



HAL
open science

Etude par diffraction des rayons-x de la structure du mercure et du bismuth liquides et des alliages amorphes : Fe₈₀B₂₀ et Fe₇₈B₂₀Mo₂

Christian Segaud

► **To cite this version:**

Christian Segaud. Etude par diffraction des rayons-x de la structure du mercure et du bismuth liquides et des alliages amorphes : Fe₈₀B₂₀ et Fe₇₈B₂₀Mo₂. Chimie. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1980. Français. NNT : . tel-04878737

HAL Id: tel-04878737

<https://hal.science/tel-04878737v1>

Submitted on 10 Jan 2025

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
de
DOCTEUR - INGENIEUR
présentée

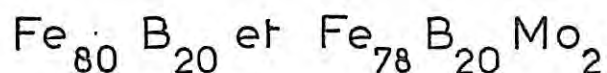
à l'Université Pierre et Marie CURIE
_ Paris 6 _

par M. Christian SEGAUD

pour obtenir le titre de DOCTEUR INGENIEUR

Sujet de la thèse :

Etude par diffraction des rayons-X
de la structure du mercure et du
bismuth liquides et des alliages amorphes :



Soutenue le 3 mars 1980

Devant le jury composé de :

M. A. AUTHIER	Président
M. L. BOSIO	Examineur
M. A. DEFRAIN	"
M. N. T. LINH	"
M. P. PAPON	"

A la mémoire de Monsieur I. EPELBOIN
Directeur du laboratoire de Physique
des Liquides et Electrochimie

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur Le Professeur A. AUTHIER qui a accepté de présider le jury de cette thèse .

J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur I. EPELBOIN , Directeur du laboratoire de Physique des Liquides et Electrochimie, qui m'a accueilli dans son laboratoire et qui m'a toujours encouragé avec bienveillance .

Ce travail a été dirigé avec efficacité et enthousiasme par Monsieur L. BOSIO , Maître de Recherche au CNRS . Je souhaite que ce mémoire soit l'expression concrète de ma profonde reconnaissance .

Je remercie Monsieur Le Professeur A. DEFRAIN , Responsable de l'équipe dans laquelle j'ai pu effectuer ce travail , pour l'intérêt qu'il a porté à mes recherches , ainsi que d'avoir bien voulu assumer la tâche de rapporteur .

Je remercie également Monsieur P. PAPON , Professeur à l'Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles de Paris et Monsieur N. T. LINH , Ingénieur à la Thomson-CSF qui ont bien voulu s'intéresser à mon travail et participer au jury de ma thèse .

Je tiens à témoigner mon amitié à tous les chercheurs du laboratoire et en particulier à Monsieur R. CORTES , Chargé de Recherche au CNRS pour son aide efficace lors de l'interprétation des résultats et à Monsieur G. FOLCHER pour sa collaboration technique .

Je suis également redevable à l'ensemble du personnel technique du laboratoire qui a toujours su répondre à mes demandes , notamment à Monsieur S. MAURO qui a exécuté les dessins de ce mémoire et à Mademoiselle J. THOMAS qui a assuré avec sa gentillesse habituelle la frappe de ce manuscrit .

* Laboratoire de Physiques des Liquides et Electrochimie

- Université Pierre et Marie CURIE

5 Place Jussieu 75230 PARIS

- Ecole Supérieure de Physique et Chimie Industrielles
de Paris

10 rue Vauquelin 75005 PARIS

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

A l'heure actuelle des modèles théoriques permettent de prévoir et de comprendre la plupart des propriétés des gaz et des solides à partir des interactions atomiques et moléculaires. Mais l'interprétation des liquides et des solides non cristallins (SNC), qui sont à la fois condensés comme les solides et désordonnés à grande distance comme les gaz, est rendue difficile par l'absence de tels modèles.

Il est connu que seuls les liquides non simples (liquides qui ne cristallisent pas dans un système compact) tels que le gallium, le bismuth, le mercure et l'étain restent à l'état surfondu dans un large domaine de température. On peut penser que l'ordre à courte distance qui existe dans les liquides surfondus préfigure l'ordre cristallin susceptible d'apparaître lors de la cristallisation. La connaissance de cet ordre à courte distance est donc une étape essentielle pour une meilleure compréhension des mécanismes de nucléation.

Dans ce but nous avons entrepris l'étude par diffraction des rayons X du mercure liquide de 473 K à 173 K (soit 61 K en dessous de sa température de fusion) et du bismuth liquide de 673 à 478 K (c'est-à-dire 66 K en dessous de sa température de fusion). Alors qu'il est communément admis que le premier maximum du facteur de structure du bismuth présente un épaulement, il y a désaccord entre les différents auteurs quant à l'existence d'une dissymétrie du premier pic du facteur de structure du mercure liquide. Il est donc important d'étudier la structure du mercure liquide en surfusion pour pouvoir se prononcer sans ambiguïté sur ce point.

Dans certaines conditions, par refroidissement du liquide, il est possible d'obtenir un état solide non cristallin. La glycérine et les verres minéraux sont des exemples bien connus de ce phénomène. Mais des métaux tels que le fer, le nickel, le gallium, le bismuth, le mercure, etc., ne peuvent être obtenus à l'état amorphe que par dépôt sous vide d'une vapeur métallique sur un substrat refroidi à une température proche de celle de l'hélium liquide. La présence de 15 à 25 % d'un métalloïde (i.e. bore, carbone, phosphore, silicium ...) permet d'élever de plusieurs centaines de degrés la température de transition amorphe - cristal de ces métaux purs. Ces alliages amorphes ainsi préparés, de par leurs propriétés (propriétés mécaniques, magnétiques, électriques et électrochimiques) qui sont en général très différentes des propriétés des solides cristallins, présentent un intérêt industriel croissant. La détermination de l'ordre local dans ces alliages est fondamentale pour l'interprétation de leurs propriétés. Alors que les premiers alliages amorphes étaient constitués de métaux coûteux, la fabrication d'alliages à base de fer permet d'envisager un développement économique important pour ces matériaux. L'adjonction de certains métalloïdes à des alliages amorphes à base de fer peut modifier leur résistance à la corrosion ; les propriétés de ces matériaux peuvent dépendre des conditions de leurs préparations. Il était donc nécessaire d'examiner la structure des alliages $Fe_{80} B_{20}$ (metglass 2605) et $Fe_{78} B_{20} Mo_2$ (metglass 2605A) dont la résistance à la corrosion est présentement étudiée au laboratoire grâce à des mesures d'impédance électrochimique.

Nous avons adopté le plan suivant, nous rappelons au chapitre I la définition des fonctions permettant de décrire la structure d'un liquide ou d'un solide non cristallin, ainsi que la théorie de la diffraction des rayons X .

Dans le chapitre II nous décrivons le montage expérimental, la technique des mesures et la préparation des échantillons. Nous détaillons en particulier la technique des échantillons divisés qui permet de maintenir le liquide en surfusion dans un grand domaine de température.

Au chapitre III, après avoir présenté nos résultats expérimentaux concernant les liquides, nous examinons les différentes hypothèses relatives à la dissymétrie du pic principal du facteur de structure, ainsi que la

variation de l'amplitude de ce pic en fonction de la température. Puis nous discuterons les résultats concernant les alliages amorphes $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$.

Le chapitre IV est consacré à l'interprétation de ces résultats par un modèle de quasi-réseau. Ce modèle nous permettra d'avancer des hypothèses sur les arrangements atomiques dans le mercure et le bismuth liquides ainsi que dans les alliages amorphes $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$.

C H A P I T R E I

DESCRIPTION DE LA MATIERE CONDENSEE A L'ETAT

LIQUIDE ET SOLIDE NON CRISTALLIN

Le solide non cristallin (SNC) de par son mode d'obtention présente une filiation avec le liquide. Cependant l'état solide non cristallin et l'état liquide se différencient par les temps des réarrangements atomiques (fluidité, diffusion ...) beaucoup plus courts dans les liquides que dans les SNC. Il n'est donc pas étonnant que les méthodes d'investigation et les théories qui ont été développées d'abord pour l'état liquide, pour des raisons historiques, soient applicables aux solides non cristallins [110].

II FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DE PAIRES DES LIQUIDES OU DES SOLIDES NON CRISTALLINS MONOATOMIQUES

On peut décrire la structure des liquides ou des SNC monoatomiques et estimer quantitativement les corrélations qui existent entre les différentes particules à partir de la fonction de probabilité de densité des particules. Dans l'ensemble grand canonique, on définit la fonction de densité à n-corps $\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n)$, sachant que la particule 1 est dans l'élément de volume d^3r_1 situé à la distance \vec{r}_1 de l'origine, la particule 2 dans l'élément de volume d^3r_2 à la distance \vec{r}_2 de l'origine, etc., par la relation

$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = \frac{1}{\Theta} \sum_{N \geq n}^{\infty} \frac{z^N}{(N-n)!} \int \dots \int \exp \left[- \frac{V_N(\vec{r}^N)}{k_B T} \right] d^3r_{n+1} \dots d^3r_N$$

où Θ représente la fonction de partition de l'ensemble grand canonique,

z étant la fugacité, $V_N(\vec{r}^N)$ est l'énergie potentielle du système composé de N particules.

Avec la condition de normalisation,

$$\int \rho^n(\vec{r}_n) d^3 r_n = \left\langle \frac{N!}{(N-n)!} \right\rangle$$

on définit la fonction de distribution à n particules $g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)$ par

$$g_N^{(n)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots \vec{r}_n) = \frac{\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho^{(1)}(\vec{r}_i)} \quad (I1)$$

où $\rho^{(1)}(\vec{r}_i)$ est la densité du liquide sachant que la particule 1 est dans l'élément de volume $d^3 r_i$ à la distance \vec{r}_i de l'origine. Quand les particules s'éloignent indéfiniment les unes des autres, il n'y a plus de corrélation mutuelle entre elles d'où

$$\lim g_N^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) = 1 \quad \text{pour tous les } |\vec{r}_i - \vec{r}_j| \rightarrow \infty$$

et
$$\rho^{(n)}(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_n) \approx \rho^{(1)}(\vec{r}_1) \times \rho^{(2)}(\vec{r}_2) \times \dots \times \rho^{(n)}(\vec{r}_n)$$

Si l'on ne considère que les corrélations de paires: $n = 2$, la fonction de distribution radiale de paires $g(r)$ pour un milieu isotrope a pour expression

$$g_N^{(2)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|) = g(r) \quad \text{avec } r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$$

La relation (I1) devient :

$$\rho_N^2(r_1, r_2) = \rho^2 \cdot g(r) \quad (I2)$$

où ρ est la densité macroscopique du milieu. Il est ensuite possible de déterminer par plusieurs méthodes le nombre de coordination à partir de la fonction de densité atomique radiale $D(r)$ définie par la relation

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho \cdot g(r).$$

Il faut insister sur les limites de l'information continue dans la fonction de distribution radiale.

- Elle peut de par sa nature statistique dissimuler, par compensation, des particularités structurales importantes.

- Elle n'est que la représentation monodimensionnelle d'un système tridimensionnel dans lequel on a négligé les corrélations de triplets, de quadruplets, etc.

Nous allons maintenant définir les fonctions qui correspondent à cette représentation monodimensionnelle dans l'espace de Fourier.

