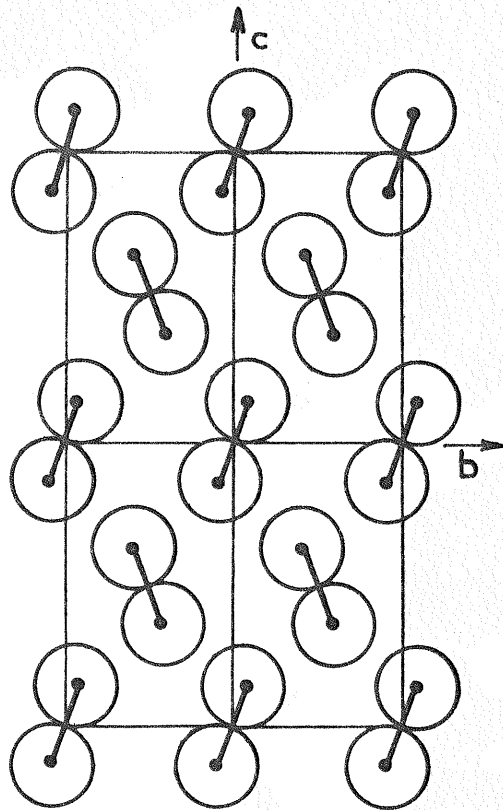


Fig.I-1: Structure en "haltères" de Ga alpha (plan 100).

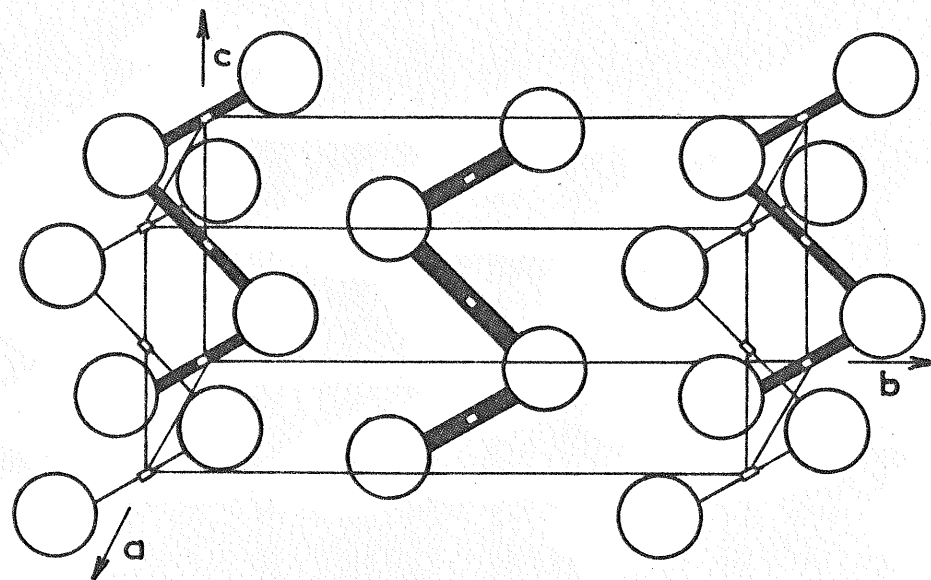


Fig.I-2: Structure en chaînes brisées de Ga beta.

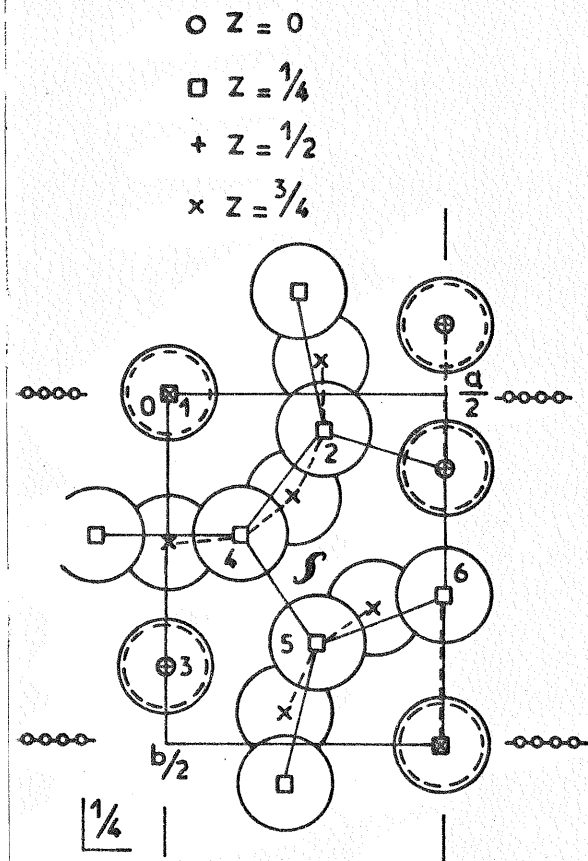


Fig.I-3: Représentation de la structure de Ga gamma.

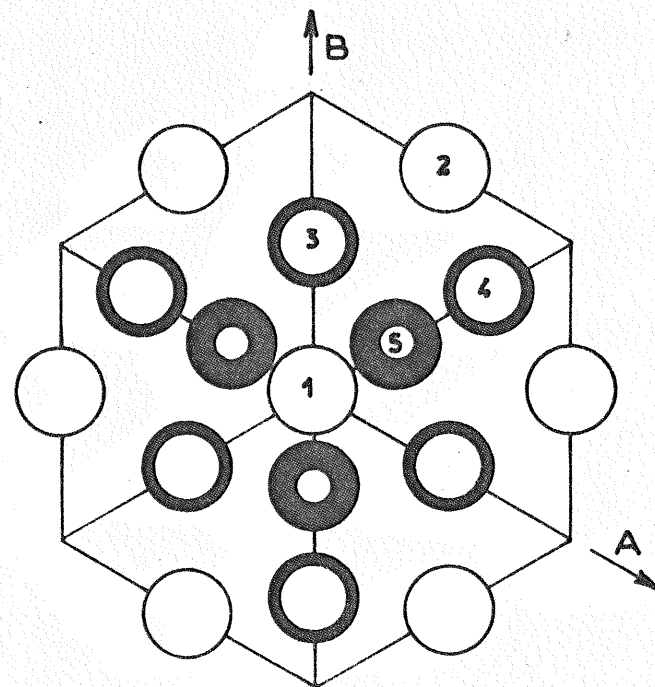


Fig.I-4: Représentation de l'arrangement atomique des plus proches voisins dans Ga delta, autour de l'axe A3 (description hexagonale).

jusqu'à - 120°C, à la pression atmosphérique et mettre en évidence la forme cristalline métastable gamma. Cette phase fond à - 35,6°C, appartient au système orthorhombique et comporte 40 atomes par maille [BLANCONNIER, BOSIO, DEFRAIN, RIMSKY et CURIEN, 1965]. Sa structure est complexe et révèle des atomes non-équivalents possédant des nombres de coordination différents : figure I-3 [BOSIO, CURIEN, DUPONT et RIMSKY, 1972].

D'autres formes métastables, Ga delta et Ga epsilon, ont encore été mises en évidence. Elles fondent respectivement à - 19,4°C et - 28,6°C. La structure de Ga delta a été déterminée. La maille est rhomboédrique et contient 22 atomes [BOSIO, CURIEN, DUPONT et RIMSKY, 1973] ; les atomes ont aussi des nombres de coordination différents (figure I-4). Par contre, la structure de la forme epsilon n'a pas encore été étudiée.

I-1-3 : Etude des dépôts minces

L'étude par diffraction des électrons, des films minces obtenus par condensation de la vapeur du gallium sur un support refroidi à l'hélium liquide a montré que le film obtenu était amorphe [BÜCKEL, 1954 ; LEONHARDT, RICHTER et ROSSTEUTSCHER, 1961 ; FUJIME, 1966]. Par élévation de la température on peut obtenir la cristallisation du film amorphe en phases métastables [DAVID, LAFOURCADE et BERTY, 1971].

I-1-4 : Autre méthode d'obtention des phases métastables

Une autre technique a permis à BOGOMOLOV, MALKOVICH et CHUDNOVSKII [1970] d'obtenir les formes métastables précédentes. Elle consiste à introduire sous pression du gallium liquide dans un milieu poreux (cellulose, verre poreux, zéolithes synthétiques, etc...). Par abaissement de la température, on obtient, à la pression atmosphérique, la cristallisation du gallium en formes métastables.

I-1-5 : Transformations solide-solide dans le gallium

Des expériences réalisées au laboratoire ont montré

que chaque phase métastable peut se transformer irréversiblement en une autre plus stable selon le schéma représenté sur la figure I-5.

Compte tenu des températures de fusion de ces phases et de l'ordre dans lequel elles se transforment l'une dans l'autre, on peut construire l'allure de la variation de l'enthalpie libre du gallium à la pression atmosphérique (figure I-6).

I-2 : POLYMORPHISME DU GALLIUM A HAUTE PRESSION

BRIDGMAN [1935], JAYARAMAN, KLEMENT, NEWTON et KENNEDY [1963], BOSIO, DEFRAIN, EPELBOIN et VIDAL [1968] et BOSIO [1970] ont étudié le polymorphisme du gallium à haute pression.

Le diagramme température-pression du gallium est représenté en figure I-7. Il montre l'existence de plusieurs formes cristallines stables et métastables.

On sait aujourd'hui peu de choses sur les structures cristallines des variétés haute pression, sinon que l'une d'elles, probablement Ga II, est tétragonale centrée avec deux atomes par maille [VERESHCHAGIN, KABALKINA et TROITSKAYA, 1965 ; WEIR, PIERMARINI et BLOCK, 1971].

I-3 : TABLEAU RECAPITULATIF DE QUELQUES PROPRIETES DES PHASES DU GALLIUM.

Dans le but de montrer la diversité des propriétés physiques des différentes formes condensées dans lesquelles le gallium peut apparaître, nous les avons réunies dans le tableau I-1, en nous limitant aux seules propriétés thermodynamiques et structurales connues actuellement.

On remarquera que dans différentes conditions de température et de pression, le liquide peut cristalliser en sept phases différentes :  $\alpha$  ou (I),  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$ ,  $\epsilon$ , II et III.

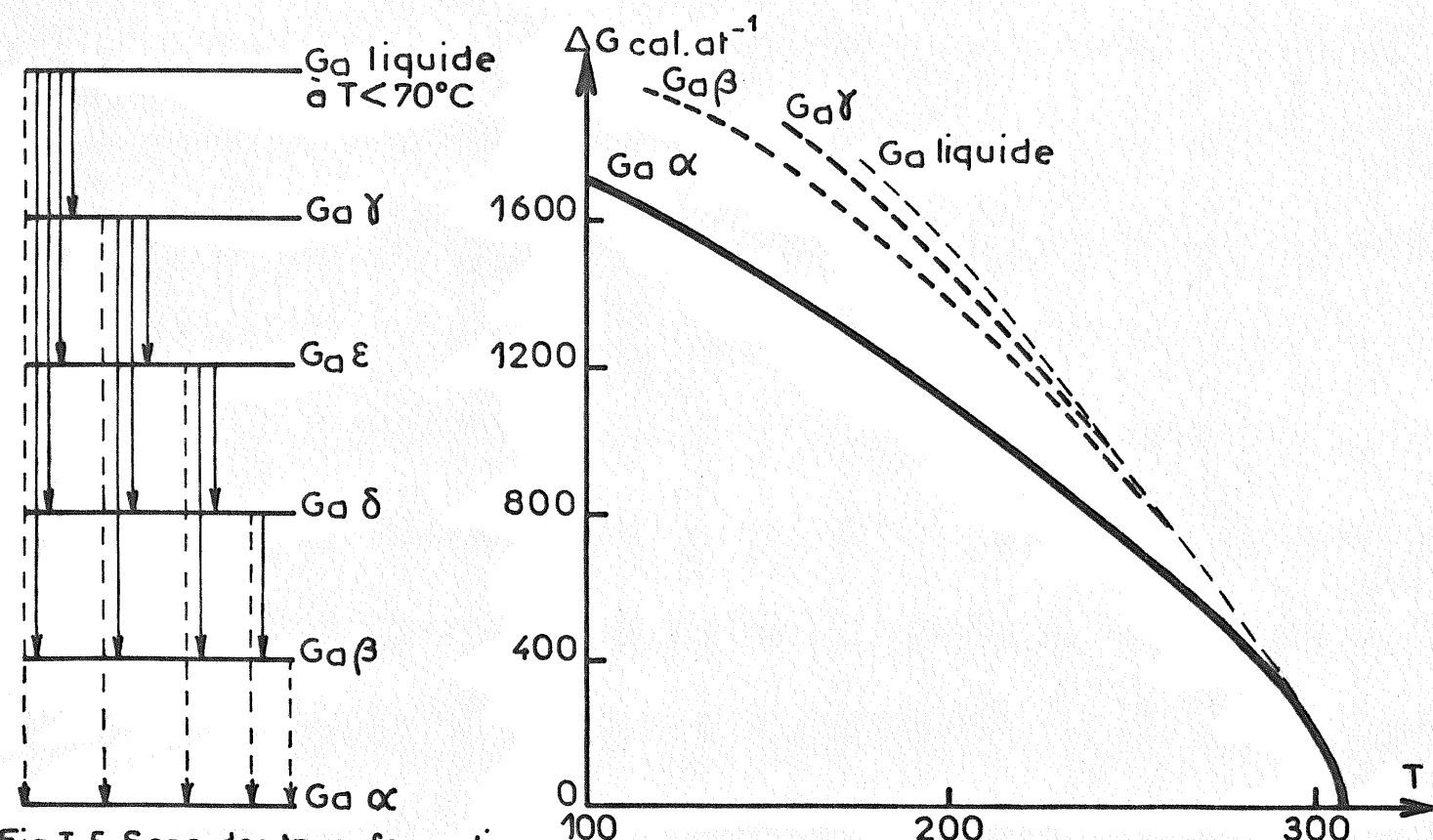


Fig.I-5: Sens des transformations possibles liquide-solide et solide-solide du gallium à 70°C (la transformation en  $\alpha$  est la moins probable).

Fig.I-6: Allure de la variation d'enthalpie libre de quelques phases du gallium à la pression atmosphérique.

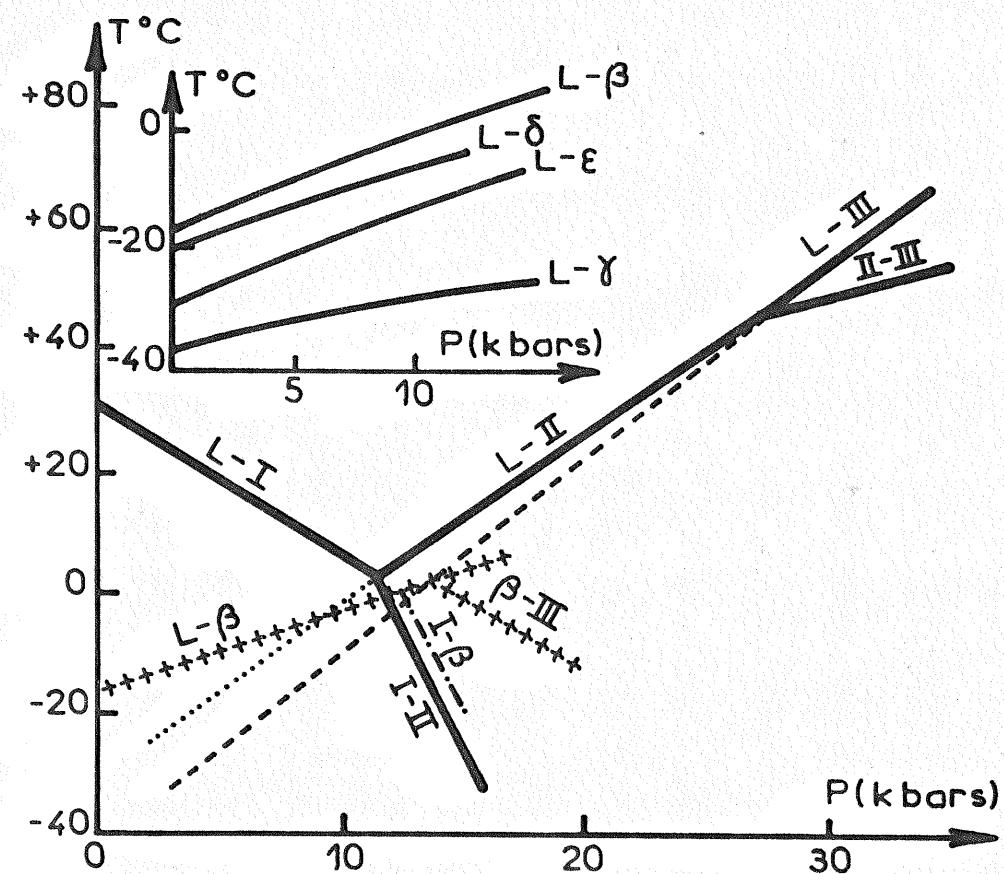


Fig.I-7: Diagramme Température-Pression du gallium jusqu'à 35 k bars.

TABLEAU I-1

a) Principales propriétés thermodynamiques des phases du gallium (liquide et formes cristallines)

Dénomination	Température de fusion à $P=P_0^*$ $T_f$ (°C)	$\frac{dT_f}{dP}$ (°K.kbar <sup>-1</sup> ) à $P$ (kbar)	Chaleur de fusion à $T=T_f$ $L$ (cal.g <sup>-1</sup> )	Masse volumique à $T=T_f$ $\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )	Capacité calorifique à $T=200^\circ\text{K}$ $C$ (cal.deg <sup>-1</sup> .mole <sup>-1</sup> )
Ga $\alpha$ ou I	29.78 (1)	-2.00 à $P=P_0$ (3) -2.45 à $P=11.4$ (2)	19.16 (1)	5.90 (1)	5.64 (7)
Ga $\beta$	-16.3 (1)	1.55 à $P=P_0$ 1.28 à $P=12.2$ 1.24 à $P=13.6$ (2)	9.09 (1)	6.23 (1)	6.2 (7)
Ga $\delta$	-19.4 (1)	1.28 à $P=P_0$ (2)	8.85 (1)	6.22 (1)	
Ga $\epsilon$	-28.6 (2)	155 à $P=P_0$ (2)			
Ga $\gamma$	-35.6 (1)	0.92 à $P=P_0$ (2)	8.35 (1)	6.20 (1)	6.1 (7)
Ga II**	-30.5 (2)	3.06 à $P=2$ 2.87 à $P=11.4$ 2.53 à $P=26.9$ (2)		6.8 à $P=30$ kb (4) 6.59 à $P>20$ kb (5)	
Ga III**	-42.5 (2)	3.42 à $P=3$ 3.28 à $P=13.6$ 3.15 à $P=26.9$ (2)			
Ga liquide				6.098 à +30°C 6.136 à -16.3°C 6.153 à -35.6°C (6)	7 (7)

\*  $P_0$  = Pression atmosphérique

\*\* Formes à haute pression

Références :

- (1) - BOSIO L, DEFRAIN A. et DUPONT M. (1971), J. Chim. Phys., 68, 542.
- (2) - BOSIO L. (1970), Comptes Rendus, 270B, 1453.
- (3) - JAYARAMAN A., KLEMENT W.Jr, NEWTON R.C. et KENNEDY G.C. (1963), J. Phys. Chem.Sol., 24, 7.
- (4) - VERESHCHAGIN L.F., KABALKINA S.S. et TROITSKAYA Z.V. (1965), Sov. Phys.-Doklady, 9, 984.
- (5) - WEIR C.E., PIERMARINI G.J. et BLOCK S., (1971), J. Chem. Phys. 54, 2768.
- (6) - BOSIO L., (1965), Thèse, Paris (éditions Métaux).
- (7) - BOSIO L., CORTES R. et DEFRAIN A., (1973), J. Chim. Phys. (à paraître).

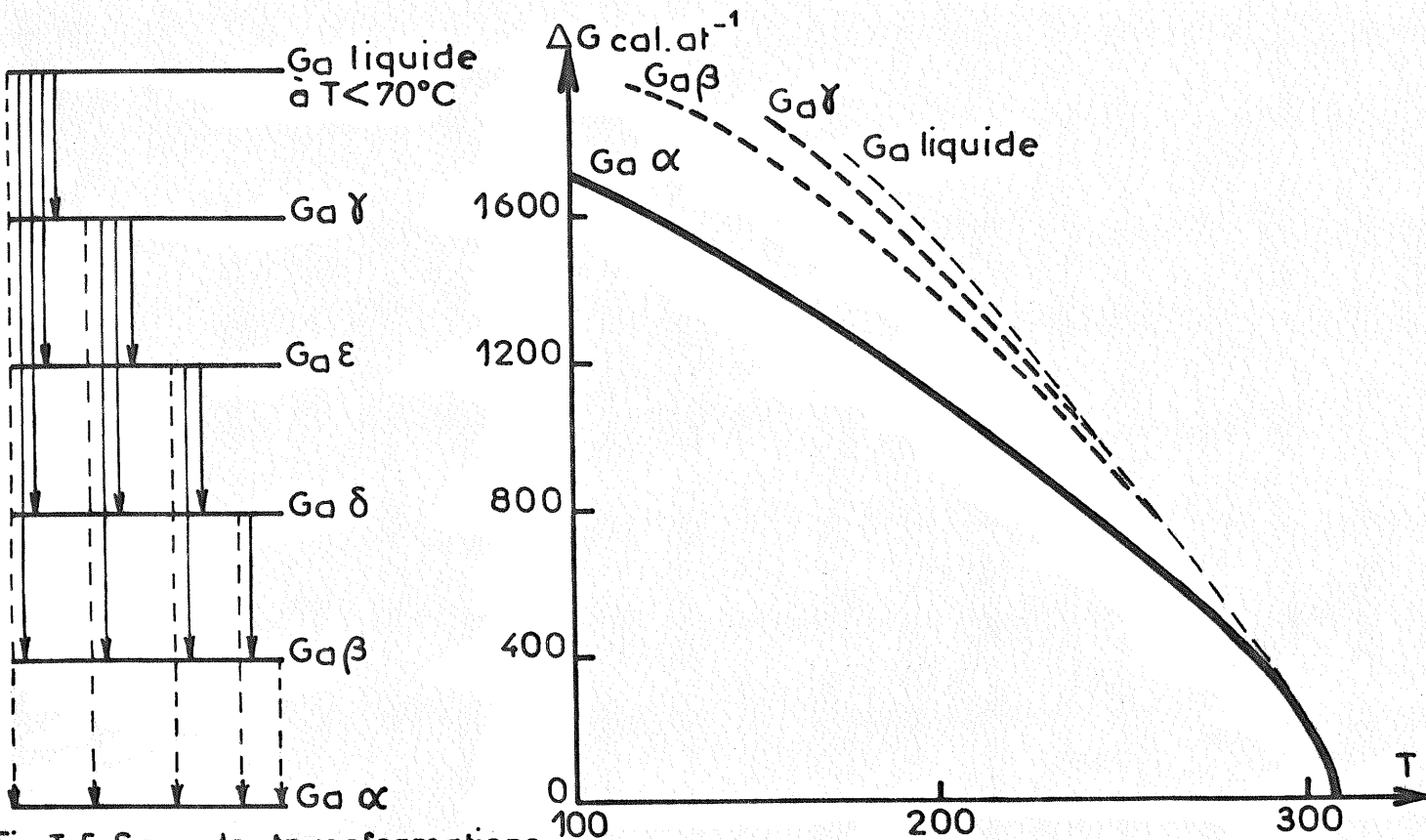


Fig.I-6: Allure de la variation d'enthalpie libre de quelques phases du gallium à la pression atmosphérique.

Fig.I-5: Sens des transformations possibles liquide\_solide et solide\_solidé du gallium à 70°C (la transformation en  $\alpha$  est la moins probable).

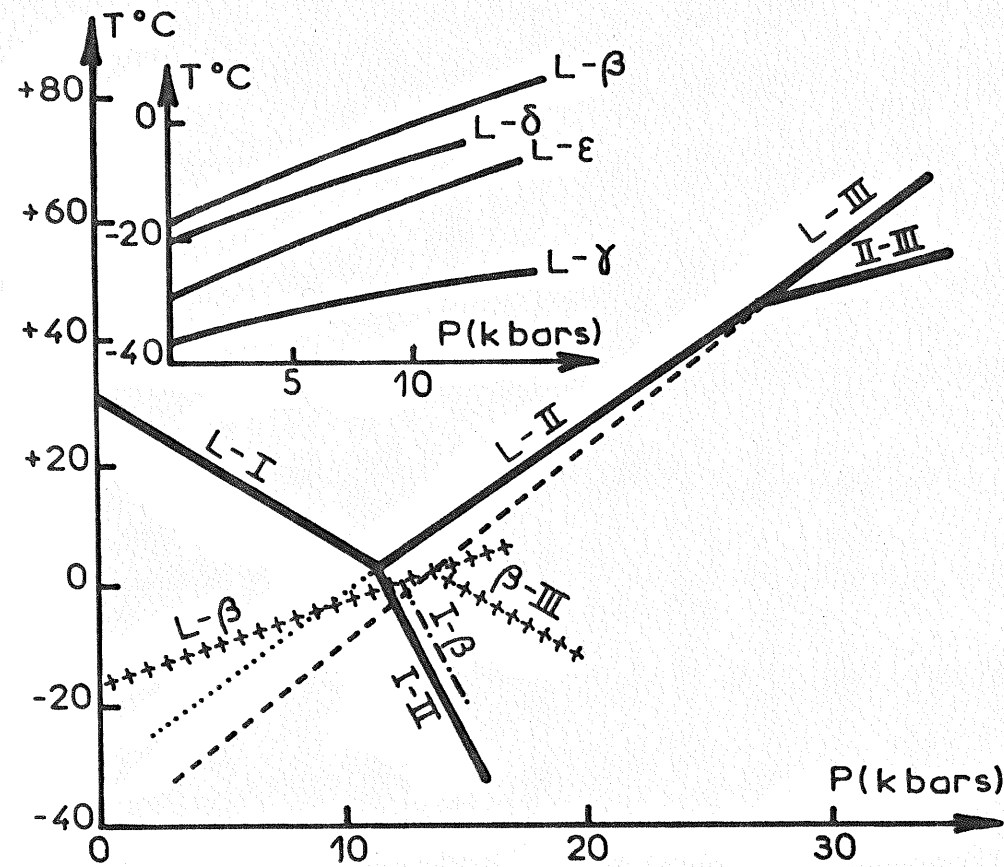


Fig.I-7: Diagramme Température\_Pression du gallium jusqu'à 35 k bars.

TABLEAU I-1

b) Principales propriétés structurales des phases du gallium  
(liquide et formes cristallines)

Dénomination	Système cristallin	Groupe spatial	Nombre d'atomes par maille	Paramètres de la maille en Å à P=P <sub>o</sub> et T=T <sub>f</sub>	Répartition des proches voisins
Ga α ou I	orthorhombique (1)	Abma (2)	8 (1)	a=4.5258 b=4.5198 c=7.6602 (2)	1 à 2.442 Å 2 à 2.711 Å 2 à 2.742 Å 2 à 2.801 Å (2)
Ga β	monoclinique (3)	C $\frac{2}{c}$ (3)	4 (3)	a=2.766 b=8.053 c=3.332 β <sub>o</sub> =92.02° (3)	2 à 2.68 Å 2 à 2.77 Å 2 à 2.87 Å 2 à 2.92 Å (3)
Ga δ	rhomboédrique (4)	R $\bar{3}m$ (4)	22 (4)	Rh. { a=7.729 α <sub>o</sub> =72°02' A=B=9.09 Hex. { C=17.02 (4)	dépend du type d'atome considéré (4)
Ga γ	orthorhombique (5)	Cmcm (5)	40 (5)	a=10.593 b=13.523 c= 5.203 (5)	dépend du type d'atome considéré (5)
Ga II	tétragonal (6)	I $\frac{4}{m}$ (7)	2 (6)	{ a=2.808 à P=20kb c=4.458 (6) { a=3.96 à P=35 kb c=4.37 (7)	
Ga liquide					9 à 2.84 Å à T=50°C (8) 11 à 2.77 Å à T=20°C (9) 14-15 à 2.83 Å à T=18°C (10)

REFERENCES

- (1) - LAVES F., (1933), Z. Krist. 84, 256.
- (2) - BRADLEY A.J., (1935), Z. Krist. 91, 302 - POWEL R.M., (1951), Proc. Roy. Soc. Lond. 209 A, 525.
- (3) - BOSIO L., DEFRAIN A., CURIEN H. et RIMSKY A., (1969), Acta Cryst. B 25, 995.
- (4) - BOSIO L., CURIEN H., DUPONT M et RIMSKY A. (1973), Acta Cryst. B (à paraître).
- (5) - BOSIO L., CURIEN H., DUPONT M. et RIMSKY A. (1972), Acta Cryst. B 28, 1974.
- (6) - WEIR C.E., PIERMARINI G.J. et BLOCK S. (1971), J. Chem. Phys. 54, 2768.
- (7) - VERESHCHAGIN L.F., KABALKINA S.S. et TROITSKAYA Z.V., (1965), Sov. Phys. Dokl. 9, 894.
- (8) - ASCARELLI P., (1966), Phys. Rev. 143, 36.
- (9) - HENDUS H., (1947), Z. Naturf. 2a, 505.
- (10) - HENDUS H. (1947), Z. Naturf. 2a, 505- MENKE H. (1932), Physik. Z., 33, 593.

CHAPITRE II

DIFFUSION DES RAYONS X PAR LES LIQUIDES  
MONOATOMIQUES

II - 1 : THEORIE

II-1-1 : Formule de Debye

Considérons un milieu de volume V, de densité électronique ρ<sub>e</sub>( $\vec{r}$ ) et placé dans un faisceau parallèle de rayons X d'intensité constante I<sub>o</sub> et de direction  $\vec{U}_o$  (figure II-1).

L'amplitude A( $\vec{S}$ ) diffusée dans la direction  $\vec{U}$  d'observation est :

$$A(\vec{S}) = Ae(S) \int_V \rho_e(\vec{r}) \exp(-i\vec{r}\vec{S}) dV \quad (II-1)$$

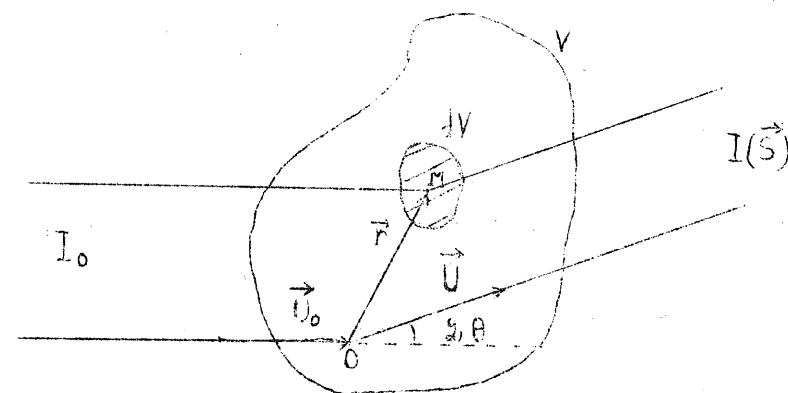


Fig. II-1 : Géométrie de la diffraction des rayons X par un liquide.

où :

$$\vec{S} = \frac{2\pi}{\lambda} (\vec{U} - \vec{U}_o) \text{ est le vecteur de diffusion de module } S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$$

2θ est l'angle de diffusion

Ae(S) représente l'amplitude diffusée par un électron libre, compte tenu de l'état de polarisation du faisceau.



L'intensité, seule quantité observable, est donnée par la relation :

$$I(\vec{S}) = A(\vec{S}) \cdot A^*(\vec{S}) = A_e^2(S) \left( \int_V \rho_e(\vec{r}) \cdot \rho_e(\vec{r}') \exp[-i\vec{S}(\vec{r}-\vec{r}')] dV dV' \right) \quad (\text{II-2})$$

Lorsque le milieu est formé d'atomes, l'expression de l'intensité diffusée prend une autre forme.

Soit  $f_k(S)$  le facteur de diffusion de l'atome  $k$ , c'est-à-dire la valeur de l'amplitude évaluée en unités électroniques, diffusée par cet atome lorsque son centre de gravité est à l'origine des coordonnées. L'expression de l'amplitude diffusée par le volume  $V$  est :

$$A(\vec{S}) = A_e(S) \sum_{k=1}^N f_k(S) \exp(-i\vec{S}\vec{r}_k) \quad (\text{II-3})$$

où  $\vec{r}_k$  fixe la position de l'atome  $k$  et  $N$  est le nombre d'atomes contenus dans le volume  $V$ .

L'intensité s'écrit alors :

$$I(\vec{S}) = A_e^2(S) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N f_j(S) f_k(S) \exp[-i\vec{S}(\vec{r}_j - \vec{r}_k)] \quad (\text{II-4})$$

Les particules constituant le liquide sont mobiles et l'intensité observée est une intensité moyenne, la moyenne étant prise sur toutes les configurations géométriques réalisées au cours du temps. D'autre part, dans un fluide monoatomique, tous les atomes sont identiques et ont même facteur de diffusion

$$f_j(S) = f_k(S) = f(S) \quad (\text{II-5})$$

L'intensité moyenne  $\bar{I}(S)$ , exprimée en unités électroniques (ou absolues) s'écrira finalement :

$$\bar{I}(S) = f^2(S) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\sin Sr_{jk}}{Sr_{jk}} \quad (\text{II-6})$$

où  $r_{jk}$  est la distance interatomique séparant l'atome  $j$  de l'atome  $k$ . Cette relation appelée formule de Debye, peut encore s'écrire sous la forme :

$$\bar{I}(S) = Nf^2(S) \left[ 1 + \frac{2}{N} \sum_{m=1}^K \frac{\sin Sr_m}{Sr_m} \right] \quad (\text{II-7})$$

où  $r$  est la distance séparant deux atomes et  $K$  le nombre de paires réalisées dans le liquide par les  $N$  atomes.

Définissons la fonction d'interférence  $J(S)$  par :

$$J(S) = \frac{I(S)}{Nf^2(S)} = 1 + \frac{2}{N} \sum_{m=1}^K \frac{\sin Sr_m}{Sr_m} \quad (\text{II-8})$$

$J(S)$  représente les variations d'intensité diffusée par le milieu par rapport à la somme des diffusions indépendantes des différents atomes. Cette fonction caractérise le degré d'ordre liant les atomes les uns aux autres.

II-1-2 : Relation entre l'intensité diffusée et la fonction de répartition atomique radiale du milieu :

Il est commode d'introduire la densité  $\rho_o g(r)$ , nombre d'atomes par unité de volume à la distance  $r$  d'un atome quelconque situé à l'origine. La densité moyenne est  $\rho_o$  alors que  $g(r)$  est la fonction de répartition atomique radiale. Le nombre  $dn(r)$  d'atomes contenus dans une couche sphérique de rayon  $r$ , d'épaisseur  $dr$  et dont le centre est occupé par un atome quelconque pris comme référence, est :

$$dn(r) = 4\pi r^2 \rho_o g(r) dr \quad (\text{II-9})$$

Comme il y a  $N$  atomes dans le volume  $V$ , le nombre total de paires d'atomes distants de  $r$  qu'on peut ainsi réaliser est :

$$\frac{N}{2} dn(r) = \frac{N}{2} \cdot 4\pi r^2 \rho_o g(r) dr \quad (\text{II-10})$$

La somme de la relation II-8 peut être remplacée par une intégrale étendue à tout le volume diffusant  $V$  ; soit :

$$J(S) = 1 + \int_V 4\pi r^2 \rho_o g(r) \cdot \frac{\sin Sr}{Sr} dr \quad (\text{II-11})$$

Cette relation peut s'écrire en introduisant la densité atomique moyenne  $\rho_o$  :

$$J(S) = 1 + \int_V 4\pi r^2 \rho_o [g(r)-1] \frac{\sin Sr}{Sr} dr + \int_V 4\pi r^2 \rho_o \frac{\sin Sr}{Sr} dr \quad (\text{II-12})$$

La dernière intégrale représente l'intensité diffusée par le volume V de densité uniforme  $\rho_0$ . Cette intensité donne naissance à un pic central non observable dans les expériences courantes et elle devient pratiquement nulle dès que l'angle de diffusion est de l'ordre de la minute, à condition que le volume diffusant ne soit pas trop petit [JAMES, 1948].

On peut négliger cette intégrale si R, la plus grande distance interatomique existant dans l'échantillon considéré, est grande devant r, et écrire :

$$J(S) = 1 + \int_0^R 4\pi r^2 \rho_0 [g(r)-1] \frac{\sin SR}{Sr} dr \quad (II-13)$$

Comme dans un liquide la fonction g(r) tend vers 1 quand r devient égal à quelques diamètres atomiques, la borne supérieure R de l'intégrale précédente peut être remplacée par l'infini et on peut écrire :

$$S [J(S) - 1] = \int_0^\infty 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] \sin Sr dr \quad (II-14)$$

Si on pose :

$$i(S) = J(S) - 1$$

où i(S) est l'intensité réduite, l'équation II-14 donne :

$$S i(S) = 4\pi \rho_0 \int_0^\infty r [g(r) - 1] \sin Sr dr \quad (II-16)$$

L'intégrale du second membre de cette relation est convergente, car la fonction [g(r) - 1] est continue et tend rapidement vers zéro quand r augmente indéfiniment. Dans ces conditions, on peut appliquer le théorème de Fourier pour obtenir :

$$r [g(r) - 1] = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0} \int_0^\infty S i(S) \sin rS dS \quad (II-17)$$

### II-1-3. Les fonctions de distribution.

Les deux relations précédentes II-16 et II-17 constituent la base de la théorie de ZERNIKE et PRINS [1927]. La littérature

fournit un grand choix de fonctions différentes que les auteurs utilisent indifféremment dans leur description de l'ordre à courte distance dans un liquide. Nous sommes ainsi amenés à les décrire brièvement.

Afin d'illustrer notre description, nous avons calculé ces fonctions, à partir des données d'intensité réduite diffusée par le gallium liquide à 20°C publiées récemment dans la littérature [NARTEN, 1972].

#### a. Fonction de distribution atomique radiale D(r)

Définie par :

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S i(S) \sin rS dS \quad (II-18)$$

Cette fonction exprime le nombre d'atomes contenus dans une couche sphérique d'épaisseur unité et de rayon intérieur r, centrée sur un atome pris comme référence. Elle oscille autour de la parabole  $4\pi r^2 \rho_0$  représentant la distribution atomique radiale moyenne vers laquelle elle tend lorsque la distance radiale r augmente indéfiniment (figure II-2).

Si on calcule l'aire située en dessous de cette courbe D(r) dans le domaine d'un pic, on trouve le nombre de coordinance correspondant.