I2 LE FACTEUR DE STRUCTURE ET LA FONCTION DE CORRELATION DE PAIRES

- RELATION DE ZERNIKE ET PRINS

On définit le facteur de structure $S(q)$ comme la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la densité de particules

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

d'où

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \langle \rho_{\vec{q}} \cdot \rho_{-\vec{q}} \rangle$$

$$S(\vec{q}) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \left\langle \iint_{-\infty}^{+\infty} \exp[-i\vec{q}(\vec{r} - \vec{r}')] \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) d^3r d^3r' \right\rangle$$

D'après (I2) cette relation devient :

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int_0^{\infty} \exp[-\vec{q} \cdot \vec{r}] g(\vec{r}) d^3r$$

En introduisant la fonction de corrélation de paires $h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$ cette expression s'écrit :

$$S(\vec{q}) = 1 + (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) + \rho h(\vec{q})$$

où $h(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation de paires. Le terme $(2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q})$ correspond à la diffraction à l'origine, non observable expérimentalement, on n'en tiendra pas compte, d'où

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho h(\vec{q}) \quad (I3) \quad [I1, I2]$$

La transformée de Fourier de (I3), dans le cas d'un liquide monoatomique et isotrope, conduit aux relations :

$$\rho h(r) = \rho(g(r) - 1) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int_0^{\infty} (S(q) - 1) \frac{\sin qr}{qr} \times 4\pi q^2 dq$$

$$r[g(r) - 1] = \frac{1}{2\pi^2 \rho} \int_0^{\infty} q[S(q) - 1] \sin qr dq$$

et

$$q[S(q) - 1] = 4\pi \rho \int_0^{\infty} r[g(r) - 1] \sin qr dr$$

Etablies par Zernike et Prins [I3] ces deux dernières relations ont été développées tout d'abord pour les liquides mais elles sont applicables au cas des solides non cristallins. Elles permettent de calculer la fonction de distribution radiale à partir d'un facteur de structure mesuré à partir d'une expérience de diffraction.

I3 DIFFRACTION DES RAYONS X PAR UN LIQUIDE OU UN SOLIDE NON CRISTALLIN

La plupart des méthodes spectroscopiques sont capables d'apporter des informations sur l'environnement de la "sonde" propre à la méthode (RMN, RPE, effet Mössbauer, extended X-rays absorption fine structure (EXAFS), spectroscopie ultra violet, infra-rouge, Raman, diffusion de la lumière ..). Les techniques de diffraction des rayons X, des neutrons et des électrons permettent de mesurer le facteur de structure et par conséquent d'obtenir des données statistiques sur la position des atomes. Dans ce travail nous nous

limiterons à l'étude des liquides et des solides non cristallins par diffraction des rayons X.

I31 Intensité diffractée par les rayons X pour un liquide ou un SNC monoatomique et isotrope

Considérons un échantillon de volume V comportant N atomes, irradié par un rayonnement de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \vec{k}_0 , $|\vec{k}_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$. L'amplitude diffusée dans la direction faisant un angle 2θ avec le faisceau incident aura pour expression

$$A(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N F_j(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot \vec{r}_j)$$

où \vec{q} est le vecteur de diffusion de module $|\vec{q}| = 2|\vec{k}_0| \sin \theta$ dans le cas d'une diffusion élastique. L'amplitude totale diffractée par le $j^{\text{ième}}$ atome, $F_j(\vec{q})$, est le produit de l'amplitude diffusée par un électron libre compte tenu de la polarisation du faisceau par le facteur de diffusion de l'atome [I.4] [Fig I.1]

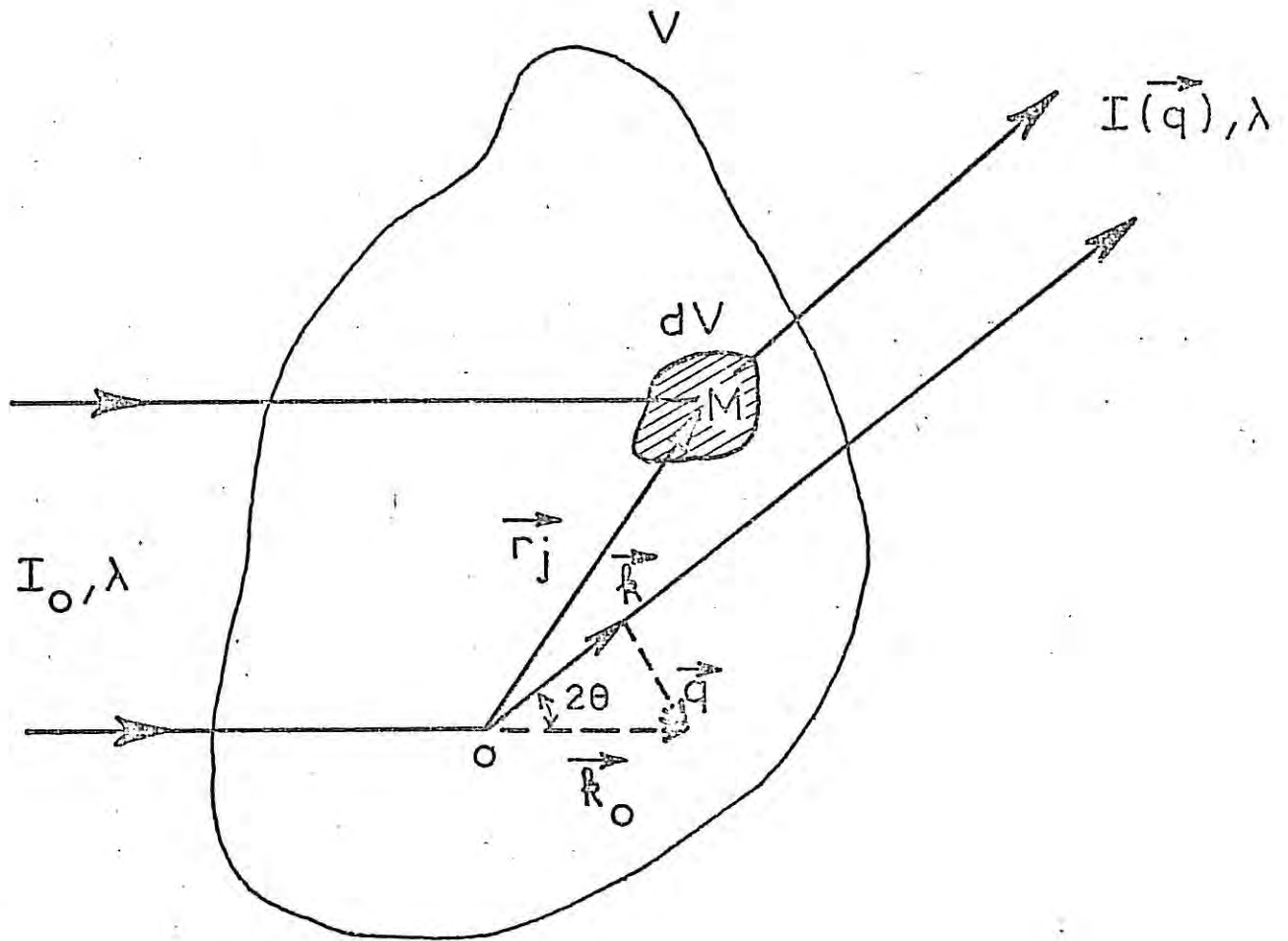
L'expérience ne donne pas accès à l'amplitude mais à l'intensité $I(\vec{q})$, soit :

$$I(\vec{q}) = A(\vec{q}) \cdot A^*(\vec{q}) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N F_j(\vec{q}) F_k^*(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k))$$

Pour un liquide isotrope toutes les configurations atomiques sont possibles, la répartition de l'intensité diffractée admet donc une symétrie de révolution autour du faisceau incident et ne dépend que du module du vecteur de diffusion q . La valeur moyenne de l'intensité diffractée observée, exprimée en unités électroniques, s'écrit :

$$I(q) = \left\langle \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N F_j(\vec{q}) F_k^*(\vec{q}) \exp(i\vec{q} \cdot (\vec{r}_j - \vec{r}_k)) \right\rangle$$

$$I(q) = \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N F_j(q) F_k(q) \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}} \quad (I4)$$



$$\vec{q} = \vec{k} - \vec{k}_0 \quad |\vec{k}| = |\vec{k}_0|$$

$$|\vec{q}| = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda}$$

Fig.I.1 - Géométrie de la diffusion élastique des rayons X par un liquide ou par un solide non cristallin.

où $r_{jk} = |(\vec{r}_j - \vec{r}_k)|$.

Cette relation est connue sous le nom de relation de Debye [I4]. Les pouvoirs diffusants de tous les atomes dans un liquide monoatomique sont identiques, d'où

$$I(q) = F^2(q) \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\sin(qr_{jk})}{qr_{jk}}$$

D'après § I2, le facteur de structure se déduit de l'intensité cohérente expérimentale par la relation suivante

$$S(q) = \frac{I(q)}{NF^2(q)} \tag{I5}$$

I32 Intensité diffractée par les rayons X pour un liquide ou un solide non cristallin polyatomique et isotrope

En séparant les interactions entre les atomes de même nature et entre atomes de nature différente la relation de Debye s'écrit, pour un ensemble de N atomes de m espèces différentes [I5] :

$$I(q) = N \left(\sum_{i=1}^m c_i F_i^2(q) + \sum_{i=1}^m \sum_{\substack{j=1 \\ i \neq j}}^m c_i F_i(q) \cdot c_j F_j(q) \frac{\sin(qr_{ij})}{qr_{ij}} \right)$$

où c_i est la fraction atomique de l'espèce i ; en posant

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{i=1}^m c_i F_i^2(q) \quad \text{et} \quad \langle F \rangle = \sum_{i=1}^m c_i F_i(q),$$

la relation entre l'intensité cohérente expérimentale et le facteur de structure total s'écrit d'après (I3)

$$I(q) = N [\langle F^2 \rangle + \langle F \rangle^2 (S(q) - 1)] \tag{I6}$$

Pour un système contenant par exemple deux types d'atomes A et B, il faut trois expériences de diffraction pour déterminer les trois fonctions de distribution $g(r)_{A-A}$, $g(r)_{A-B}$, $g(r)_{B-B}$ correspondant aux corréla-

tions A-A, A-B et B-B. Une expérience de diffraction des rayons X donne la somme de ces différentes fonctions de distribution décrivant ainsi une structure moyenne. Pour décrire complètement l'ordre local on doit par exemple conjuguer une expérience de diffraction des rayons X avec deux expériences de diffraction des neutrons avec substitution isotopique dans l'une d'elles. On verra au chapitre III que dans le cas des alliages amorphes composés d'un métal et d'un métalloïde comme le bore, les corrélations métal - métalloïde et métalloïde - métalloïde peuvent être négligées et que pratiquement la diffraction des rayons X permet d'évaluer la fonction de distribution $g(r)_{\text{métal-métal}}$.