#### b. Fonction de distribution atomique radiale d'excès E(r)

Cette fonction (figure II-3) représente l'écart à la moyenne de la fonction précédente :

$$E(r) = 4\pi r^2 \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{2r}{\pi} \int_0^\infty S i(S) \sin rS dS \quad (II-19)$$

#### c. Fonction de distribution radiale H(r)

Cette fonction représente, à un coefficient près, l'intégrale de la relation II-17, donnant la transformée de Fourier de la fonction S i(S) :

$$H(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty S i(S) \sin rS \, dS \quad (\text{II-20})$$

Assez comparable à  $E(r)$ , cette fonction (figure II-4) a l'avantage de permettre une discussion plus directe des effets de "coupure" et des erreurs expérimentales ou de traitement des résultats.

d. Fonction de distribution de paire  $P(r)$

Habituellement utilisée dans l'étude des liquides polyatomiques, cette fonction est définie par :

$$P(r) = 2\pi^2 r \rho_0 f(0)^2 + \int_0^\infty f(0)^2 S i(S) \sin rS \, dS \quad (\text{II-21})$$

Elle présente des oscillations amorties autour de la droite moyenne d'équation  $2\pi^2 r \rho_0 f(0)^2$  (figure II-5).

e. Fonction de répartition radiale  $g(r)$

Exprimant la variation relative de la densité atomique radiale à la densité atomique moyenne, en fonction de la distance interatomique  $r$ , cette fonction peut se définir par :

$$g(r) = \frac{D(r)}{4\pi r^2 \rho_0} \quad (\text{II-22})$$

La figure II-6 représente cette fonction [NARTEN, 1972].

f. Fonctions de corrélation

Les interactions atomiques dans le liquide sont décrites par des fonctions de potentiel de paires, reliées avec certaines approximations à des fonctions de corrélation totale  $h(r)$  et directe  $c(r)$  définies par :

$$h(r) = g(r) - 1 = (2\pi^2 \rho_0 r)^{-1} \int_0^\infty S i(S) \sin rS \, dS \quad (\text{II-23})$$

$$c(r) = (2\pi^2 \rho_0 r)^{-1} \int_0^\infty S \frac{i(S)}{1 + i(S)} \sin rS \, dS \quad (\text{II-24})$$

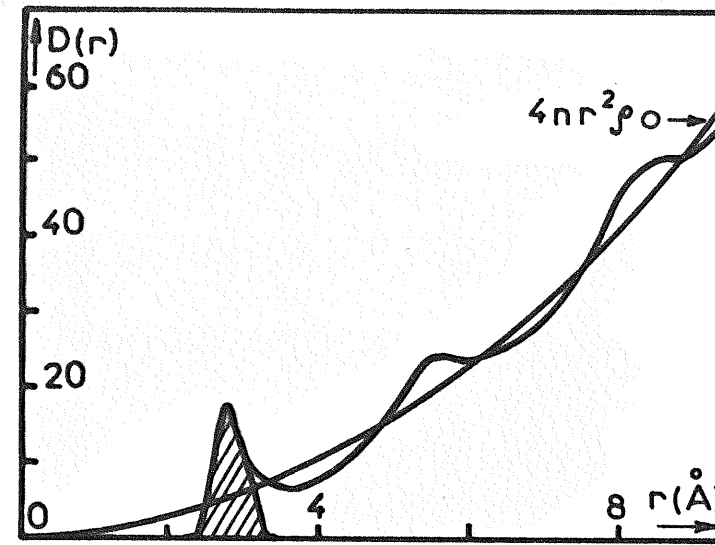


Fig. II-2: Fonction de distribution atomique radiale  $D(r)$  du gallium à 20°C (\*).

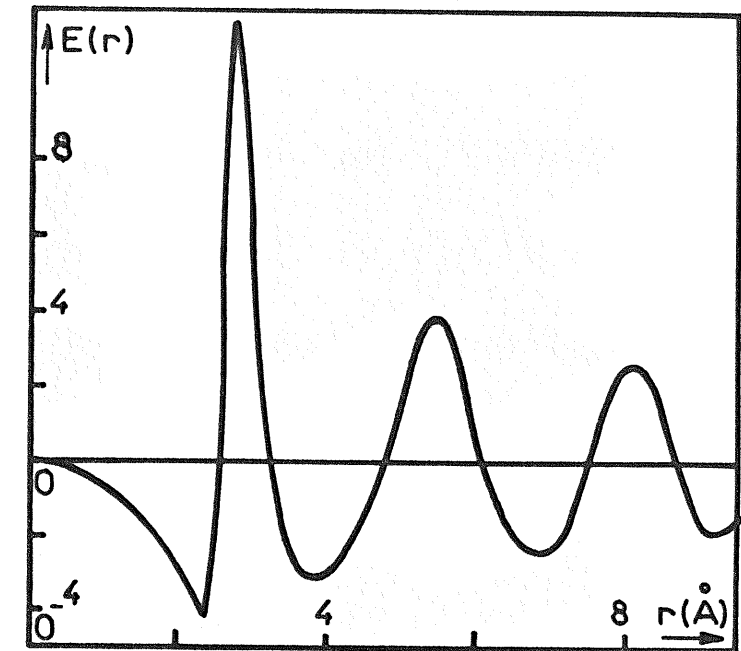


Fig. II-3: Fonction de distribution atomique radiale d'excès  $E(r)$  du gallium à 20°C (\*).

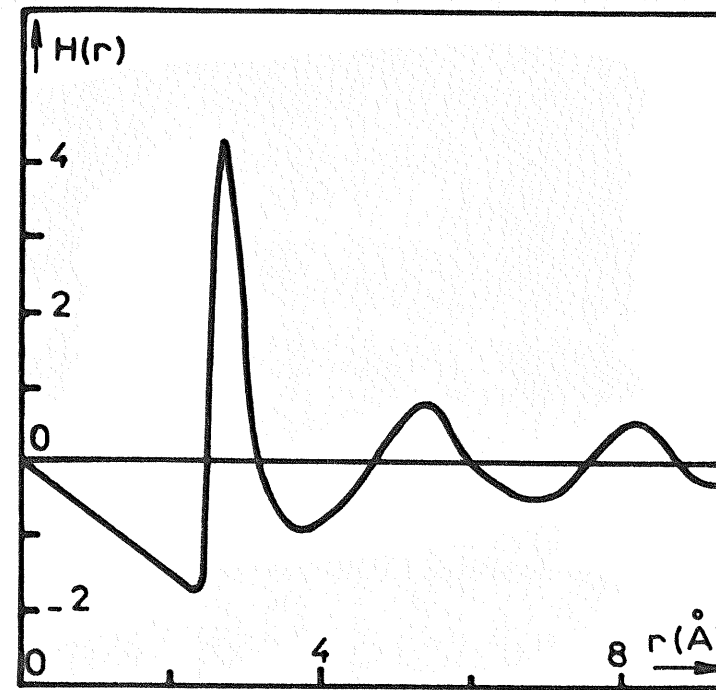


Fig. II-4: Fonction de distribution radiale  $H(r)$  du gallium à 20°C (\*).

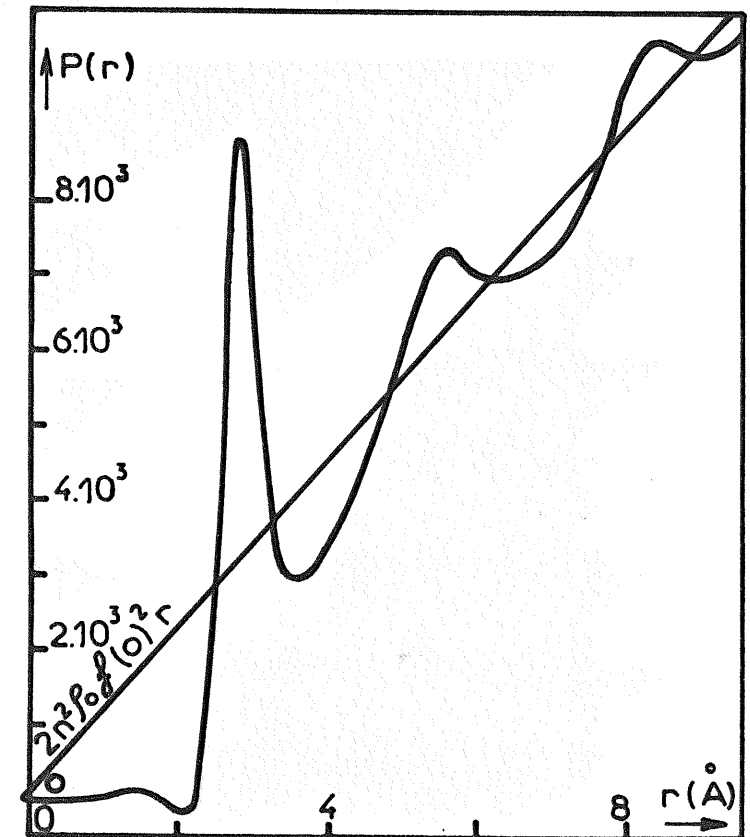


Fig. II-5: Fonction de distribution de paire  $P(r)$  du gallium à 20°C (\*).

(\* Ces fonctions ont été calculées à partir des données d'intensité réduite publiées par NARTEN [1972].

Ces fonctions sont représentées dans les figures II-6 et II-7 dans le cas du gallium liquide à 20°C [NARTEN, 1972].

II-2 : EFFET DE COUPURE . FONCTION DE MODIFICATION

Toutes les formules précédentes comportant une transformée de Fourier ne sont rigoureusement valables que si les limites de l'intégrale de Fourier sont effectivement 0 et ∞. Toutefois, les valeurs de l'intensité, expérimentalement observée, ne sont connues que dans le domaine S compris entre une limite inférieure S<sub>m</sub> et une limite supérieure S<sub>M</sub>. Il se produit alors un effet de "coupure".

II-2-1. Régions des petits angles

La limitation des mesures expérimentales aux petits angles provient du fait qu'il est très difficile d'effectuer des mesures près de la direction du faisceau incident. Cependant ceci ne présente pas un inconvénient majeur pour deux raisons :

a. On peut calculer théoriquement la limite de i(S) quand S → 0. En effet, on démontre [GREEN, 1952 ; HILL, 1956] que cette limite i(0) est donnée par la formule de Raman :

$$i(0) = \rho_0 k_B T \chi_T^{-1} \quad (II-25)$$

où k<sub>B</sub> est la constante de Boltzmann, T, la température en degré Kelvin et χ<sub>T</sub>, la compressibilité isotherme du liquide.

b. Dans l'intégrale de Fourier, c'est le produit Si(S) qui intervient, et on voit que S étant petit, le produit a peu d'importance dans le calcul de la transformée.

On peut cependant évaluer l'erreur due à l'omission de l'intervalle [0, S<sub>m</sub>] du produit Si(S) par l'intégrale ΔD(r) :

$$\Delta D(r) = \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_m} S i(S) \sin rS dS \quad (II-26)$$

Cette fonction présente des oscillations amorties de faible amplitude et de grande période T<sub>0</sub> avec T<sub>0</sub> =  $\frac{2\pi}{S_m}$

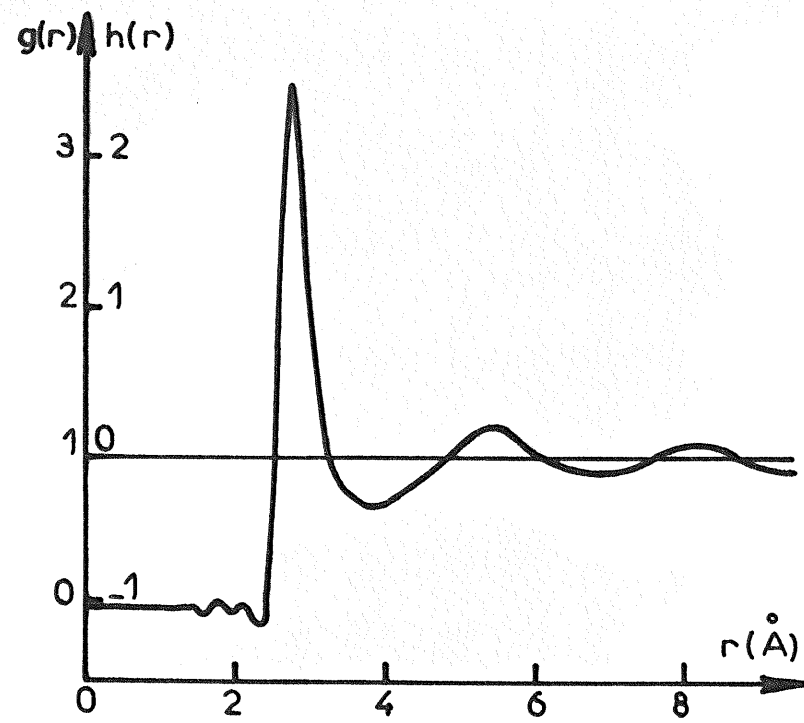


Fig. II-6: Fonctions de répartition radiale g(r) et de corrélation totale h(r) du gallium à 20°C (\*).

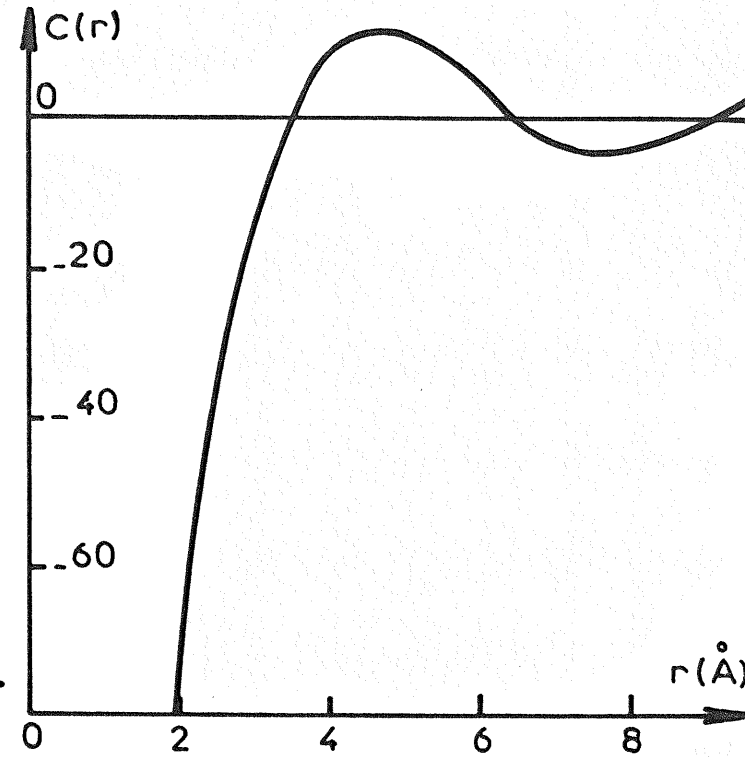


Fig. II-7: Fonction de corrélation directe C(r) du gallium à 20°C (\*).

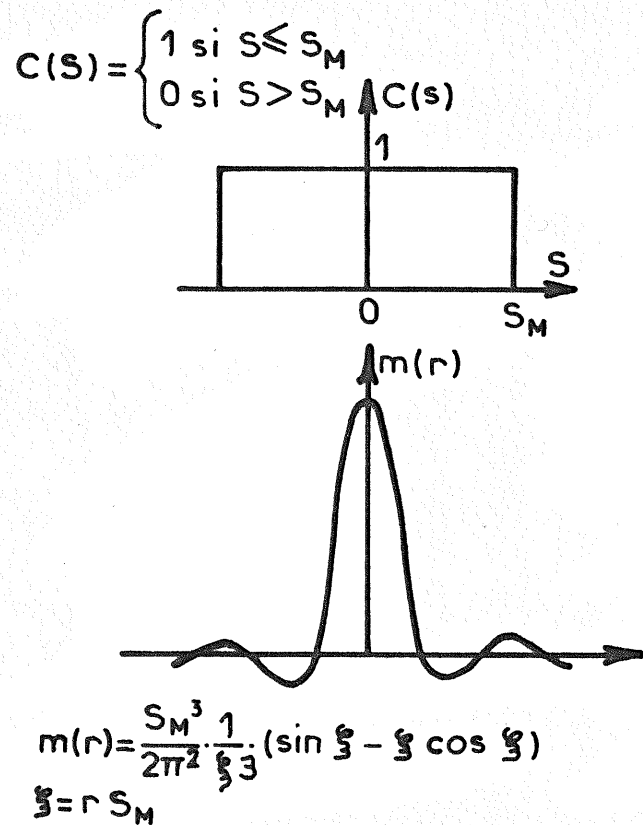


Fig. II-8: Fonction cran C(s) et sa transformée de Fourier m(r).

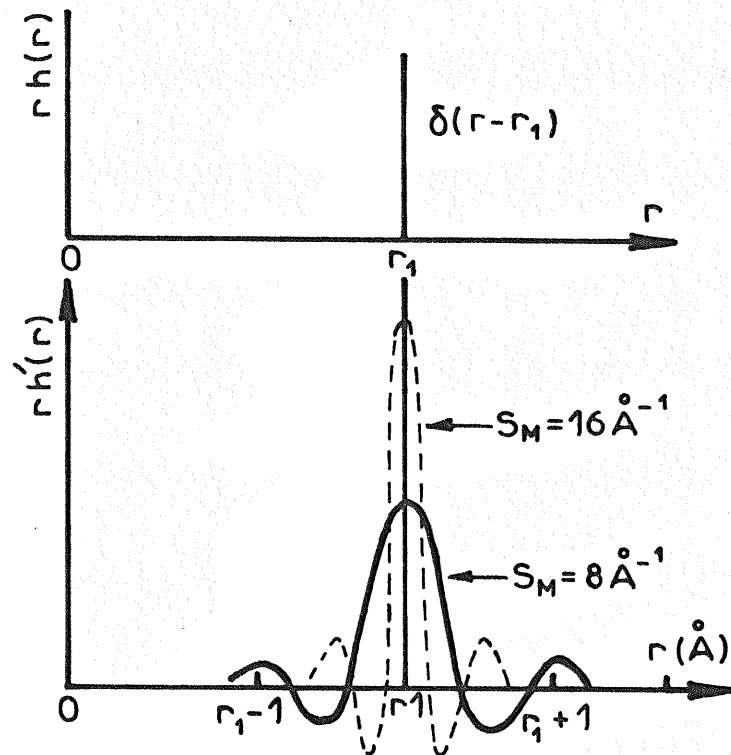


Fig. II-9: Effet de coupure sur un pic de r h(r) décrit par une fonction de Dirac.

(\* Ces fonctions ont été calculées à partir des données d'intensité réduite publiées par NARTEN [1972].

II-2-2. Région des grands angles

La coupure aux grands angles est plus gênante et plus importante car elle affecte considérablement les détails des courbes de distribution et limite le pouvoir de résolution de la méthode.

Cette limitation provient de l'impossibilité expérimentale d'obtenir des mesures de  $i(S)$  au delà de  $S_M - \frac{4\pi}{\lambda}$ . En utilisant les symboles primés pour les fonctions perturbées par cet effet de coupure, la relation II-23 s'écrit :

$$h'(r) = (2\pi^2 \rho_o r)^{-1} \int_0^{S_M} S i(S) \sin rS dS \quad (II-27)$$

ou bien

$$h'(r) = (2\pi^2 \rho_o r)^{-1} \int_0^{\infty} S i(S) M(S) \sin rS dS \quad (II-28)$$

où  $M(S)$  est une fonction de modification.

Dans le cas où  $M(S)$  est une fonction cran (ou d'ouverture) définie par :

$$\begin{cases} C(S) = 1 & \text{pour } S \leq S_M \\ C(S) = 0 & \text{pour } S > S_M \end{cases} \quad (II-29)$$

on posera  $M(S) = C(S)$ .

La fonction  $C(S)$  étant une fonction à symétrie sphérique, sa transformée de Fourier à trois dimensions et en coordonnées sphériques, est donnée par la relation suivante :

$$m(r) = (2\pi^2 r)^{-1} \int_0^{\infty} S C(S) \sin rS dS \quad (II-30)$$

Le calcul donne :

$$m(r) = \frac{S_M^3}{2\pi^2 \xi^3} (\sin \xi - \xi \cos \xi) \quad (II-31)$$

où  $\xi = rS_M$  [HOSEMANN, LEMM et KREBS, 1964].

La figure II-9 représente les fonctions  $C(S)$  et  $m(r)$ .

La relation II-28 montre que la fonction  $h'(r)$  calculée est la transformée de Fourier à trois dimensions du produit  $i(S) M(S)$ . Elle est donc égale au produit de convolution suivant :

$$h'(r) = h(r) * m(r) \quad (II-32)$$

Par suite de cet effet de coupure, il résulte donc en général, une modification des fonctions de distribution : chaque pic est élargi et présente des oscillations de part et d'autre. Ainsi des variations de densité et des zones où celle-ci devient même négative, apparaissent pour les courtes distances radiales et n'ont évidemment aucune signification physique.

WASER et SCHOMAKER [1953] montrent l'existence de relations entre les fonctions vraies et celles accessibles par l'expérience. Celles-ci sont toujours le résultat d'un produit de convolution entre les premières et les transformées de fonctions "ouverture". Elles s'expriment sous la forme suivante :

$$r h'(r) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} U h(U) \frac{\sin (r-U) S_M}{r-U} dU \quad (II-33)$$

ou encore

$$r g'(r) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} U g(U) \frac{\sin (r-U) S_M}{r-U} dU \quad (II-34)$$

Ce développement qui fait apparaître des fonctions du type  $\frac{\sin x}{x}$  correspond à une pondération unité de l'intensité mesurée pour toutes les valeurs de  $S$ . Ces auteurs montrent qu'en général "toute fonction de pondération paire peut être utilisée, la convolution se fait avec la transformée  $T_c$  en cosinus de cette fonction".

Les formules suivantes résument les propos précédents.

Soient :

$$r h(r) = (2\pi^2 \rho_o)^{-1} \int_0^{\infty} S i(S) \sin rS dS \quad (II-35)$$

$$r h'(r) = (2\pi^2 \rho_o)^{-1} \int_0^{\infty} S i(S) M(S) \sin rS dS \quad (II-36)$$

Ces deux relations donnent :

$$r h'(r) = (2\pi^2 \rho_0)^{-1} \int_0^\infty U h(U) T_c(r - U) dU \quad (\text{II-37})$$

où  $T_c(r)$  est définie par :

$$T_c(r) = \frac{1}{\Pi} \int_0^\infty M(S) \cos rS dS = T_c(-r) \quad (\text{II-38})$$

L'effet de la convolution sur les fonctions précédentes peut être estimé en supposant que dans le voisinage d'un maximum de  $r h(r)$ , à l'abscisse  $r = r_1$ , cette fonction peut s'écrire :

$$r h(r) = \delta(r - r_1)$$

où  $\delta(r - r_1)$  est la fonction de Dirac.

Il advient que :

$$r h'(r) = \frac{1}{\Pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \delta(U - r_1) \frac{\sin(r - U) S_M}{r - U} dU$$

et

$$r h'(r) = \frac{\sin(r - r_1) S_M}{\Pi(r - r_1)} \quad (\text{II-39})$$

La fonction "apparente"  $rh'(r)$  montrera un maximum élargi à la valeur  $r = r_1$ , dont la hauteur est  $\frac{S_M}{\Pi}$ , mais aussi des minima à  $r = r_1 \pm \frac{4.50}{S_M}$  de hauteur  $-0.22 \times \frac{S_M}{\Pi}$ , des maxima à  $r = r_1 \pm \frac{7.72}{S_M}$  de hauteur  $0.135 \times \frac{S_M}{\Pi}$ , etc... [PINGS, 1968].

La figure II-9 montre la transformation d'un tel pic.

Remarquons enfin, que l'on peut déceler les pics parasites dus à l'effet de "coupure", en étudiant le comportement des fonctions de distribution lorsque la limite supérieure d'intégration  $S_M$  est arbitrairement changée.

#### II-2-3 : Facteur de convergence

Dans la relation :

$$r h(r) = (2\pi^2 \rho_0)^{-1} \int_0^\infty S i(S) \sin rS dS \quad (\text{II-17})$$

une difficulté se présente si la fonction  $i(S)$  ne converge pas vers zéro avec  $\frac{1}{S}$ . On verra d'autre part plus loin que si le terme  $i(S_M)$  n'est pas nul, il s'ensuit des oscillations supplémentaires dans les fonctions de distribution. On peut corriger cet effet, en multipliant  $i(S)$  par un facteur de convergence, comme par exemple la gaussienne  $\exp(-a_0 S^2)$  nommée "facteur artificiel de température". Ce facteur permet non seulement à l'intégrale de II-17 de converger mais aussi d'éliminer l'effet de "coupure" et de diminuer les effets des erreurs de mesures aux grands angles, souvent présentes à cause de la diminution considérable du facteur atomique de diffusion et de l'augmentation de la diffusion incohérente lorsque  $S$  augmente.

Habituellement le facteur  $a_0$  est choisi tel que  $\exp(-a_0 S_M^2) = 0.10$ . Cependant multiplier  $S i(S)$  par une fonction décroissante comme  $\exp(-a_0 S^2)$  revient à convoluer  $r h(r)$  par sa transformée. Cette convolution va estomper les détails des fonctions de distribution, surtout près des régions où les variations de ces fonctions sont les plus importantes. L'effet est peu marqué lorsqu'il porte sur des pics bien isolés ; par contre il est gênant pour des pics qui se recouvrent, car il rend imprécise la mesure de l'aire des pics de la fonction de distribution atomique radiale  $D(r)$  à partir de laquelle on détermine le nombre d'atomes correspondants.

On a donc cherché à utiliser un facteur de convergence moins perturbateur. Dans ce sens, TOURNARIE (1959) et BONDOT (1972) ont abouti par des méthodes différentes à un tel facteur produisant la distorsion la plus petite possible en tout point (critère de l'écart local minimum) et dont les dérivées successives sont continues et bornées [ARSAC, 1961]. Cette fonction désignée par  $T(S)$  est représentée en figure II-10 et des valeurs sont données dans le tableau II-1. Elle est symétrique autour du point  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ . Dans ce qui suit, nous remplaçons systématiquement  $i(S)$  par le produit  $i(S) T(S)$  : (apodisation).

TABLEAU II-1

FONCTION D'AMORTISSEMENT DE TOURNARIE

$T(X) = T(1 - X)$  pour  $0 \leq X \leq 1$

40X	0	1	2	3	4	5	6
T(X)	1.000 000	0.999 999	0.999 982	0.999 802	0.998 935	0.996 528	0.991 527
40X	7	8	9	10	11	12	13
T(X)	0.982 960	0.970 900	0.953 040	0.930 555	0.902 570	0.869 477	0.834 400
40X	14	15	16	17	18	19	20
T(X)	0.791 630	0.746 528	0.689 910	0.649 790	0.599 980	0.550 780	0.500 000

II-3 : INTERPRETATION DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION

II-3-1. Méthode de la fonction de distribution atomique radiale  $D(r)$

Il est utile de connaître les nombres d'atomes voisins de l'atome choisi comme repère, c'est-à-dire de déterminer les nombres de coordination. Cependant, il n'y a pas de manière unique de calculer les nombres de coordination car les divers pics se chevauchent. En général, le seul pic qui se détache nettement est celui correspondant à la couche formée par les premiers voisins, et en pratique seul le premier nombre de coordination  $N_1$  peut être évalué avec une précision suffisante.

Les travaux publiés sur la structure des liquides font apparaître l'existence de quatre méthodes différentes habituellement utilisées pour atteindre  $N_1$ . Ces méthodes désignées par les lettres A, B, C, D sont présentées dans ce qui suit. Généralement, elles fournissent des valeurs de plus en plus élevées de

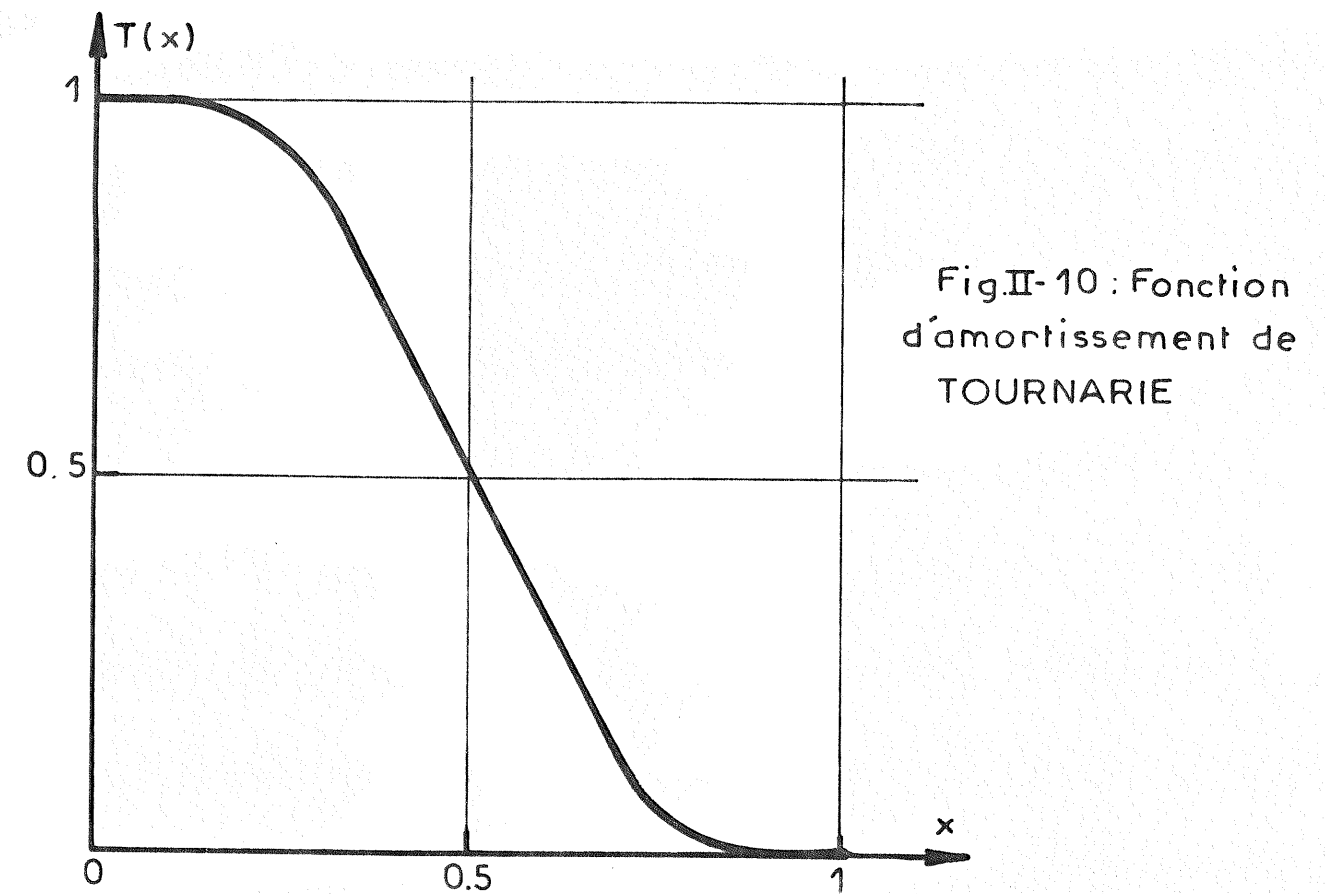


Fig. II-10 : Fonction d'amortissement de TOURNARIE

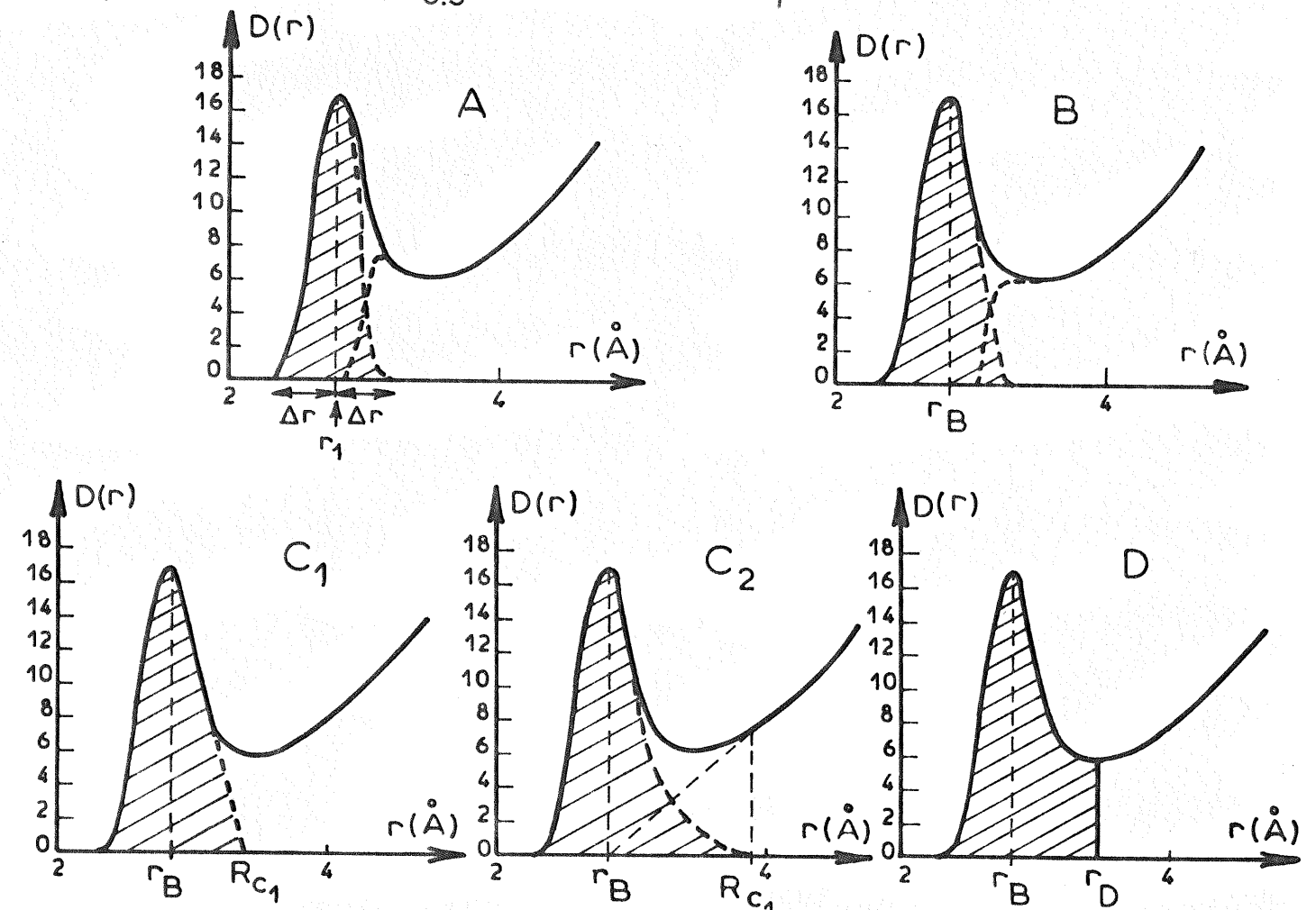


Fig. II-11: Différentes méthodes de calcul du nombre de coordination à partir de la fonction  $D(r)$  du gallium à 20°C obtenue en utilisant les données l'intensité réduite publiées par NARTEN [1972].

$N_1$ . Pour les illustrer, nous avons choisi comme exemple la fonction de distribution radiale  $D(r)$  du gallium à 20°C calculée à partir des résultats d'intensité réduite publiés par NARTEN [1972].

Méthode A :  $\frac{D(r)}{r}$  symétrique

Cette méthode implique la "symétrisation" du premier pic de la fonction  $\frac{D(r)}{r} = 4\pi r^2 \rho_0 g(r)$  autour d'un rayon de symétrie  $r_A$  (figure II-12). Le nombre  $N_1$  est déterminé par l'intégrale :

$$N_1(A) = \int_{r_A - \Delta r}^{r_A + \Delta r} r \left[ \frac{D(r)}{r} \right]_{\text{sym}} dr \quad (\text{II-40})$$

$\Delta_r$  est la distance séparant l'abscisse  $r_A$  du maximum de  $\frac{D(r)}{r}$  à celle du premier point où cette fonction s'annule lorsqu'on se déplace de  $r_A$  vers les valeurs décroissantes de  $r$ .

Cette méthode a été proposée par COULSON et RUSHBROOKE [1939] qui montrèrent que dans le modèle d'Einstein d'un liquide, la quantité  $r g(r)$  était pour chaque couche d'atomes, symétrique autour de son rayon moyen. Mais cette existence de pics symétriques n'a pas encore été expérimentalement vérifiée [FURIMOTO et SHAW, 1964].

Méthode B :  $D(r)$  symétrique

Cette méthode est basée sur l'hypothèse que les couches de coordination sont symétriques autour d'un rayon  $r_B$  qui définit le maximum de la fonction  $4\pi r^2 \rho_0 g(r)$ .  $N_1$  est évalué par l'intégrale :

$$N_1(B) = \int_{r_B - \Delta r}^{r_B + \Delta r} [D(r)]_{\text{sym}} dr \quad (\text{II-41})$$

ou bien :

$$N_1(B) = 2 \int_0^{r_B} D(r) dr$$



Les méthodes A et B ont l'avantage de conduire à des nombres uniques de voisins du fait de la bonne définition de la partie gauche du pic principal. Quoique largement utilisée, la méthode B pêche par le fait que  $D(r)$  n'est pas réellement symétrique autour de  $r_B$ , le flanc droit du premier pic s'étend souvent au delà de  $r_B + \Delta r$  ce qui entraîne une augmentation de la valeur de  $N_1$ .

#### Méthode C : Décomposition de $D(r)$ en couches

1. Extrapolation du flanc droit du premier pic de  $D(r)$  :  
(méthode  $C_1$ )

Souvent le premier pic de  $D(r)$  est suffisamment bien défini pour que l'extrapolation de son flanc droit ne présente pas de problèmes sérieux. La première couche a ainsi pour limite supérieure la valeur de  $r_C$ , alors que la seconde couche prend naissance à l'intérieur de la première.

2. Extrapolation du flanc gauche du second pic de  $D(r)$  :  
(méthode  $C_2$ )

On admet que les couches peuvent s'interpénétrer jusqu'aux abscisses de leurs maxima. On extrapole la partie gauche de la seconde couche jusqu'à l'abscisse du premier maximum  $r_B$ .

La méthode C, quoique n'aboutissant pas obligatoirement à une valeur unique de  $N_1$  est plus près de la réalité que les précédentes.

#### Méthode D : Intégration jusqu'au premier minimum de $D(r)$

Le nombre de voisins est évalué par l'intégrale :

$$N_1(D) = \int_0^{r_D} D(r) dr \quad (\text{II-42})$$

où  $r_D$  est l'abscisse du premier minimum à droite du pic principal de  $D(r)$ .

Comparaison numérique des différentes méthodes

Nous avons calculé, par les différentes méthodes précédentes, les nombres de voisins dans les fonctions de distribution atomique radiale calculées à partir des résultats d'intensité réduite publiés par NARTEN [1972] et auxquels nous avons appliqué différents traitements [ $S_M = 8$  ou  $16 \text{ \AA}^{-1}$  ;  $M(S) = T(S)$  ou  $C(S)$ ]. Le tableau II-2 groupe les résultats de cette étude.

TABLEAU II-2

Paramètres des fonctions de distribution radiales  $D(r)$  obtenus par différents calculs

$S_M$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	M(S)	Méthode A		Méthode B		Méthodes C				Méthode D	
		$r_A$ (A)	$N_1$ (A)	$r_B$	$N_1$ (B)	$r_{C_1}$	$N_1$ (C <sub>1</sub> )	$r_{C_2}$	$N_1$ (C <sub>2</sub> )	$r_D$	$N_1$ (D)
16	C(S)	2.78	6.1	2.80	6.5	3.72	10.2	3.90	9.1	3.45	10.0
16	T(S)	2.80	6.8	2.84	7.8	3.55	9.5	3.94	9.1	3.55	10.6
8	C(S)	2.82	8.3	2.88	9.1	3.57	10.3	3.70	9.2	3.60	11.0
8	T(S)	2.88	9.2	2.92	9.5	3.80	11.0	4.0	9.5	3.65	11.3

où C(S) est la fonction cran et T(S) la fonction d'amortissement de TOURNARIE. Ce tableau montre que les nombres de voisins, calculés, dépendent beaucoup de la méthode choisie, des valeurs de  $S_M$  et du choix du facteur de convergence. Sur une même ligne du tableau, on observe un accroissement du nombre de voisins lorsqu'on utilise successivement les méthodes A, B, C (C<sub>1</sub> ou C<sub>2</sub>) ou D. D'autre part, pour une même fonction de modification M(S), le premier pic de la fonction D(r) est déplacé vers les grandes distances radiales et le nombre de voisins augmente lorsque la limite d'intégration  $S_M$  diminue. Enfin, pour une même valeur de  $S_M$ , la même remarque s'applique lorsqu'on remplace C(S) par T(S).

Ceci montre qu'en comparant divers résultats de la littérature, il faut toujours tenir compte des conditions expérimentales

et des méthodes d'évaluation. Ceci est vérifié par les observations faites par certains auteurs, parmi lesquels nous citerons MOŚCINIŃSKI [1972], qui dans une récente étude consacrée à ces problèmes, montre même qu'en utilisant les méthodes A, B et D précédentes et en faisant varier  $S_M$  de 4.05 à 9.04 Å<sup>-1</sup>, les nombres de coordinance  $N_1(A)$ ,  $N_1(B)$  et  $N_1(D)$ , calculés à partir de la fonction de distribution atomique radiale  $D(r)$  du cuivre liquide à 1423°K, variaient linéairement avec l'inverse de  $S_M$ .

II-3-2 : Méthode de la fonction de distribution de paire  $P(r)$

Rappelons la formule de définition de cette fonction :

$$P(r) = 2\pi^2 r \rho_0 f(0)^2 + \int_0^{S_M} f(0)^2 S i(S) T(S) \sin rS dS$$

a) Facteur de contraste  $\frac{1}{j^2(S)}$

Nous avons précédemment défini l'intensité réduite par :

$$i(S) = J(S) - 1 = \frac{\frac{I(S)}{N} - f^2(S)}{f^2(S)}$$

Certains auteurs [WARREN, 1956] lui donnent une forme plus générale :

$$i'(S) = \frac{\frac{\bar{I}(S)}{N} - f^2(S)}{j^2(S)} \quad (\text{II-43})$$

où  $\frac{1}{j^2(S)}$  est une fonction monotone croissante avec  $S$ , appelée facteur de contraste. Dans le cas où  $j(S) = f(S)$ , on a :  $i'(S) = i(S)$  ; mais on peut choisir pour fonction de contraste toute autre fonction satisfaisant aux conditions précédentes. Dans ce cas, on a la relation générale :

$$i'(S) = i(S) \cdot \frac{f^2(S)}{j^2(S)} \quad (\text{II-44})$$

b) Facteur de forme  $F(r)$

Avec les nouvelles notations,  $P(r)$  s'écrit :

$$P(r) = 2\Pi^2 r \rho_0 f(0)^2 + \int_0^{S_M} f(0)^2 \frac{j^2(S)}{f^2(S)} \cdot T(S) \cdot S \cdot i'(S) \sin r S dS \quad (\text{II-45})$$

WARREN [1969] démontre que P(r) peut s'écrire aussi :

$$P(r) = \sum_k \frac{N_k}{r_k} P_k(r) = \sum_k \frac{N_k}{r_k} \cdot \int_0^{S_M} \frac{j^2(S)}{f^2(S)} \cdot f(0)^2 \cdot T(S) \cdot \sin S r_k \cdot \sin S r dS \quad (\text{II-46})$$

où  $P_k(r)$  est une fonction de paire individuelle.

Comme :

$$\sin S r_k \cdot \sin S r = \frac{1}{2} [\cos S(r - r_k) - \cos S(r + r_k)]$$

la relation II-46 devient :

$$\sum_k \frac{N_k}{r_k} P_k(r) = \sum_k \frac{N_k}{r_k} \times \frac{1}{2} \int_0^{S_M} \frac{j^2(S)}{f^2(S)} f^2(0) \cdot T(S) \cdot [\cos S(r - r_k) - \cos S(r + r_k)] dS \quad (\text{II-47})$$

L'écriture va encore se simplifier en utilisant une nouvelle fonction auxiliaire dite fonction de forme atomique  $F_T(x)$  définie par :

$$F_T(x) = \frac{1}{2} \int_0^{S_M} \frac{j^2(S)}{f^2(S)} \cdot f(0)^2 \cdot T(S) \cdot \cos x S \cdot dS \quad (\text{II-48})$$

C'est une fonction paire dont le maximum situé à l'origine vaut :

$$F_T(0) = \frac{1}{4} \cdot f(0)^2 \cdot S_M$$

Dans la figure II-13, nous avons représenté les fonctions  $F_T(r)$  calculées en utilisant le facteur de convergence T(S) de Tournarie, le facteur de contraste  $\frac{1}{j^2(S)} = \frac{1}{f^2(S)}$  et en faisant les calculs jusqu'à  $S_M = 16 \text{ \AA}^{-1}$  (courbe a) ou jusqu'à  $S_M = 8 \text{ \AA}^{-1}$  (courbe b). Ces fonctions présentent quelques oscillations très vite amorties. On peut éliminer des dernières en changeant les facteurs de convergence et de contraste mais ceci

conduit généralement à un élargissement du pic principal et à une diminution de sa hauteur.

Dans le cas où la fonction de modification  $T(S)$  est remplacée par une fonction cran  $C(S)$ , la fonction de forme correspondante  $F_C(r)$  présente un pic deux fois plus intense à l'origine, et deux fois moins large mais comporte des oscillations parasites importantes, même aux valeurs élevées de  $r$ . La courbe  $c$  représente cette fonction.

La relation II-46 devient en passant des fonctions de paire aux fonctions de forme :

$$P_k(r) = F_T(r - r_k) - F_T(r + r_k) \quad (\text{II-49})$$

Dans le cas général, la fonction  $F_T(r + r_k)$  est négligeable, et on a :

$$P(r) = \sum_k \frac{N_k}{r_k} F_T(r - r_k) \quad (\text{II-50})$$

Soit finalement :

$$\sum_k \frac{N_k}{r_k} F_T(r - r_k) = 2\pi^2 r \rho_0 f(0)^2 + \int_0^{S_M} f(0)^2 \frac{j^2(S)}{f^2(S)} S i'(S) T(S) \sin r S dS \quad (\text{II-51})$$

L'interprétation de la fonction de distribution de paire  $P(r)$  consiste à chercher les valeurs  $N_k$  et  $r_k$  qui amèneront l'expression  $\sum_k \frac{N_k}{r_k} F_T(r - r_k)$  calculée analytiquement et tenant compte des divers facteurs utilisés  $[S_M, j(S), f(S), T(S)]$ , à être dans le meilleur accord possible avec le membre de droite de II-51, lequel est calculé à partir des résultats expérimentaux.

### c) Fonction d'élargissement $G(l, r)$

L'accord précédent n'est généralement possible que si la fonction de forme  $F_T(r)$  est convoluée avec une fonction d'élargissement traduisant mathématiquement la dispersion statistique des distances autour des  $r_k$  dans la fonction  $P(r)$  expérimentale.

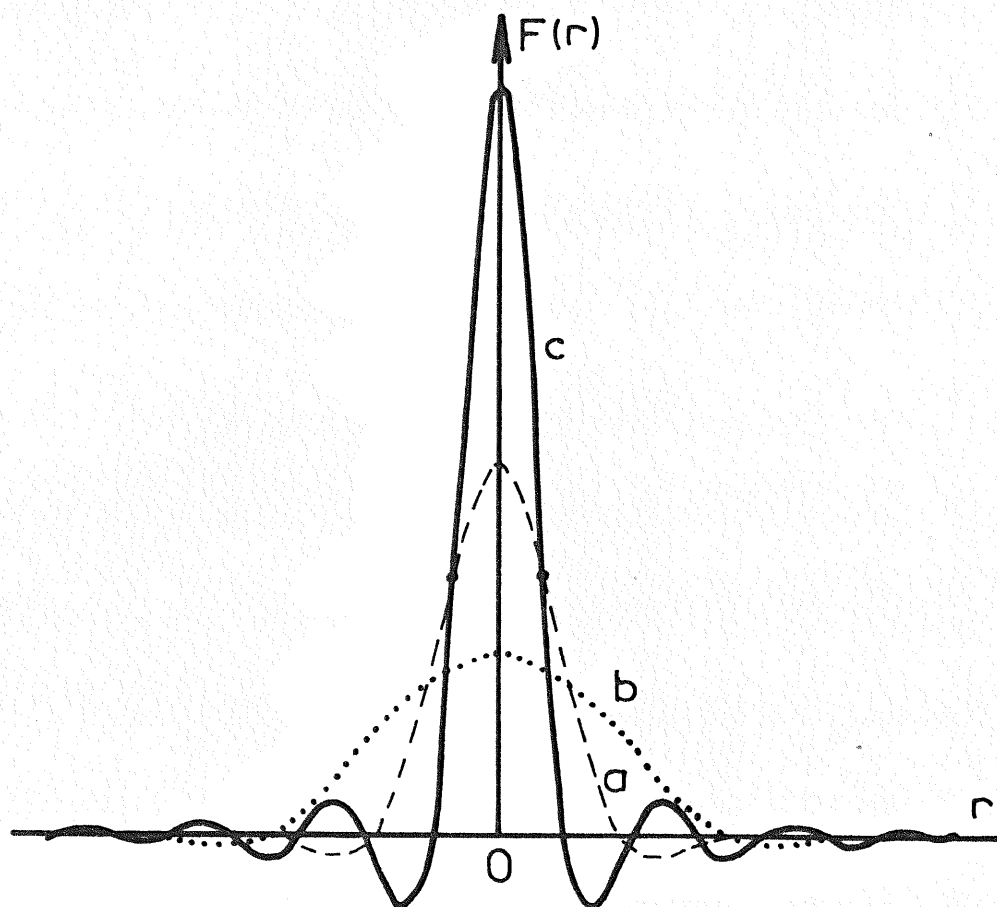


Fig.II-12 : Allure de quelques fonctions de forme du gallium [ $\lambda \text{CuK}\alpha, j(S)=f(S)$ ]

a) avec  $M(S)=T(S)$  et  $S_M = 16 \text{ \AA}^{-1}$

b) avec  $M(S)=T(S)$  et  $S_M = 8 \text{ \AA}^{-1}$

c) avec  $M(S)=C(S)$  et  $S_M = 16 \text{ \AA}^{-1}$

Il est probable que cette dispersion puisse être représentée par une gaussienne du type suivant :

$$G(l, r) = \frac{1}{l} \exp\left(-\frac{\pi}{l^2} r^2\right) \quad (\text{II-52})$$

où  $l$  est sa largeur intégrale.

Il en résulte que la fonction de forme réelle  $F'_T(r)$  sera :

$$F'_T(r) = F_T(r) * G(l, r) \quad (\text{II-53})$$

L'effet de cette convolution est d'élargir le pic représentatif de la fonction de forme et d'abaisser sa hauteur (figure II-13), ce qui permet un ajustement entre la fonction de paire  $P(r)$  et les diverses fonctions calculées :

$$\sum_k \frac{N_k}{r_k} P_k(r) = \sum_k \frac{N_k}{r_k} \cdot F'_T(r - r_k)$$

Cet ajustement se fait par le choix de la fonction de paire convoluée  $F'_T(r)$  et du facteur  $N_k$  de telle manière que le profil de la fonction de forme mise à l'échelle (figure II-14) coïncide avec celui de la fonction de distribution de paire expérimentale  $P(r)$ .

#### d) Application numérique

A l'aide de mêmes données d'intensité réduite  $i(S)$  diffusée par le gallium liquide à 20°C [NARTEN, 1972], nous avons calculé les fonctions de distribution de paire  $P(r)$  en utilisant le facteur de convergence de Tournarie, le facteur de contraste  $\frac{1}{f^2(S)}$  et en menant les calculs jusqu'à  $S_M = 16 \text{ \AA}^{-1}$  ou  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . Les résultats d'interprétation de ces fonctions  $P(r)$  sont donnés dans le tableau III-3.

TABLEAU III-3

Paramètres des fonctions de distribution de paire obtenues par différents calculs

$S_M$ ( $\text{Å}^{-1}$ )	Limites de la fonction. de paire individuelle (Å)	$l$ : largeur de $G(l,r)$ (Å)	$N_i$ (atomes)	$r_i$ (Å)
16	19    2.35 -    3.25	0.33	6.5	2.8
	29    2.95 -    3.60	0.33	3.2	3.2
8	19    2.15 -    3.60	0.50	9.4	2.9

On remarque que lorsque  $S_M = 8 \text{ Å}^{-1}$ , la première fonction de paire individuelle s'étend jusqu'à 3.60 Å et contient environ 9.4 atomes, alors que si  $S_M = 16 \text{ Å}^{-1}$ , le domaine sphérique de rayon 3.60 Å se décompose en deux fonctions de paire individuelles distinctes contenant respectivement 6.5 et 3.2 atomes, soit environ le nombre 9.4 d'atomes.

Ceci montre que le passage de  $S_M = 16 \text{ Å}^{-1}$  à  $S_M = 8 \text{ Å}^{-1}$  se manifeste par un recouvrement des fonctions individuelles de paire et conduit à une perte de l'information détaillée.



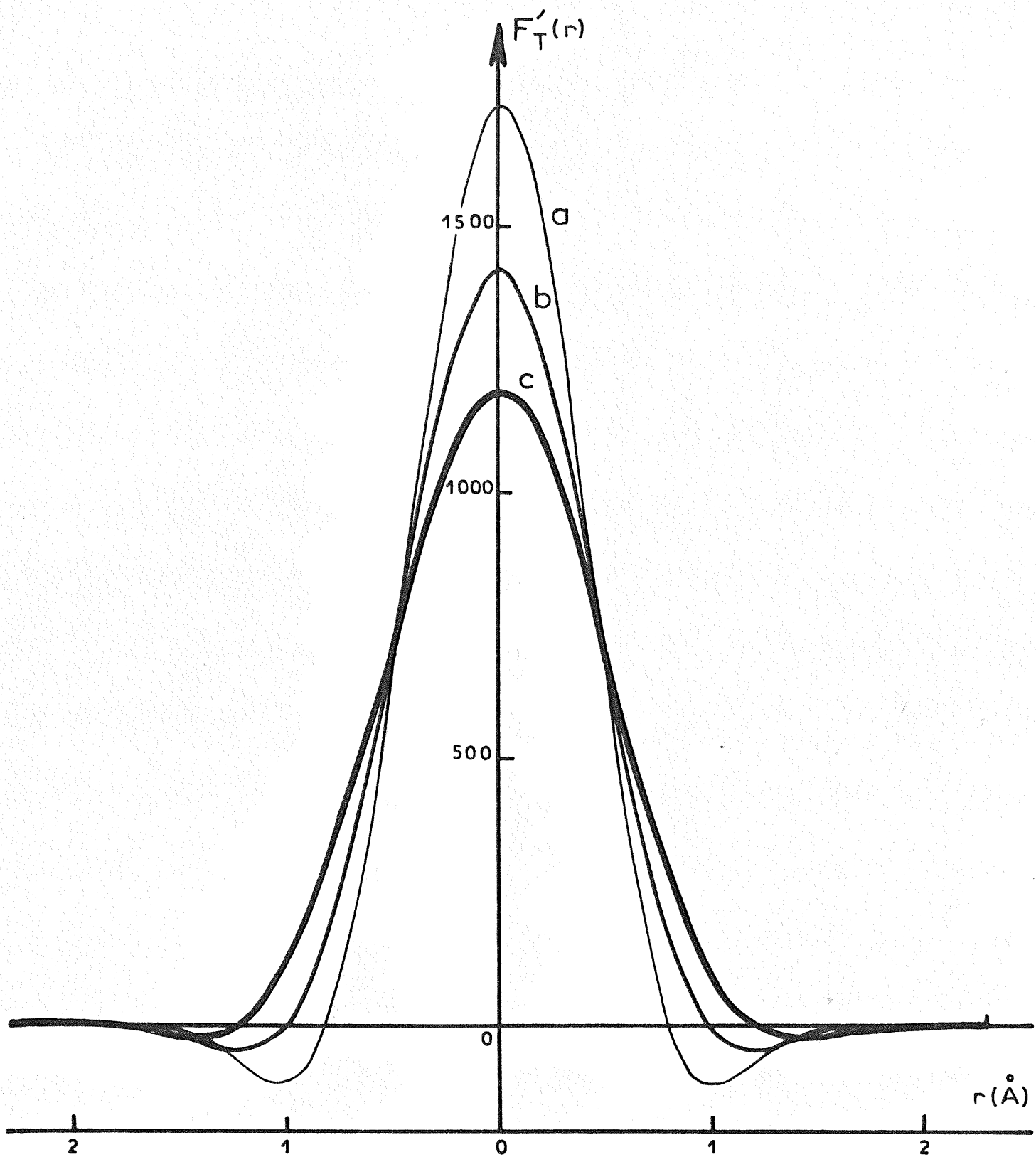


Fig.II-13: Fonctions de forme atomique du gallium  $[\lambda \text{ Cu K}\alpha, S_M = 8 \text{ \AA}^{-1}, M(S) = T(S), j(S) = f(S)]$ .

a) - Fonction non convoluée.

b) - Fonction convoluée avec une gaussienne de largeur  $0.5 \text{ \AA}$ .

c) - Fonction convoluée avec une gaussienne de largeur double  $1 \text{ \AA}$ .

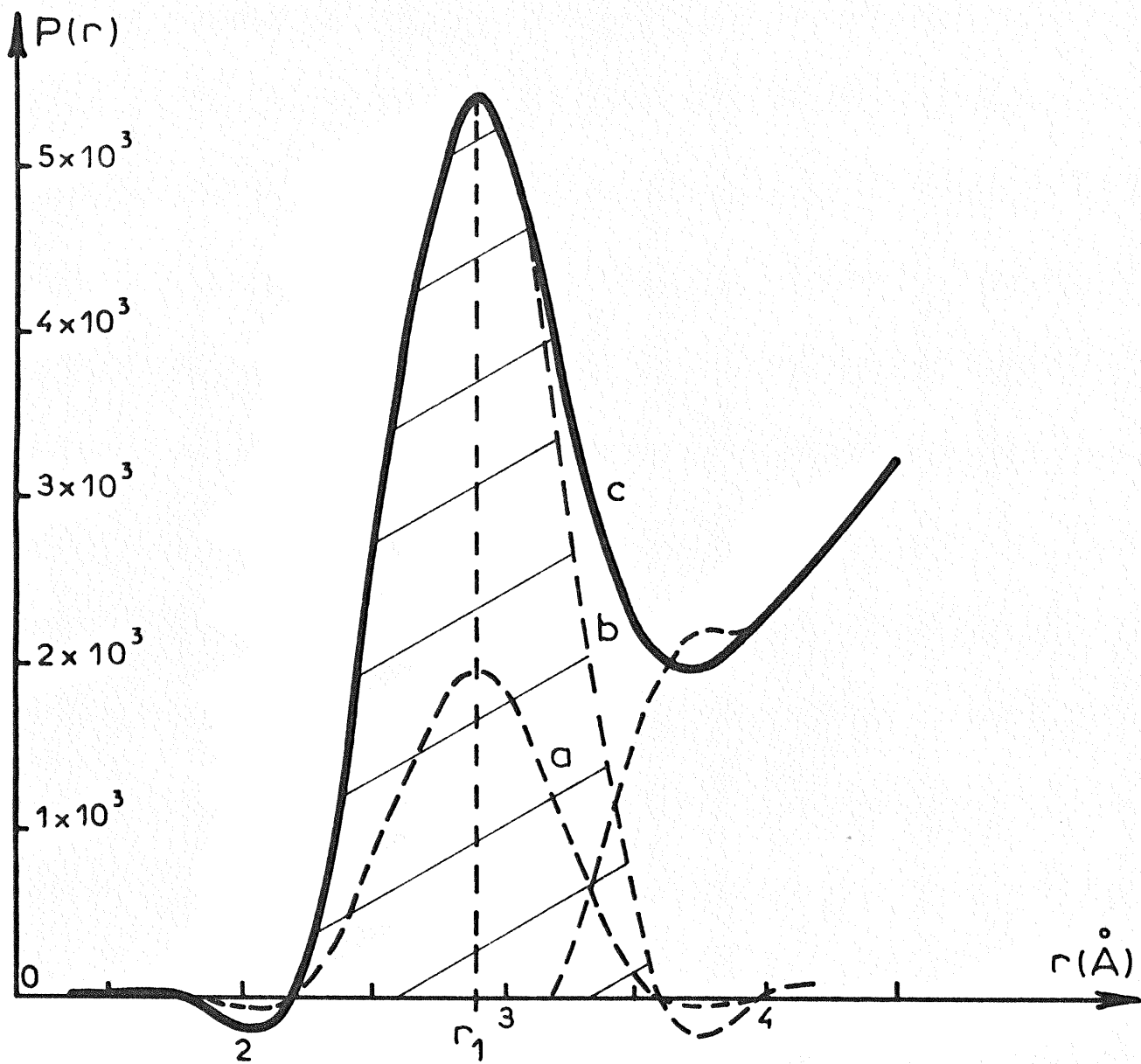


Fig.II-14: Méthode d'interprétation de la fonction de distribution de paire  $P(r)$ .

- a) Fonction de forme atomique  $F'_T(r-r_1)$  pour  $\frac{N_1}{r_1} = 1$ .
- b) Fonction de forme atomique  $F'_T(r-r_1)$  pour  $\frac{N_1}{r_1} = 2.75$ .
- c) Fonction de distribution de paire expérimentale  $P(r)$ .

C H A P I T R E III

- - - - -

MONTAGE EXPERIMENTAL

III-1. DESCRIPTION DU MONTAGE

Pour effectuer cette étude, nous avons utilisé un montage par réflexion associé à une technique de comptage ; ceci nous est imposé par la forte absorption des rayons X par le gallium. Le faisceau incident parallèle ou légèrement divergent vient irradier la surface de l'échantillon sous l'angle  $\beta_1$  et l'intensité du faisceau diffusé sous l'angle  $\gamma_1$  est mesurée.

III-1-1 : Description du diffractomètre utilisé

Construit au Laboratoire de Minéralogie-Cristallographie de l'Université Paris VI [RIMSKY, BROWN et FROUIN, 1970] , ce diffractomètre est du type  $\Theta$ - $\Theta$  et permet de répondre à la condition de parafofocalisation de Bragg-Brentano :

$$\beta_1 = \gamma_1 \quad \text{(III-1)}$$

Ses bras munis de contrepoids réglés, se déplacent verticalement de manière absolument symétrique autour de l'échantillon; ce dernier est maintenu horizontalement dans une position fixe, de telle manière que sa surface contienne l'axe du diffractomètre (figure III-1).

Un moteur pas à pas, alimenté par un générateur d'impulsions de fréquence réglable permet de réaliser sept vitesses angulaires de balayage, se succédant en progression géométrique de raison 2. La vitesse maximale du moteur est de 100 pas par seconde, ce qui correspond à une vitesse de variation de  $\Theta$  de 0.1 degré par seconde. Les vitesses angulaires réalisables sont ainsi comprises entre 0.094 degré par minute et 6 degrés par minute.

Le nombre d'impulsions envoyées au moteur est indiqué par un compteur numérique permettant ainsi de lire directement et à tout instant, avec trois chiffres décimaux, le demi-angle formé par les bras et exprimé à volonté soit en degrés soit en grades.

Une des originalités de ce diffractomètre réside dans la géométrie du faisceau dont la divergence axiale ( $2$  à  $3^\circ$ ) est maintenue constante alors que son ouverture angulaire varie avec l'angle  $\Theta$  et est comprise entre  $0$  et  $2$  degrés. En effet, le faisceau passe à travers deux fentes de divergence  $F_1$  et de diffusion  $F'_1$ , de largeurs rigoureusement constantes et maintenues horizontales par un système articulé formant deux parallélogrammes déformables.

Les planches III-1 et III-2 montrent respectivement une vue de face et une vue de haut de cet appareil.

### III-1-2. Rayonnement

On a utilisé la radiation émise par une anticathode de cuivre d'un tube scellé à rayons X. Une étude du rapport du signal au bruit de fond d'une même raie d'un diagramme de Debye-Scherrer donné par du quartz qui sert d'échantillon de référence a permis de déterminer les conditions opératoires du générateur qui sont les suivantes :

$$U = 40 \text{ kV}$$

$$I_c = 20 \text{ mA}$$

Le choix de la longueur d'onde a été dicté par des contingences pratiques. N'ayant pas de système efficace capable d'éliminer le rayonnement de fluorescence du gallium ( $\lambda = 1.34 \text{ \AA}$ ) excité à  $\lambda = 1.195 \text{ \AA}$ , nous avons voulu l'éviter en utilisant une longueur d'onde suffisamment éloignée  $\lambda_{\text{CuK}\alpha}$  ( $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$ ). Avec cette dernière, nous ne pouvons examiner les détails de la fonction intensité diffusée  $\bar{I}(S)$  que jusqu'à  $S_M = 8 \text{ \AA}^{-1}$ .

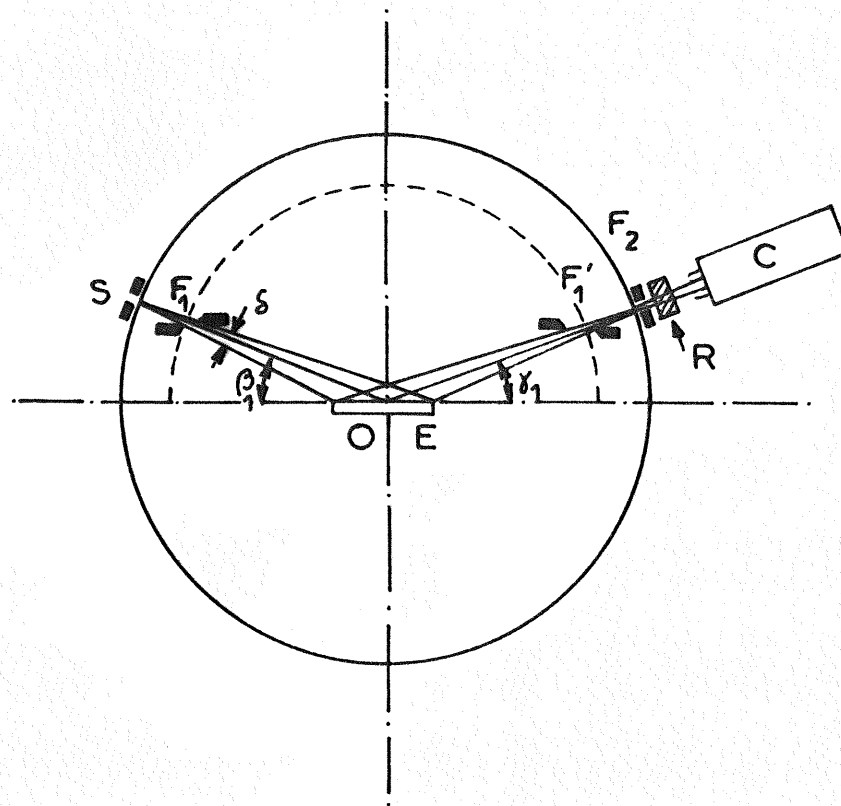


Fig.III- 1: Géométrie du diffractomètre utilisé.

O = Axe du diffractomètre

S = Source de rayons X

E = Echantillon

C = Compteur

$\delta$  = Divergence

R = Dispositif de filtres de ROSS

$F_1$  = Fente de divergence

$F_1'$  = Fente de diffusion

$F_2$  = Fente d'analyse

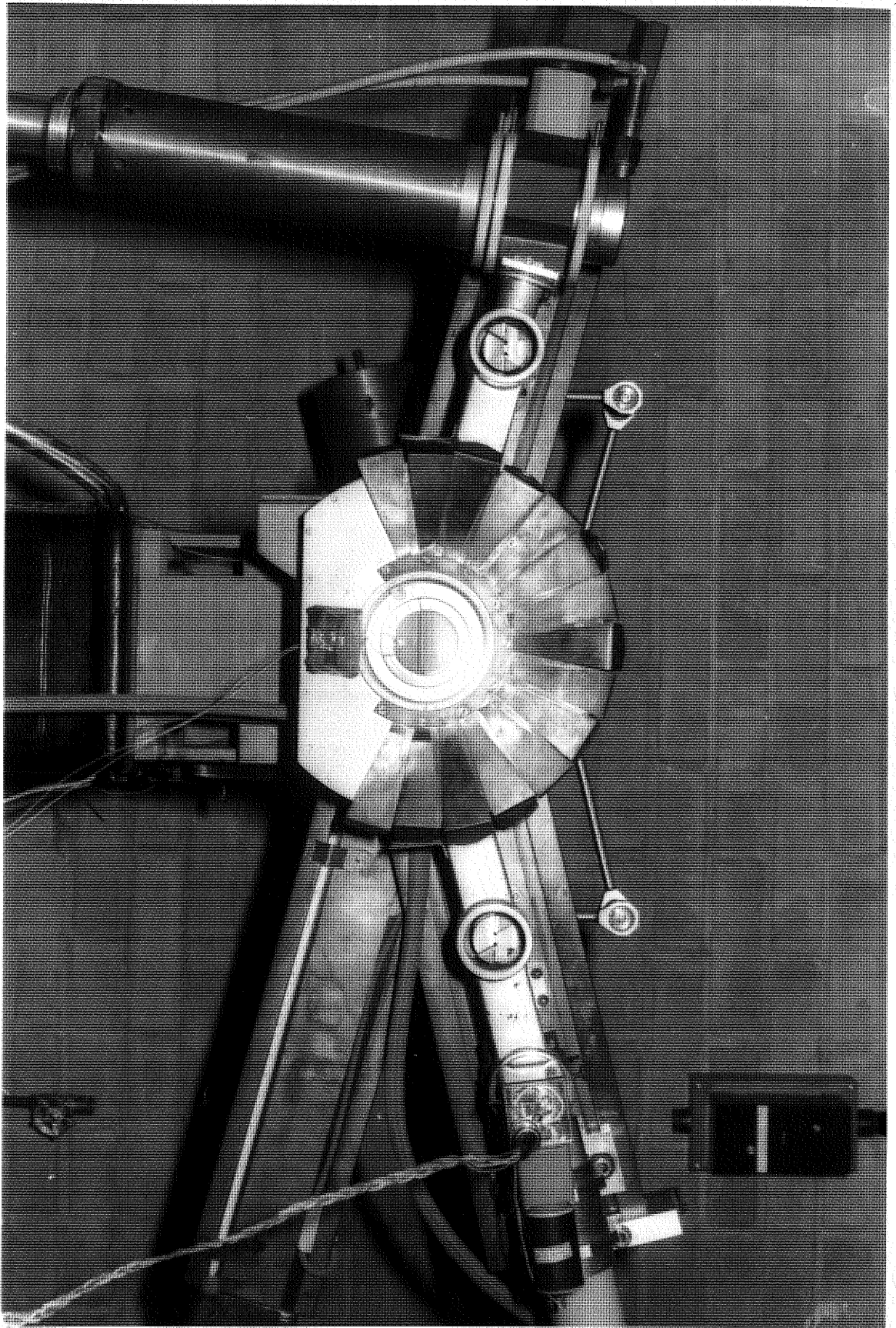


Planche III-1 : Vue de face du diffractomètre  $\theta$ - $\theta$  à axe horizontal.

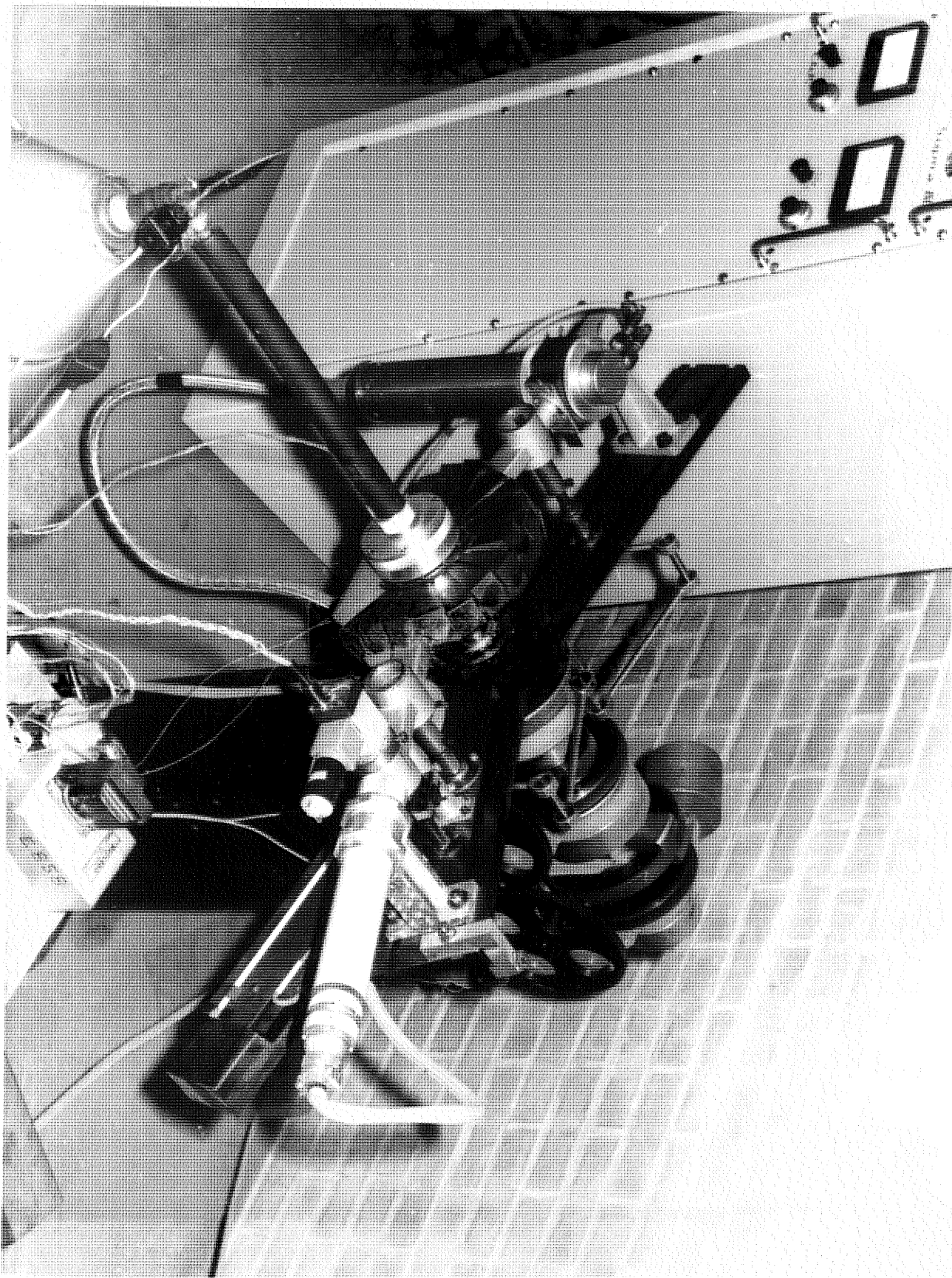


Planche III-2 : Vue du diffractomètre utilisé, muni de la "chambre basse température" et du système de transfert du jet d'azote gazeux.

### III-1-3. Monochromatisation

En interposant alternativement sur le trajet des rayons X diffusés un couple de filtres calibrés de nickel et de cobalt, on peut isoler une étroite bande passante spectrale approximativement monochromatique contenant la radiation utilisée  $\lambda$  Cu K $\alpha$  [ROSS, 1926 et 1928].

La figure III-2 montre la distribution spectrale de l'intensité transmise par deux filtres de nickel et de cobalt au voisinage du calibrage. L'épaisseur optimale de chacun des filtres de ROSS est donnée par la relation :

$$e_{opt} = \frac{1}{\mu_s - \mu_1} \text{Log.} \frac{\mu_s}{\mu_1} \quad (\text{III-2})$$

$\mu_s$  et  $\mu_1$  étant les coefficients linéaires d'absorption du filtre immédiatement avant et après la discontinuité d'absorption.

Nous avons mis au point un dispositif automatique portant de minces feuilles de nickel et de cobalt, disposées en croix et faisant un angle  $\eta$  de  $76^\circ$ , séparées par une plaque de plomb et inclinées respectivement des angles  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$  sur le trajet du faisceau diffusé (figure III-3).

Les distances parcourues par les rayons X dans le métal seront donc :

$$e_{Ni} = \frac{e_{1Ni}}{\sin \alpha_1} \text{ pour la feuille de nickel d'épaisseur } e_{1Ni} \text{ et}$$

$$e_{Co} = \frac{e_{1Co}}{\sin \alpha_2} = \frac{e_{1Co}}{\sin(\eta + \alpha_1)} \text{ pour la feuille de cobalt d'épais-}$$

seur  $e_{1Co}$

Les fonctions  $e_{Ni}(\alpha_1)$  et  $e_{Co}(\alpha_1)$  sont telles que l'une croît lorsque l'autre diminue, si  $\alpha_1$  est choisi dans le domaine :

$$\frac{\pi}{2} - \eta \leq \alpha_1 \leq \frac{\pi}{2}$$

Une légère rotation autour de l'axe de l'ensemble par



rapport à la direction du faisceau de rayons X, diminue l'épaisseur traversée d'un des filtres pour augmenter celle de l'autre (figure III-4).

Théoriquement, le calibrage est réalisé si tout rayonnement dont la longueur d'onde est située en dehors de la bande passante spectrale est absorbé dans les mêmes proportions par l'un ou l'autre des filtres, puisque ceux-ci sont placés successivement sur le trajet des rayons diffusés.

Pour ce rayonnement, la condition suivante doit être satisfaite :

$$\mu_{Ni} e_{Ni} = \mu_{Co} e_{Co} \quad (\text{III-3})$$

En pratique, il est impossible de réaliser un calibrage parfait sur toute l'étendue du spectre [KIRKPATRICK, 1939], et on est alors amené à réaliser le calibrage pour une longueur d'onde très proche de l'intervalle spectral utile. Mais il est conseillé d'utiliser des filtres dont l'épaisseur est double ou triple de l'épaisseur optimale correspondant à cette longueur d'onde [KIRKPATRICK, 1944], surtout si l'intensité du faisceau le permet.

Dans le tableau III-1, les différentes valeurs des épaisseurs utilisées sont indiquées, lorsque  $\eta = 70^\circ$  et  $\alpha_1 = 50^\circ$ . Le réglage des filtres a été fait de telle manière à avoir la même intensité transmise d'une raie  $K_\beta$  intense du mica à  $\theta \approx 20^\circ$ .

TABLEAU III-1

Caractéristiques des feuilles de notre dispositif de filtres de Ross

feuille	Epaisseur optimale $e_{opt}$ (*) ( $10^{-2}$ mm)	Epaisseur de la feuille $e_1$ ( $10^{-2}$ mm)	Distance parcourue par les rayons X dans la feuille $e$ ( $10^{-2}$ mm)
Ni	1.07	2.0	2.85
Co	1.17	2.5	3.12

(\*) d'après SOULES, GORDON et SHAW [1956].