I4 RELATION ENTRE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE ET LE POTENTIEL DE PAIRES

I41 Introduction

Il n'est pas possible à partir de la fonction de distribution radiale de déterminer les forces interatomiques qui existent dans le liquide. Une approche théorique consiste donc à proposer un modèle de potentiel de paires $\phi(r)$ et d'en déduire une fonction de distribution radiale $g(r)$. Mais l'absence de méthodes exactes reliant $\phi(r)$ à $g(r)$ rend cette approche difficile. Les méthodes numériques de simulation (Monte Carlo et dynamique moléculaire) sont considérées comme les plus exactes bien qu'elles aient des limitations pratiques. Les méthodes de perturbation d'un potentiel de référence pour lequel on connaît une relation explicite entre $\phi(r)$ et $g(r)$ (Théorie de Weeks, Chandler et Anderson, Optimized random phase analysis [11] ...) donnent des résultats sensiblement comparables aux méthodes de simulation.

Si l'on suppose que les atomes du liquide interagissent par paires, le potentiel de champ moyen $W(r)$ est la somme d'un potentiel de paires $\phi(r)$ et d'un potentiel d'interaction de ces paires avec les autres atomes $u(r)$. La force moyenne s'exerçant sur l'atome 1, sachant que l'atome 2 se trouve

à la distance \vec{r}_2 est donnée par la relation (Equation de force [I6, I7])

$$- \text{grad}_1 \{W(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\} = - \text{grad}_1 \{\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)\} - \int_V \frac{\rho^3(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)}{\rho^2 \cdot g(|\vec{r}_1 - \vec{r}_2|)} \text{grad}_1 \{\phi(|\vec{r}_1 - \vec{r}_3|)\} d^3r_3 \quad (I7)$$

Etant donné qu'il est impossible de déterminer $g(r)$ sans connaître la fonction de densité à 3 corps $\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, le problème consiste à estimer $\rho^{(3)}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3)$, par différentes théories approximatives, pour calculer la fonction $g(r)$ à partir d'un potentiel $\phi(r)$ donné.

I42 Théories approximatives

L'équation de force peut se simplifier si l'on suppose que le potentiel moyen à 3 corps est la superposition des potentiels moyens à 2 corps (Kirkwood [I8]). En utilisant l'expression (I1) et en définissant $g(r)$ par la relation

$$g(r) = \exp [- W(r) / k_B T] \quad (I8)$$

l'équation de force s'écrit, en posant $\vec{r} = \vec{r}_1 - \vec{r}_2$ et $\vec{r}' = \vec{r}_1 - \vec{r}_3$:

$$- k_B T \log g(r) = \phi(r) - k_B T \rho \int_V g(|\vec{r} - \vec{r}'|) \cdot g(r') \cdot \phi(|\vec{r} - \vec{r}'|) d^3r' \quad (I9, \text{equation de Born-Green})$$

En introduisant la fonction de corrélation totale, $h(r)$, dans l'équation de Born-Green [I9], celle-ci devient :

$$- k_B T \log g(r) = \phi(r) - k_B T \rho \int_V E(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d^3r'$$

où

$$E(r) = \frac{1}{k_B T} \int_r^\infty g(x) \frac{d\phi(x)}{dx} \quad (I9)$$

Ornstein et Zernike ont décomposé la fonction de corrélation totale $h(r)$ en une fonction de corrélation directe $C(r)$ qui rend compte des interac-

tions entre 2 particules et une fonction de corrélation indirecte qui "moyenne" toutes les interactions de ces 2 particules avec une troisième

$$h(r) = C(r) + \rho \int_V C(|\vec{r} - \vec{r}'|) h(r') d^3r' \quad (I10)$$

En identifiant $E(|r - r'|)$ à $C(|r - r'|)$ pour tout r alors que cela n'est vrai que pour $r \rightarrow \infty$ (approximation de l'hyper-chaîne - HNC (hypernetted chain)), il vient :

$$W_{HNC}(r) = \phi(r) - [h(r) - C(r)] k_B T$$

d'où d'après (I7) et (I8)

$$\phi_{HNC}(r) = - k_B T \{ C(r) - h(r) + \log g(r) \} \quad (I11)$$

En faisant l'hypothèse que le potentiel d'interaction des paires avec les autres atomes $u(r)$ peut s'écrire sous la forme

$$u(r) = - k_B T [g(r) - c(r)]$$

(approximation de Percus-Yevick - PY) il vient :

$$W_{PY}(r) = \phi(r) - k_B T \{ \log (1 + h(r)) - C(r) \}$$

d'où d'après (I7) et (I8)

$$\phi_{PY}(r) = k_B T \left\{ \log \left(1 - \frac{C(r)}{g(r)} \right) \right\} \quad (I12)$$

Quand $r \rightarrow \infty$ le potentiel de paires dans l'approximation de Percus-Yevick devient

$$\phi_{MSA}(r) = - k_B T C(r) \quad (I13)$$

(MSA - Mean Spherical Approximation)

La théorie de Percus-Yevick présente l'avantage de donner une solution analytique de $g(r)$ pour le potentiel des sphères dures [I11] [cf annexe A.I].

Bien que les relations (I11, I12, I13) aient été établies pour des systèmes peu denses, il est intéressant de savoir si l'on peut interpréter les fonctions de distribution radiale expérimentales en termes de potentiel de paires. D. North et al. [III45] ont montré qu'un tel calcul est très sensible aux valeurs de $S(q)$ aux petits q . Essayons d'évaluer la précision nécessaire pour déduire un potentiel de paires de $S(q)$. L'erreur absolue $\delta S(q)$ sur $S(q)$ est reliée à l'erreur absolue $\delta C(q)$ sur $C(q)$ par l'expression : $\delta S(q) = \rho S^2(q) \delta C(q)$ d'après (AI1). Dans le cadre de l'approximation MSA cette erreur entraîne une erreur $\delta\phi(r)$ sur le potentiel de paires de

$$\delta\phi(r) = \frac{k_B T}{2\pi^2} \int_0^{\infty} q \cdot \delta C(q) \frac{\sin qr}{r} dq$$

Si l'on admet que le facteur de structure expérimental est entaché d'une erreur absolue $\delta S(q)$ de 0,02 sur l'espace étudié, il en résulte une erreur sur le potentiel qui est de 20 à 4 fois supérieure à sa propre valeur de 2 à 20 Å. Ces résultats sont à rapprocher de ceux de Ballentine et Jones [I12] qui ont montré qu'une indétermination de 1 % dans les mesures du facteur de structure du gallium entraînait une erreur de 100 % sur $\phi_{p\gamma}(r_0)$, r_0 étant l'abscisse du puits de potentiel. La détermination du potentiel avec une erreur de 10 % nécessite des mesures effectuées avec une précision inférieure à 10^{-4} et cela tout particulièrement aux petites valeurs de q .

Etant donné l'incertitude de quelques pourcents sur les mesures, il est donc impossible de déduire un potentiel de paires dans le cadre de ces approximations. Il faut donc s'orienter vers une autre méthode pour évaluer les interactions interatomiques qui existent dans les liquides et les SNC. La simulation de la fonction de distribution radiale à partir d'une description géométrique des arrangements atomiques est une approche possible pour interpréter l'état liquide et l'état amorphe. C'est l'approche que nous avons choisie.

I5 BIBLIOGRAPHIE

- I1 J.P. Hansen et I.R. Mac Donald - *Theory of Simple Liquids*, Academic Press (1976).
- I2 R.O. Watts et I. Mac Gee - *Liquid State Chemical Physics*, John Wiley and Sons Inc (1976).
- I3 F. Zernike et J. Prins - *J. Phys.* 41, 18 (1927).
- I4 A. Guinier - *Théorie et technique de la radiocristallographie*, Dunod (1964).
- I5 B. Warren - *X Ray Diffraction*, Addison - Wesley publishing Company (1969).
- I6 P.A. Egelstaff - *Introduction to the Liquid State*, Academic Press New York (1967).
- I7 J. Barker et D. Henderson - *What is "Liquid"*, *Rev. of Modern Phys.* 48, 4 (1976).
- I8 J. Kirkwood - *J. Chem. Phys.* 3, 300 (1935).
- I9 G. Rushbrooke et H. Scoins - *Proc. Roy. Soc.* A216, 203 (1953).
- I10 C. Mazières - *Les Solides non cristallins*, Presses Universitaires de France (1978).
- I11 T. Faber - *Introduction to the Theory of Liquid Metals*, Cambridge University Press (1972).
- I12 L. Ballentines et J. Jones - *Can. J. Phys.* 51, 1831 (1973).

C H A P I T R E I I

METHODE EXPERIMENTALE

III DESCRIPTION DU DIFFRACTOMETRE

Un diffractomètre θ - θ construit au laboratoire [III1, II2] permet d'étudier les liquides et les solides de 700 K jusqu'à une température proche de la température d'ébullition de l'azote liquide [Fig II1].

III1 Description du montage expérimental

Le tube à rayons X et le compteur se déplacent à pas constants autour d'un échantillon maintenu fixe et horizontal. Le faisceau divergent issu du foyer S du tube est diffracté par l'échantillon E puis focalisé sur la fente d'entrée Fa d'un monochromateur arrière constitué d'un cristal courbe de fluorure de lithium. Les photons diffractés sont ensuite détectés par un compteur à scintillation C [Fig II2]. Pour chaque pas une baie de comptage totalise le nombre de photons reçus pendant un intervalle de temps constant ou mesure le temps nécessaire pour détecter un nombre de photons constant. La géométrie de ce diffractomètre conçu pour effectuer des mesures équiréparties par pas $\Delta v(\sin\theta)$ impose la définition suivante de $v(\sin\theta)$.

$$v(\sin\theta) = v_0 + A [\sin(\theta + \phi) - \sin\phi] + B \left[\frac{1}{\sin\phi} - \frac{1}{\sin(\theta+\phi)} \right] \quad (\text{III1})$$

où v_0 , A, B, ϕ sont 4 paramètres qui dépendent de la géométrie du montage [II2]. La détermination de la position des raies d'un diagramme de Debye-Scherrer d'une poudre d'or qui sert d'étalon permet l'ajustement de ces paramètres par une méthode de moindres carrés.

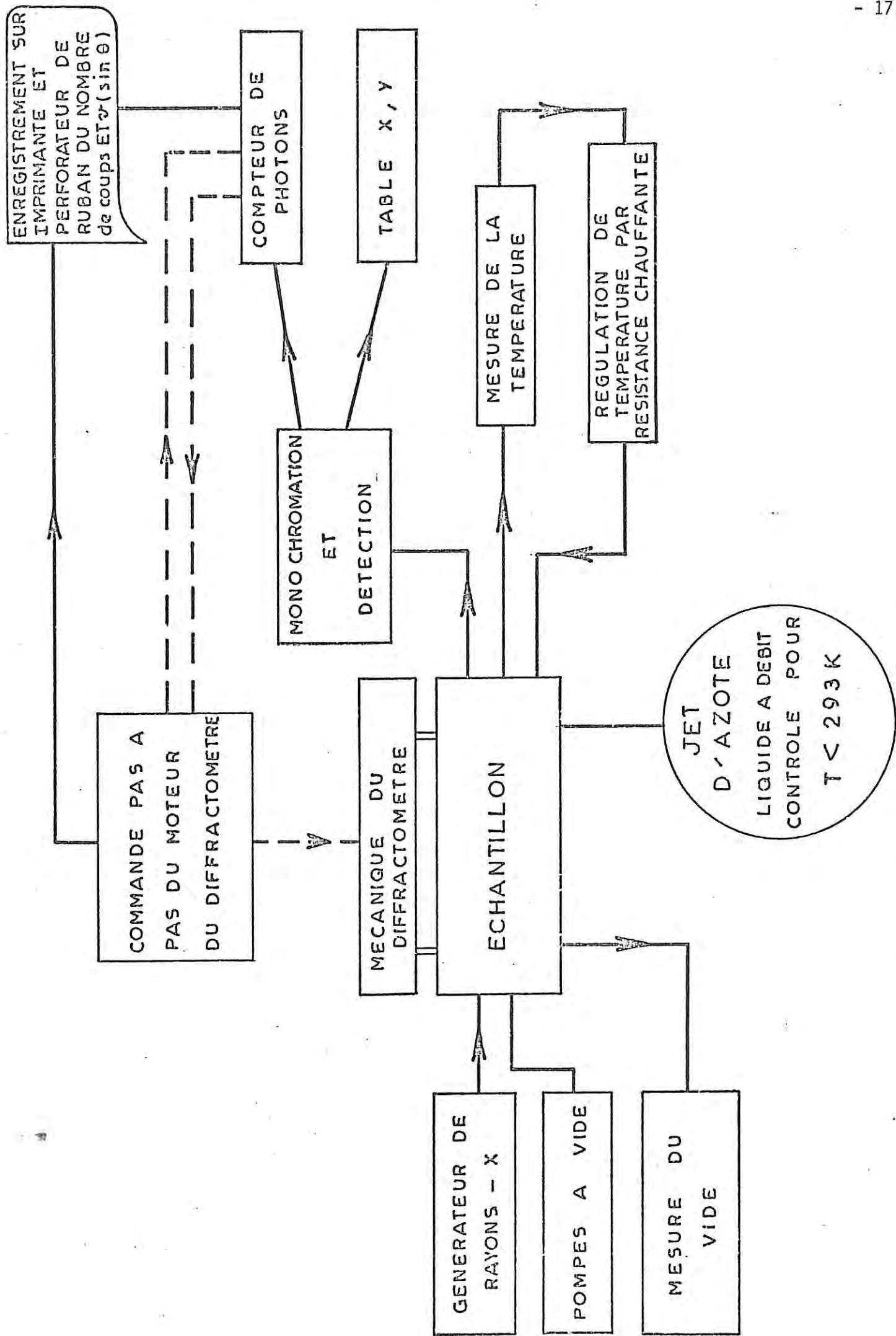


Fig. II - 1 - Montage expérimental

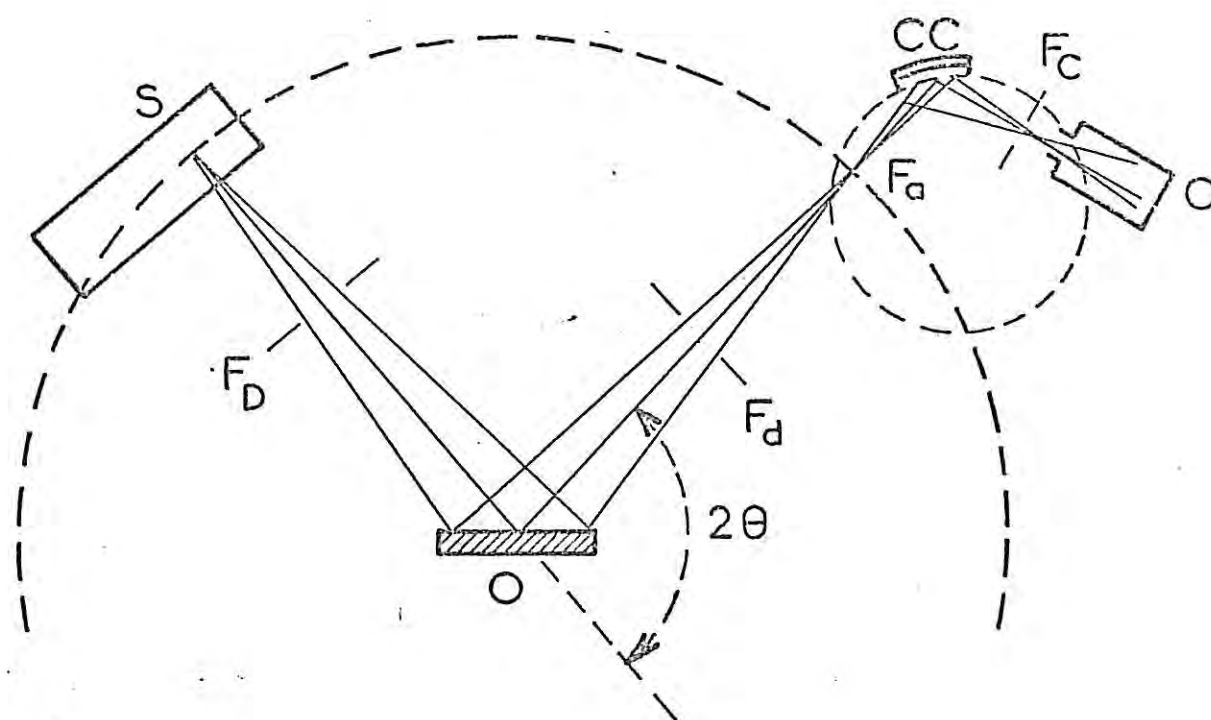


Fig.II2 - Géométrie du diffractomètre.

S Foyer ponctuel du tube à rayons - X.

E Echantillon.

F_D Fente de divergence.

F_d Fente de diffusion.

F_a Fente d'entrée du monochromateur ou d'analyse.

F_C Fente du compteur.

2θ Angle de diffusion.

CC Cristal courbe.

C Compteur à scintillation.

O Trace de l'axe horizontal de rotation.

Un inverseur de marche automatique permet de changer le sens de rotation du tube et du compteur. On peut ainsi balayer plusieurs fois le même domaine angulaire afin de réduire l'influence des dérives à grandes périodes dues au générateur, au tube à rayons X et à l'électronique de comptage.

Au cours des mesures de diffraction les valeurs de $v(\theta)$ sont affichées numériquement, imprimées sur bande et perforées sur ruban (cf annexe [AII1]), avec le nombre de photons (expérience à temps de comptage constant) ou avec le temps (expérience à nombre de photons constant). De plus un enregistreur graphique donne l'allure du spectre.

II12 Porte-échantillon et régulation de la température

Afin d'effectuer des mesures en dessous de la température ambiante, le diffractomètre est équipé d'un cryostat à récupération de chaleur sensible [Fig II3A]. Pour réaliser des mesures au-dessus de la température ambiante ce cryostat est remplacé par un four [Fig II4]. On évite l'oxydation du métal et on s'affranchit de la diffusion de l'air en faisant un vide de l'ordre de 10^{-5} torr dans l'enceinte contenant le porte-échantillon. Les rayons X traversent une fenêtre de mylar de forme demi-cylindrique de façon à ne pas focaliser les rayons X. Cette feuille de 0,1 mm de mylar ne donne pas de diffusion parasite et n'absorbe que très légèrement les rayons X.

En raison de la pression de vapeur du mercure (10^{-3} torr à la température ambiante), le mercure liquide est conservé dans une atmosphère d'hélium dans le porte-échantillon représenté sur la figure [Fig II3B]. Ce porte-échantillon est rendu hermétique par une autre fenêtre de mylar. La température est maintenue constante à mieux d'un demi-degré près en contrôlant, à l'aide d'une régulation proportionnelle et intégrale, la puissance dissipée par une résistance chauffante placée sous le porte-échantillon. Un échangeur en bronze fritté, solidaire du porte-échantillon, est refroidi par un débit constant d'azote liquide. La température est contrôlée par un thermocouple (cuivre - constantan) placé sous l'échantillon.

Pour les expériences réalisées entre 293 et 700 K, l'échantillon est chauffé par une résistance (Thermocoax) logée dans les stries d'un