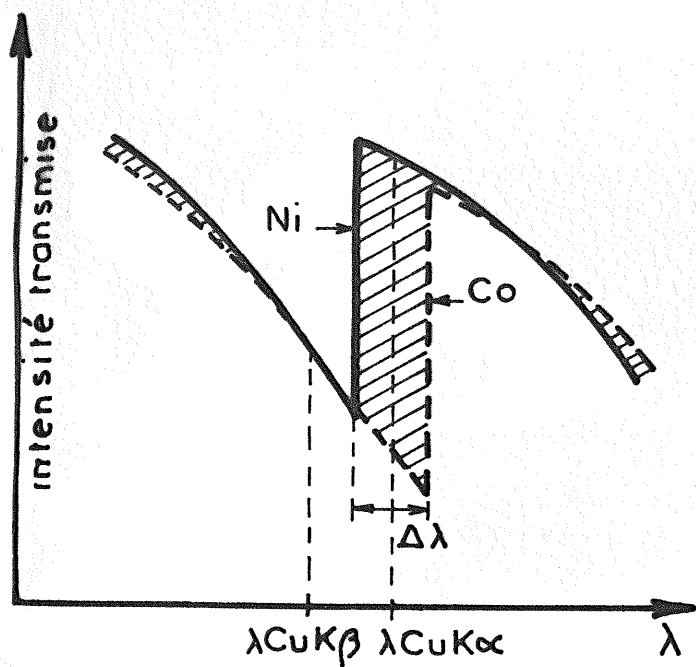


Fig. III-2: Allure de la distribution spectrale de l'intensité transmise par deux filtres de ROSS calibrés pour  $\lambda_{CuK\beta}$ .  $\Delta\lambda$ : bande spectrale transmise. Les aires hachurées représentent la différence des intensités transmises par les deux filtres (Ni - Co).

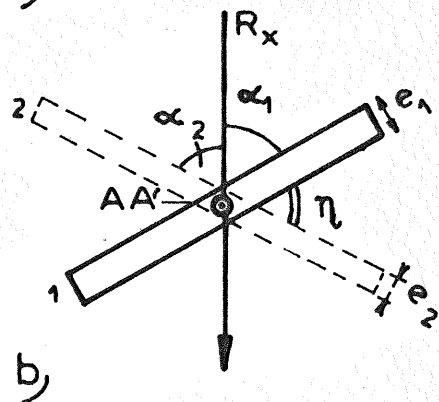
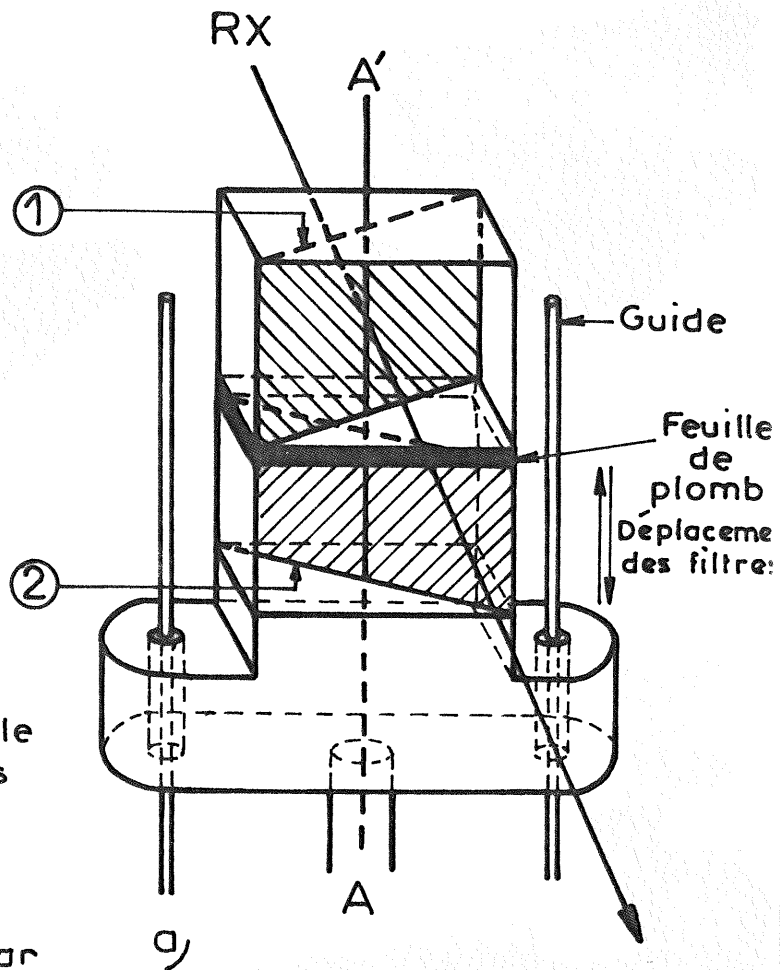


Fig. III-3: Filtres de ROSS  
 a) Vue en perspective du dispositif automatique.  
 AA': axe de rotation de l'ensemble  
 1 - Filtre de nickel.  
 2 - Filtre de cobalt.  
 b) Disposition des filtres par rapport au faisceau de rayons X.

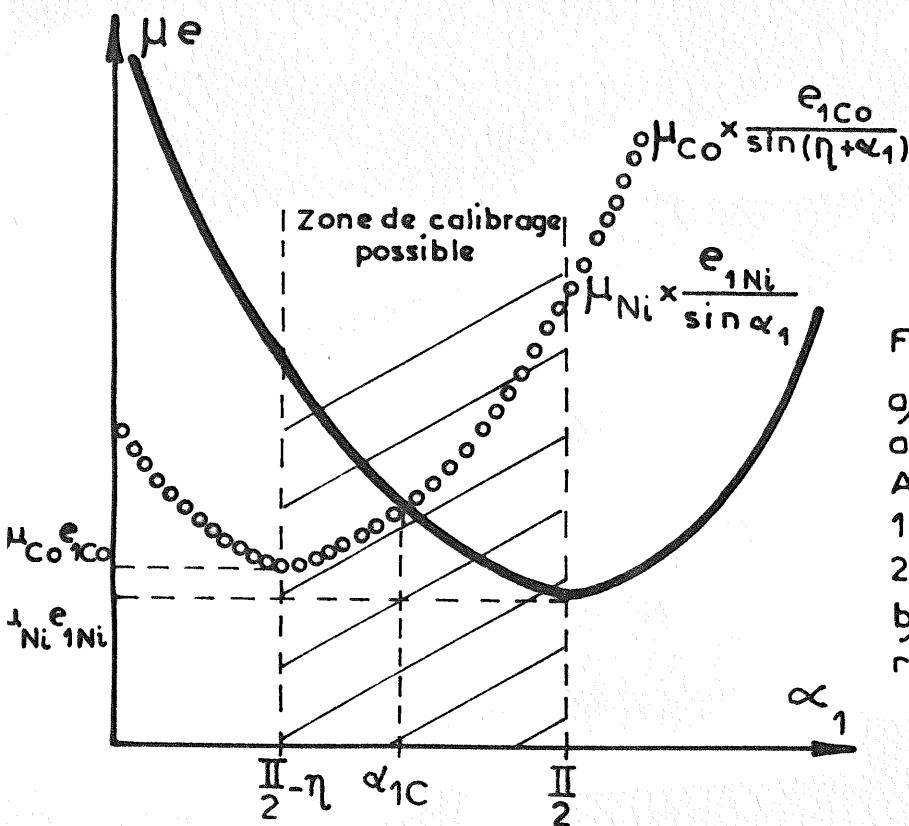


Fig. III-4: Zone de calibration des filtres de ROSS disposés en croix.  
 $\alpha_{1C}$ : Valeur de  $\alpha_1$  lorsque le calibration est réalisé.

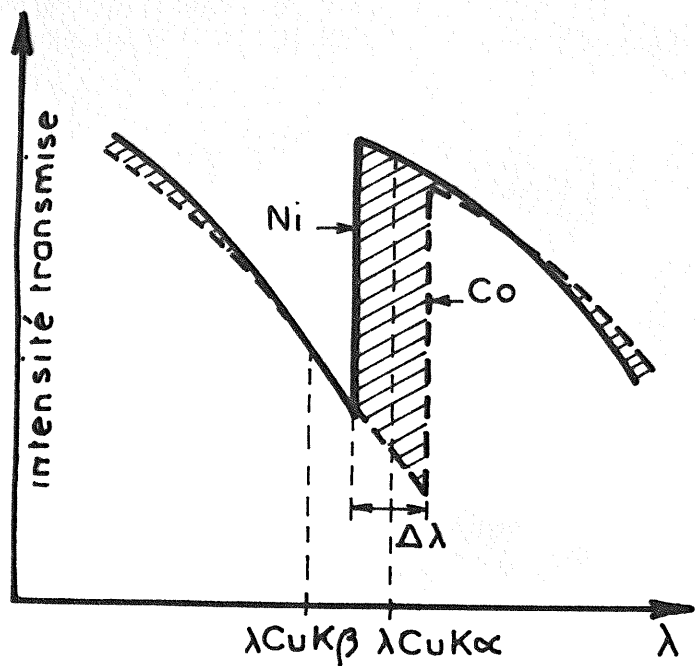


Fig III-2: Allure de la distribution spectrale de l'intensité transmise par deux filtres de ROSS calibrés pour  $\lambda_{CuK\beta}$ .  $\Delta\lambda$ : bande spectrale transmise. Les aires hachurées représentent la différence des intensités transmises par les deux filtres (Ni - Co).

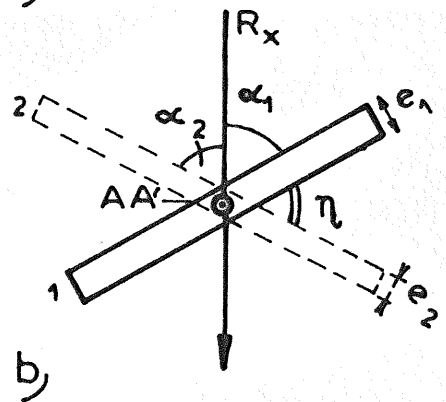
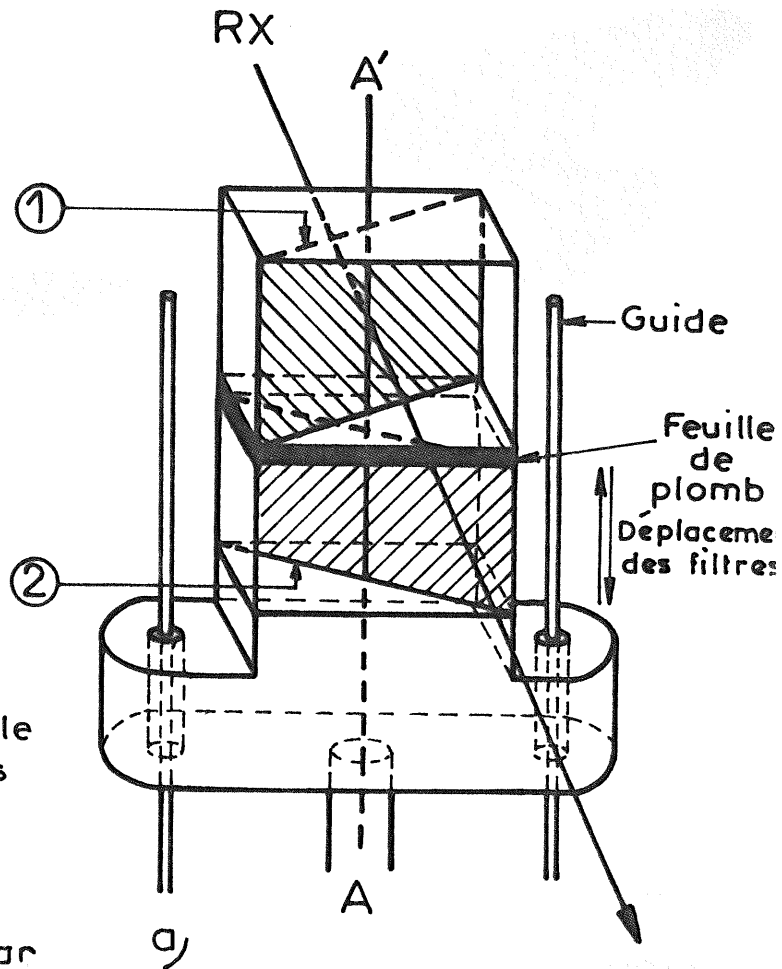


Fig. III-3: Filtres de ROSS  
 a) Vue en perspective du dispositif automatique.  
 AA': axe de rotation de l'ensemble  
 1 - Filtre de nickel.  
 2 - Filtre de cobalt.  
 b) Disposition des filtres par rapport au faisceau de rayons X.

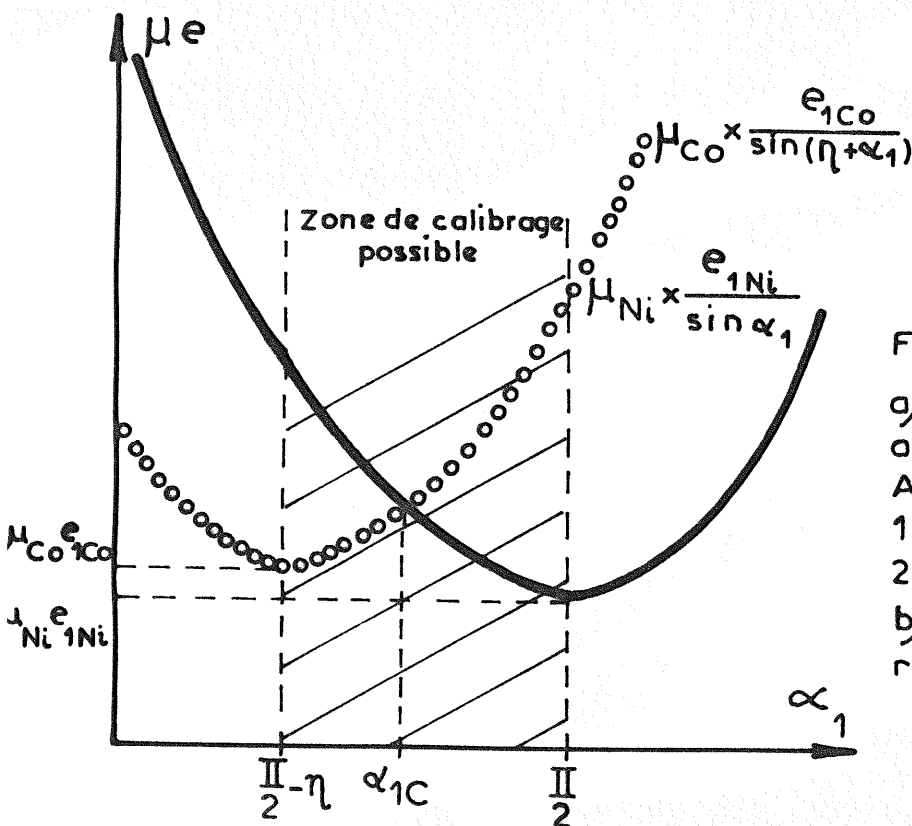


Fig. III-4: Zone de calibrage des filtres de ROSS disposés en croix.  
 $\alpha_{1C}$ : Valeur de  $\alpha_1$  lorsque le calibrage est réalisé.

Le changement des filtres est commandé par la rotation du moteur astreint à faire des pas de 0.25 grade. Les filtres sont donc interposés successivement, toutes les valeurs entières de demi-grade pour le filtre de nickel et toutes les valeurs impaires de quart de grade pour l'autre.

La planche III-3 représente ce dispositif de filtres de Ross.

#### III-1-4. Récepteur

Il s'agit d'un compteur muni d'un scintillateur à cristal d'iodure de sodium dopé au thallium (INa-Tl) et suivi d'un photomultiplicateur d'adaptation.

Le signal est appliqué au circuit de discrimination en amplitude qui ne transmet que les impulsions dont la hauteur est comprise dans un certain intervalle  $V_f$  (fenêtre) au-dessus d'une valeur minimale limite  $V_s$  (seuil). La fonction de transfert du dispositif admet une bande passante de l'ordre du Mégahertz. Ce montage particulier autorise un comptage plus correct avec une correction statistique proche de la fonction théorique. Ceci explique aussi que nous ayons travaillé avec des valeurs de  $V_f$  et  $V_s$  différentes de celles employées dans les montages traditionnels.

Les impulsions sont ensuite transmises à une baie de comptage où le nombre de coups totalisé est affiché numériquement et imprimé sur bande. Cette baie permet d'effectuer des comptages à temps constant ou à nombre de coups fixe.

Le nombre moyen de coups est transmis à un circuit d'intégration puis envoyé à un potentiomètre enregistreur délivrant ainsi un diagramme graphique où l'angle est indiqué grâce à un topeur.

La stabilité du générateur et de l'ensemble électronique a été vérifiée et trouvée meilleure que 1 % après une période de fonctionnement d'environ une heure.

La linéarité du compteur, contrôlée par interposition de filtres calibrés de nickel, est satisfaisante dans la zone des fréquences utilisées.

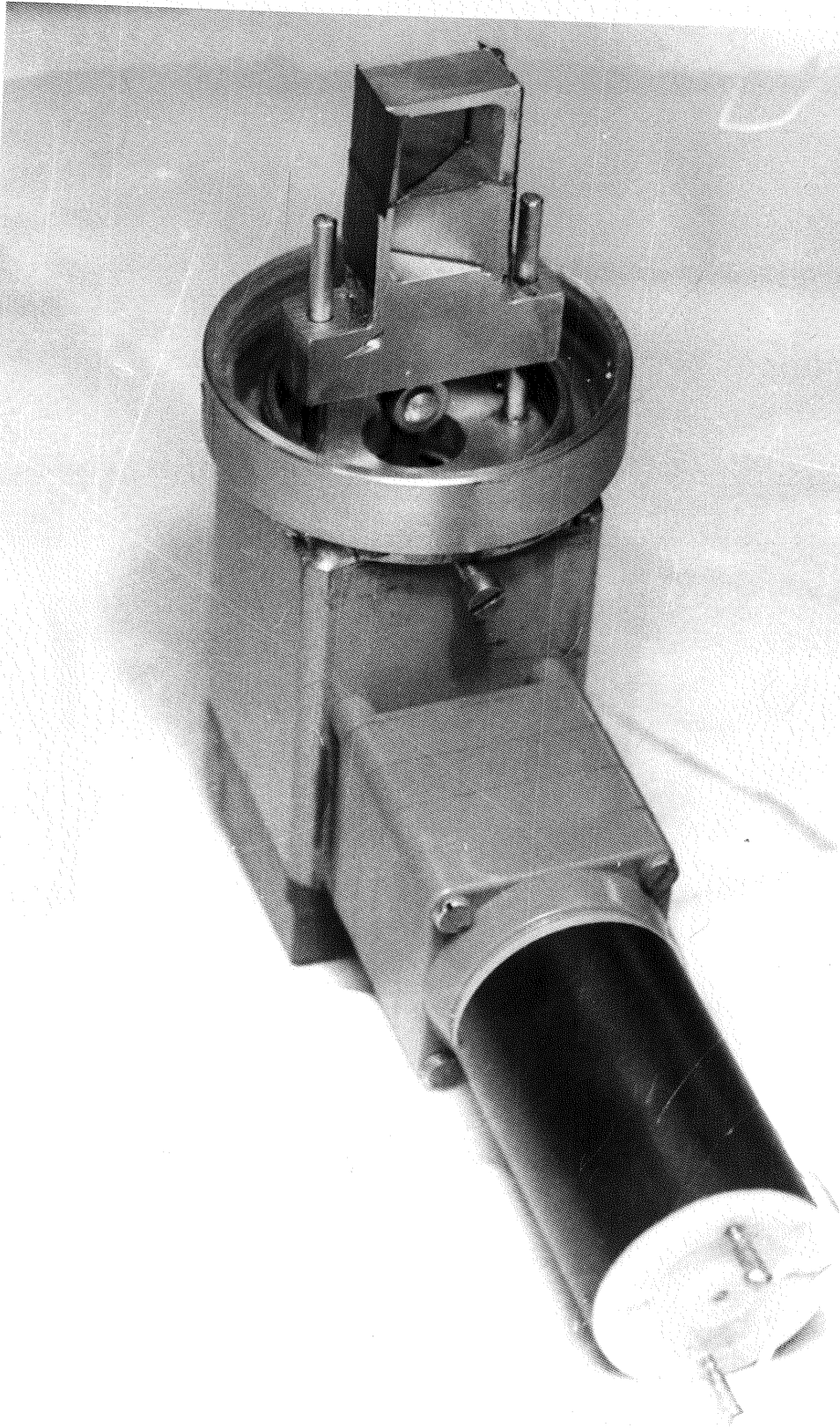


Planche III-3 : Vue du dispositif de filtres de Ross.

### III-1-5. Dispositif de refroidissement de l'échantillon

Afin d'étudier l'effet de la température sur la structure du gallium liquide nous avons équipé le diffractomètre d'un dispositif de refroidissement. Un jet d'azote gazeux, de température et de débit réglables, refroidit l'échantillon ; ce jet est ensuite conduit dans un passage à chicanes où il est réchauffé jusqu'à la température ambiante avant d'être dirigé sur la fenêtre en nylon de la boîte, qui est ainsi protégée du givre (figure III-5).

Des thermocouples cuivre-constantan permettent de repérer respectivement les températures  $T_1$  du jet gazeux,  $T_2$  de l'échantillon et  $T_3$  de la fenêtre. Des relais électroniques permettent de régler le débit du gaz, la température du jet et celle de la fenêtre.

En régime transitoire, la température  $T_2$  de l'échantillon est connue à quelques degrés près. Par contre, en régime stationnaire, nous avons vérifié qu'elle était connue à mieux qu'un degré. Donc la durée (une heure) de préchauffage de l'ensemble électronique est largement suffisante pour une homogénéisation complète de la température.

### III-1-6. Echantillon

Il est constitué de fines gouttelettes de gallium liquide enrobées d'une couche monomoléculaire d'agent émulsifiant. Afin d'éliminer les effets de bord de la préparation (ménisque, discontinuité,...), le porte-échantillon est un large récipient de matière plastique ayant les dimensions suivantes : Longueur : 35 mm, largeur : 20mm et profondeur : 1.5mm.

L'échantillon est suffisamment épais pour que l'on puisse admettre que le faisceau incident est complètement absorbé à tout angle.

Afin d'assurer l'homogénéité de la température de l'échantillon, nous avons adapté un couvercle au porte-échantillon. Ce couvercle possède une ouverture demi-circulaire recouverte d'une

feuille de mylar de 50  $\mu\text{m}$  d'épaisseur, pour permettre le passage des rayons X (figure III-6).

Nous avons vérifié que là, les feuilles de mylar utilisées et traversées par les faisceaux incident et diffusé n'absorbaient qu'une proportion négligeable des rayons X. La planche III-4 représente l'ensemble de l'appareillage expérimental utilisé.

### III-2. CORRECTION DE L'EFFET DES FENTES VARIABLES

#### III-2-1. Formule de correction

On montre que dans le cas d'un échantillon suffisamment absorbant étudié par réflexion, dans les conditions de Bragg-Brentano, la correction d'absorption A s'écrit :

$$A = \frac{L_0}{2\mu} \quad (\text{III-4})$$

$L_0$  étant la largeur du faisceau incident et  $\mu$  le coefficient linéaire d'absorption de l'échantillon. Dans les diffractomètres habituels, la largeur  $L_0$  est maintenue constante par l'utilisation d'une fente d'ouverture constante, et ceci permet d'avoir un coefficient A indépendant de l'angle  $\theta$  de diffusion.

Dans le diffractomètre utilisé, cette condition n'est plus vérifiée. En effet, la fente de divergence  $F_1$  d'ouverture  $L_0$  constante dans le plan horizontal présente au faisceau incliné de l'angle  $\theta$  par rapport à ce plan, une ouverture effective  $L$  (figure III-7) donnée par :

$$L = L_0 \sin \theta \quad (\text{III-6})$$

ainsi que la section droite s

$$s = s_0 \sin \theta$$

La surface irradiée  $\Sigma$  de l'échantillon est ainsi rigoureusement constante :

$$\Sigma = \frac{s}{\sin \theta} = s_0 \quad (\text{III-6})$$

La fente de diffusion  $F'_1$  permet au compteur de recevoir

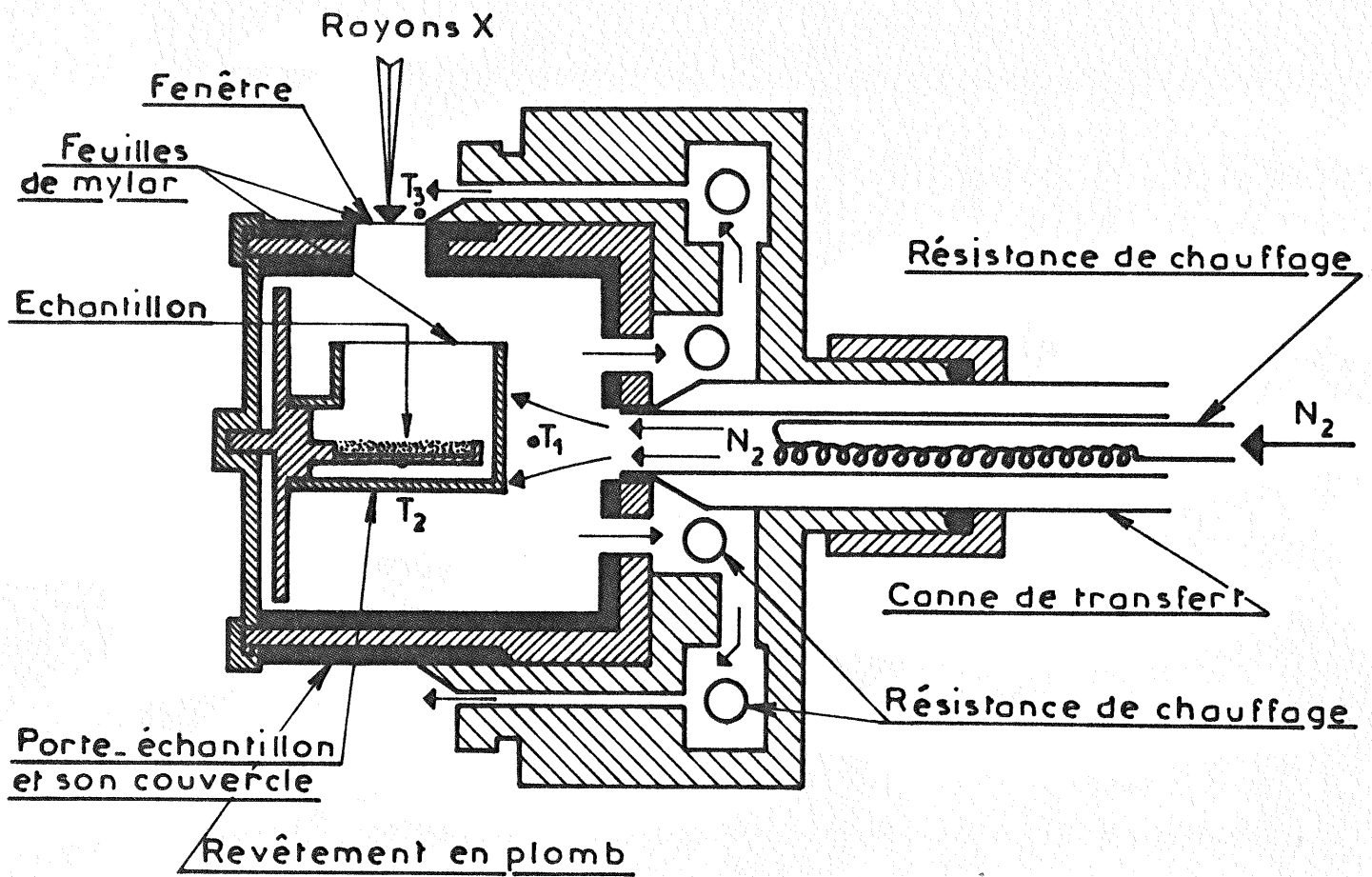


Fig.III-5: Schéma de la chambre "basse température." les flèches indiquent le trajet du courant d'azote gazeux.

T<sub>1</sub>: température du jet gazeux.

T<sub>2</sub>: température de l'échantillon.

T<sub>3</sub>: température de la fenêtre.



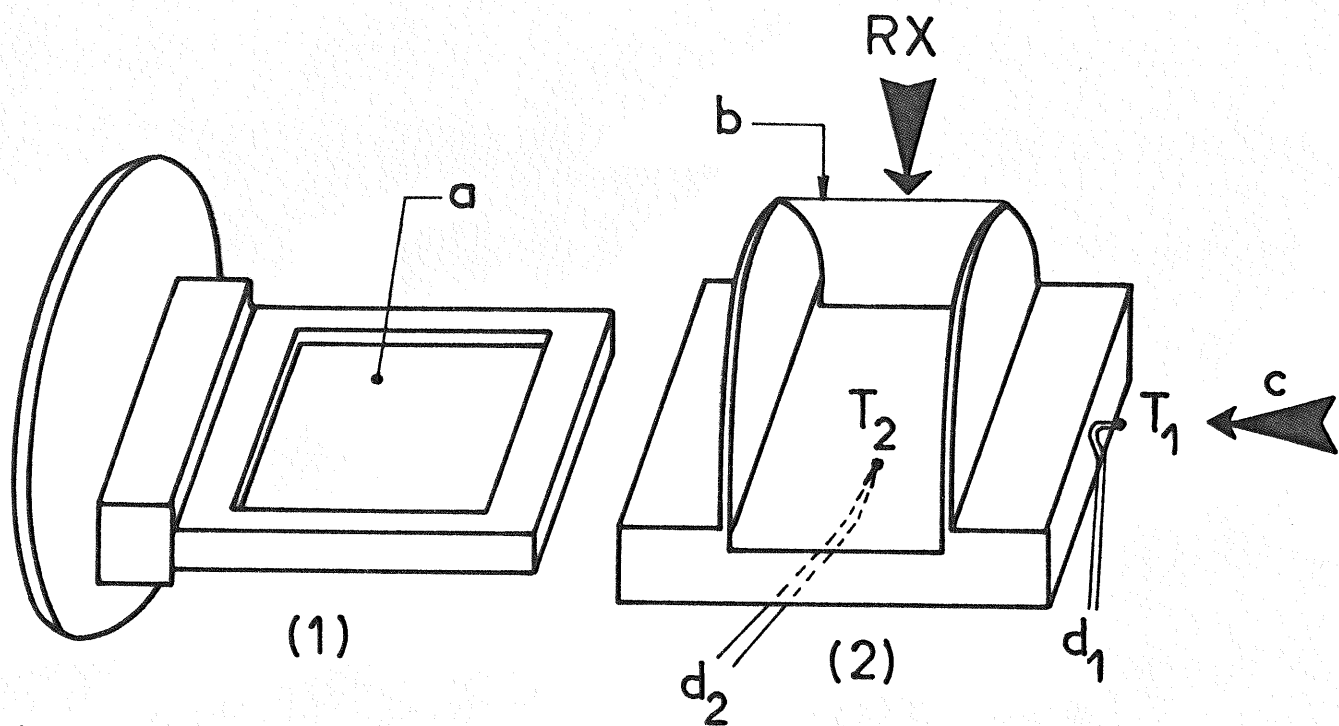


Fig. III-6: Porte-échantillon (1) et son couvercle (2).  
 a: cavité réceptrice de l'échantillon.  
 b: feuille de mylar.  
 c: arrivée du jet gazeux d'azote froid.  
 $d_1$  et  $d_2$ : thermocouples de cuivre-constantan.

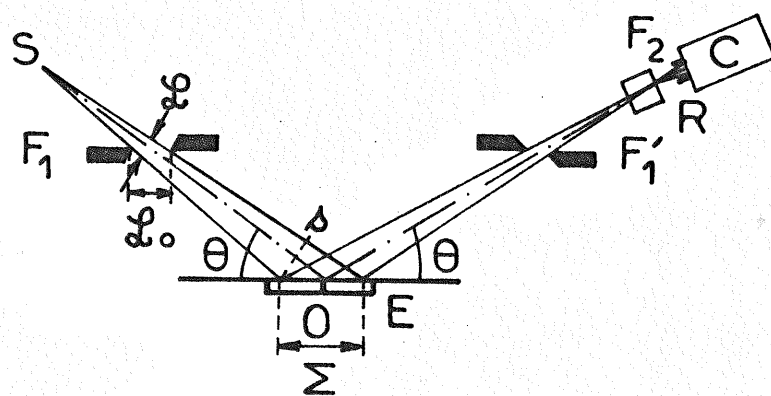


Fig. III-7: Variation de l'ouverture effective  $\mathcal{L}$  des fentes variables  $F_1$  et  $F_1'$  avec l'angle  $\theta$ .  
 R: dispositif de filtres de ROSS.  
 C: compteur.

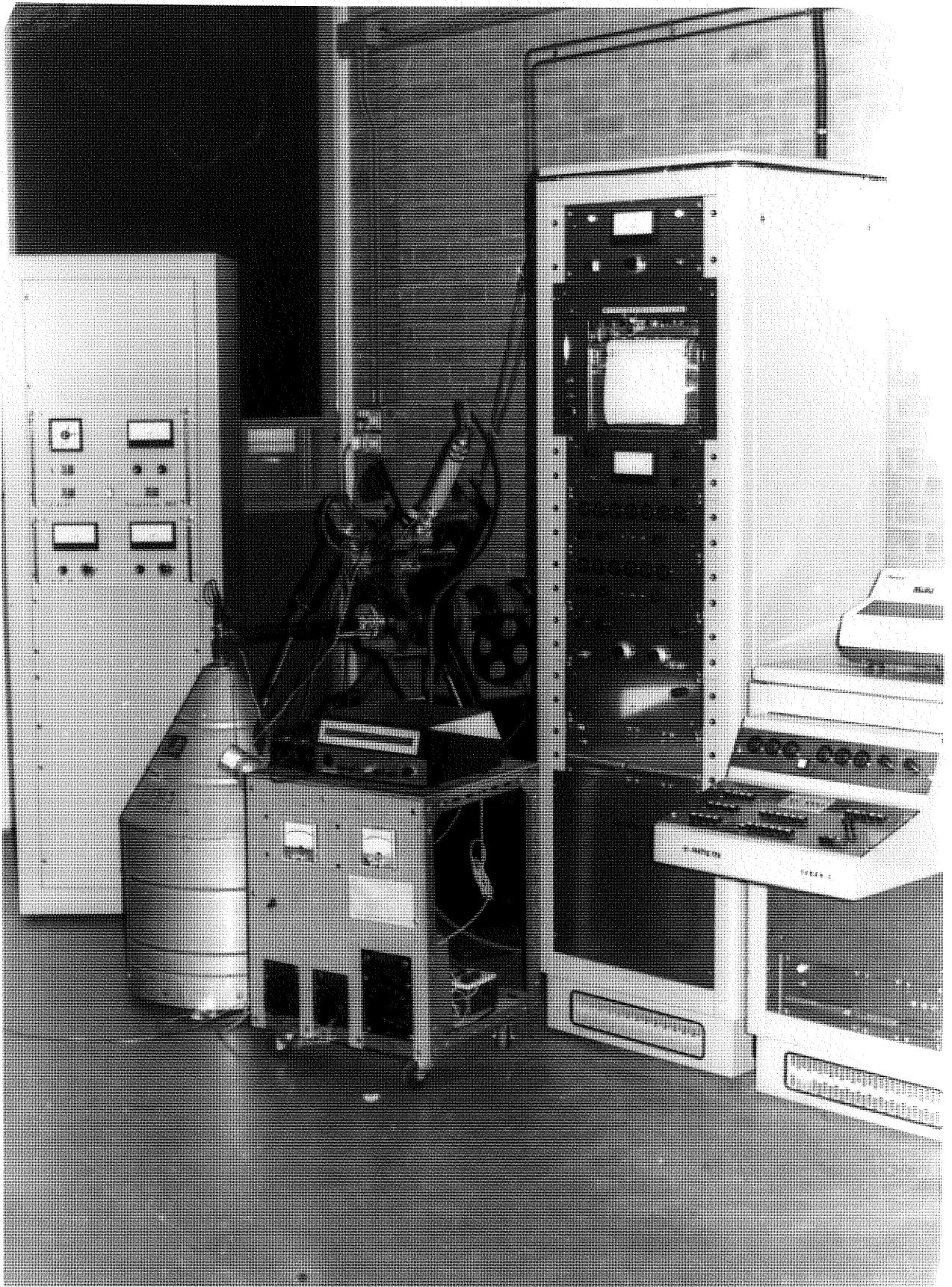


Planche III-4 : Vue d'ensemble de l'appareillage expérimental utilisé.

tous les rayons émis sous l'angle  $\theta$  et issus de la surface irradiée. Il est évident que son seul rôle est d'éliminer la diffusion parasite.

Cette caractéristique des fentes du diffractomètre utilisé constitue une innovation par rapport aux diffractomètres habituels où la surface irradiée diminue lorsque l'angle d'incidence augmente et où le domaine des grands angles est défavorisée par rapport à celui des petits angles. Au contraire, dans notre cas, les fentes  $F_1$  et  $F'_1$  permettent au faisceau une ouverture effective maximale pour les grands angles.

Avec ce montage, nous pouvons effectuer des diagrammes complets de diffraction de  $\theta = 0^\circ$  à  $\theta \approx 80^\circ$ , sans interruption aucune pour changer de fentes, compensant appréciablement la diminution du pouvoir de diffusion des rayons X pour des domaines croissants de vecteurs de diffusion.

Pour nous ramener au cas habituel du diffractomètre à largeur de faisceau constante, une correction devra être effectuée en multipliant les intensité expérimentales par un facteur  $\frac{1}{\sin \theta}$ , soit :

$$I_{\text{corrigée}} = \frac{I_{\text{exp}}}{\sin \theta} \quad (\text{III-8})$$

Cette correction est très sensible à l'alignement des fentes et peut ne pas être valable pour les petits angles  $\theta$  de diffusion.

### III-2-2. Vérification expérimentale

Nous avons mesuré et comparé les intensités intégrées de diverses raies d'échantillons différents en utilisant alternativement des fentes fixes et des fentes variables et en appliquant pour ce dernier cas, la correction III-8. Le rapport des intensités oscille autour d'une valeur constante dans des limites d'erreur de  $\pm 5\%$  ; ces dernières étant principalement dues à des erreurs statistiques de comptage, des irrégularités dans l'état de surface...

D'autre part, en disposant un film radiographique à la place de l'échantillon, nous avons vérifié, par une série de clichés réalisés à différents angles de diffusion, que la surface irradiée restait constante et que le faisceau incident était homogène.

C H A P I T R E I V

- - - - -

REALISATION D'UNE EXPERIENCE

IV-1. MODE OPERATOIRE

En utilisant du gallium de haute pureté (99.9999 %) fourni par la S.F.I.A. de Marseille, nous réalisons par une technique mise au point au laboratoire, une fine émulsion de gallium dans un agent émulsifiant (généralement une solution alcoolique saturée d'oléate de sodium).

Par des mesures thermiques différentielles, on choisit une émulsion qui cristallise dans une phase donnée. Un échantillonnage de l'émulsion à essayer, est mis sur une des soudures du thermocouple différentiel et l'ensemble est refroidi jusqu'à l'apparition d'un pic exothermique dans le thermogramme représentant la variation de la force électromotrice du couple différentiel en fonction de la température.

Au cours d'un réchauffement ultérieur, le thermogramme présente des pics endothermiques de fusion aux températures de fusion des différentes phases cristallisées. La comparaison des hauteurs de ces pics donne des indications sur la quantité de chaque phase présente dans l'échantillon choisi.

Notre critère de choix de l'émulsion est l'apparition d'un seul pic de fusion dans le diagramme précédent puisque cela montre que la cristallisation ne s'est produite qu'en une seule phase.

Pour la préparation des échantillons utilisés pour les rayons X, nous suivons leur évolution en fonction de la température en faisant des diffractogrammes. Nous pouvons ainsi déterminer la température  $T_a$  d'apparition des premières raies de cristalli-

sation de l'émulsion.