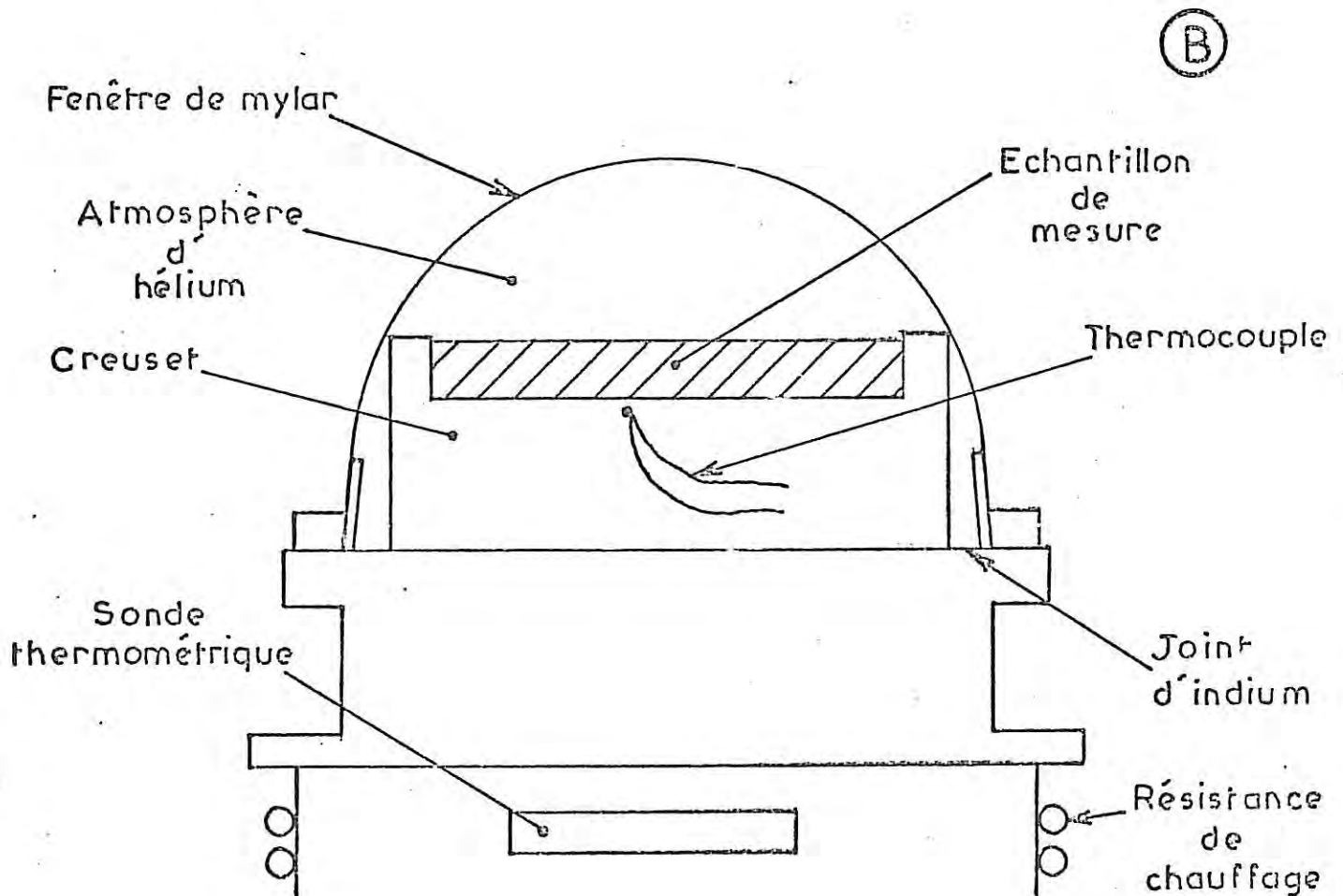
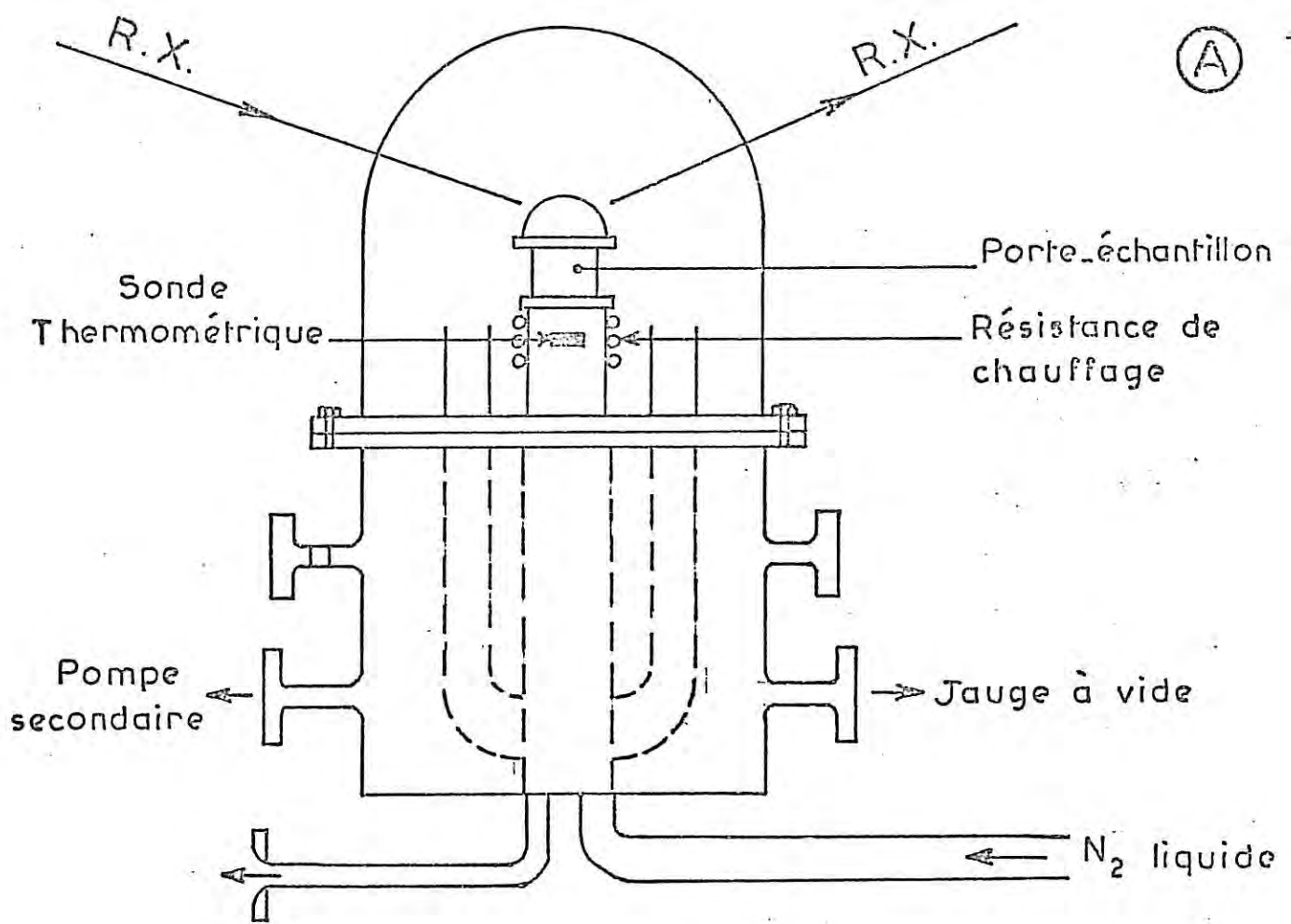


Fig II3 Schéma du cryostat (A) et du porte-échantillon (B) utilisés pour l'étude du mercure de 293 à 173 K.

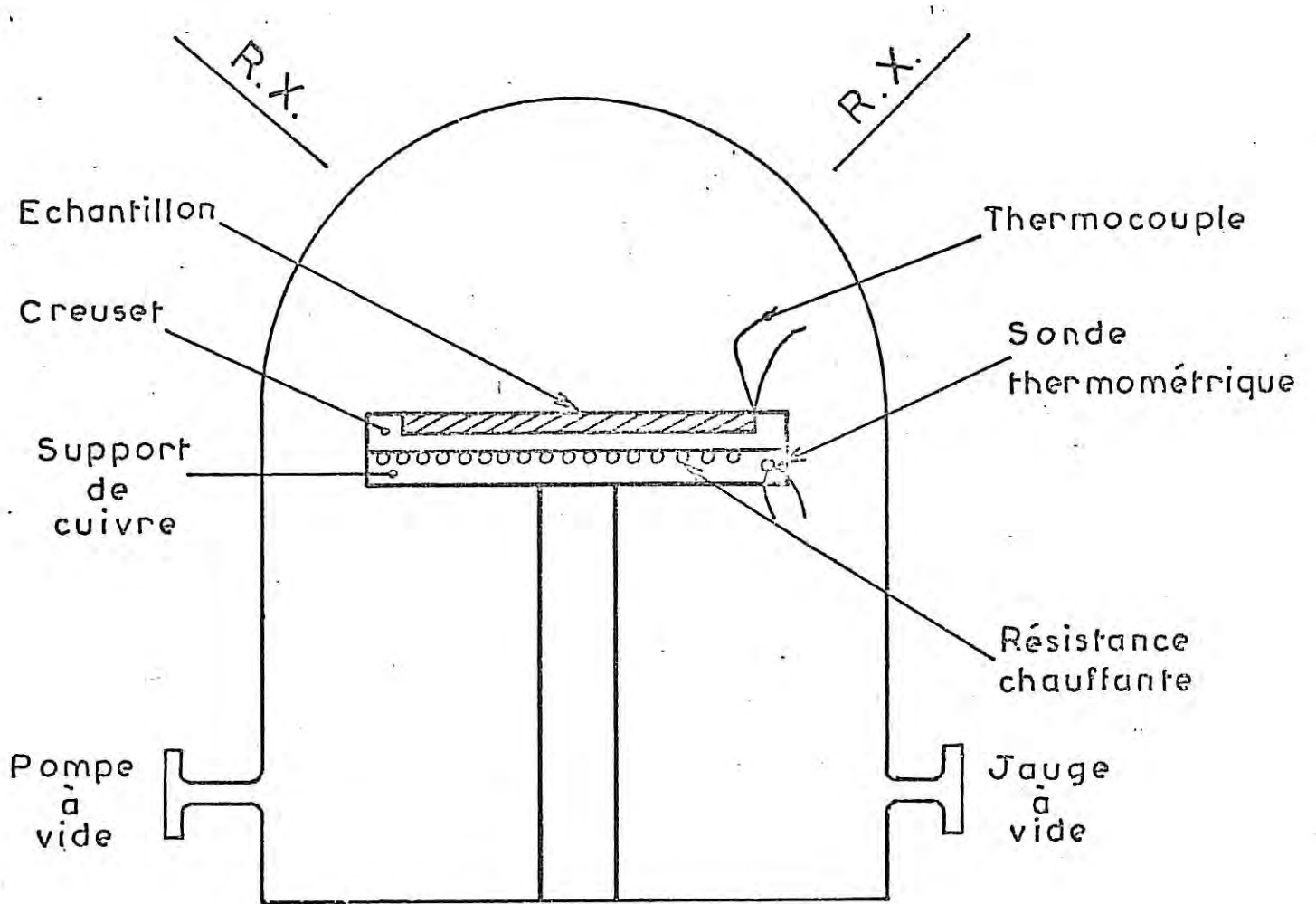


Fig II4 Schéma du four et du porte-échantillon utilisés pour l'étude du mercure de 293 à 473 K et du bismuth de 293 à 673 K.

d'un support de cuivre placé sous un creuset d'acier inoxydable (50 x 20 x 3 mm³). La température est réglée par une sonde de platine placée dans le support. Un thermocouple (cuivre - constantan) plongeant dans le liquide permet de déterminer la température de l'échantillon [Fig II4]. En raison de la pression vapeur du mercure nous avons dû recouvrir le creuset d'une feuille de kapton (35 µm d'épaisseur) pour les mesures effectuées de 293 à 473 K.

II2 TECHNIQUE DE MESURE

Cette étude structurale a été réalisée avec le rayonnement $\text{Cu}_{K\alpha}$ de façon à avoir une bonne résolution de 1,5 à 7,2 Å⁻¹ puis avec le rayonnement $\text{Mo}_{K\alpha}$ dans le but d'explorer l'espace réciproque jusqu'à 16 Å⁻¹. L'intensité diffractée a été enregistrée pour les rayonnements $\text{Cu}_{K\alpha}$ et $\text{Mo}_{K\alpha}$ à pas constant respectivement égaux à 0,008 Å⁻¹ et 0,016 Å⁻¹. De manière à avoir une erreur statistique constante dans tout l'espace réciproque étudié, nous mesurons l'intensité à nombre de photons constant. L'espace réciproque est partagé en plusieurs zones angulaires utilisant des fentes de divergence différentes de façon à optimiser la surface de l'échantillon irradiée. Dans chaque zone le temps requis pour accumuler 4 000 impulsions est enregistré sur 5 allers et retours (cf annexe AII2). Sur ces allers et retours la valeur moyenne des inverses des temps mesurés dans les différentes zones angulaires est ramenée à l'échelle des mesures effectuées dans la dernière zone. Enfin ces moyennes exprimées en fonction de $\Delta v(\sin\theta)$ sont converties en pas Δq constant de manière à obtenir l'intensité expérimentale $I^{\text{ex}}(q)$.

II3 PRÉPARATIONS DES ÉCHANTILLONS

II31 Echantillons liquides massiques

Nous avons utilisé, pour la préparation des échantillons du mercure liquide tri-distillé, pur à 99,99999 % (LMB) et du bismuth pur à 99,99999 % (Johnson et Matthey Co.). Les dimensions du creuset (50 x 50 x 3 mm³) ont permis d'obtenir une surface suffisamment plane pour éviter les erreurs dues à la présence d'un ménisque. Comme nous l'avons signalé précédemment

(§ II12), un soin particulier a été apporté pour éviter l'oxydation de la surface du liquide.

II32 Echantillons liquides dispersés

Seul un échantillon divisé en fines gouttelettes peut être maintenu en surfusion dans un large intervalle de température. La préparation d'un tel échantillon nécessite la présence d'un agent émulsifiant qui enrobe les gouttelettes et d'un liquide dispersant. Pour être utilisable cette méthode de préparation des échantillons doit être telle que la présence de l'agent émulsifiant ne modifie pas le diagramme de diffraction.

II321 Mercuré

Turnbull [II3] a étudié une série d'agents émulsifiants qui permettent d'obtenir un échantillon dispersé de mercure. La plupart de ces agents ne permettent pas d'utiliser la technique des rayons X pour deux raisons : soit que le mélange dispersant donne un bruit de fond important (cas des gouttelettes enrobées de laurate de mercure), soit qu'il apparaisse des pics de Bragg parasites causés par la présence d'un composé cristallisé entourant les gouttelettes (cas des gouttelettes entourées d'iodure de mercure). Utilisant une technique déjà employée pour l'étude du gallium [II2], des gouttelettes de mercure d'environ 5 μm de diamètre ont été obtenues en dispersant par ultra-sons le métal liquide dans de l'alcool éthylique saturé avec de l'oléate de sodium. Les gouttelettes sont ensuite lavées avec de l'alcool pur, sélectionnées en taille selon leur vitesse de sédimentation puis versées dans le creuset porte-échantillon.

Sur la figure [Fig II5] nous avons porté les intensités expérimentales non corrigées obtenues à partir d'un échantillon massif et d'un échantillon divisé par cette méthode à 238 K. En raison de la bonne coïncidence entre ces courbes on peut conclure que la présence de l'oléate de sodium ne perturbe pas le diagramme de diffraction.

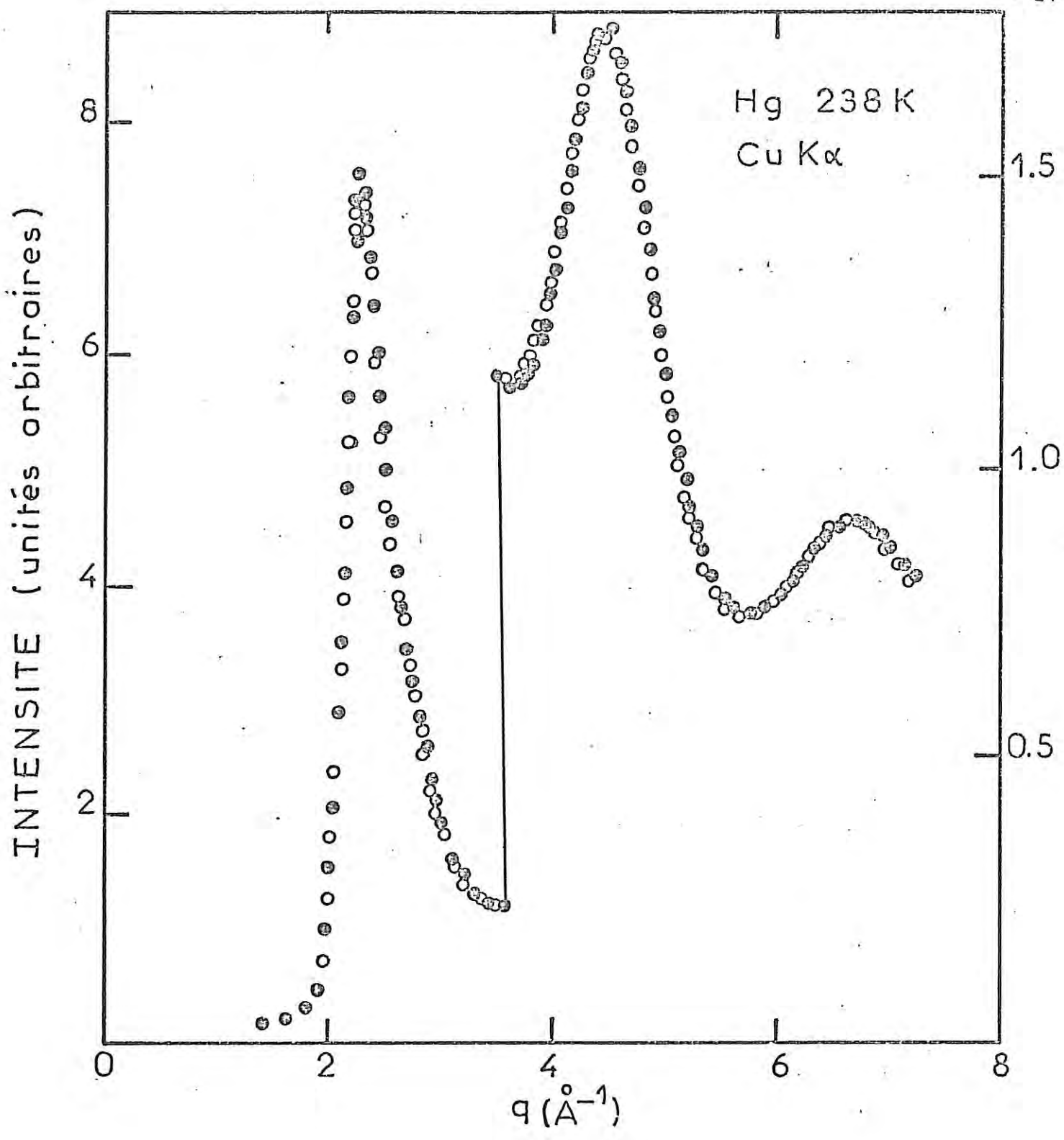


Fig II5 Intensités diffractées par un échantillon de mercure liquide masrique (●) et dispersé (○) à 238 K.

II322 Bismuth

La préparation de gouttelettes de bismuth impose l'emploi d'un liquide dispersant stable à plus de 600 K. Rasmussen et al. [II4] ont maintenu le liquide à l'état surfondu dans un intervalle de température de 160 K en oxydant de fines gouttelettes de bismuth à l'aide d'acide isophtalique dans un polyphényl'éther (Santovac). Comme le montre le diagramme de diffraction de la figure [Fig II6], les pics de Bragg dus à l'oxyde de bismuth qui enrobe le métal rendent impossible l'emploi de cette technique.

Nous nous sommes donc orientés vers d'autres agents émulsifiants non oxydants comme : la lanoline, l'oléate de sodium, le stéarate de sodium, le laurylsulfate de sodium et d'autres substances utilisées par les fabricants de produits cosmétiques. Mais seul de "l'Emulgo1" (mélange de stérols, phosphatides d'origine animales, esters, alcools gras et huiles minérales) ajouté à du bismuth liquide dispersé par ultra sons dans le 1-héxadécanol-1 (liquide dispersant) a permis d'obtenir une dispersion stable de gouttelettes d'environ 10 μm de diamètre. Une fois la préparation refroidie l'héxadécanol-1 est dissous à l'acétone, puis les dispersions solides sont versées dans le creuset et séparées selon leurs vitesses de sédimentation. On a vérifié [Fig II7] que ce mode de préparation n'affecte pas l'intensité expérimentale diffractée à 558 K.

II33 Les alliages amorphes à base de fer et de bore

Les alliages $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ que nous avons étudiés sont fabriqués industriellement par Allied Chemical Co. (Metglass 2605 et 2605A). Ils sont obtenus par projection d'un liquide de même composition sur des rouleaux tournants (roller quenching technique). La vitesse de refroidissement de cette trempe a été évaluée à 10^{-6} - 10^{-7} K s^{-1} . Ces alliages se présentent sous forme d'un ruban de 2,5 mm de largeur et 0,1 mm d'épaisseur (l'épaisseur étant limitée par la vitesse de refroidissement). Ils sont utilisés dans les transformateurs en raison de leurs propriétés ferromagnétiques : en effet ils présentent une forte induction magnétique résiduelle pour un champ coercitif faible. Leurs propriétés sont résumées dans l'annexe [AII3]. Plusieurs lamelles de Metglass ont été placées côte à côte sur deux

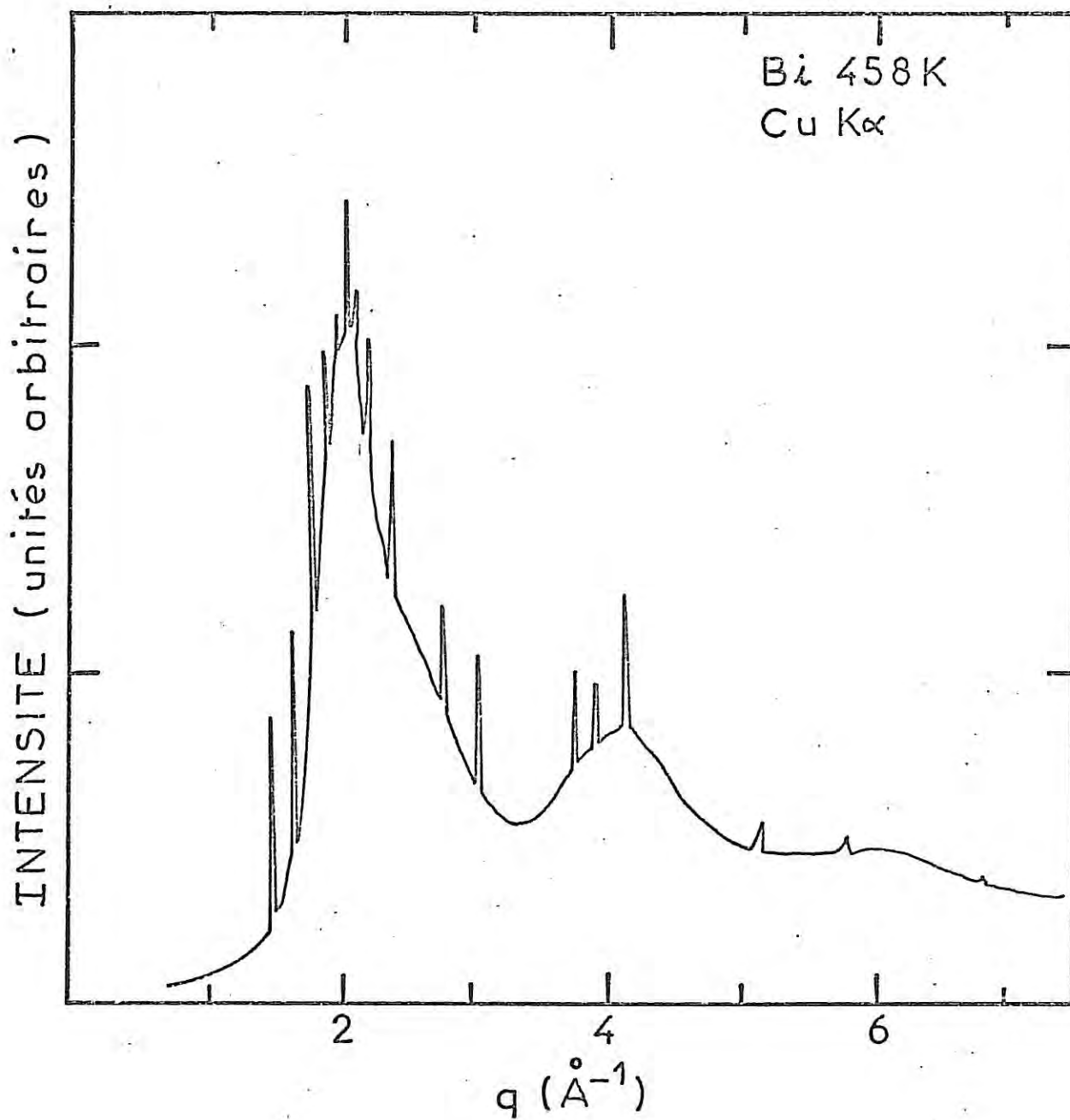


Fig II6 Intensité diffractée par un échantillon de bismuth dispersé à l'aide du polyphénylèther à 458 K.