Après avoir fondu l'échantillon, nous déterminons le diagramme de diffusion à une température supérieure ou égale à  $T_1$  définie par :

$$T_1 = T_a + \varepsilon$$

avec  $\varepsilon \approx 2^\circ\text{C}$ ,  $T_1$  étant la température inférieure limite d'étude du liquide. En opérant ainsi, on est assuré que le liquide ne cristallisera pas au cours de l'expérience.

Nous effectuons ensuite un comptage au pas à pas à faible vitesse de balayage. A chaque pas (0.25 grade), on interpose automatiquement l'un ou l'autre des filtres de Ross. Le choix du pas a été dicté par des exigences mécaniques mais nous avons vérifié qu'il était suffisamment petit pour rendre compte de tous les détails de la courbe de diffusion des rayons X par le gallium liquide.

La durée du temps de comptage est choisie constante pendant toute la durée de la mesure et est comprise entre une et deux minutes. Le nombre de coups enregistrés pendant cette durée est relevé sur une échelle numérique et imprimé sur bande. Un enregistrement graphique est effectué simultanément pour contrôler la régularité du diagramme et l'inexistence de raies cristallines.

Pendant la durée de la manipulation (dix heures environ), nous vérifions la stabilité de la température de l'échantillon aussi que celle du jet gazeux. A la fin de l'expérience, un second diagramme rapide est effectué, afin de vérifier l'absence de cristallisation même partielle de l'échantillon.

Avant d'enlever l'échantillon, nous le refroidissons jusqu'à cristallisation complète et à partir du diagramme de raies obtenu, nous notons la forme cristalline apparue.

Remarque.

Nous avons utilisé une technique de comptage à temps de comptage constant. Cette méthode donne des résultats de mesure

avec des erreurs statistiques différentes, puisque le nombre de coups enregistrés varie d'un angle à l'autre. Notons cependant qu'avec les valeurs enregistrées des nombres de coups : 50 000 coups avec le filtre de nickel et 5 000 coups avec le filtre de cobalt, l'erreur statistique relative sur la différence de ces coups est de l'ordre de 0.6 %.

Une technique à nombre de coups constant (donc à précision constante) est difficile à utiliser dans notre cas. En effet, nous devons faire successivement une mesure d'un rayonnement intense (filtre de nickel) et une autre d'un rayonnement faible (filtre de cobalt). Cela nécessiterait ou l'emploi de deux baies de comptage couplées ou bien des durées très longues de comptage. Or, certains paramètres (durée d'autonomie du réservoir d'azote liquide, souci de maintenir son débit constant, risque d'évolution de l'émulsion...), nous empêchent d'utiliser cette technique.

Cependant une portion de diagramme effectuée avec l'une et l'autre méthode (figure IV-1), dans l'intervalle angulaire 15-35 grades, où l'intensité diffusée varie le plus, ne montre aucune différence sensible entre les résultats des deux méthodes.

Les diagrammes, enregistrés simultanément avec le comptage des coups, ont généralement l'allure présentée en figure IV-2 où on voit une portion d'un tel diagramme diffusé par le gallium liquide à  $T = - 110^{\circ}\text{C}$ . On remarque une courbe en dents de scie de pas 0,5 grade.

La courbe reliant les points d'ordonnées élevées correspond au diffractogramme obtenu lorsque le filtre de nickel est interposé. Par contre celle reliant les points de faibles ordonnées représente le diagramme enregistré lorsque le filtre de cobalt est interposé. Elle représente la contribution du bruit de fond électronique et celle des rayonnements parasites dont la longueur d'onde se situe en dehors de la bande passante spectrale utile. C'est une fonction monotone de l'angle de diffusion. Une interpolation linéaire permet d'estimer l'intensité  $N_{\text{Co}}(\theta)$  traversant le filtre de cobalt aux mêmes angles  $\theta$  où est enregistré  $N_{\text{Ni}}(\theta)$ , l'intensité passant à travers le filtre de nickel :

$$N_{Co}(\theta) = \frac{1}{2} [N_{Co}(\theta + 0.25) + N_{Co}(\theta - 0.25)] \quad (IV-1)$$

On remarque que le bruit de fond augmente avec  $\theta$ , résultat de l'augmentation de la largeur angulaire du faisceau avec l'angle de diffusion.

Un calcul simple permet de constater que la contribution de la diffusion de Compton, liée au rayonnement de  $\lambda_{Cu K\alpha}$ , est absente dans le rayonnement mesuré en interposant le filtre de cobalt.

#### IV-2. CORRECTION DES DONNEES EXPERIMENTALES

La théorie de la diffusion des rayons X par les liquides et les corps amorphes est basée sur les formules de Debye et de Zernike et Prins lesquelles font intervenir l'intensité moyenne cohérente  $\bar{I}(S)$  diffusée intervenant dans l'effet d'interférence.

Le passage d'un diagramme expérimental à cette intensité  $\bar{I}(S)$  se fait moyennant certaines corrections généralement dépendantes des différentes composantes du montage (géométrie, nature de la radiation, nature de l'échantillon, etc...).

Utilisant le rayonnement du cuivre, nous n'avons pas eu à faire une correction de fluorescence. D'autre part, le gallium étant très absorbant, la correction de diffusion multiple n'est pas nécessaire.

##### IV-2-1. Elimination du bruit de fond

Dans le cas d'utilisation d'un double filtre de Ross, on effectue la différence des deux mesures faites en interposant l'un ou l'autre des filtres calibrés au faisceau diffracté ; les contributions du bruit de fond électronique et de la zone spectrale extérieure à la bande passante des filtres sont ainsi éliminées.

La relation entre les différents taux de comptage est :

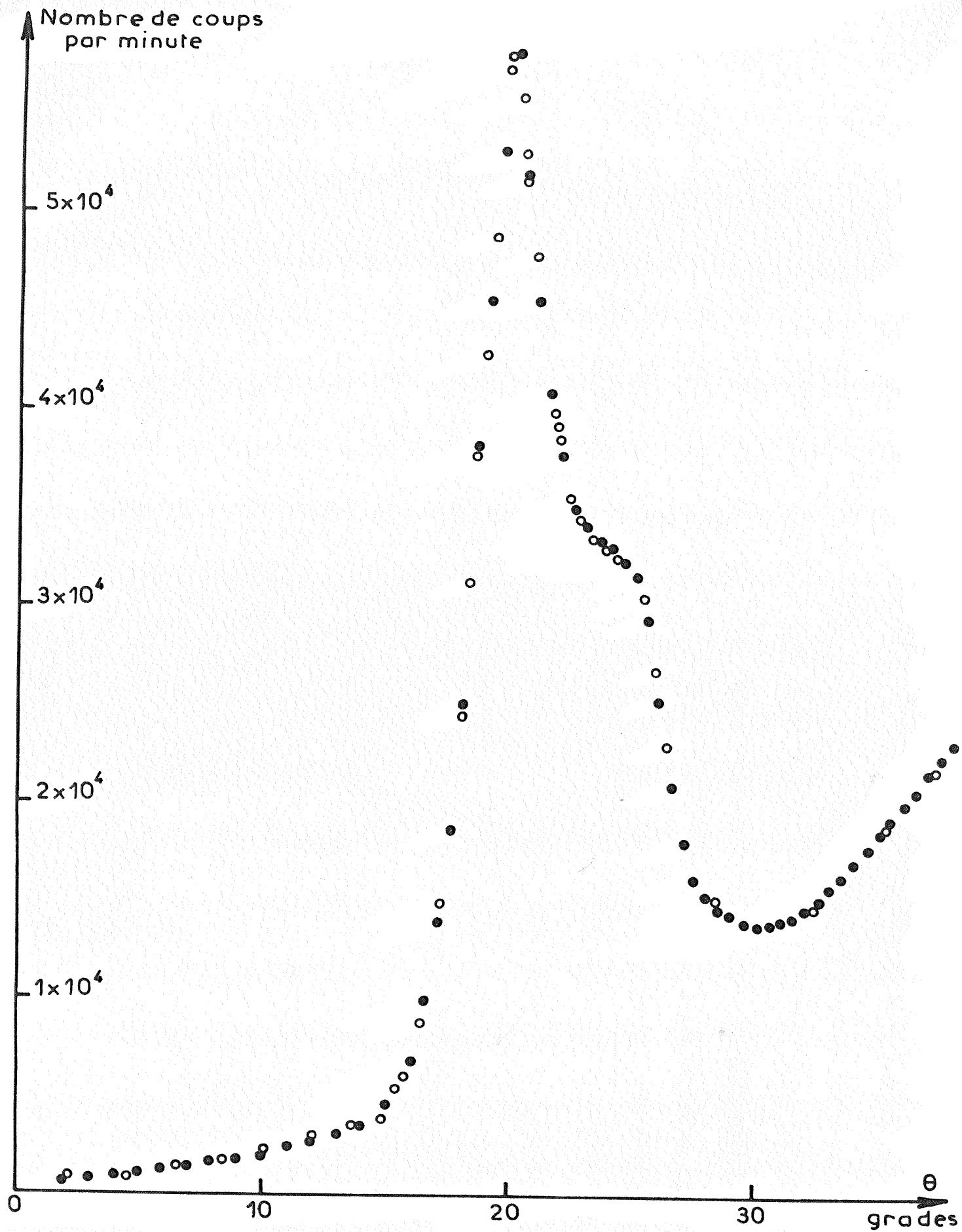


Fig.IV-1: Comparaison entre les deux méthodes de comptage

a) à nombre de coups constant OOOOO

b) à temps de comptage constant ●●●●●



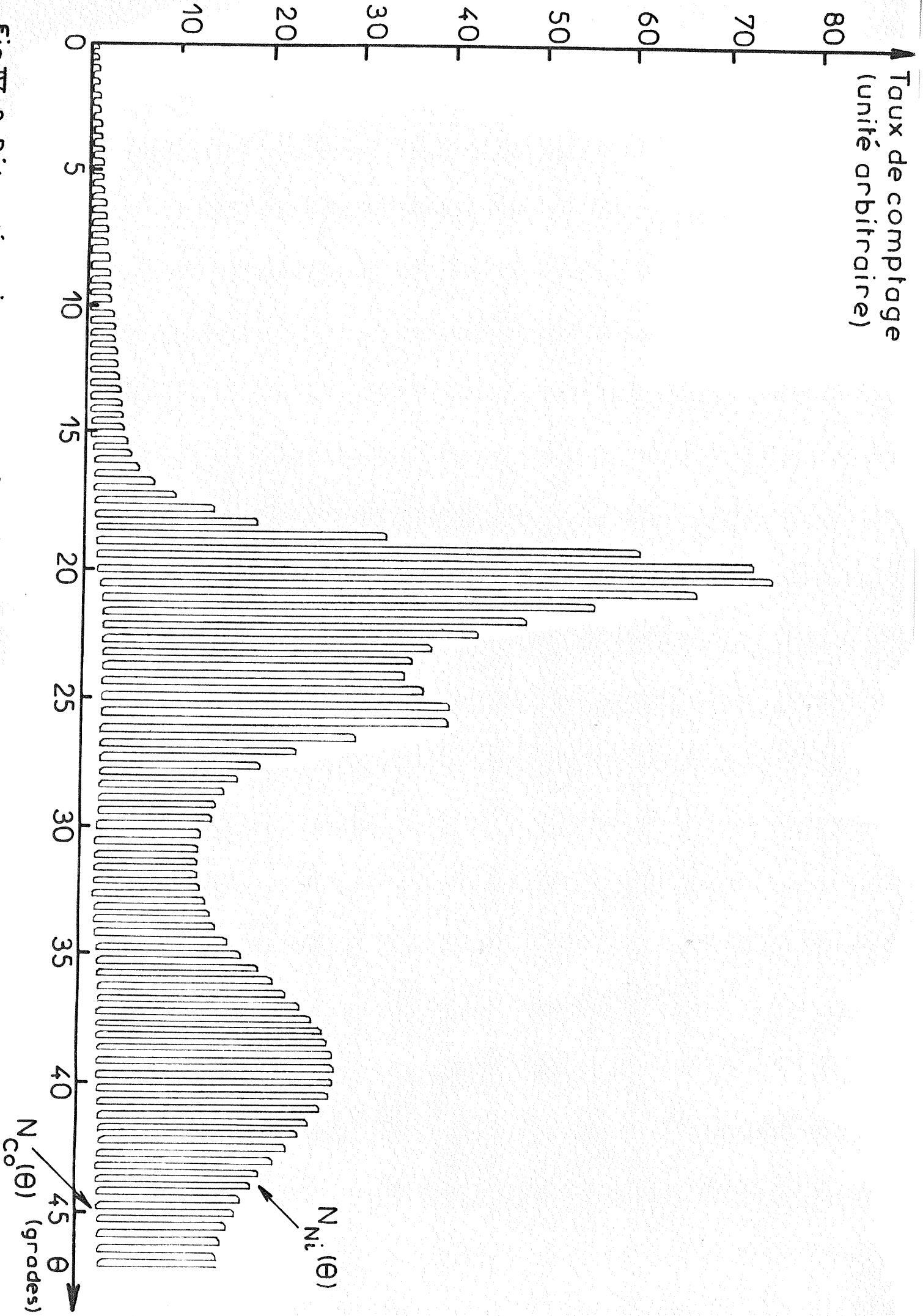


Fig.IV-2: Début d'un diagramme expérimental non corrigé de diffusion du gallium liquide à  $-110^{\circ}\text{C}$ .

$$N_{\text{brut}}(\theta) = N_{\text{Ni}}(\theta) - N_{\text{Co}}(\theta) \quad (\text{IV-2})$$

où  $N_{\text{brut}}(\theta)$  est le taux de comptage dû à la seule zone spectrale utile.

#### IV-2-2. Correction de polarisation

Si on admet en général que le faisceau incident émis par l'anticathode n'est pas polarisé, par contre celui diffusé par l'échantillon l'est partiellement et l'intensité observée  $I_{\text{obs}}(\theta)$  est reliée à l'intensité  $I_p(\theta)$ , non affectée par la polarisation, par la relation :

$$I_{\text{obs}}(\theta) = P(\theta) \times I_p(\theta) = \frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta) \times I_p(\theta) \quad (\text{IV-3})$$

$P(\theta)$  est le coefficient de correction de polarisation :

La relation IV-2 s'écrit alors :

$$N_1(\theta) = \frac{2 [N_{\text{Ni}}(\theta) - N_{\text{Co}}(\theta)]}{1 + \cos^2 2\theta} \quad (\text{IV-4})$$

où  $N_1(\theta)$  est le taux de comptage corrigé de l'effet de la polarisation.

#### IV-2-3. Correction d'absorption et de géométrie

La correction d'absorption dépend de la forme de l'échantillon et est généralement une fonction de l'angle de diffusion [GINGRICH, 1943]. Nécessaire dans tout montage par transmission, cette correction n'est plus indispensable dans le montage à réflexion utilisant la méthode de parafocalisation de Bragg-Brentano, à condition que la largeur du faisceau incident soit constante, que l'échantillon soit suffisamment absorbant et que tous les rayons diffusés par l'échantillon soient recueillis dans la fente de diffusion [MILBERG, 1958].

Cependant dans notre cas, la largeur de faisceau n'est pas constante et une correction est ainsi nécessaire. La relation IV-4 donne après cette correction :

$$N(\theta) = \frac{N_1(\theta)}{\sin \theta} = \frac{2 [N_{\text{Ni}}(\theta) - N_{\text{Co}}(\theta)]}{\sin \theta (1 + \cos^2 2\theta)} \quad (\text{IV-5})$$

où  $N(\theta)$  est le taux de comptage corrigé.

Le passage de la fonction  $N(\theta)$  définie en fonction du demi-angle de diffusion  $\theta$ , à la fonction intensité expérimentale non normalisée  $I_{\text{exp}}(S)$  définie en fonction du module du vecteur de diffusion  $S = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ , s'effectue aisément à l'aide d'un programme de calcul électronique mis au point au laboratoire. Par interpolation linéaire, ce programme permet de calculer les valeurs de la fonction  $I_{\text{exp}}(S)$  pour des valeurs équidistantes de  $S$ , séparées par l'intervalle  $\Delta S = 0.02 \text{ \AA}^{-1}$ . Ce pas  $\Delta S$  est suffisamment petit pour que l'allure de variation de la fonction  $I_{\text{exp}}(S)$  ne subisse aucune modification sensible.

#### IV-2-4. Facteurs atomiques de diffusion

La littérature fournit un grand choix de tables où sont présentées les valeurs du facteur atomique de diffusion en fonction de  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ . Ne connaissant pas le degré d'ionisation de l'atome de gallium dans le liquide, nous avons suivi l'exemple de certains auteurs [RODRIGUEZ, 1964, par exemple] en considérant l'atome neutre.

Nous avons choisi les tables de CROMER et MANN [1968], estimées à partir des calculs des fonctions d'onde de Hartree-Fock et Slater. Ces tables sont données sous forme d'une approximation analytique en fonction de  $S$  et facilement adaptables à un programme de calcul sur ordinateur.

Le facteur atomique de diffusion  $f_0(S)$  est donné par la somme suivante :

$$f_0(S) = \sum_{i=1}^4 A_i \exp\left(- B_i \frac{S^2}{16 \pi^2}\right) + C \quad (\text{IV-6})$$

où  $A_i$ ,  $B_i$  et  $C$  sont des constantes, indiquées dans le tableau IV-1.

TABLEAU IV-1

Valeur des constantes  $A_i$ ,  $B_i$  et C permettant de calculer le facteur atomique de diffusion du gallium

i	1	2	3	4
$A_i$	15.3412	5.74150	3.10733	2.52764
$B_i$	3.63868	0.65640	16.01719	70.7609
C	4.26842			

IV-2-5. Correction de dispersion anormale

Lorsque l'énergie du photon incident est similaire à celle des électrons dans l'échantillon, il y a un effet de résonance qui se produit, il s'agit de la "dispersion anormale" qui se traduit par le remplacement du facteur atomique de diffusion précédent  $f_o$  par un autre  $f_d$  corrigé de cette dispersion :

$$f_d = f_o + \Delta f' + i\Delta f'' \quad (IV-7)$$

où  $\Delta f'$  et  $\Delta f''$  sont les termes de correction de la dispersion anormale.

Nous connaissons deux tables de termes de correction de la dispersion anormale. Nous avons choisi celle de CROMER [1965], plus élaborée que l'autre [DAUBEN et TEMPLETON, 1955]. Pour les rayonnements  $\lambda_{Cu K\alpha}$  et  $\lambda_{Mo K\alpha}$ , ces tables sont données dans le tableau IV-2.

TABLEAU IV-2

Termes de correction de la dispersion anormale pour le gallium

Rayonnement	$\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$		$\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$	
Corrections	$\Delta f'$	$\Delta f''$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Références				
CROMER [1965]	- 1.45	0.98	0.29	1.75
DAUBEN et TEMPLETON [1955]	- 1.5	0.8	0.2	1.6

L'intensité cohérente théorique  $I_{\text{coh}}(S)$  diffusée par un atome libre de gallium s'écrit donc :

$$I_{\text{coh}}(S) = f_d(S) \cdot f_d^*(S) = (f_0 + \Delta f')^2 + (\Delta f''^2) \quad (\text{IV-8})$$

IV-2-6. Correction de diffusion incohérente

On sait qu'un atome irradié par des rayons X diffuse aussi un rayonnement incohérent, dit de Compton, dont l'intensité s'exprime par :

$$I_{\text{inc}}(S) = R I_e \left( Z - \sum_{n=1}^Z |f_{en}|^2 \right) \quad (\text{IV-9})$$

où  $f_{en}$  est le facteur de diffusion de l'électron  $n$  dans l'atome.  $R$  est le facteur de recul ou de Breit-Dirac, qui mesure le rapport de la fréquence de la radiation  $\nu'$  émise à celle de la radiation incidente  $\nu$

$$R = \left( \frac{\nu'}{\nu} \right)^3 = \left( 1 + \frac{2h}{mc\lambda} \sin^2 \theta \right)^{-3} \quad (\text{IV-10})$$

Les valeurs de  $\frac{I_{inc}(S)}{R}$  sont publiées dans des tables.

Nous avons choisi une table récemment publiée [HAJDU, 1972] qui permet de calculer de manière analytique l'intensité incohérente diffusée par un atome libre de gallium. Celle-ci est calculée à partir de la formule :

$$\frac{I_{inc}(S)}{R} = \left[ Z - \frac{I_{coh}(S)}{Z} \right] \left[ 1 - M \left\{ \exp\left(-\frac{KS}{4\pi}\right) - \exp\left(-\frac{LS}{4\pi}\right) \right\} \right] \quad (IV-11)$$

où M, K et L sont des constantes données dans le tableau IV-3

TABLEAU IV-3

Valeurs des constantes M, K et L permettant de calculer l'intensité incohérente diffusée par un atome de gallium

constantes	M	K	L
Valeurs	0.69152	0.89103	7.3405

#### IV-3. MISE A L'ECHELLE ET CALCUL DE L'INTENSITE REDUITE

##### IV-3-1. Normalisation à $S_M$

On sait que les effets d'interférence dans l'intensité cohérente diffusée par un corps amorphe tendent vers zéro lorsque le module du vecteur de diffusion  $S = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$  atteint de grandes valeurs. On suppose que ceci est réalisé à  $S = S_M$ . L'intensité expérimentale  $I_{exp}(S_M)$  doit alors être égale à la somme des intensités théoriques cohérente  $I_{coh}(S_M)$  et incohérente  $I_{inc}(S_M)$ . Ceci est réalisé à l'aide d'un facteur  $\alpha_S$  de mise à l'échelle tel que :

$$\alpha_S I_{exp}(S_M) = I_{coh}(S_M) + I_{inc}(S_M) \quad (IV-12)$$

Le calcul de l'intensité réduite  $i(S)$  se fait par la relation :

$$i(S) = \frac{\alpha_S I_{\text{exp}}(S) - I_{\text{inc}}(S)}{I_{\text{coh}}(S)} - 1$$

Quoique simple, cette méthode de normalisation n'est valable que lorsque  $S_M$  atteint une grande valeur suffisamment élevée et elle ne peut malheureusement s'appliquer dans notre cas.

#### IV-3-2. Normalisation analytique

Cette méthode [NORMAN, 1957 ; KROGH-MOE, 1956] tire son fondement qu'aux très courtes distances radiales, les fonctions de distribution tendent vers zéro en vertu de l'impénétrabilité des atomes.

La relation :

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_M} S i(S) T(S) \sin rS dS$$

donne lorsque  $r$  tend vers  $\sigma$  très petit et que  $\rho(r)$  tend vers zéro :

$$0 = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_M} T(S) S i(S) rS dS$$

soit :

$$- 2\pi^2 \rho_0 = \int_0^{S_M} T(S) S^2 i(S) dS \quad (\text{IV-13})$$

Or l'intensité réduite  $i(S)$  peut être remplacée par sa valeur :

$$i(S) = \frac{\alpha_N I_{\text{exp}}(S) - I_{\text{inc}}(S)}{I_{\text{coh}}(S)} - 1 \quad (\text{IV-14})$$

où  $\alpha_N$  est le facteur d'échelle calculé par cette méthode. Le développement de  $i(S)$  dans la formule IV-13 donne ce facteur  $\alpha_N$  :

$$\alpha_N = \frac{\int_0^{S_M} \frac{s^2 T(s) [I_{coh}(s) + I_{inc}(s)]}{I_{coh}(s)} ds - 2\pi^2 \rho_0}{\int_0^{S_M} \frac{s^2 T(s) I_{exp}(s)}{I_{coh}(s)} ds} \quad (IV-15)$$

Pour déterminer  $\alpha_N$ , nous sommes amenés à connaître la valeur de la densité atomique moyenne  $\rho_0$ .

IV-3-3. Calcul de la densité atomique moyenne  $\rho_0$  du gallium liquide

BOSIO [1965] a mesuré le coefficient  $\alpha'$  de dilatation du gallium liquide entre + 30 et - 40°C et donné la valeur de la masse volumique  $d(30)$  à 30°C :

$$\left\{ \begin{array}{l} \alpha' = (1.4 \pm 0.2) 10^{-4} \text{ deg}^{-1} \\ d(30) = (6.098 \pm 0.007) \text{ g.cm}^{-3} \end{array} \right.$$

En utilisant les valeurs  $\alpha'$  et  $d(30)$ , la masse volumique  $d(T)$  du gallium liquide est calculée à toute température  $T(^{\circ}\text{C})$  comprise entre + 50 et - 110°C, en supposant constant le coefficient de dilatation  $\alpha'$ , par la relation :

$$d(T) = [1 + \alpha' (30 - T)] d(30) \quad (IV-16)$$

La variation de la masse volumique en fonction de la température est représentée en figure IV-3.

La densité atomique moyenne  $\rho_0(T)$  exprimée en atomes  $\text{\AA}^{-3}$ , se calcule à partir de  $d(T)$  par la relation :

$$\rho_0(T) = \frac{N \cdot d(T)}{M \times 10^{24}} \quad (IV-17)$$

où  $N$  est le nombre d'Avogadro ( $N = 6.023 \times 10^{23}$ )

$M$  est la masse atomique en grammes du gallium ( $M = 69.72 \text{ g}$ )

$d(T)$  est la masse volumique exprimée en  $\text{g.cm}^{-3}$ .



Le tableau IV-4 donne les valeurs de  $\rho_0$  ainsi calculées en fonction de la température.

TABLEAU IV-4

Densité atomique moyenne du gallium liquide entre + 50°C et - 110°C

T(°C)	+ 50	+ 40	+ 30	+ 20	+ 10	0	- 10	- 20	- 30
$\rho_0$ (at.A <sup>-3</sup> x 10 <sup>5</sup> )	5253	5260	5268	5275	5283	5290	5297	5304	5311
T(°C)	- 40	- 50	- 60	- 70	- 80	- 90	-100	-105	-110
$\rho_0$ (at.A <sup>-3</sup> x 10 <sup>5</sup> )	5319	5326	5334	5341	5347	5355	5363	5366	5370

Le volume d'occupation d'un atome de gallium, correspondant à une sphère de rayon moyen  $r_0$  (figure IV-4) s'exprime par :

$$v_0 = \frac{1}{\rho_0} \quad (\text{IV-18})$$

et le rayon  $r$  s'obtient à partir de la relation :

$$1 = \int_0^{r_0} 4\pi r^2 \rho_0 \, dr$$

$$r_0 = \left[ \frac{4}{3} \pi \rho_0 \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (\text{IV-19})$$

Le calcul donne :

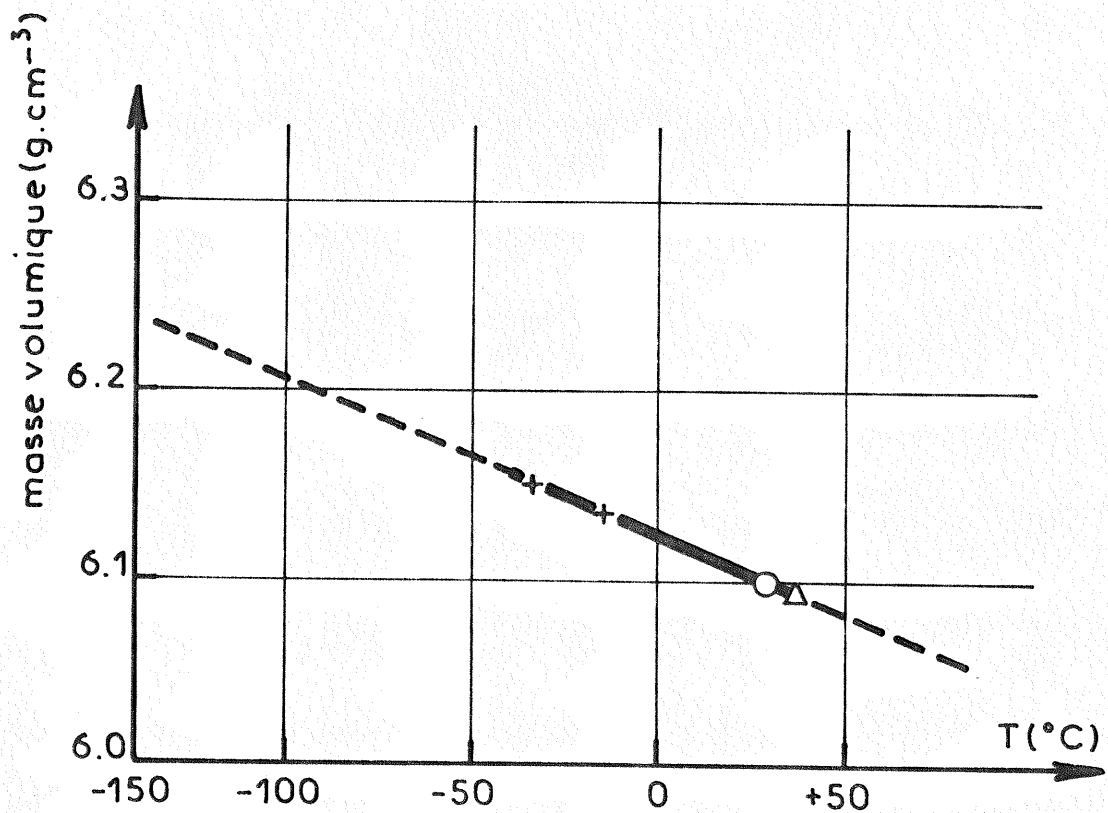


Fig. IV-3: Variation de la masse volumique du gallium liquide:  
 + et — d'après BOSIO [1965].  
 - - - - - Extrapolation de valeurs précédentes.  
 O d'après HOATHER [1936].  
 Δ d'après WAGNER et GITZEN [1952].

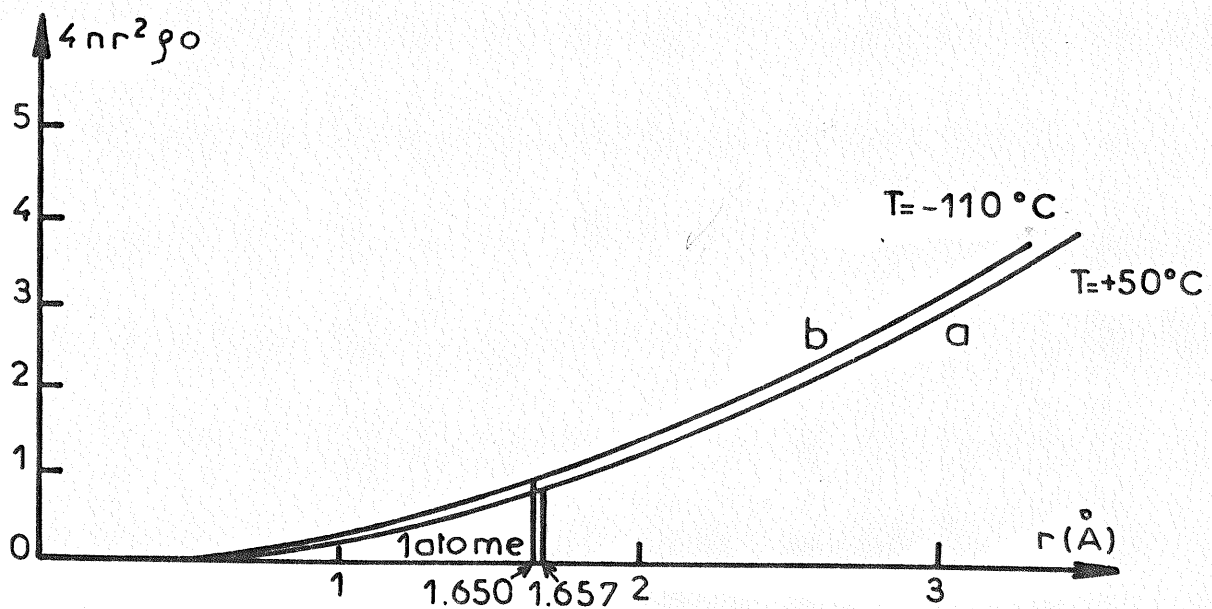


Fig. IV-4 : Rayons moyens de la "sphère d'occupation" d'un atome de gallium liquide à deux températures différentes:  
 a)  $T = +50^\circ\text{C}$       b)  $T = -110^\circ\text{C}$

$T$ ( $^{\circ}C$ )	$V_0$ ( $\text{\AA}^3$ )	$r_0$ ( $\text{\AA}$ )
+ 50	19.0	1.657
-110	18.8	1.650

#### IV-3-4. Affinement du facteur d'échelle

On montre [KAPLOW, STRONG et AVERBACH, 1965<sub>a</sub> ; BIENENSTOCK, 1959] qu'une erreur de normalisation engendre de fortes oscillations parasites dans les fonctions de distribution. Nous avons utilisé cette propriété pour affiner, par un programme de calcul électronique, les valeurs de facteur d'échelle en minimisant la somme quadratique des valeurs de la fonction de distribution de paire  $P(r)$  entre 0 et 1  $\text{\AA}$ . Les variations constatées entre les valeurs affinée  $\alpha_{\text{aff}}$  et non affinée  $\alpha_N$  du facteur d'échelle sont de l'ordre de quelques pour cent.

#### IV-3-5. Calcul de l'intensité réduite

A partir de la valeur affinée  $\alpha_{\text{aff}}$  du facteur de normalisation, l'intensité réduite  $i(S)$  est calculée par la relation habituelle :

$$i(S) = \frac{\alpha_{\text{aff}} I_{\text{exp}}(S) - I_{\text{inc}}(S)}{I_{\text{coh}}(S)} - 1 \quad (\text{IV-20})$$

Pour les petites valeurs de  $S$ , il s'est avéré que  $i(S)$  présente des valeurs anormalement fortes, dont la limite est différente de la limite théorique de Raman. En effet, cette limite est, si on utilise la valeur  $\chi_T = 2.4 \cdot 10^{-6} \text{ bar}^{-1}$  de la compressibilité isotherme du liquide à  $30^{\circ}C$  publiée par KLEPPA [1950] :

$$i(0) = -0.9944 \text{ à } T = + 50^{\circ}C$$

et

$$i(0) = -0.9970 \text{ à } T = - 110^{\circ}C$$

On peut sans grande erreur assimiler  $i(0)$  à la valeur  $-1$ .

Nous attribuons les valeurs trop élevées de  $i(S)$  aux petits angles, à un léger dérèglement de l'alignement des fentes, ce qui entraîne que la correction de largeur du faisceau ne semble pas y être vérifiée. La contribution de  $i(S)$  dans ce domaine est dans l'ensemble très petite et nous pouvons nous permettre une extrapolation continue de  $i(S)$  vers  $-1$  lorsque  $S$  tend vers zéro.

#### IV-4. ANALYSE DES ERREURS

##### IV-4-1. Erreurs expérimentales

Dans le cas de la parafocalisation de Bragg-Brentano, le facteur d'absorption  $A$  est :

$$A = \frac{L}{2\mu} \left[ 1 - \exp \left( - \frac{2\mu e}{\sin\theta} \right) \right] \quad (\text{IV-21})$$

où :

$L$  est la largeur du faisceau  
 $\mu$  le coefficient linéaire d'absorption du liquide  
 $e$  l'épaisseur totale de l'échantillon  
et  $2\theta$  l'angle de diffusion

$A$  ne devient indépendant de  $\theta$  que si le produit  $\mu e$  est assez grand.

Pour le gallium  $\frac{\mu}{d} = 68.9$  pour la longueur d'onde  $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$  [INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY DIFFRACTION, 1969] et on calcule que  $\exp(-2\mu e)$  est inférieure à  $10^{-3}$  si l'épaisseur  $e$  est supérieure à  $0.02$  mm. Dans notre cas,  $e$  étant de l'ordre de  $2,5$  mm,  $A$  est donc indépendant de  $\theta$  ; par contre la contribution à la diffusion de la portion d'échantillon qui est très proche de la surface étant prépondérante, ce facteur d'absorption  $A$  est très sensible à la forme et la position de la surface.

a) Effet de décentrage vertical de l'échantillon

Si la surface de l'échantillon n'est pas rigoureusement située suivant l'axe du diffractomètre, on doit faire une correction d'absorption supplémentaire due à la variation d'angle d'incidence (figure IV-5) et un déplacement angulaire  $\Delta(2\theta)$  de l'intensité est observé :

$$\Delta(2\theta) = \frac{2h_0}{R_0} \cos \theta \quad (\text{IV-22})$$

où  $h_0$  est le déplacement vertical de l'échantillon et  $R_0$  la distance entre la source des rayons X et l'axe du diffractomètre.

b) L'erreur due à l'effet de courbure de la surface de l'échantillon est négligeable dans notre cas, car notre échantillon est formé d'une infinité de gouttelettes indépendantes.

IV-4-2. Erreurs de traitement des résultats expérimentaux

a) Effet de la limite angulaire  $S_M$

Considérons l'équation :

$$D'(r) = 4\pi r^2 \rho_0 + \frac{2r}{\pi} \int_0^{S_M} S i(S) \sin rS \, dS \quad (\text{IV-23})$$

L'absence d'information aux grandes valeurs de  $S$  pour  $i(S)$  dans l'espace réciproque signifie que les composantes de haute fréquence vont manquer dans le spectre des distributions atomiques dans l'espace réel. En effet, la contribution des termes sinusoïdaux de période inférieure à  $\frac{2\pi}{S_M}$  manque.

Avec une valeur limitée de  $S_M$ , il est donc impossible de résoudre les détails des fonctions de distribution liés à des variations de densité atomique ayant lieu à des incréments en  $r$  distants en deçà de  $\frac{\pi}{S_M}$  soit 0.4 Å dans notre cas.

Donc on voit que la coupure à  $S_M$  représente une limitation physique du pouvoir de résolution et que l'équation IV-23

ne permet d'évaluer qu'une fonction approchée  $D'(r)$  différente de la fonction vraie  $D(r)$  qu'on obtiendrait si  $S_M$  tendait vers l'infini.

b) Effet de l'intervalle d'échantillonnage  $\Delta S$  de  $i(S)$

On montre [INO, 1957] que le remplacement dans IV-23 de l'intégrale par une somme conduit à une transformée de Fourier périodique, de période  $\frac{2\pi}{\Delta S}$ , s'annulant aux points  $r = \frac{2k\pi}{\Delta S}$ . En dehors de l'intervalle  $\left[-\frac{\pi}{\Delta S}, +\frac{\pi}{\Delta S}\right]$ , la fonction se répète identique à ce qu'elle est à l'intérieur de cet intervalle.