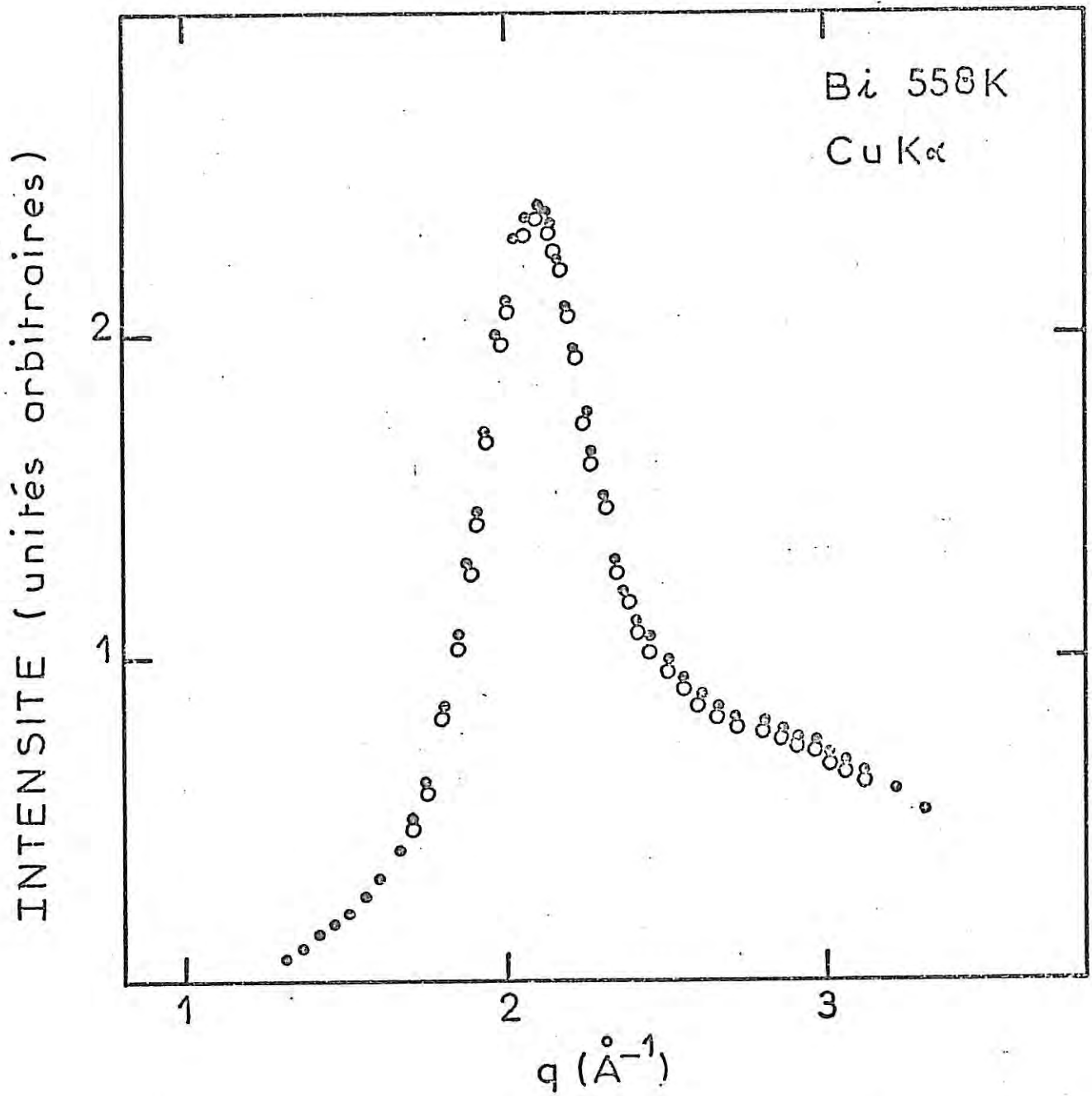


Fig II7 Intensités diffractées par un échantillon de bismuth liquide massique (●) et dispersé (○) à 558 K.

couches. L'échantillon présente ainsi une surface ($50 \times 30 \text{ mm}^2$) suffisante pour une étude par diffraction des rayons X. Puis cet échantillon est disposé dans l'enceinte décrite par la figure [Fig II4].

II4 BIBLIOGRAPHIE

- III1 A. Bizid, L. Bosio, R. Cortès, A. Defrain - *Bull. Soc. Fr. de Minéral. Cristal.* 9-14, 100 (1977).
- II2 A. Bizid - *Thèse de Doctorat d'Etat ès Sciences, Paris (juin 1977).*
- II3 D. Turnbull - *J. Chem. Phys.* 20, 3 (1952).
- II4 D. Rasmussen, C. Loper - *Acta Met.* 23, 1215 (1975).

C H A P I T R E I I I

R E S U L T A T S E X P E R I M E N T A U X

I I I I M E T A U X L I Q U I D E S

I I I I I C a l c u l d u f a c t e u r d e s t r u c t u r e e t d e l a f o n c t i o n d e d i s t r i b u t i o n r a d i a l e

Pour les deux métaux étudiés, l'intensité expérimentale a été corrigée du bruit de fond des diffusions parasites, de la polarisation et de la diffusion incohérente compte tenu du monochromateur. Le détail de ces corrections a été rassemblé en annexe (Cf. annexe AIII1). Le facteur de structure (intensité diffractée rapportée à un atome (Cf. § I3) a été calculé à partir de l'intensité corrigée en utilisant la méthode de normalisation analytique décrite dans l'annexe (AIII15).

On sait que le dispositif d'étude par réflexion des rayons X n'est pas le mieux adapté pour déterminer, aux faibles valeurs de q , l'intensité diffractée par un liquide. En effet l'intensité diffractée, très faible dans cette zone de l'espace réciproque, est affectée par des diffusions parasites provenant notamment des irrégularités de surface ; mais les fortes valeurs des coefficients d'absorption du mercure et du bismuth ne permettent pas l'utilisation du mode de diffraction par transmission. Dans le cas du mercure nous avons interpolé le facteur de structure $S(q)$ entre la première valeur mesurée à $q = 0,8 \text{ \AA}^{-1}$ et la valeur $S(0)$ à $q = 0$ calculée à partir de la compressibilité χ_T , [11] :

$$S(0) = \rho k_B T \chi_T$$

où ρ est la densité macroscopique du liquide, T la température et k_B la constante de Boltzmann ($\chi_T = 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ N}^{-1}$ AIII7). La compressibilité isotherme du bismuth n'ayant pas été mesurée, la courbe $S(q)$ a été extrapolée

de telle sorte que $S(0) = 0$. Il a été vérifié que cette façon de procéder n'entraîne pas de modification significative sur la fonction $g(r)$ (Waseda et al. [III60]).

Aux grands angles, on mesure l'intensité diffractée jusqu'à une valeur $q_{\max} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\theta_{\max}$ qui dépend de la géométrie du diffractomètre et de la longueur d'onde λ utilisée. Si au voisinage de q_{\max} le facteur de structure oscille encore, la fonction de distribution radiale $g(r)$ calculée par transformation de Fourier de $S(q)$ présentera des oscillations parasites dues aux effets de coupure. Plusieurs corrections ont été proposées pour minimiser les erreurs entraînées par la limitation des mesures dans l'espace réciproque. La méthode couramment utilisée qui consiste à amortir artificiellement $S(q)$ pour les valeurs croissantes de q (Warren [15 p 127], Tournarie [Fig. AIII3]) présente l'inconvénient d'entraîner une perte de résolution dans l'espace direct. Comme nous l'avons déjà signalé (§ II2), les mesures effectuées à l'aide du rayonnement $\text{Mo}_{K\alpha}$ ont été raccordées avec celles effectuées à l'aide du rayonnement $\text{Cu}_{K\alpha}$ (Cf. § AIII17) ; au delà de 16 \AA^{-1} , le facteur de structure, déterminé expérimentalement, a été prolongé par une fonction obtenue après transformation de Fourier du premier maximum de la fonction $g(r)$ (Cf. AIII2). Cette méthode, analogue à celle proposée par Kaplow et al. [III7], évite les effets de troncature, mais n'apporte évidemment aucune information supplémentaire concernant la structure.

III12 Mercury

Avant d'entreprendre une étude de la structure du mercure liquide en fonction de la température nous avons voulu vérifier que le mode de préparation des échantillons massiques n'affectait pas les mesures. En effet, Waseda et Suzuki [III22] ont observé une différence significative dans les facteurs de structure, entre $2,32$ et $2,93 \text{ \AA}^{-1}$, selon que l'échantillon liquide massique provenait de la fusion d'un échantillon solide ou bien de la condensation de la vapeur.

Du mercure a donc été redistillé sous pression d'hélium dans le porte-échantillon, et l'intensité diffractée par l'échantillon a été enregistrée entre $q = 2,0 \text{ \AA}^{-1}$ et $q = 3,1 \text{ \AA}^{-1}$ à 249 K à l'aide du rayonnement $\text{Cu}_{K\alpha}$. L'échantillon a été ensuite refroidi et la cristallisation, suivie par analyse thermique, s'est produite à 228 K c'est-à-dire 6 K en dessous du point de fusion. Après fusion de l'échantillon, l'intensité diffractée a été

de nouveau mesurée à 249 K, dans les mêmes conditions expérimentales. Comme le montrent les courbes (non lissées) de la figure [Fig. III1], il n'y a pas de différence significative entre les deux cas : l'écart maximal de 1 % est essentiellement dû à l'erreur statistique et l'on notera l'excellente reproductibilité des résultats obtenus dans les mêmes conditions expérimentales.

On peut tenter d'interpréter l'anomalie signalée par Waseda et Suzuki, par la présence d'oxyde dans les échantillons étudiés. La cristallisation a conduit à la formation de monocristaux comme nous avons pu le vérifier par diffraction des rayons X. L'oxyde de mercure, lors de cette cristallisation, se trouve chassé vers la périphérie du cristal par le front de solidification. Après fusion, l'oxyde localisé en surface perturbe le diagramme de diffraction.

Cette hypothèse est corroborée par les résultats d'Ashcroft et al. [III52] qui signalent que la présence d'1 % d'oxyde dans le liquide est suffisante pour modifier l'allure du 1er pic du facteur de structure. Si cette interprétation est exacte on peut expliquer la variation du facteur de structure du mercure liquide en fonction du temps et de la température, observée par Waseda et al., comme liée à une diffusion de l'oxyde au sein du métal liquide. Quoiqu'il en soit, tous les résultats donnés par la suite ont été obtenus avec du mercure liquide non préalablement solidifié et le plus grand soin a été pris pour éviter l'oxydation en surface.

Nous avons étudié la structure du mercure liquide au-dessus du point de fusion (234,1 K) aux températures suivantes 238, 262, 293, 380 et 473 K (cette température se situant à 157 K en-dessous du point d'ébullition) et en-dessous du point de fusion à : 203, 183 et 173 K. Comme nous le verrons par la suite, l'étude de la structure n'a pas pu être effectuée à une température inférieure à 173 K (soit 61 K en-dessous du point de fusion) : l'apparition de pics de Bragg après quelques heures d'expérience indiquait le début de la cristallisation dans les échantillons dispersés.