Il convient donc de ne pas donner de signification physique aux courbes de distribution radiale au-delà de  $r_{\max} = \frac{\pi}{S_M}$ .

c) Erreur de mise à l'échelle

Considérons l'équation :

$$i(S) = \frac{\bar{I}(S)}{f^2(S)} - 1$$

Si on commet une erreur relative  $\epsilon_0$  dans le facteur d'échelle, il se produit une erreur sur  $i(S)$  telle que :

$$i'(S) = (1 + \epsilon_0) \frac{\bar{I}(S)}{f^2(S)} - 1 \quad (\text{IV-24})$$

ou bien

$$i'(S) = (1 + \epsilon_0) i(S) + \epsilon_0$$

Par transformation de Fourier de  $i'(S)$ , on aboutit à la fonction de distribution suivante :

$$H'(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{S_M} (1 + \epsilon_0) S i(S) \sin r S dS + \frac{2}{\pi} \int_0^{S_M} \epsilon_0 S \sin r S dS \quad (\text{IV-25})$$

Donc calculer la transformée de Fourier de  $i'(S)$  à la place de celle de  $i(S)$  revient à multiplier la fonction  $H(r)$  vraie par le facteur  $(1 + \epsilon_0)$  et à lui ajouter la transformée  $\Delta H(r)$  d'une droite de pente  $\epsilon_0$  :

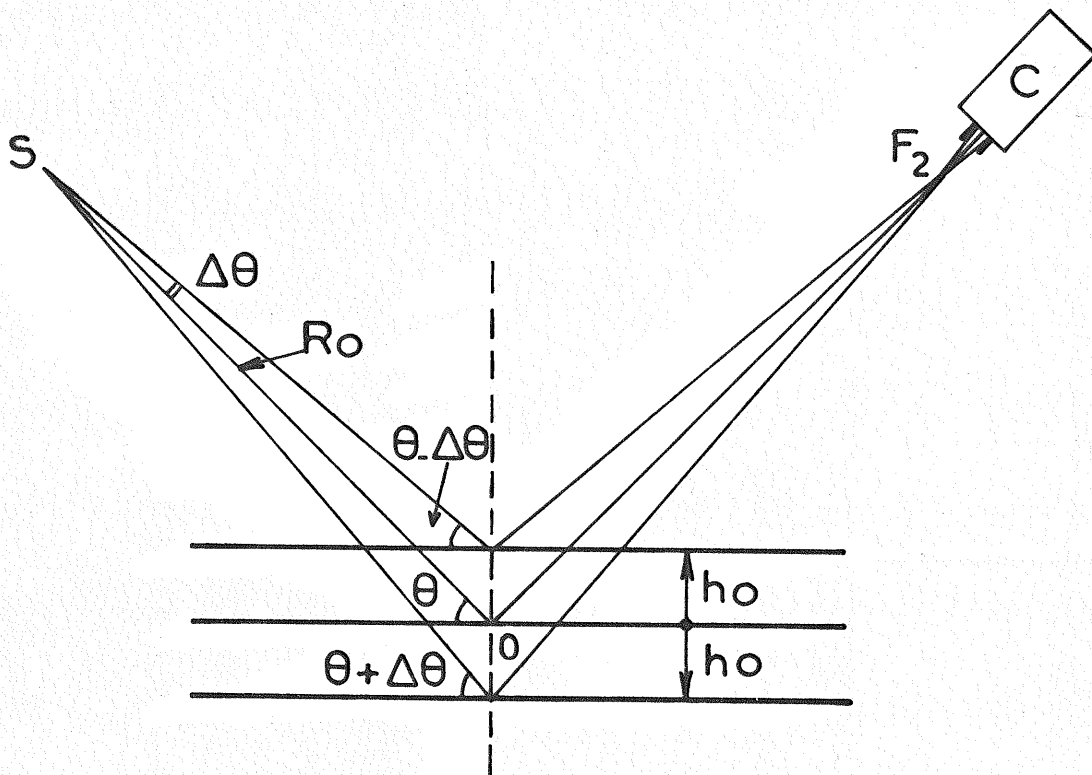


Fig. IV-5 : Schéma montrant l'influence du déplacement vertical de l'échantillon sur la grandeur de l'angle d'incidence.

S: source des rayons X.

O: axe du diffractomètre.

$R_0$ : distance entre S et O.

$\theta$ : angle d'incidence.

$h_0$ : déplacement vertical de l'échantillon.

C: compteur.

$$\Delta H(r) = \varepsilon_0 \frac{\sin r S_M - r S_M \cos r S_M}{r^2} \quad (\text{IV-26})$$

Cette fonction  $\Delta H(r)$  montre des oscillations intenses aux valeurs de  $r$  proches de zéro et l'absence de ces oscillations est une indication utile pour la détermination de la valeur correcte du facteur d'échelle.

d) Erreur sur les facteurs atomiques de diffusion

Le pouvoir diffusant d'un atome dépend de son état électronique, donc de la liaison où il est impliqué [Mc WHENY, 1951 et 1952]. Certains auteurs rapportent même que le facteur atomique de diffusion d'un liquide, mesuré, n'est quelquefois calculable par aucune approximation théorique [KAPLOW, STRONG et AVERBACH, 1965<sub>b</sub>]. D'autre part, les mesures d'effet Hall sur un métal liquide ont montré que les atomes sont plus ou moins ionisés et que de toute manière, l'atome est loin de son état fondamental (atome libre). Enfin, remarquons que les valeurs des facteurs atomiques de diffusion, calculées par différentes approches théoriques, peuvent différer jusqu'à dix pour cent pour un même vecteur de diffusion.

Tout ceci indique l'existence d'une erreur sur les facteurs de diffusion, dont la forme réelle n'est pas connue mais qu'il est possible de décrire par une fonction  $\varepsilon(S)$  lentement variable avec  $S$  [KAPLOW, STRONG et AVERBACH, 1965<sub>a</sub>] :

$$\Delta \left[ \frac{\overline{I(S)}}{f^2(S)} \right] = \varepsilon(S) \frac{\overline{I(S)}}{f^2(S)} \quad (\text{IV-27})$$

La transformée de la fonction intensité réduite ainsi modifiée  $i'(S)$  :

$$i'(S) = \varepsilon(S) i(S) + \varepsilon(S)$$

se manifestera donc par un produit de convolution de la fonction  $H(r)$  par la transformée en cosinus de  $\varepsilon(S)$ , ce qui revient généralement à un changement d'échelle si  $\varepsilon(S)$  varie suffisamment lentement. Le second terme donnera un terme oscillatoire analogue



à celui du paragraphe précédent.

e) Effet de non-nullité de  $i(S_M)$

Lorsqu'on adopte la méthode de normalisation analytique de Norman-Krogh Moe et qu'on n'utilise pas un facteur de convergence du type de Tournarie, nul à  $S_M$ , il arrive souvent que l'intensité réduite modifiée  $i(S_M)M(S_M)$  ne soit pas nulle. Considérons le cas simple où  $M(S) = C(S)$  et où nous avons les équations suivantes :

$$i(S) = \int_0^{\infty} E(r) \frac{\sin Sr}{Sr} dr$$

$$\frac{E'(r)}{r} = \frac{2}{\Pi} \int_0^{S_M} S i(S) \sin rS dS$$

De ces deux équations on tire :

$$\frac{E'(r)}{r} = \frac{2}{\Pi} \int_0^{S_M} \int_0^{\infty} \frac{E(r')}{r'} \sin Sr' dr' \sin rS dS$$

$$= \frac{2}{\Pi} \int_0^{\infty} \frac{H(r')}{r'} \left[ \frac{\sin S_M(r-r')}{2(r-r')} - \frac{\sin S_M(r+r')}{2(r+r')} \right] dr'$$

Quand  $r$  devient grand :

$$r - r' \approx r + r' \approx r$$

et on obtient :

$$E'(\infty) = -\frac{2}{\Pi} \cos(S_M r) \int_0^{\infty} \frac{E(r')}{r'} \sin S_M r' dr'$$

et :

$$E'(\infty) = -\frac{2}{\Pi} S_M i(S_M) \cos S_M r \quad (\text{IV-28})$$

La fonction  $E'(\infty)$  qui représente le nombre de coordianance d'excès aux grands  $r$  oscille avec une amplitude constante et n'est nulle que pour la condition où :

$$i(S_M) = 0$$

Cependant en réalité  $E(\infty)$  doit tendre vers zéro lorsque  $r$  tend vers l'infini et il s'ensuit que nécessairement  $i(S_M)$  tend vers zéro lorsque  $S_M$  tend vers l'infini.

Ceci permet de lier les deux méthodes précédentes de normalisation, soient :

1 - La méthode de mise à l'échelle à  $S_M$  :  $i(S_M) = 0$  est liée à la condition  $E(\infty) = 0$  traduisant ainsi l'inexistence d'ordre à grande distance.

2 - La méthode de normalisation de Norman-Krogh Moe est basée sur la condition  $g(r) = 0$  pour  $r$  petit, traduisant ainsi l'impénétrabilité des atomes.

Lorsqu'on veut étudier l'effet de coupure par variation de  $S_M$ , il est nécessaire de choisir  $S_M$  tel que  $i(S_M) = 0$ .

C H A P I T R E V

- - - - -

RESULTATS EXPERIMENTAUX

V-1 : PRESENTATION DES RESULTATS

Trente-cinq expériences de diffusion de rayons X ont été effectuées à diverses températures sur douze échantillons de gallium liquide, qui cristallisèrent ensuite à des températures variées et dans des phases cristallines différentes comme le montre le tableau V-1 (colonne 5). Dans ce tableau figurent les données expérimentales concernant les expériences :

- colonne 1 : numéro de l'échantillon
- colonne 2 : numéro des expériences
- colonne 3 : la température à laquelle les mesures ont été faites
- colonne 4 : phases cristallines étant apparues par rupture de la surfusion et le liquide étudié par diffraction des rayons X provient de leur fusion
- colonne 5 : la température de cristallisation de l'échantillon après l'étude du liquide par diffusion des rayons X ainsi que la nature et les proportions des phases solides formées et détectées par diffraction des rayons X.

TABLEAU V-1

Conditions expérimentales

Numéro d'échantillon	Numéro d'expérience	Température d'expérience (°C)	Phases cristallines détectées par A.T.D. lors de l'élaboration de l'échantillon	Phases cristallines détectées par diffraction des rayons X lors de la solidification complète de l'échant. après exp.
1	1	20.5	$\alpha$ à 10°C	$\alpha$ à 15°C (gallium en masse continue)
2	2 à 5	20.5, 0, -60 et -80	$\alpha$ à -90°C	$\alpha$ (95%) à -90°C
3	6 à 8	-100, -90 et -70	$\beta$ à -120°C	$\alpha$ (80%) et $\beta$ (20%) à -105°C
4	9 à 13	-80, -50, -90, -20, -100	$\delta$ (90%) et $\beta$ (10%) à -100°C	$\delta$ (90%) et $\beta$ (10%) à -105°C
5	14	-70	$\gamma$ (50%) et $\beta$ (50%) à -100°C	$\gamma$ (50%) et $\beta$ (50%) à -100°C
6	15 à 18	-90, -80, -70, +35	$\beta$ (100%) à -110°C	$\beta$ (100%) à partir de -95°C
7	19 à 23	-40, -30, -20, -10, +10	$\beta$ (100%) à 110°C	$\alpha$ (100%) à T ambiante
8	24 à 26	+50, +29 et +31	$\alpha$ (100%) à -110°C	$\alpha$ (100%) à T ambiante
9	27 à 28	+31 et +40	Poudre Ga $\alpha$ fondue	$\alpha$ (30%), $\beta$ (40%) et $\gamma$ (30%) à -60°C
10	29 à 31	+50 et +20	Poudre Ga $\alpha$ fondue + HCl	$\alpha$ (20%), $\beta$ (40%), $\gamma$ (40%) à -65°C
11	32 à 33	+31 et +20	Poudre Ga $\alpha$ fondue	$\beta$ (100%) à -120°C
12	34 à 35	-105 et -110	$\beta$ (100%) à -120°C	$\beta$ (100%) à -120°C

V-1-1. Gallium massif et dispersé

Après nous être assurés que la diffusion des rayons X due au jet de gaz refroidissant et au mylar des fenêtres de l'enceinte était négligeable (moins de 100 coups par minute, ce qui représente moins de 0,2 % du taux moyen de comptage), nous avons corrigé la différence des taux de comptage mesurés respectivement avec les filtres de nickel et de cobalt, des effets de la polarisation et de l'instrumentation et calculé l'intensité moyenne  $\bar{I}(S)$  en unités absolues en utilisant la méthode de mise

à l'échelle de Norman-Krogh Moe suivie d'un affinement du facteur de normalisation ainsi calculé.

Les courbes d'intensité réduite obtenues respectivement à partir d'un échantillon de gallium en grosse masse à la température ambiante et d'un autre composé de fines gouttelettes enrobées d'agent émulsifiant sont comparées à celle récemment publiée par NARTEN [1972], qui a été obtenue à la même température sur du gallium en grosse masse, par des mesures de diffusion des rayons X et des neutrons.

La figure V-1 représente ces trois courbes. On observe un bon accord entre nos mesures d'intensité réduite et celles publiées par NARTEN. Les légères différences relevées sur ces courbes sont dues aux erreurs expérimentales et à celles dues à la mise à l'échelle, ces dernières pouvant être très importantes [GROJHEIM, 1958]. Nous estimons que l'erreur maximale introduite dans le calcul de  $i(S) = \frac{\bar{I}(S)}{I_{\text{coh}}(S)} - 1$  est de l'ordre de 10 % sur le pic principal et atteint 20 % aux grandes valeurs de S.

Une autre illustration est donnée sur la figure V-2. Elle compare les courbes  $i(S)$  obtenues à 45°C et à 50°C par différents auteurs, sur des échantillons massiques, à notre courbe tracée à partir de l'étude d'un échantillon divisé en fines gouttelettes.

L'ensemble de ces résultats montre qu'il n'existe pas de différence significative entre les expériences effectuées sur des échantillons massique ou dispersé. Nous utiliserons donc du gallium divisé en fines gouttelettes, condition indispensable pour accroître l'intervalle de température dans lequel le liquide reste en surfusion.

#### V-1-2. Etude des échantillons dispersés en fonction de la température

Les figures V-3 et V-4 représentent des diagrammes d'intensité moyenne expérimentale  $\bar{I}(S)$  et d'intensité réduite  $i(S)$ , en fonction du vecteur réciproque S, déterminées respectivement

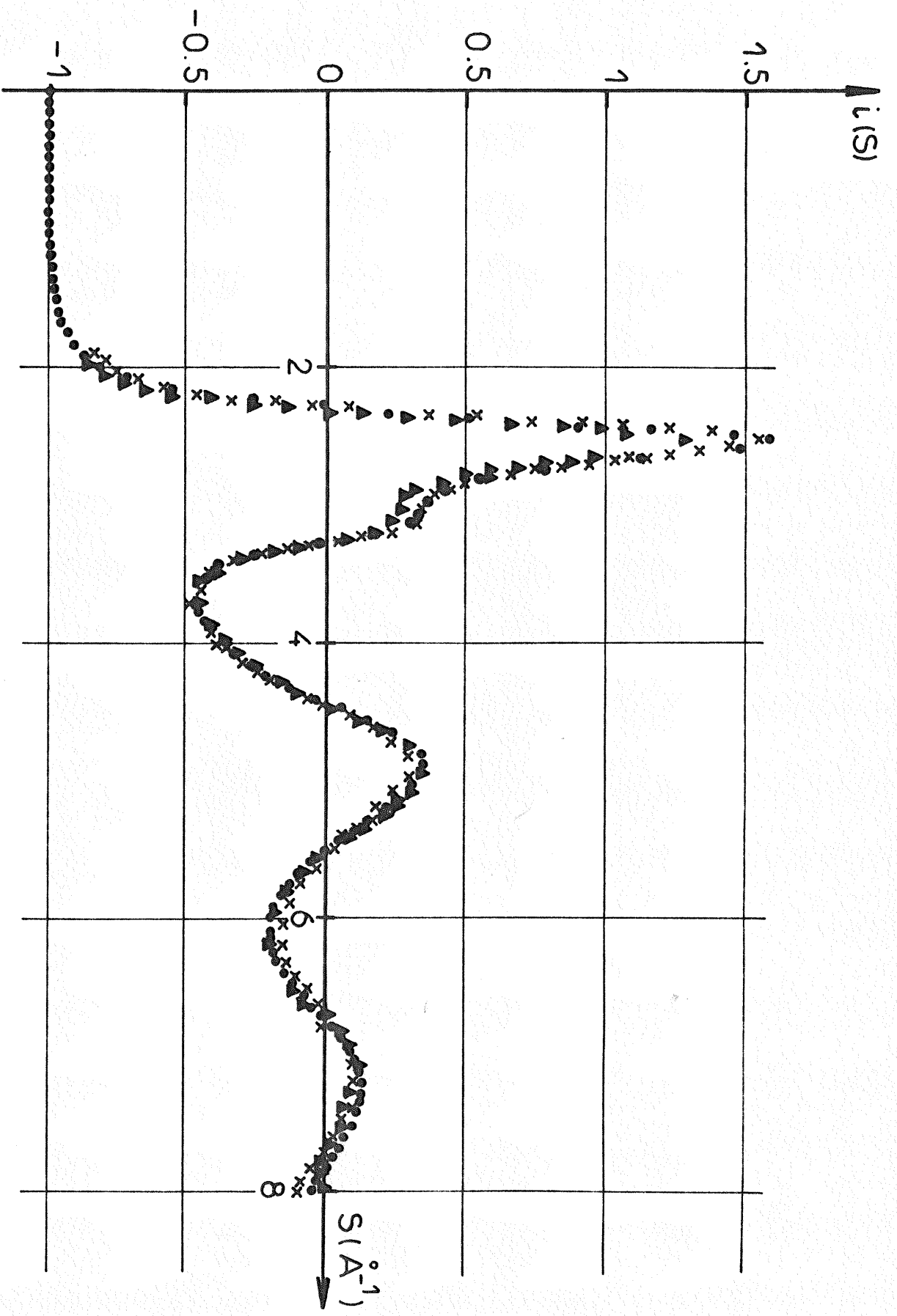


Fig. V-1: Comparaison des diagrammes d'intensité réduite diffusée par le gallium liquide à  $T = +20^{\circ}\text{C}$ .

Gallium en grosse masse {  $\times\times\times$  nos mesures  $\bullet\bullet\bullet$  d'après NARTEN [1972] } Gallium dispersé:  $\Delta\Delta\Delta$  nos mesures

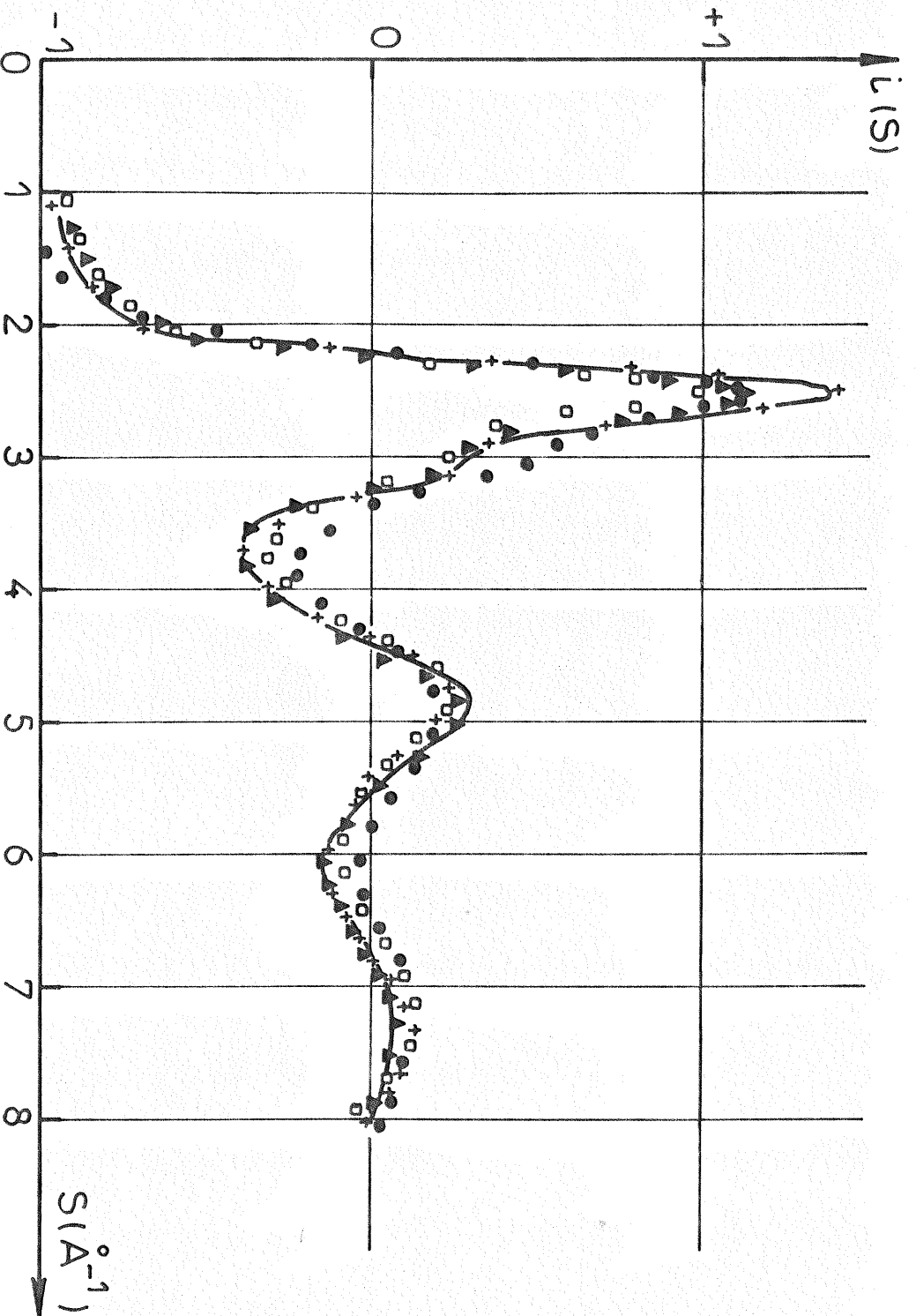


Fig.V- 2 : Comparaison de quelques fonctions  $i(S)$  à  $45^\circ\text{C}$  et  $50^\circ\text{C}$ .

Gallium dispersé : — nos mesures à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

Gallium en mosse continue: ●● d'après RODRIGUEZ [1964] à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

: □□□ d'après ASCARELLI [1966] à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

: +++ d'après RAO [1967] à  $T = 45^\circ\text{C}$ .

: ▲▲▲ d'après WASEDA et SUZUKI [1972] à  $T = 50^\circ\text{C}$ .

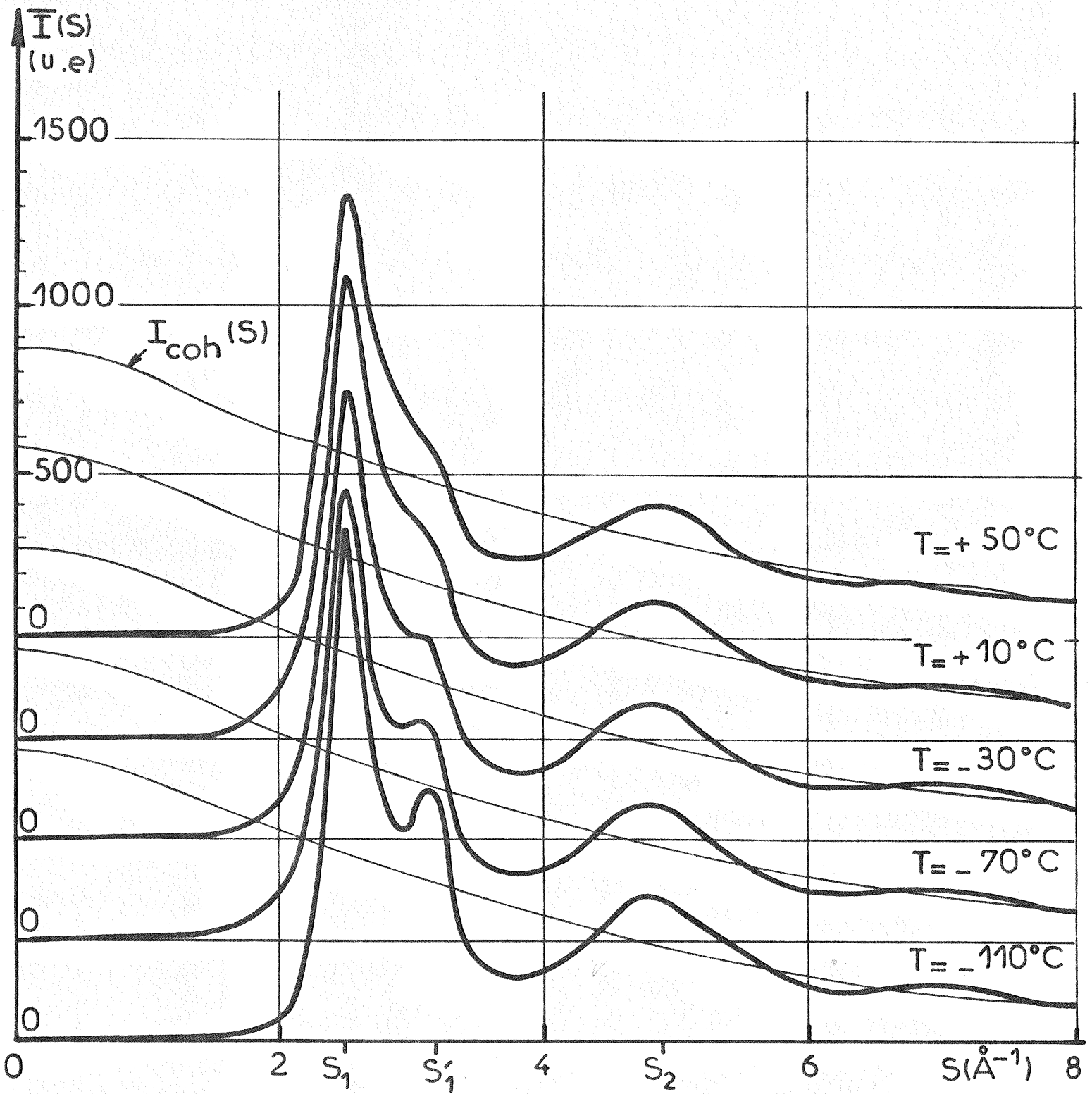


Fig.V-3: Diagrammes d'intensité moyenne corrigée diffusée par le gallium liquide entre  $+50^\circ\text{C}$  et  $-110^\circ\text{C}$ .



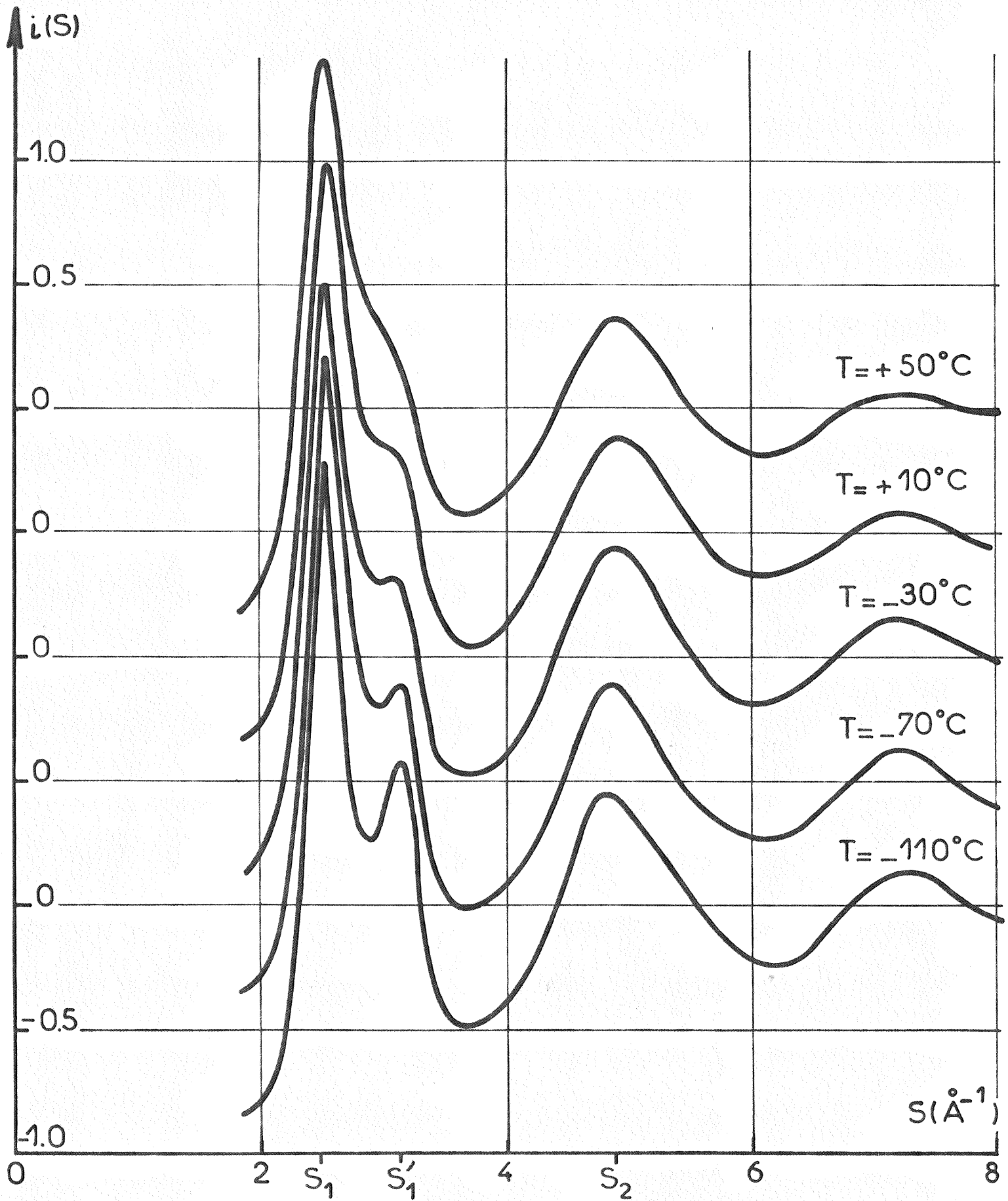


Fig.V-4 : Diagrammes d'intensité réduite diffusée par le gallium liquide entre  $+50^\circ\text{C}$  et  $-110^\circ\text{C}$ .

aux températures + 50, + 10, - 30, - 70 et - 110°C.

Elles montrent que la hauteur du pic principal augmente lorsque la température diminue alors que sa position angulaire reste fixe à  $S_1 \approx 2.50 \text{ \AA}^{-1}$  et que les amplitudes des oscillations de  $i(S)$  croissent sans que changent de façon significative les valeurs de  $S$  pour lesquelles cette fonction s'annule.

Il faut remarquer la présence d'un pic "adjoint" au pic principal. Ce pic secondaire, situé à  $S'_1 \approx 3.12 \text{ \AA}^{-1}$ , à peine apparent à  $T = + 50^\circ\text{C}$  se détache de plus en plus du pic principal à mesure que la température diminue et apparaît nettement séparé vers  $T = - 110^\circ\text{C}$ . Les positions angulaires des pics d'intensité réduite en fonction de la température, ainsi que les valeurs moyennes de  $i(S)$  pour  $S = S_1$  et  $S = S'_1$  sont données dans le tableau V-2. Les courbes de variation de  $i(S_1)$  et  $i(S'_1)$  sont données sur la figure V-5.

TABLEAU V-2

Positions angulaires des pics de  $i(S)$  et valeurs de  $i(S)$  pour  $S = S_1$  et  $S = S'_1$  en fonction de la température

T(°C)	Pic principal		Pic "adjoint"		2e pic $S_2(\text{\AA}^{-1})$	3e pic $S_3(\text{\AA}^{-1})$
	$S_1 (\text{\AA}^{-1})$	$i(S_1)$	$S'_1 (\text{\AA}^{-1})$	$i(S'_1)$		
+ 50	2.48	1.42	3.10	0.25	4.92	7.14
+ 20	2.50	1.48	3.12	0.29	4.90	7.20
Ga mas- sique						
+ 20	2.48	1.48	3.12	0.29	4.90	7.10
- 20	2.50	1.56	3.12	0.36	4.90	7.20
- 60	2.50	1.70	3.12	0.41	4.90	7.20
- 70	2.48	1.75	3.12	0.44	4.90	7.20
- 80	2.52	1.79	3.12	0.46	4.90	7.20
- 90	2.48	1.84	3.12	0.48	4.92	7.20
- 100	2.52	1.89	3.10	0.53	4.90	7.2
- 110	2.50	1.93	3.12	0.56	4.86	7.3

## V-2. INTERPRÉTATION

### V-2-1. Interprétation directe des diagrammes d'intensité

Quoique cette méthode soit encore aujourd'hui un sujet de controverses, nous comparons, comme l'ont fait certains auteurs [HENDUS, 1947], la courbe de l'intensité diffusée par le gallium liquide aux diagrammes de Debye-Scherrer des différentes phases cristallines du gallium.

La figure V-6 représente le diagramme d'intensité moyenne corrigée  $\bar{I}(S)$  diffusée par le gallium liquide à  $-110^{\circ}\text{C}$  (température la plus basse atteinte dans ce travail et à laquelle le liquide peut donner l'une quelconque des phases métastables par rupture de la surfusion), ainsi que ceux relatifs aux phases  $\text{Ga } \alpha$ ,  $\text{Ga } \beta$ ,  $\text{Ga } \delta$  et  $\text{Ga } \gamma$ .

On remarque que le pic principal du liquide se situe dans la zone du vecteur réciproque  $S$  où les diagrammes des phases métastables comportent des raies intenses, c'est-à-dire que les raies intenses des diagrammes des phases métastables semblent se rassembler autour de  $S_1$  alors que cela est moins marqué pour le diagramme de la phase stable  $\text{Ga } \alpha$  où la répartition est plus étalée.

D'autre part, certains auteurs rattachent l'existence et la position du pic principal de  $i(S)$  à une "distance fréquemment réalisée dans le liquide" et généralement due à un assemblage assez compact d'atomes agrégés par liaison métallique, et celle du pic "adjoint" à la présence d'une liaison plus courte généralement interprétée comme "covalente". La présence de ce dernier pic dans les diagrammes de diffusion des éléments comportant des liaisons covalentes, comme le germanium, et son absence dans ceux des alcalins ou des gaz rares, semblent justifier ce raisonnement. Ceci montrerait que dans le gallium liquide, il peut y avoir une coexistence de liaisons "covalentes" et de liaisons métalliques. La diminution de la hauteur du pic "adjoint", lorsque la température croît, peut s'expliquer par une décroissance progressive de la contribution des liaisons "covalentes" ou par l'élargissement et la diminution du pic principal dus à "l'augmentation des fluctuations thermiques des atomes" [WILSON, 1965].

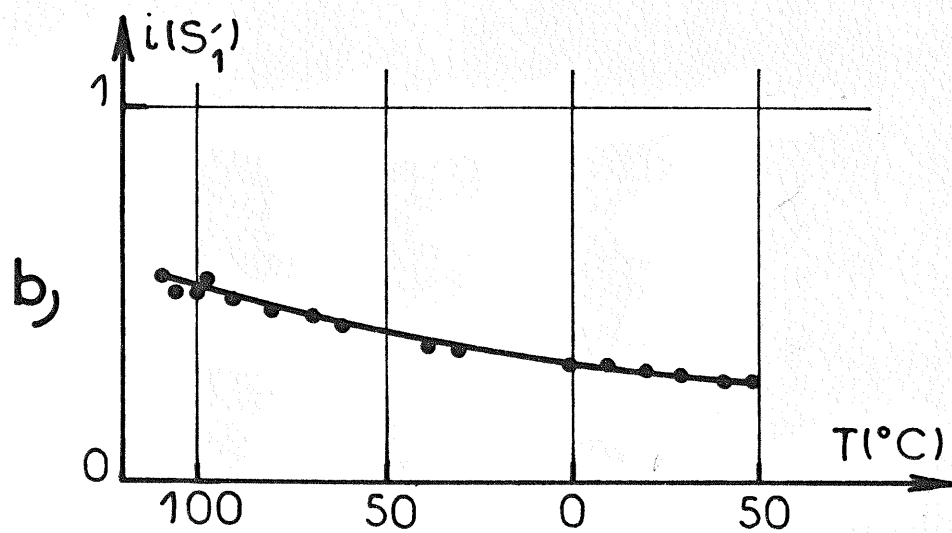
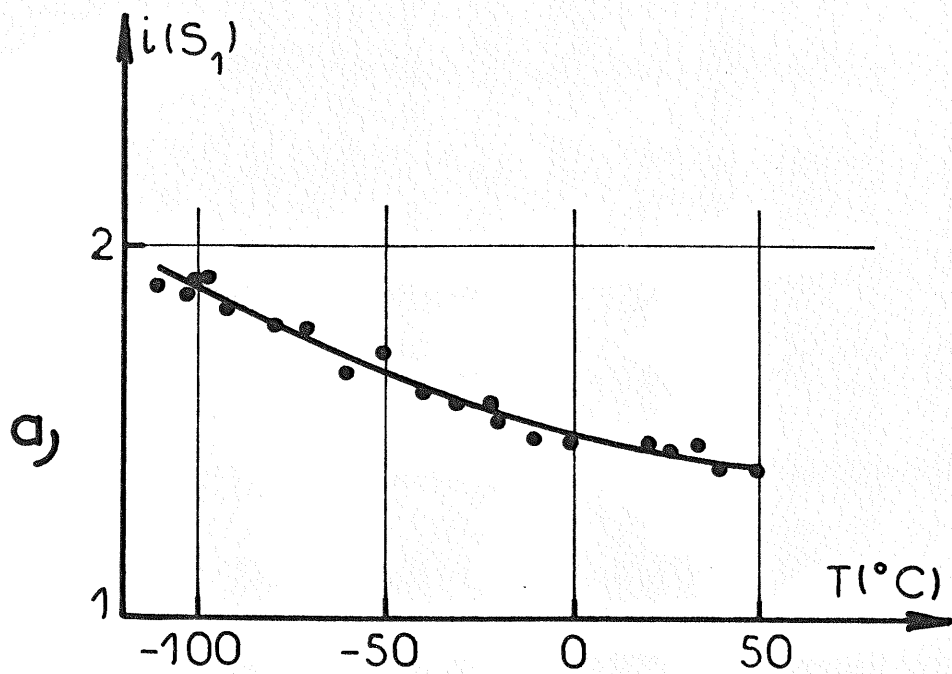


Fig.V-5: Variation en fonction de la température de la hauteur des pics principal (courbe a) et "adjoint" (courbe b) de  $i(S)$ .

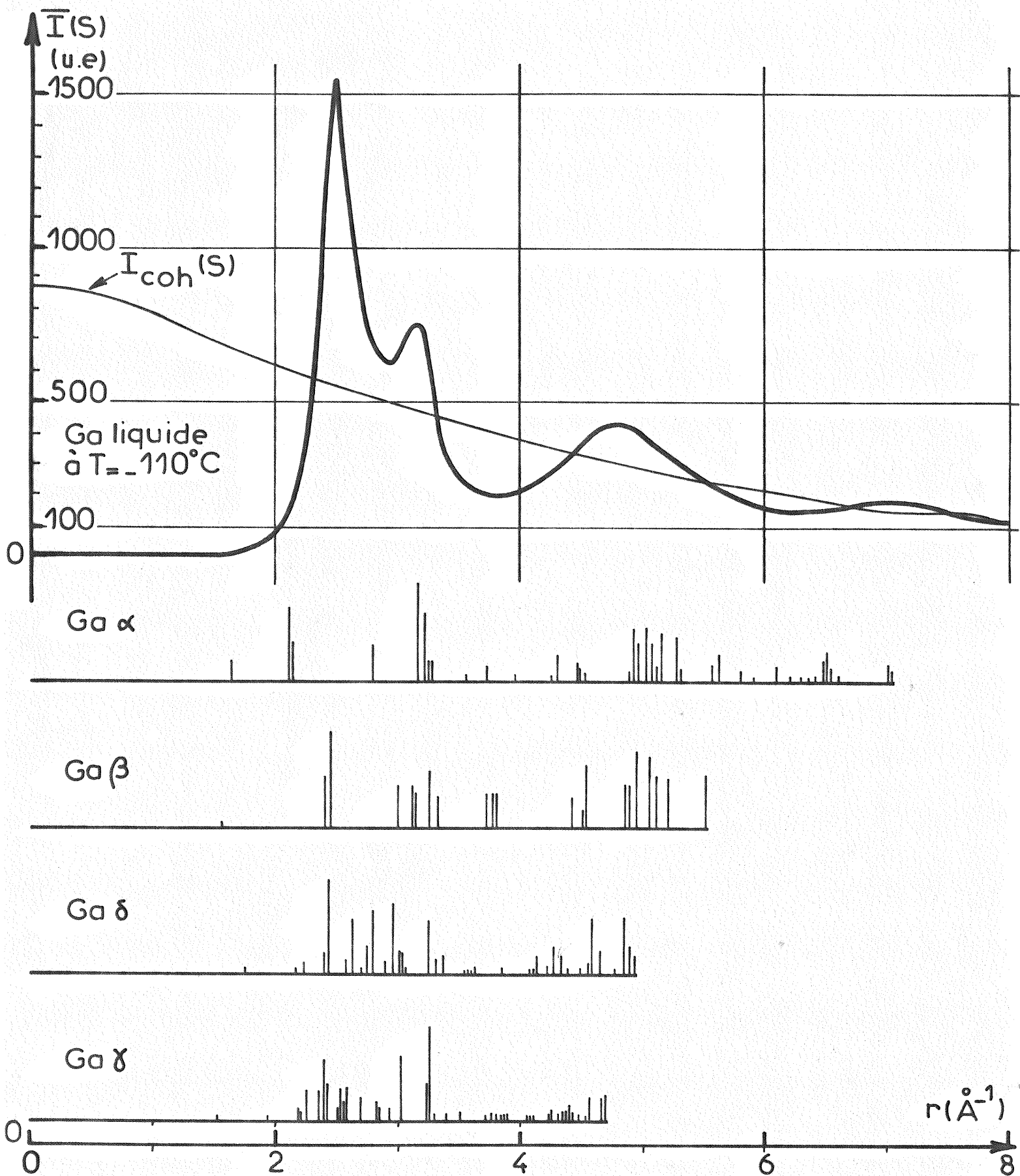


Fig.V-6: Comparaison des diagrammes d'intensité diffusée par le gallium liquide et les différentes phases cristallines.

Il est intéressant d'essayer de séparer ces deux contributions par l'étude de l'évolution en fonction de la température de la hauteur de ce pic "adjoint" soit par "symétrisation" du pic principal de  $\bar{I}(S)$  [HENDUS, 1947], soit par extrapolation du flanc droit du pic principal de  $i(S)$  jusqu'au minimum correspondant de cette fonction (figure V-7a).

La figure V-7b représente l'évolution avec la température de la hauteur  $\Delta i(S'_1)$  du pic "adjoint" de  $i(S)$  isolé par la seconde méthode. Une comparaison entre cette figure et celle (a) représentant la variation de  $i(S_1)$  avec la température montre qu'entre + 50 et - 110°C, le pic principal augmente d'environ 35 % alors que le pic "adjoint" augmente de 90 %. Dans ce même intervalle de température, le rapport  $\frac{i(S'_1)}{i(S_1)}$  augmente de 65 % lorsque la température diminue.

Ceci semble indiquer que si on attribue l'augmentation du pic principal à une augmentation de l'ordre à courte distance lorsque la température diminue, il n'en est pas de même pour celle du pic "adjoint" laquelle serait due, au moins en partie, à une augmentation de la contribution des "liaisons covalentes". Quoique difficile à chiffrer, cette contribution reste, néanmoins, relativement faible devant celle des liaisons métalliques. Dans la mesure où le gallium solide amorphe peut être considéré comme étant la forme vers laquelle tend le gallium liquide lorsque la température diminue, la contribution des "liaisons covalentes" reste inférieure à celle des autres liaisons, puisque les diagrammes de diffusion des dépôts amorphes, obtenus par diffraction des électrons, montrent que le pic situé à  $S = S'_1$  reste quand même inférieur à celui situé à  $S = S_1$  (figure V-8).

#### V-2-2. Interprétation des fonctions de distribution

Le calcul de la transformée de Fourier du produit  $S i(S) T(S)$  permet d'interpréter quantitativement les propriétés structurales du gallium liquide entre + 50°C et - 110°C et de les comparer aux travaux d'autres auteurs .

##### 1) Distribution atomique radiale $D(r)$

La figure V-9 représente les courbes de distribution atomique radiale aux températures extrêmes où nos expériences ont

été réalisées. Par suite de l'effet du facteur de convergence  $T(S)$  et de la faible limite supérieure d'intégration  $S_M$ , ces courbes possèdent peu d'oscillations pour les courtes distances radiales et présentent des pics peu résolus.

La comparaison de ces courbes à la répartition des voisins dans  $Ga\alpha$  et  $Ga\beta$ , calculée à partir de leurs structures cristallines (figure V-9) montre que la première couche de coordinance du liquide, rendue symétrique par la méthode B autour de  $r_B \approx 2.92\text{\AA}$ , qui s'étend ainsi jusqu'à  $r = 3.65\text{\AA}$  et qui contient 9.7 à 10 atomes concorde bien avec une couche de  $Ga\beta$  de même rayon extrême  $3.65\text{\AA}$ , contenant 10 atomes mais s'écarte beaucoup de la couche analogue de  $Ga\alpha$  où celle-ci ne contient que 7 atomes. Ceci montre, dans ce domaine, une plus grande différence entre le liquide et la forme stable  $\alpha$  qu'entre le liquide et la forme métastable  $\beta$ <sup>(1)</sup>.

Les nombres de voisins trouvés dépendent beaucoup de la méthode de dénombrement utilisée. Le tableau V-3 donne les valeurs de ces paramètres structuraux calculées en utilisant les méthodes décrites précédemment (cf. paragraphe II-3) ainsi que les résultats donnés par certains auteurs.

(1) Dans  $Ga\delta$  et  $Ga\gamma$ , une telle comparaison est impossible en raison de l'existence d'atomes non équivalents.

TABLEAU V-3

Paramètres structuraux du gallium liquide entre + 50 et - 110°C [D(r)]

No	T (°C)	$S_M$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	M (S)	Méthode A		Méthode B		Méthode C		Méthode D	
				$r_A$ ( $\text{\AA}$ )	$N_1(A)$ (atomes)	$r_B$ ( $\text{\AA}$ )	$N_1(B)$ (atomes)	$N_1(C_1)$ (atomes)	$N_1(C_1)$ (atomes)	$r_D$ ( $\text{\AA}$ )	$N_1(D)$ (atomes)
24	+ 50	8	T(S)	2.87	9.5	2.92	9.7	11.7	9.3	3.62	11.0
(*)	+ 50	10.24	C(S)	-	-	2.84	7.2	9.0	-	3.3	8.1
(*)	+ 50	6.6	C(S)	-	-	2.9	9.3	10.	-	3.6	9.8
1	+ 20	8	T(S)	2.88	9.3	2.92	9.9	11.5	9.9	3.6	10.9
(**)	+ 20	8	T(S)	2.88	9.2	2.92	9.5	11.0	9.5	3.65	11.3
2	+ 20	8	T(S)	2.87	9.1	2.92	9.8	11.3	8.9	3.57	10.6
20	- 30	8	T(S)	2.88	9.6	2.92	9.9	11.3	9.3	3.60	10.9
14	- 70	8	T(S)	2.85	8.7	2.93	9.8	11.2	9.0	3.56	10.6
14	- 80	8	T(S)	2.87	9.7	2.92	9.7	11.2	9.3	3.60	10.8
6	-100	8	T(S)	2.85	9.2	2.90	10.0	10.7	9.1	3.55	10.7
35	-110	8	T(S)	2.85	8.9	2.90	9.5	11.3	9.8	3.60	11.0

(Les chiffres de la première colonne indiquent les numéros de nos propres expériences)

(\*) d'après ASCARELLI [1966].

(\*\*) d'après NARTEN [1972].

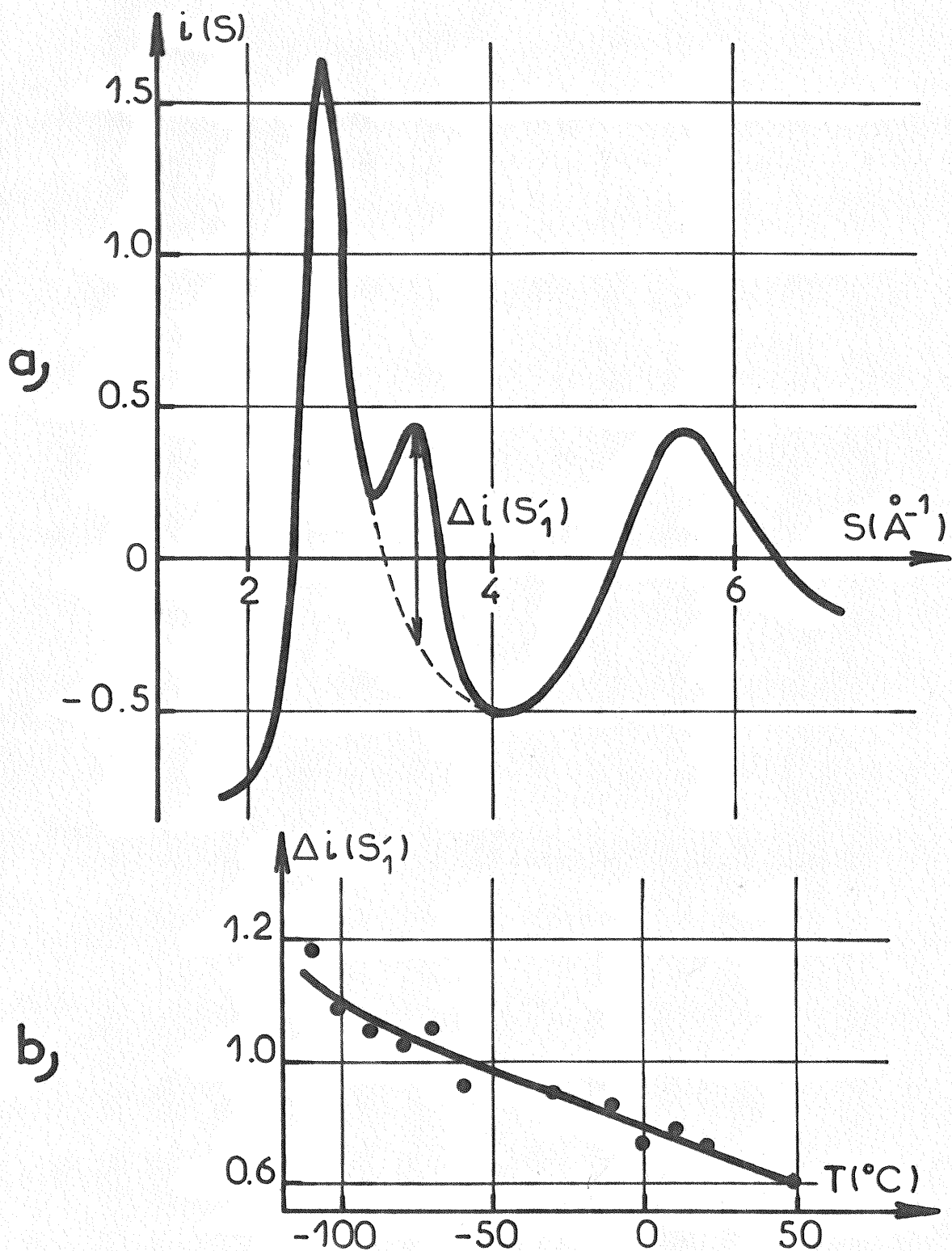


Fig.V-7: Séparation des pics principal et "adjoint" de  $i(S)$ .

a) Détermination de la différence  $\Delta i(S'_1)$  par extrapolation du flanc droit du pic principal de  $i(S)$ .

b) Variation de  $\Delta i(S'_1)$  avec la température.



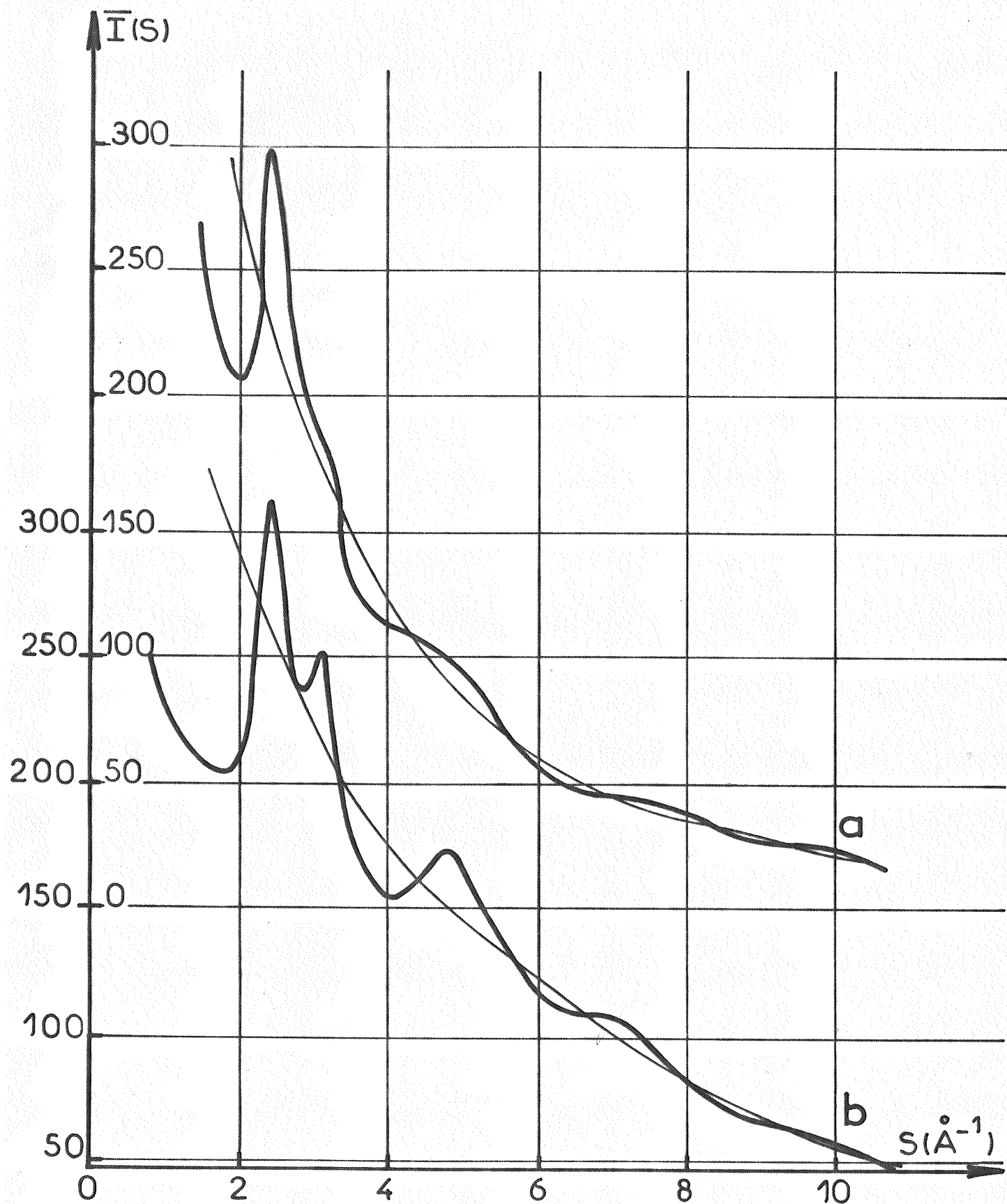


Fig.V-8: Diagrammes de diffraction électronique [LEONHARDT et al., 1961].  
 a, Gallium liquide à 20°C [ROSSTEUTSCHER, 1959].  
 b, Gallium solide amorphe à 4.2°K [BÜCKEL, 1954].

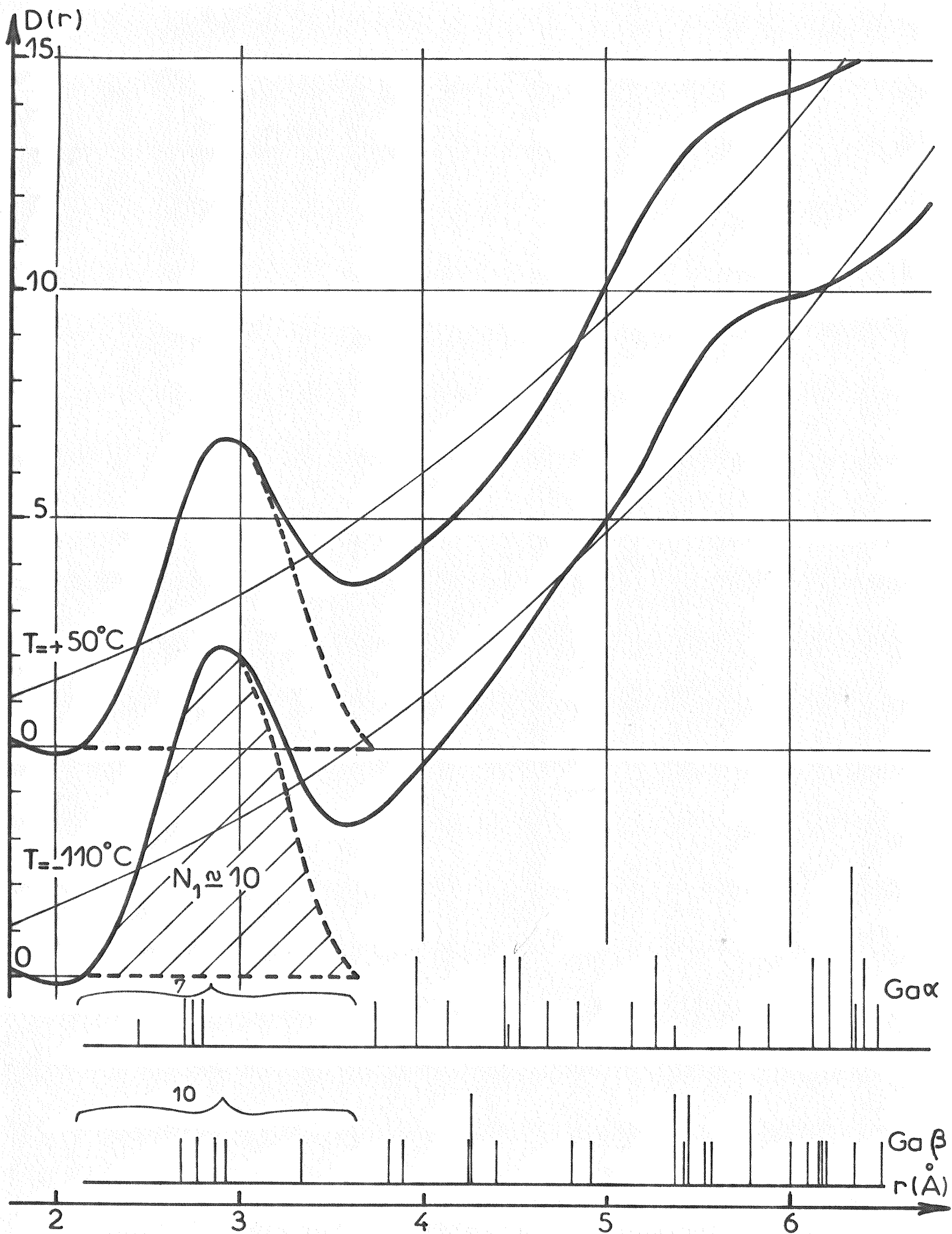


Fig.V- 9: Fonctions de distribution atomique radiale du gallium liquide à  $T = +50^\circ\text{C}$  et  $-110^\circ\text{C}$  et répartition des voisins dans  $\text{Ga}\alpha$  et  $\text{Ga}\beta$ .

2) Fonctions de distribution de paire P(r)

La figure V-10 représente les fonctions de distribution de paire P(r) à différentes températures. Ces courbes ont été analysées à l'aide de fonctions de formes convoluées avec des gaussiennes de différentes largeurs (cf. paragraphe II-3). Le tableau V-4 donne les résultats de ce traitement.

TABLEAU V-4

Paramètres structuraux du gallium liquide entre  
+ 50 et - 110°C [P(r)]

T (°C)	l (Å)	r <sub>1M</sub> (Å)	N <sub>1</sub> (atomes)	l (Å)	r <sub>2M</sub> (Å)	N <sub>2</sub> (atomes)
+ 50	0.50	2.88	7.8	0.45	3.6	4.1
+ 20	0.45	2.88	7.8	0.45	3.6	3.9
+ 20(*)	0.45	2.90	8.1	0.45	3.6	3.8
- 10	0.45	2.88	8.0	0.45	3.6	3.9
- 30	0.38	2.87	7.9	0.45	3.6	3.6
- 60	0.38	2.85	7.7	0.45	3.6	3.6
- 80	0.38	2.87	7.8	0.45	3.6	3.5
- 90	0.38	2.88	7.7	0.45	3.6	3.6
-100	0.38	2.85	8.0	0.45	3.6	3.6
-110	0.35	2.87	7.8	0.45	3.6	3.5

(\*) Gallium en masse continue.

3) Fonctions de distribution atomique radiale d'excès E(r)

La figure V-11 représente le premier pic de quelques fonctions E(r) entre + 50 et - 110°C. La mesure de l'aire positive sous ce premier pic donne l'excès  $\Delta N_1$  à la moyenne du nombre d'atomes sous ce pic et permet d'établir le tableau V-5 et de construire la figure V-12.

TABLEAU V-5

Nombre d'atomes d'excès  $\Delta N_1$  correspondant au premier maximum de  $E(r)$

$T(^{\circ}C)$	$\Delta N_1$ (atomes)	$T(^{\circ}C)$	$\Delta N_1$ (atomes)	$T(^{\circ}C)$	$\Delta N_1$ (atomes)	$T(^{\circ}C)$	$\Delta N_1$ (atomes)
+ 50	3.5	- 20	3.7	- 70	3.6	- 100	3.8
+ 10	3.6	- 30	3.7	- 80	3.75	- 110	3.75
- 10	3.6	- 40	3.65	- 90	3.7		

4) Fonctions de répartition radiale  $g(r)$

La figure V-13 montre deux courbes de répartition radiale  $g(r)$  obtenues aux températures extrêmes + 50°C et - 110°C à partir des mesures de diffusion.

V-3 : DISCUSSION

1) Comparaison avec le solide

Nous avons d'autre part calculé l'environnement atomique jusqu'à 6 Å dans les phases cristallines  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\delta$  et  $\gamma$ . A la distance radiale  $r_k$ , rayon de la  $k^{i\text{ème}}$  couche de coordinance d'un atome quelconque de ces phases, est associée une fonction de paire individuelle :

$$P_k(r) = F_T(r - r_k)$$

Nous avons ensuite calculé la somme suivante :

$$P_s(r) = \sum_k \frac{N_k}{r_k} P_k(r)$$

$k$  atteint rapidement le nombre 100 lorsque  $r$  se rapproche de 6 Å.

Pour les formes solides  $Ga\delta$  et  $Ga\gamma$ , les fonctions de paire  $P_{iS}(r)$  ont été calculées en considérant l'environnement de l'atome du type  $i$  et en déterminant  $P_S(r)$  moyen à partir de la relation :

$$P_S(r) = \frac{\sum_{i=1}^n \gamma_i P_{iS}(r)}{\sum_{i=1}^n \gamma_i}$$

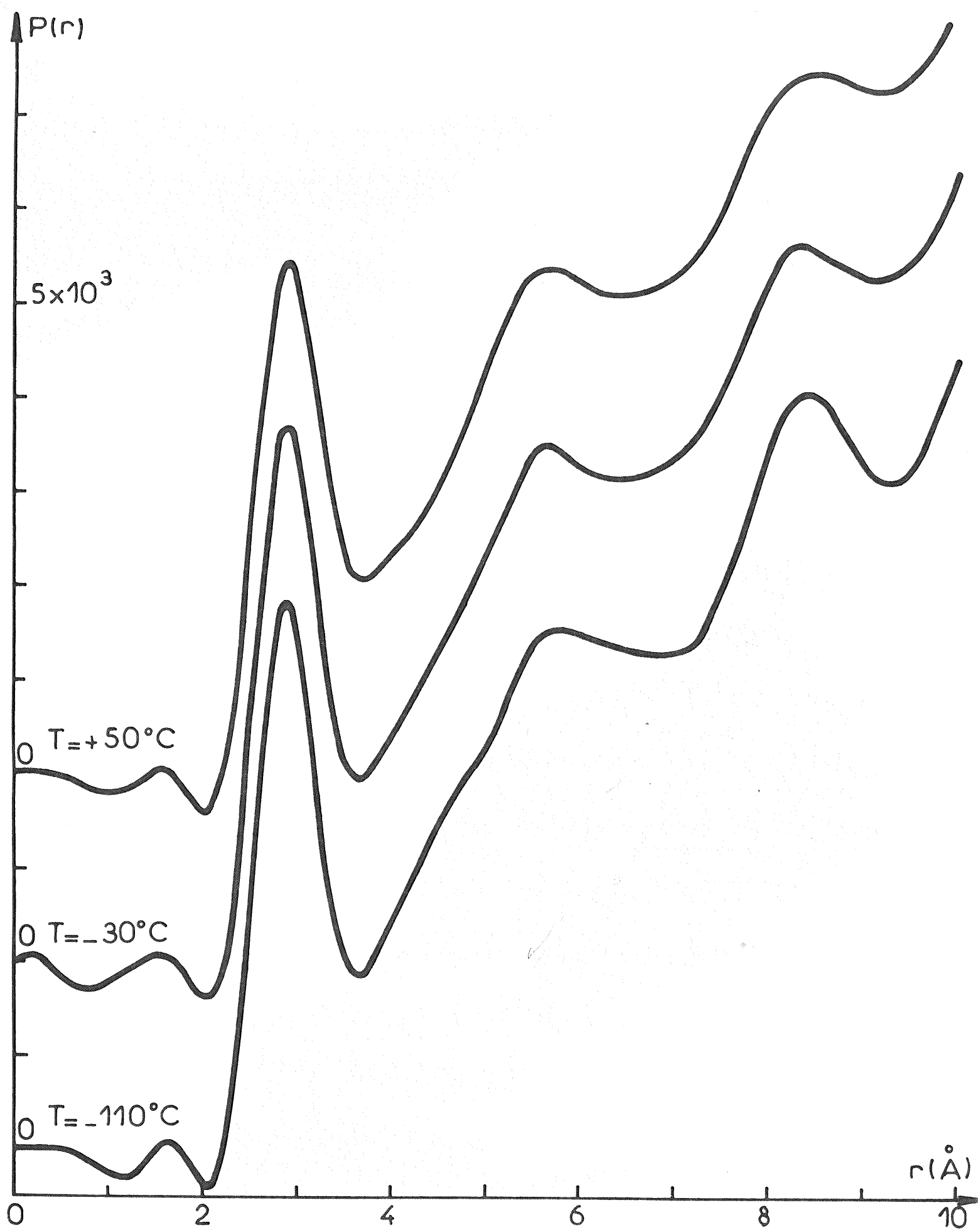


Fig.V-10: Fonctions de distribution de paires  $P(r)$  du gallium liquide à  $+50$ ,  $-30$  et  $-110^\circ\text{C}$ .

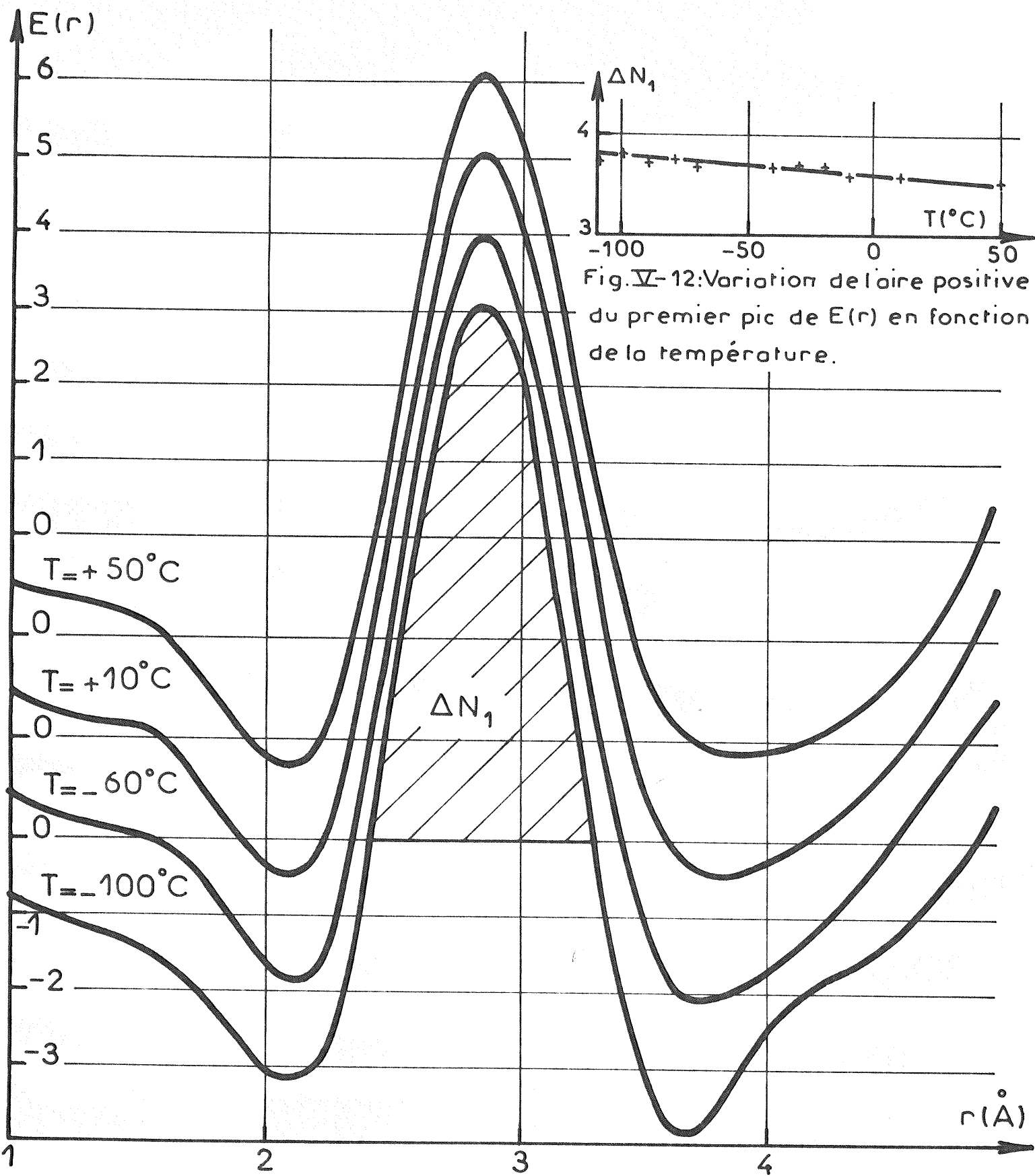


Fig.V-12: Variation de l'aire positive du premier pic de  $E(r)$  en fonction de la température.

Fig.V-11: Premiers pics de quelques fonctions de distribution atomique radiale d'excès  $E(r)$  à différentes températures.

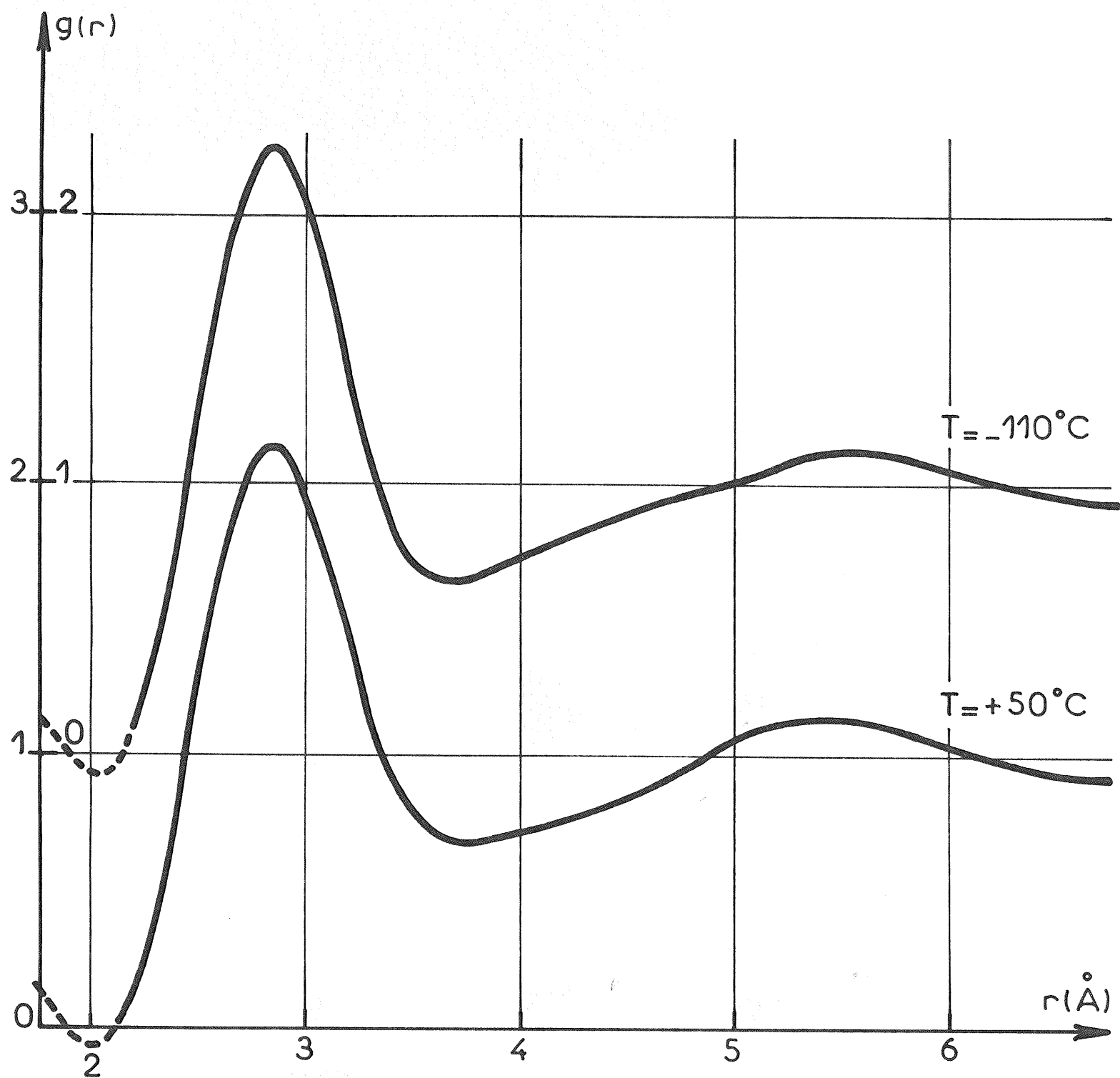


Fig.V-13: Fonctions de répartition radiale  $g(r)$  du gallium liquide à  $T = +50^\circ\text{C}$  et  $-110^\circ\text{C}$ .

où  $\gamma_i$  est le nombre d'atomes équivalents de type  $i$  dans la maille cristalline et  $n$  le nombre de type d'atomes non équivalents dans cette maille.

La comparaison des fonctions  $P(r)$  du liquide à celles  $P_S(r)$  des différentes phases cristallines montre que la structure du liquide s'écarte beaucoup plus de celle de la forme stable  $Ga\alpha$  que de celles des formes métastables  $Ga\beta$ ,  $Ga\delta$  et  $Ga\gamma$ . Dans le tableau V-6, nous avons réuni les distances radiales où ces fonctions présentent des maxima ou des minima. En effet l'examen du tableau V-6 et de la figure V-14 montre que le rayon de la première couche de coordinance de la phase stable ( $r_1 = 2.67 \text{ \AA}$ ) est plus petit que celui du liquide ou des phases métastables ( $r_1$  moyen =  $2.86 \text{ \AA}$ ). Rappelons aussi que le liquide et les phases métastables sont plus denses que  $Ga\alpha$ . D'autre part, on remarque, que vers  $r = 5.6 \text{ \AA}$ , toutes les formes cristallines autres que  $Ga\alpha$  présentent un maximum de densité atomique

TABLEAU V-6

Comparaison des abscisses des maxima et des minima des fonctions  $P(r)$  et  $P_S(r)$ .

	Abscisses des maxima de $P(r)$ ( $\text{\AA}$ )			Abscisses des minima de $P(r)$ ( $\text{\AA}$ )		
$Ga\alpha$	2.67	4.40	6.25	3.30	5.62	-
$Ga\beta$	2.82	4.22	5.50	3.45	4.80	-
$Ga\delta$	2.87	4.55	5.95	3.80	5.00	6.42
$Ga\gamma$	2.88	4.55	5.85	3.55	5.17	6.32
Ga liquide	2.88	-	5.65	3.70	-	-

Ainsi la répartition atomique dans le gallium liquide présente certaines analogies avec les répartitions dans les phases cristallines métastables  $\beta, \delta$  et  $\gamma$ ; par contre la répartition des atomes dans la phase solide stable  $\alpha$  s'écarte de toutes les autres.

Ceci rejoint les remarques formulées au moment de la discussion des diagrammes d'intensité et confirme certaines conclusions faites par ASCARELLI [1966] et BERNDT et HIGHT [1967].



Cependant ces analogies ne peuvent aboutir aisément à l'établissement d'un modèle atomique dans le liquide ; en effet, nous remarquons que les fonctions  $P_S(r)$  des solides comportent toutes des pics entre 4.20 et 4.50 Å, pics qui n'apparaissent pas dans la fonction  $P(r)$  du liquide.

### 2) Influence du pic "adjoint" sur les courbes de distribution radiale

Nous avons voulu étudier l'influence de la grandeur relative du pic "adjoint" existant sur la courbe d'intensité  $i(S)$  donnée par le gallium liquide sur les fonctions de distribution atomique. A cet effet, nous avons fait le calcul des distributions atomiques radiales  $D_4(r)$  et  $D_3(r)$  du gallium liquide à  $-110^\circ\text{C}$  en supposant que le pic "adjoint" de  $i(S)$  est éliminé (courbe 2 : figure V-15) ou que le pic est très amplifié par rapport au premier situé à  $S = S_1$ , au point qu'il devient pic principal de  $i(S)$  (courbe 3, figure V-15). Sur la figure V-15, on compare les fonctions  $D_4(r)$  et  $D_3(r)$  à la fonction  $D_4(r)$  déjà calculée précédemment. On remarque que la suppression du pic "adjoint" n'entraîne pas de changement notable dans la structure du gallium liquide alors qu'une amplification de ce pic modifie la périodicité de  $D_4(r)$  qui semble se rapprocher plus de celle de  $P_S(r)$  de  $\text{Ga}\alpha$  que de celle d'une des phases métastables. Cette dernière remarque résulte de la comparaison de la courbe  $D_3(r)$  (figure V-15) à la courbe  $P_S(r)$  de distribution de paire calculée du gallium solide  $\alpha$ .

Ainsi semble se confirmer la relation entre le pic "adjoint" de  $i(S)$  et la présence de liaisons courtes analogues à celles qui existent dans  $\text{Ga}\alpha$ .

### 3) Effet de la température

L'étude de l'évolution des paramètres structuraux du gallium liquide avec la température ne montre pas de changements notables entre  $+50^\circ\text{C}$  et  $-110^\circ\text{C}$ . Les variations possibles des nombres de proches voisins calculés à partir de  $D(r)$  ou  $P(r)$  sont largement comprises dans les marges d'erreur qui sont de l'ordre de 0.4 atome pour  $D(r)$  et 0.2 atome pour  $P(r)$ .

Quelques variations significatives sont pourtant décelées en fonction de la température ; elles sont généralement dues à

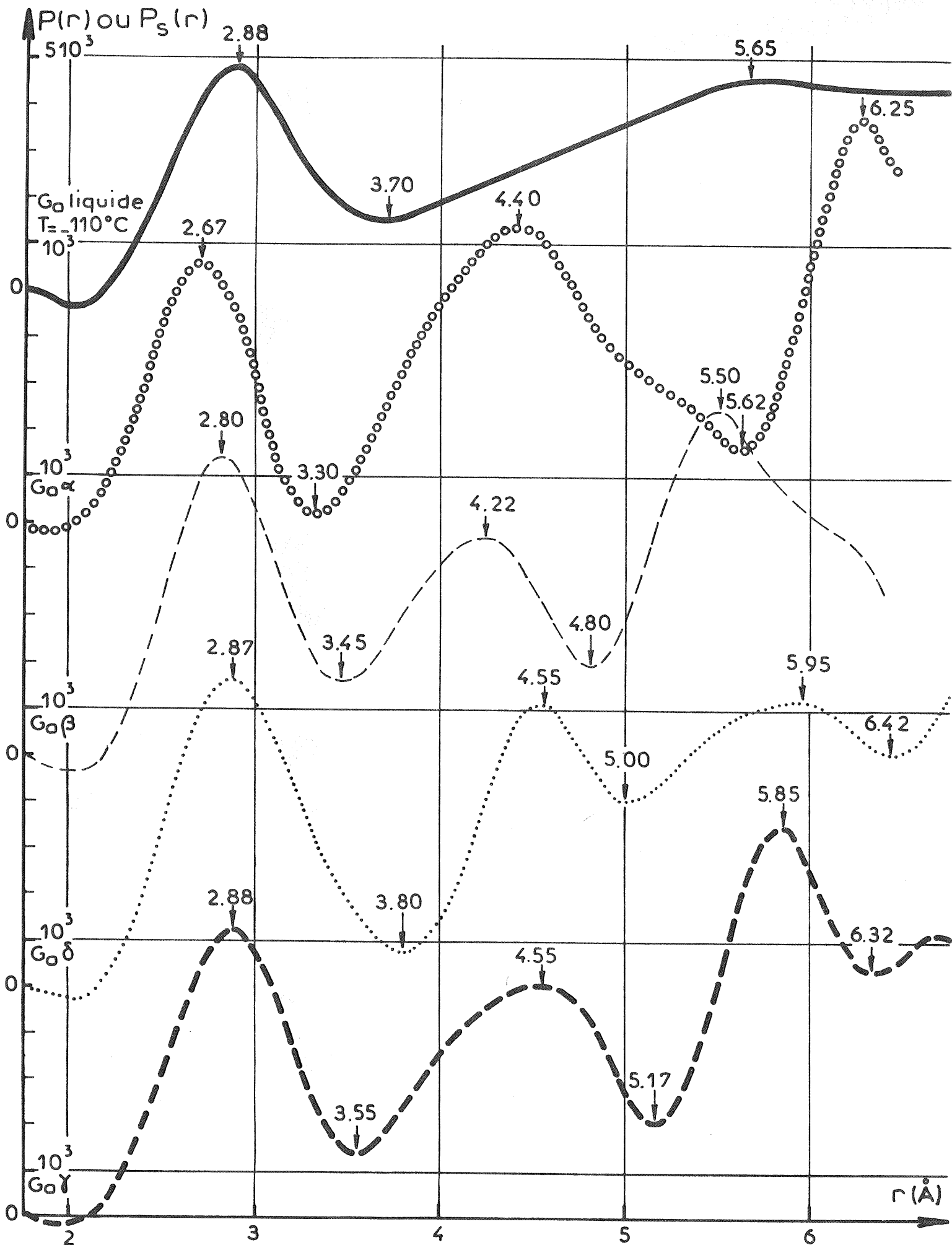


Fig.V-14: Comparaison des fonctions de distribution de paire  $P(r)$  du gallium liquide à  $-110^\circ\text{C}$  et  $P_s(r)$  des phases cristallines  $G_0\alpha$ ,  $G_0\beta$ ,  $G_0\delta$  et  $G_0\gamma$ .

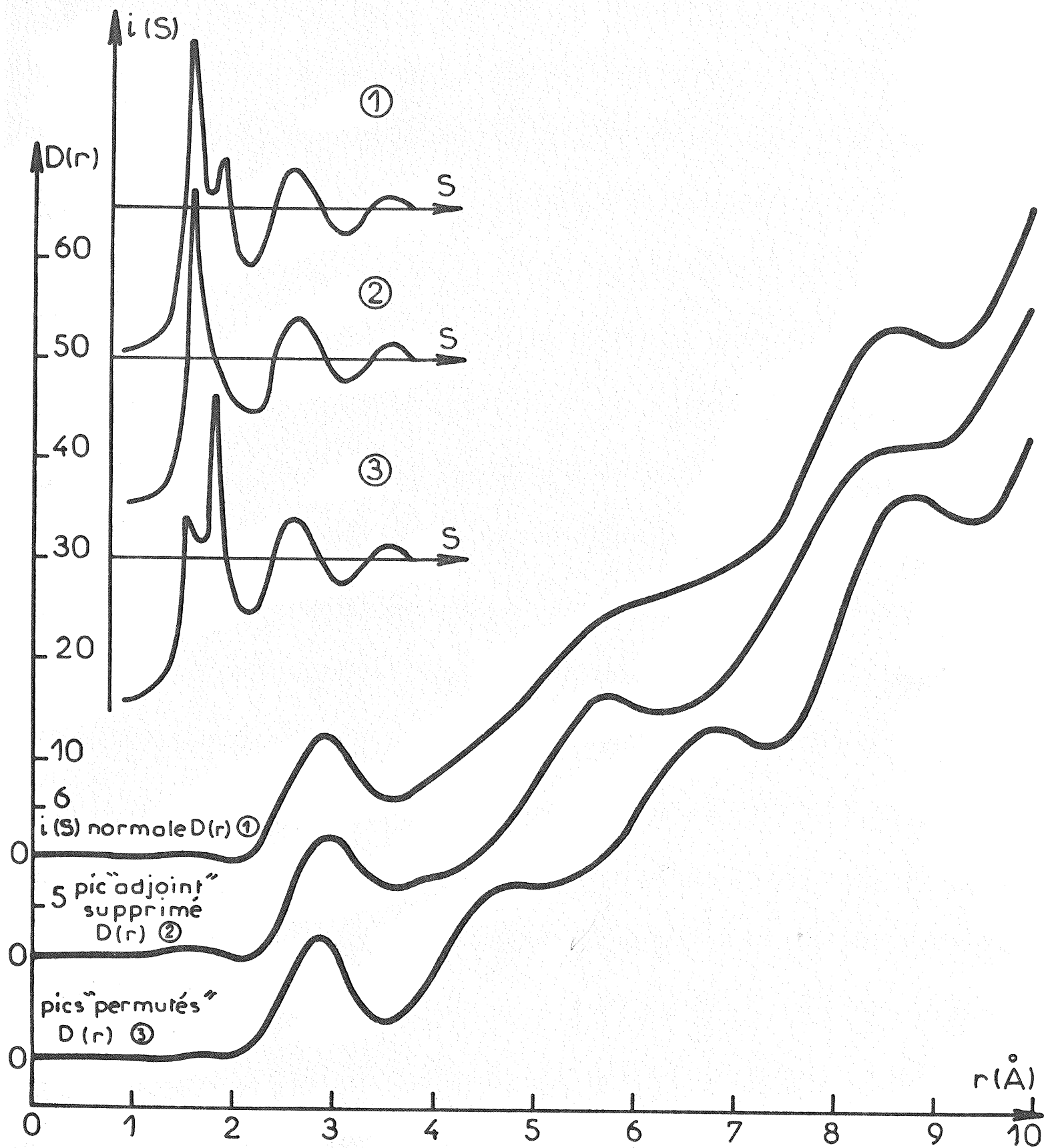


Fig.V-15: Etude de l'influence du pic "adjoint" de  $i(S)$  sur la fonction de distribution atomique radiale  $D(r)$ .

l'augmentation de contraste dans  $i(S)$  lorsque la température diminue ainsi qu'aux légères variations de densité avec la température. C'est ainsi qu'on observe une variation de la largeur  $l$  de la gaussienne avec laquelle on a convolué la fonction de forme  $F_T(r - r_k)$  pour rendre compte du profil du flanc gauche du premier pic de  $P(r)$  : Tableau V-4, colonne 2 et figure V-16. En effet, cette largeur a tendance à augmenter à mesure que la température augmente ce qui traduit une augmentation de la dispersion des distances interatomiques. De même le nombre d'atomes répartis à  $r = 3.6\text{\AA}$ , calculé à l'aide des fonctions  $P(r)$  tend aussi à augmenter avec la température, par suite de l'interpénétration des couches de coordinance et de la diminution du degré d'ordre à courte distance. Ce même phénomène explique la diminution du nombre d'atomes d'excès (tableau V-5) et de la hauteur du pic principal de  $g(r)$ . Cependant, ces variations sont très faibles et ne correspondent pas à un changement fondamental de la structure du gallium liquide avec la température.

#### V-4 : COMPARAISON AVEC D'AUTRES TRAVAUX

Notre étude ayant été effectuée dans le domaine de température compris entre  $+ 50$  et  $- 110^\circ\text{C}$ , nous nous efforcerons de comparer nos résultats à ceux obtenus par d'autres auteurs.

La comparaison de nos résultats avec ceux de la littérature montre une grande diversité. Sur les tableaux V-7 et V-8, nous avons apporté les principales données concernant les intensités diffusées et les fonctions de distribution atomique radiale. Dans le but de permettre une comparaison plus complète, nous y avons porté chaque fois que c'est possible, les conditions expérimentales et les méthodes de calcul utilisées.

Le premier travail de diffusion de rayonnement sur le gallium liquide fut effectué à  $18$  et  $45^\circ\text{C}$  par MENKE [1932]. Cet auteur rapporte que le pic "adjoint" d'intensité, observé à  $T = 18^\circ\text{C}$ , disparaît à  $T = 45^\circ\text{C}$  et n'entraîne aucune singularité décelable dans la fonction de répartition radiale  $g(r)$ . Le nombre de premiers voisins calculé par HENDUS [1947] à partir des résultats de MENKE est relativement grand :  $14$  à  $15$  atomes (méthode  $C_1$ ).

RODRIGUEZ [1964] effectue des mesures de diffusion de rayons X entre  $0$  et  $50^\circ\text{C}$  et n'observe aucun effet notable de la

température sur les diagrammes d'intensité ni sur les courbes de distribution radiale. Cet auteur attribue le pic "adjoint" à l'existence dans le liquide d'une molécule Ga-Ga analogue à celle existant dans Ga $\alpha$  et il indique que l'étude de la structure par transformée de Fourier ne peut déceler ce voisin plus rapproché.

D'autres auteurs travaillant dans un plus grand intervalle de température trouvent un changement de cette structure avec la température. Nous citerons le travail d'ASCARELLI [1966] qui, par diffusion des neutrons, à T = 50°C et 150°C, observe une diminution du nombre de coordinance avec la température. Cet auteur propose de faire des mesures de diffusion sur le gallium liquide vers - 16°C où il prévoit un nombre de coordinance de 10 (méthode B). Il montre que la structure du liquide est plus proche de celle de Ga $\beta$  que de celle de Ga $\alpha$ ; la comparaison des propriétés de ces phases : masse volumique, résistivité électrique et potentiel interionique confirme cette analogie.

Un récent travail de diffusion des rayons X sur le gallium liquide à 50°C est dû à WASEDA et SUZUKI [1972], lesquels remarquent que le rapport  $K = \frac{S_2}{S_1}$  des premier et second pics de la fonction intensité réduite  $i(S)$ , égal à 1.95, ne concorde pas avec un modèle de sphères dures (où  $K \approx 1.86$ ). Ces auteurs observent un petit pic "adjoint" sur la courbe représentative de la fonction  $D(r)$  vers  $r = 3\text{\AA}$  (figure V-17) et considèrent cette région comme "essentielle" pour l'étude des métaux liquides.

Une étude faite par ROMANOVA et MEL'NIK [1969], indique un dédoublement du pic principal de la courbe  $\bar{I}(S)$  entre 20 et 300°C figure V-18. Ces auteurs signalent une variation de la structure du gallium liquide avec la température dans cet intervalle ; il en est de même dans le travail de LASHKO et POLTAVTSEV [1968] fait entre les températures de 19 et 850°C.

Les travaux de RICHTER [1969], LEONHARDT, RICHTER et ROSSTEUTSCHER [1961] effectués par diffraction des électrons sur des couches minces de gallium solide amorphe, ont permis de conclure à la similitude des allures des courbes de distribution radiale du gallium liquide à 20°C et du gallium solide amorphe à

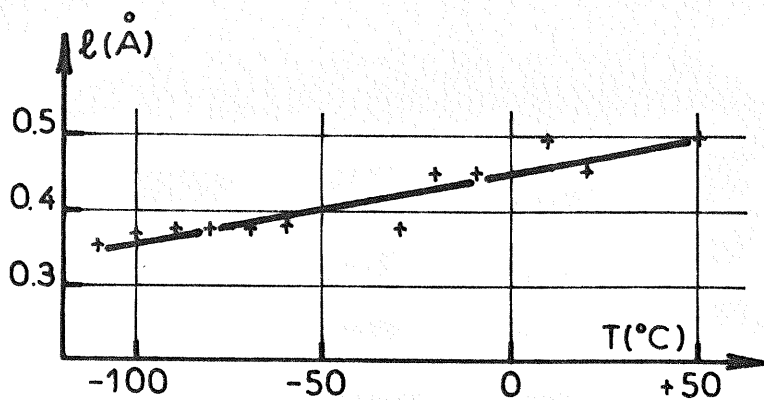


Fig.V-16: Variation de la largeur  $l$  de la gaussienne nécessaire à la convolution de  $F_T(r-r_k)$  pour rendre compte du profil expérimental du premier pic de  $P(r)$ .

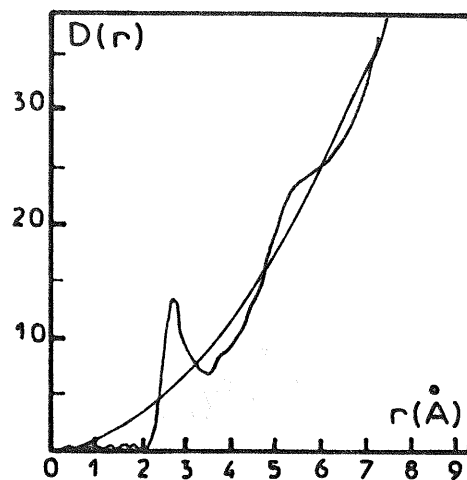
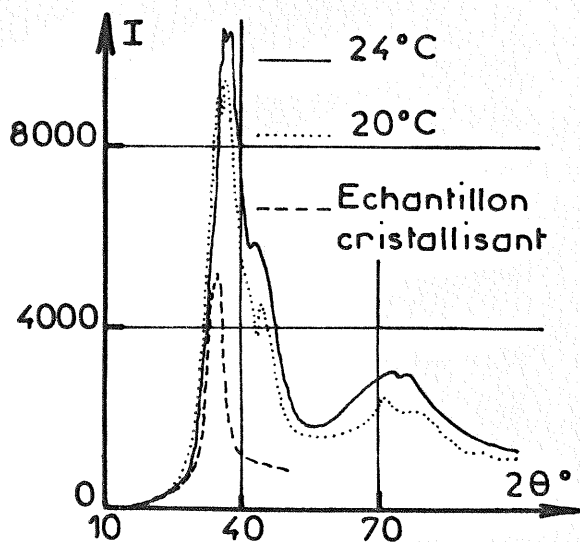
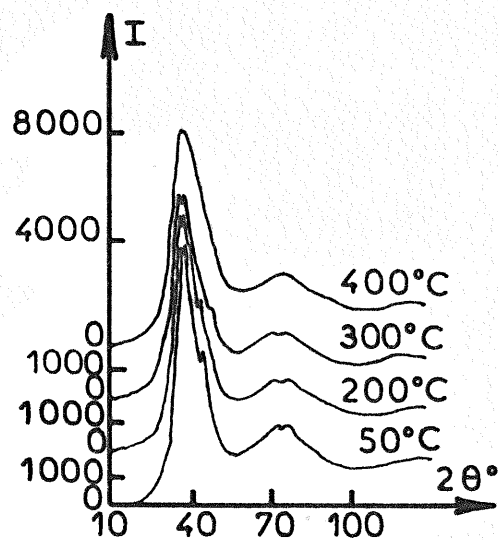


Fig.V-17: Distribution atomique radiale du gallium à 50 °C [WASEDA et SUZUKI, 1972].



a)



b)

Fig.V-18: Diagrammes d'intensité diffusée par le gallium liquide enregistrés avec  $\lambda\text{CuK}\alpha$  [ROMANOVA et MEL'NIK, 1969].  
a) Etat surfondu.  
b) Variation avec la température.

4.2°K. Les courbes d'intensité diffusée (figure V-8) montrent une augmentation notable de l'importance du pic "adjoint" et du contraste lorsque la température s'abaisse. Ces auteurs concluent à l'existence dans le liquide et dans l'état solide amorphe, de deux types de structures, à savoir :

- a) un empilement compact sphérique avec  $r_1 = 2.78 \text{ \AA}$ .
- b) une structure de réseaux plans et denses formés de molécules Ga-Ga ( $r_1 = 2.46 \text{ \AA}$ ).

Cependant la difficulté d'estimation du bruit de fond et de la diffusion incohérente donne une grande incertitude sur les résultats d'interprétation des mesures de diffraction des électrons.

TABLEAU V-7

Positions des maxima des diagrammes d'intensité moyenne ou réduite du gallium dans les états liquide et solide amorphe

T <sub>°C</sub>	Ray <sup>t</sup>	Abscisses des maxima d'intensité en Å <sup>-1</sup>					Références et remarques
		S <sub>1</sub>	S' <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	
Gallium liquide							
18	RX	2.45	3.1	4.66	7.17	9.66	MENKE [1932]
45	Moka	2.45		4.66	7.17	9.66	λ <sub>Mo Kα</sub> , monochromateur à cristal, film photo.
T ambiante	électrons	2.50		4.63	6.87		RICHTER [1943]
20	RX	2.5	2.83-3.13	4.87	7.34		HENDUS [1947] λ <sub>Cu Kα</sub> , monochr. cristal, film photographique
20	électrons	2.47	3.12	4.75	7.35		ROSSTEUTSCHER [1959]
20	électrons	2.412	3.13				RICHTER [1960]
18	RX	2.386		5.024			TSVETKOV [1960]
96	"	"		"			λ <sub>Cu Kα</sub> , filtres de Ross
24	RX	2.55	3.10				ORTON, WILLIAM et SHAW (non publié), cité par CUSACK, KENDALL et MARWAHA [1962]
405	"	2.6	2.75				
0	RX	2.48	3.08	4.94	7.08		RODRIGUEZ [1964]
10	"	2.51	3.12	5.00	7.19		Ag Kα, filtre β, compteur
20	"	2.50	3.10	4.92	7.25		et analyse de hauteurs d'impulsions
295	"	2.47	2.99	4.85	7.12		RODRIGUEZ et PINGS [1965]
30	"	2.51	3.10	4.92	7.19		
40	"	2.49	3.06	4.96	7.23		
50	"	2.51	3.10	4.90	7.22		
23	RX		Le pic "adjoit" diminue avec la températ.				ORTON, SHAW et WILLIAM (non publié), cité par FURUKAWA [1962]
42	"						
94	"						
192	"						
50	neutrons	2.54±0.02	3.1±0.01	4.88±0.05	7.34±0.05	9.7±0.05	ASCARELLI [1966]
150	"	2.52±0.02	3.1±0.01	4.96±0.05	7.34±0.05	9.74±0.05	neutrons, λ = 0.905 Å, monochromateur cristallin



TABLEAU V-7 (suite)

T <sub>0</sub> C	Ray <sup>t</sup>	Abscisses des maxima d'intensité en Å <sup>-1</sup>					Références et remarques
		S <sub>1</sub>	S' <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	S <sub>3</sub>	S <sub>4</sub>	
50 150	neutrons "		Le pic "adjoint" varie avec le type d'approx. utilisée				ASCARELLI et CAGLIOTTI [1966], neutrons λ=0.905 et λ=1.246 monochromateur à cristal
45	neutrons	2.54	3.15	4.95	7.6	9.9	RAO [1967] neutrons λ=0.79 Å et λ=1.0 Å monochromateur cristallin
19 300 550 725 850	RX " " " "	2.5 " " " "	2.8-3.1 3.0-3.2 2.8-3.2 2.8-3.2	4.7 4.6 " "	6.9 7.3 7.4 7.6	9.6 9.8	LASHKO et POLTAVTSEV [1968]
0-24 35-37 50-55 100 150 200 250 300	RX " " " " " " "	2.57 2.61 " " " " "		4.85 4.88 " " " " "	6.77-7.05 6.91-7.20 7.05-7.20 7.20 7.05-7.20 6.91-7.05 6.91-7.48 7.48		ROMANOVA et MEL'NIK [1969] λ <sub>Mo Kα</sub> , monochromateur cristallin, compteur
21 50 100 200 250 300 310 400 450	RX " " " " " " " "	2.52-2.59 " " " " " 2.59 " "	3.00 3.05 3.00 3.02				ROMANOVA et MEL'NIK [1969] λ <sub>Cu Kα</sub> , monochromateur cristallin, compteur
720	RX	2.55	2.85-3.0	4.9	7.25	9.85	BATALIN et KAZIMIROV [1971] λ <sub>Mo Kα</sub> , filtres de Ross, compteur
20	RX et neutrons	2.52	3.12	4.90	7.2	9.6	NARTEN [1972] λ <sub>Mo Kα</sub> et neutrons (λ=1.10 Å), monoch. cristal., compteur
50	RX	2.52	3.12	4.90			WASEDA et SUZUKI [1972] λ <sub>Mo Kα</sub> , filtre K <sub>β</sub> , compteur analyse de hauteur d'impul.
0 100	neutrons "	2.52	3.12	4.90	7.2	9.62	PAGE, SAUDERSON et WINDSOR [1973] neutrons λ=1.04 Å, λ=1.06 Å, monochromateur crist.
T(°K)	Gallium solide amorphe						
4.2	électrons	2.48	3.12	4.73	7.08		ROSSTEUTSCHER [1959]
4.2 77	électrons " "	2.5 2.48	3.1 3.04	4.8 "	7.0 7.15	9.5 "	FUJIME [1966]

TABLEAU V-8

Fonctions de distribution atomique radiale et nombres de coordinance [D(r)]

T(°C)	S <sub>M</sub> (Å <sup>-1</sup> )	r <sub>1</sub> (Å)	Nombre de coordinance en atomes			Remarques	Références
			N <sub>1</sub> (B)	N <sub>1</sub> (D)	N <sub>1</sub> (C <sub>1</sub> )		
Gallium liquide							
18 45	12.5	2.83			14-15		MENKE [1932] HENDUS [1947]
20	7.84	2.77			11		HENDUS [1947]
20		2.79			9	Les pics de D(r) sont situés à r <sub>n</sub> = nx2.79 Å	RICHTER et STEEB [1959] RICHTER [1969]
18 96	9.2	2.85			9	Pic "adjoint" de D(r) à r=4.10 Å	TSVETKOV [1960]
20 50 90 120 170				10.8 10.3 9.2 8.7 8.0			DUTCHAK, MIKOLAICHUK et KLIM [1962]
0 10 20 29.5 30 40 50	11 " " " " " "	2.89 2.86 2.88 2.87 2.86 2.87 2.85	9.2 8.9 9.0 8.7 8.4 " 8.0	11.1 11.0 11.0 10.7 10.8 10.7 10.8	10.8 10.6 10.8 10.6 10.7 10.6 "		RODRIGUEZ et PINGS [1965]
50  150	10.24 6.6  10.24	2.84±0.02 2.9±0.05  2.84±0.02	7.2 9.3  6.78	8.07-9.63 9.87  7.63-9.1	9.0 10.0  8.35	Couche D(r) lissée méthode D : r <sub>D</sub> =3.5 Å N <sub>1</sub> (D)=9.63 atomes méthode D : r <sub>D</sub> =3.48 Å N <sub>1</sub> (D)=9.1 atomes	ASCARELLI [1966]
45	10.5	2.85			≈9.5		RAO [1967]
19 300 550 725 850	9-10 " " " "	2.9 " " " "	6.5 " 6.8 " 6.7			r <sub>1</sub> add=3.32 Å n <sub>1</sub> add=2.3 atomes r <sub>1</sub> add=3.4 " n <sub>1</sub> add=3.15 " r <sub>1</sub> add=3.48 " n <sub>1</sub> add=3.05 " r <sub>1</sub> add=3.5 " n <sub>1</sub> add=3.5 " r <sub>1</sub> add=3.53 " n <sub>1</sub> add=3.45 "	LASHKO et POLTAVTSEV [1968]

TABLEAU V-8 (suite)

T (°C)	S <sub>M</sub> (Å <sup>-1</sup> )	r <sub>1</sub> (Å)	Nombre de coordianance			Remarques	Références
			B	D	C <sub>1</sub>		
20-24	9.4-11.5	2.82			8.9-9.1	Séparation du 1er pic de D(r) en deux couches symétriques à : r <sub>1</sub> =2.70Å      r <sub>2</sub> =3.0Å A <sub>1</sub> =4.8 atomes 4.6 " " 4.3 " " 4.7 " "      A <sub>2</sub> =4.2 at. 4.8 " "      3.2 " " 5.2 " "      2.7 " " " " "      " " " 2.0 " "	ROMANOVA et MELNIK [1969]
35-34	9.0-11.0	"			8.8-9.1		
50-55	9.0-12.0	2.83			9.2-9.4		
100	9.9-10.0	2.80			8.9		
150	9.8	2.83			"		
200	10.0	"			9.4		
250	9.9	"			"		
300	"	2.7-3.0			2.0-8.6		
720	10.7 9.8 7.7 6.8	2.81 2.86 2.87 2.89	6.6 7.1 7.4 7.84			N <sub>B</sub> corrigé de l'effet de coupure 6.6 r <sub>1</sub> add=3.32 Å 7.1 n <sub>1</sub> add=2.8 at. 7.2 7.6	BATALIN et KAZIMIROV [1971]
50	12	2.82	10.4			r <sub>2</sub> = 5.47	WASEDA et SUZUKI [1972]
Gallium solide amorphe							
4.2	9.2	2.79			11		ROSSTEUTSCHER [1959]
4.2 77	12 "	2.86 2.84	6.7 "			Pics de D(r) 2e pic 3e pic 4e pic 4.6(Å) 6.0(Å) 8.5(Å) 4.4 Å 6.0 Å 8.3 Å	FUJIME [1966]

## CONCLUSION

Nous avons montré dans ce travail, que la technique des fines gouttelettes dispersées pouvait être appliquée à l'étude, par diffusion des rayons X, d'un liquide en surfusion c'est-à-dire que les résultats n'étaient pas différents de ceux obtenus avec une masse liquide continue.

Les diagrammes d'intensité diffusée par le gallium liquide entre + 50°C et -110°C montrent une importante augmentation d'un pic secondaire "adjoint" au pic principal lorsque la température diminue. Ce fait peut s'interpréter par une augmentation de la proportion des atomes réunis par des liaisons courtes (de type "covalent") présents dans le liquide qui est composé en majorité d'atomes agrégés par des liaisons de type métallique.

La structure du gallium liquide, étudiée à partir des fonctions de distribution radiale calculées avec  $S_M = 8 \text{ \AA}^{-1}$ , présenterait des analogies plus marquées avec les structures des phases métastables  $\beta, \delta$  et  $\gamma$  qu'avec la structure de la phase stable  $\alpha$ . Cependant ces fonctions de distribution n'indiquent pas de changement notable avec la température, aussi bien pour le nombre de voisins que pour la position des maxima.

Il semble intéressant de vérifier ces résultats en utilisant un meilleur pouvoir de résolution, notamment en employant un rayonnement plus court et en améliorant les conditions expérimentales.

Il serait aussi utile de poursuivre la présente investigation dans d'autres domaines de température. Aux très basses températures, on pourrait faire l'étude par diffraction des rayons X des dépôts amorphes et cristallisés, qui à notre connaissance, n'a été faite que par diffraction des électrons, méthode présentant l'inconvénient de ne permettre qu'une estimation difficile de la contribution incohérente de la diffusion.

Il serait intéressant aussi d'effectuer des mesures de diffusion par le gallium liquide à des températures plus élevées où le pic "adjoint" disparaît totalement. Des mesures précises,

effectuées jusqu'à une plus grande valeur du vecteur réciproque, pourront permettre le calcul du potentiel d'interaction des atomes dans le gallium liquide. Ce calcul peut se faire en utilisant les fonctions de corrélation directe  $h(r)$  et totale  $c(r)$  obtenues à partir des mesures expérimentales et en adoptant les approximations connues de la dynamique moléculaire des fluides. Les fonctions expérimentales  $g(r)$  de répartition radiale peuvent aussi être utilisées pour vérifier la validité des modèles de distribution atomique dans le liquide ou de types de potentiels posés à priori et à partir desquels on calcule les fonctions de répartition radiales analytiques  $g'(r)$  que l'on compare avec celles  $g(r)$  fournies par l'expérience jusqu'à leur ajustement.

Un autre domaine très important, encore mal connu aujourd'hui, est celui de l'étude de l'effet de la pression sur le diagramme d'intensité diffusée par un liquide. Ceci permet de connaître la façon dont les potentiels effectifs de paires dépendent de la densité et de mieux préciser le choix du type de potentiel intermoléculaire. Le gallium, qui peut cristalliser sous différentes formes à haute pression, nous semble bien convenir à de telles études.

Enfin, il nous semble intéressant d'étendre à d'autres domaines de température l'étude de la diffusion élastique ou inélastique des neutrons par le gallium liquide ou amorphe. La première peut conduire aux fonctions de corrélation de paire et par suite aux fonctions de distribution radiale habituelles. La seconde donne des informations sur les fonctions de self-corrélation et fournit un moyen d'étudier les mouvements de diffusion des atomes dans le liquide.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) ARSAC J. (1961). "Transformation de Fourier et Théorie des Distributions", Dunod, Paris.
- (2) ASCARELLI P. (1966). *Phys. Rev.*, 143, 36.
- (3) ASCARELLI P. et CAGLIOTTI G. (1966). *Il nuovo Cimento*, 43B, 375.
- (4) BATALIN G.I. et KAZIMIROV V.P. (1971). *Sov. Phys.-Cryst.*, 15, 739.
- (5) BEFVDT A.F. et HIGHT R. (1967). *J. Chem. Phys.*, 46, 394.
- (6) BIENENSTOCK A. (1959). *J. Chem. Phys.*, 31, 570.
- (7) BLANCONNIER P., BOSIO L., DEFRAIN A., RIMSKY A. et CURIEN H. (1965). *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.*, 88, 145.
- (8) BOGOMOLOV V.N., MALKOVICH R. Sh. et CHUDNOVSKII F.A. (1970). *Sov. Phys.-Solid State*, 11, 2295.
- (9) BONDOT P. (1972). *Communication privée*.
- (10) BOSIO L. (1965). *Thèse (Editions Métaux), Paris*.
- (11) BOSIO L. (1970). *C. R. Acad. Sciences*, B270, 1453.
- (12) BOSIO L., CORTES R. et DEFRAIN A. (1973). *J. Chim. Phys.* (à paraître).
- (13) BOSIO L., CURIEN H., DUPONT M. et RIMSKY A. (1972). *Acta Cryst. B* 28, 1974.
- (14) BOSIO L., CURIEN H., DUPONT M. et RIMSKY A. (1973). *Acta Cryst. B* (à paraître).
- (15) BOSIO L., DEFRAIN A., CURIEN H. et RIMSKY A. (1969). *Acta Cryst.*, B25, 995.
- (16) BOSIO L., DEFRAIN A., EPELBOIN I. et VIDAL J. (1968). *J. Chim. Phys.*, 65, 719.
- (17) BOSIO L., DEFRAIN A. et DUPONT M. (1971). *J. Chim. Phys.*, 68, 542.
- (18) BRADLEY A.J. (1935). *Z. Krist.* 91, 302.
- (19) BRIDGMAN P.W. (1935). *Phys. Rev.*, 48, 893.
- (20) BÜCKEL W. (1954). *Z. Physik*, 138, 136.
- (21) COULSON C.A. et RUSHBROOKE G.S. (1939). *Phys. Rev.*, 56, 1216.
- (22) CROMER D.T. (1965). *Acta Cryst.*, 18, 17.
- (23) CROMER D.T. et MANN J.B. (1968). *Acta Cryst.*, A24, 321.

- (24) CURIEN H., RIMSKY A. et DEFRAIN A. (1961). *Bull. Soc. Franç. Min. Crist.*, 84, 260.
- (25) CUSACK N.E., KENDALL P.W. et MARWAHA A.S. (1962). *Phil. Mag.*, 7, 1745.
- (26) DAUBEN C.H. et TEMPLETON D.H. (1955). *Acta Cryst.*, 8, 841.
- (27) DAVID M.J. LAFOURCADE L. et BERTY J. (1971). *C. R. Acad. Sci.*, B. 272, 325.
- (28) DEFRAIN A. (1960). *Thèse (Editions Métaux), Paris.*
- (29) DUTCHAK Ya.I., MIKOLAÏCHUK O.G. et KLIM M.M. (1962). *Fiz. Met. i Metallov.*, 14, 548.
- (30) FUJIME S. (1966). *Jap. Journ. Appl. Phys.*, 5, 764.
- (31) FURIMOTO H.W. et SHAW C.H. (1964). *Phys. Fluids*, 7, 1026.
- (32) FURUKAWA K. (1962). *Rep. Prog. Phys.*, 25, 395.
- (33) GREEN H. (1952). "Molecular Theory of Fluids", North Holland Pub. Co., Amsterdam, 64.
- (34) HAJDU F. (1971). *Acta Cryst.*, A27, 73.
- (35) HENDUS H. (1947). *Z. Naturf.*, 2a, 505.
- (36) HILL T.L. (1956). "Statistical Mechanics", Mac-Graw-Hill, New York, 185.
- (37) HOATHER W.H. (1933). *Proc. Phys. Soc.*, 48, 99.
- (38) HOSEMANN R., LEMM K. et KREBS H. (1964). *Z. Phys. Chem. Neue Folge*, 41, 121.
- (39) INO T. (1957). *J. Phys. Soc. Jap.*, 12, 495.
- (40) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY DIFFRACTION (1969). Kynoch Press, Birmingham.
- (41) JAMES R.W. (1948). "The optical Principles of the Diffraction of X-Rays", Bell, London.
- (42) JAYARAMAN A., KLEMENT W. Jr., NEWTON R.C. et KENNEDY G.C. (1963). *J. Phys. Chem. Solids*, 24, 7.
- (43) KAPLOW R., STRONG S.L. et AVERBACH B.L. (1965<sub>a</sub>). *Phys. Rev.*, 138A, 1336.
- (44) KAPLOW R., STRONG S.L. et AVERBACH B.L. (1965<sub>b</sub>). *Acta Cryst.*, 19, 1043.
- (45) KIRKPATRICK P. (1939). *Rev. Sci. Instr.*, 10, 186.
- (46) KIRKPATRICK P. (1944). *Rev. Sci. Instr.*, 15, 223.
- (47) KLEPPA O.G. (1950). *J. Chem. Phys.*, 18, 1331.

- (48) KROGH-MOE J. (1956). *Acta Cryst.* 9, 951.
- (49) LASHKO A.S. et POLTAVTSEV I.G. (1968). *Ukr. Fiz. Zh.*, 13, 1575.
- (50) LAVES F. (1933). *Z. Krist.*, 84, 256.
- (51) LEONHARDT R., RICHTER H. et ROSSTEUTSCHER W. (1961). *Z. Phys.*, 165, 121.
- (52) MC WHENY R. (1951). *Acta Cryst.*, 4, 513.
- (53) MC WHENY R. (1952). *Acta Cryst.*, 5, 463.
- (54) MENKE H. (1932). *Phys. Z.*, 33, 593.
- (55) MILBERG M.E. (1958). *J. Appl. Phys.*, 29, 64.
- (56) MOŚCIŃSKI J. (1972). *Acta Phys. Polon.*, 41A, 453.
- (57) NARTEN A.H. (1972). *J. Chem. Phys.*, 56, 1185.
- (58) NORMAN N. (1957). *Acta Cryst.*, 10, 370.
- (59) ORTON B.R., SHAW B.A. et WILLIAMS G.I. (non publié), cité par FURUKAWA (1962) et CUSACK, KENDALL et MARWAHA (1962).
- (60) PAGE D.I., SAUENDERSON D.H. et WINDSOR C.G. (1973). *J. Phys. - Met. Phys.* (à paraître)
- (61) PINGS C.J. (1968). "Structure of Simple Liquids by X-ray Diffraction" dans "Physics of Simple Liquids", North-Holland Pub. Comp. Amsterdam. 418.
- (62) POWELL R.M. (1951). *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 209A, 525.
- (63) RAO K.R., DASANNACHARYA B.A. et VENKATARAMAN G. (1967). *Proc. Nucl. Phys. Solid State Phys. Symp. 11th, Kanpur (India)* 217.
- (64) RICHTER H. (1943). *Phys. Z.*, 44, 406.
- (65) RICHTER H. (1960). *Forts. Physik*, 8, 493.
- (66) RICHTER H. (1969). *J. Vac. Sci. Techn.*, 6, 855.
- (67) RICHTER H. et STEEB S. (1959). *Z. Metallk.*, 50, 369.
- (68) RIMSKY A., BROWN W.L. et FROUIN J. (1970). *Bull. Soc. Fran. Min. Crist.*, 93, 62.
- (69) RODRIGUEZ S.E. (1964). *Thèse. Calif. Inst. Technology (Pasadena)*
- (70) RODRIGUEZ S.E. et PINGS C.J. (1965). *J. Chem. Phys.*, 42, 2435.
- (71) ROMANOVA A.V. et MEL'NIK B.A. (1969). *Izv. Akad. Nauk SSSR, Metallii*, 6, 76.
- (72) ROSS P.A. (1926). *Phys. Rev.*, 28, 425.



- (73) ROSS P.A. (1928). *J. Opt. Soc. Am. and Rev. Sci. Inst.*, 16, 433.
- (74) ROSSTEUTSCHER W. (1959). *Dipl. Arbeit, Technische Hochschule, Stuttgart.*
- (75) SOULES A., GORDON W.L. et SHAW C.H. (1956). *Rev. Sci. Inst.*, 27, 12.
- (76) TOURNARIE M. (1959). *Thèse, Paris.*
- (77) TSVETKOV V.N. (1960). *Izv. Vyss. Ucheb. Zav. Fiz.*, 10, 548.
- (78) VERESHCHAGIN L.F., KABALKINA S.S. et TROITSKAYA Z.V. (1965). *Sov. Phys.-Dokl.*, 9, 894.
- (79) WAGNER G.H. et GITZEN W.H. (1952). *J. Chem. Educ.*, 29, 162.
- (80) WARREN B.E. (1969). *"X-Ray Diffraction", Addison-Wesley Pub. Co., London, 135.*
- (81) WASEDA Y. et SUZUKI K. (1972). *Phys. Status Solidi*, 49b, 339.
- (82) WASER J. et SCHOMAKER V. (1953). *Rev. Mod. Phys.*, 25, 671.
- (83) WEIR C.E., PIERMARINI G.I. et BLOCK S. (1971). *J. Chem. Phys.*, 54, 2768.
- (84) WILSON J.R. (1965). *Metallurg. Rev.*, 10, 381.
- (85) ZERNIKE F. et PRINS J. (1927). *Z. Phys.*, 41, 184.