Les courbes de la figure [Fig. III2] relatives aux trois températures suivantes 473, 293 et 173 K montrent que la fonction $q(S(q) - 1)$ présente dans le domaine $0 \leq q \leq 16 \text{ \AA}^{-1}$ sept oscillations dont les amplitudes diminuent quand la température croît, alors que les positions des zéros de cette fonction restent pratiquement inchangées quand la température varie.

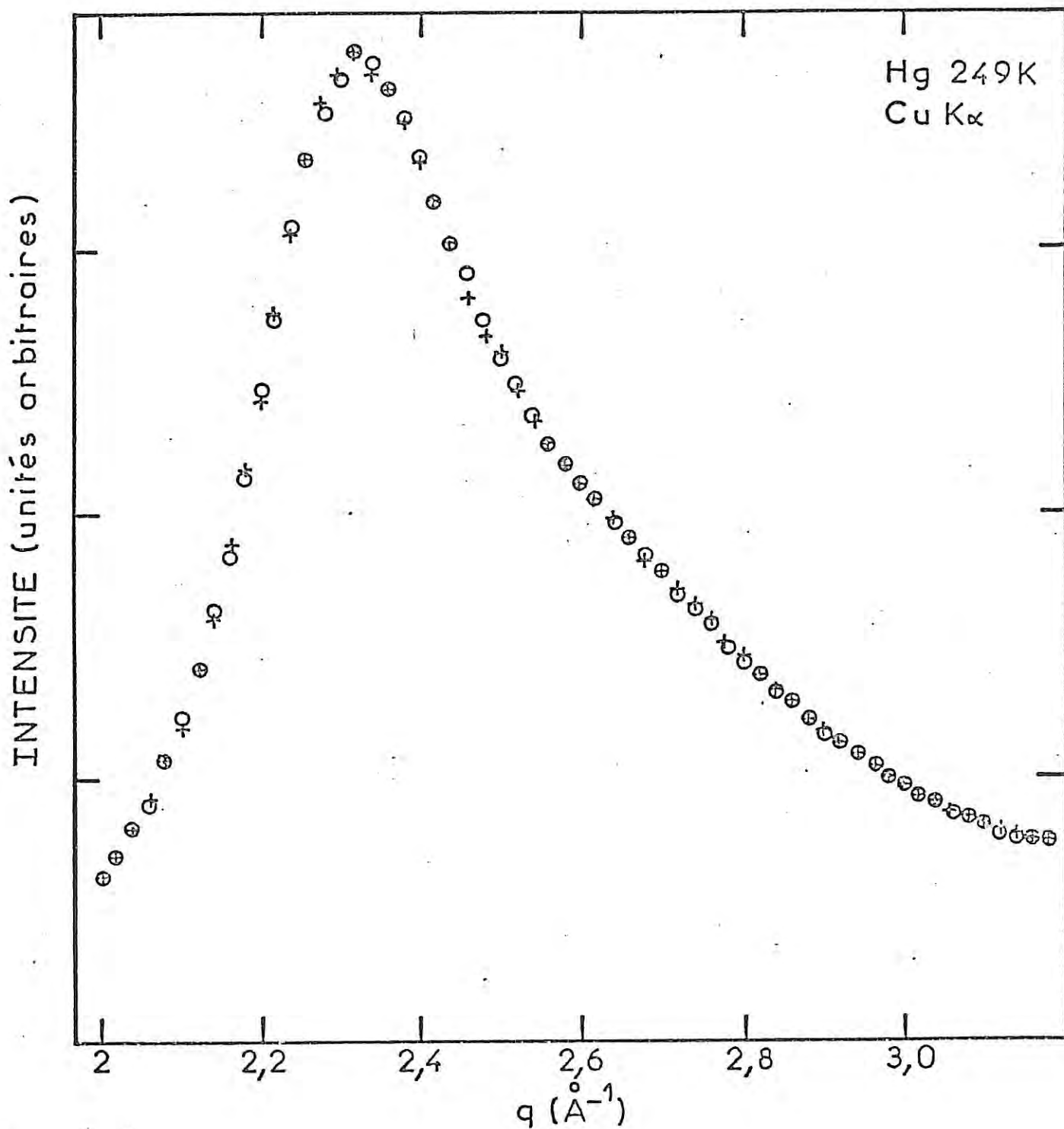


Fig III1 : Comparaison entre les intensités diffractées par un échantillon de mercure liquide massique obtenu par condensation de la vapeur (o) et par fusion du solide (+).

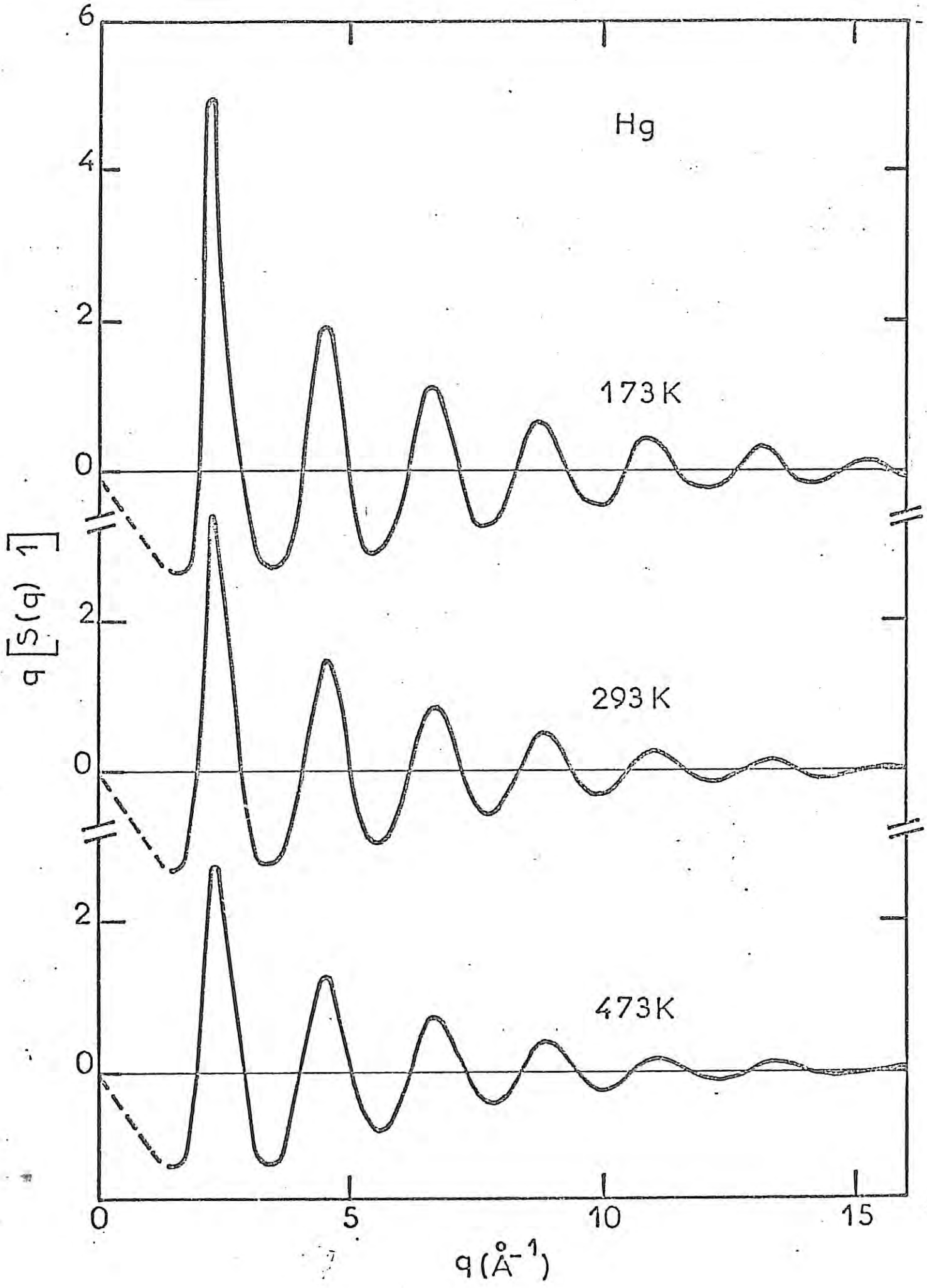


Fig III2 : (—) Fonction $q[S(q) - 1]$ du mercure liquide à l'état massique à 473, 293 K et à l'état surfondu à 173 K.

L'abscisse q_1 du premier maximum du facteur de structure se déplace de $2,29 \text{ \AA}^{-1}$ à $2,34 \text{ \AA}^{-1}$ lorsque la température varie de 173 à 473 K ; sa variation satisfait à la relation :

$$q_1(T) = 1,5 \times 10^{-4}T + 2,27$$

Comme cela a été rappelé en introduction de ce mémoire, l'allure du premier pic de $S(q)$ a été l'objet de nombreuses controverses : pour certains auteurs (Caputi et al. [III17], Causer et al. [III21], Orton et al. [III24], Zei et al. [III29]) le facteur de structure du mercure liquide est comparable à celui de métaux tels que l'aluminium, le plomb, etc., pour d'autres (Ruppersberg et al. [III23], Waseda et al. [III25] et [III31] et Vahvaselkä [III30]) le premier maximum semble posséder une légère asymétrie. Ce premier maximum du facteur de structure déduit de nos mesures effectuées aux deux températures extrêmes 173 et 473 K, a été représenté sur la figure [Fig. III3]: nous confirmons l'existence d'une asymétrie s'étendant de $2,6$ à $2,9 \text{ \AA}^{-1}$. Cette anomalie sur le flanc droit du 1er pic de $S(q)$ est encore présente à 473 K mais d'une manière moins apparente en raison de l'élargissement du 1er pic avec la température.

Les fonctions $r(g(r)-1)$ obtenues après transformation de Fourier des fonctions $q(S(q)-1)$ ont été portées sur la figure [Fig. III4]. Le premier maximum, situé à $r_1 = 3,10 \text{ \AA}$, est suivi d'une série de maxima secondaires dont les amplitudes décroissent au fur et à mesure que r croît. Il est remarquable de constater à quel point la structure du mercure liquide demeure inchangée de 473 K jusqu'à une température de 173 K. Tout au plus peut-on noter que l'ordre local s'étend à une plus grande distance lorsque la température décroît. En définissant le rayon de corrélation comme la distance à laquelle les oscillations de $g(r)$ ne sont plus significatives à 1 % près, on constate que l'ordre atomique s'étend jusqu'à 17, 19 et 21 \AA lorsque le liquide est porté aux températures respectivement égales à 473, 293 et 173 K.

Il est possible d'estimer le nombre de coordination à partir de l'aire située sous le 1er pic de la fonction de densité radiale $D(r) = 4\pi r^2 \rho \cdot g(r)$. Cependant, comme le 1er maximum de $D(r)$ est mal résolu, il n'y a pas de méthode unique pour déterminer la limite supérieure de la première couche de coordination, ce qui entraîne une incertitude sur l'évaluation du nombre de premiers voisins. Parmi les trois méthodes les plus employées pour évaluer cette aire, la première consiste à prolonger le flanc du 1er pic

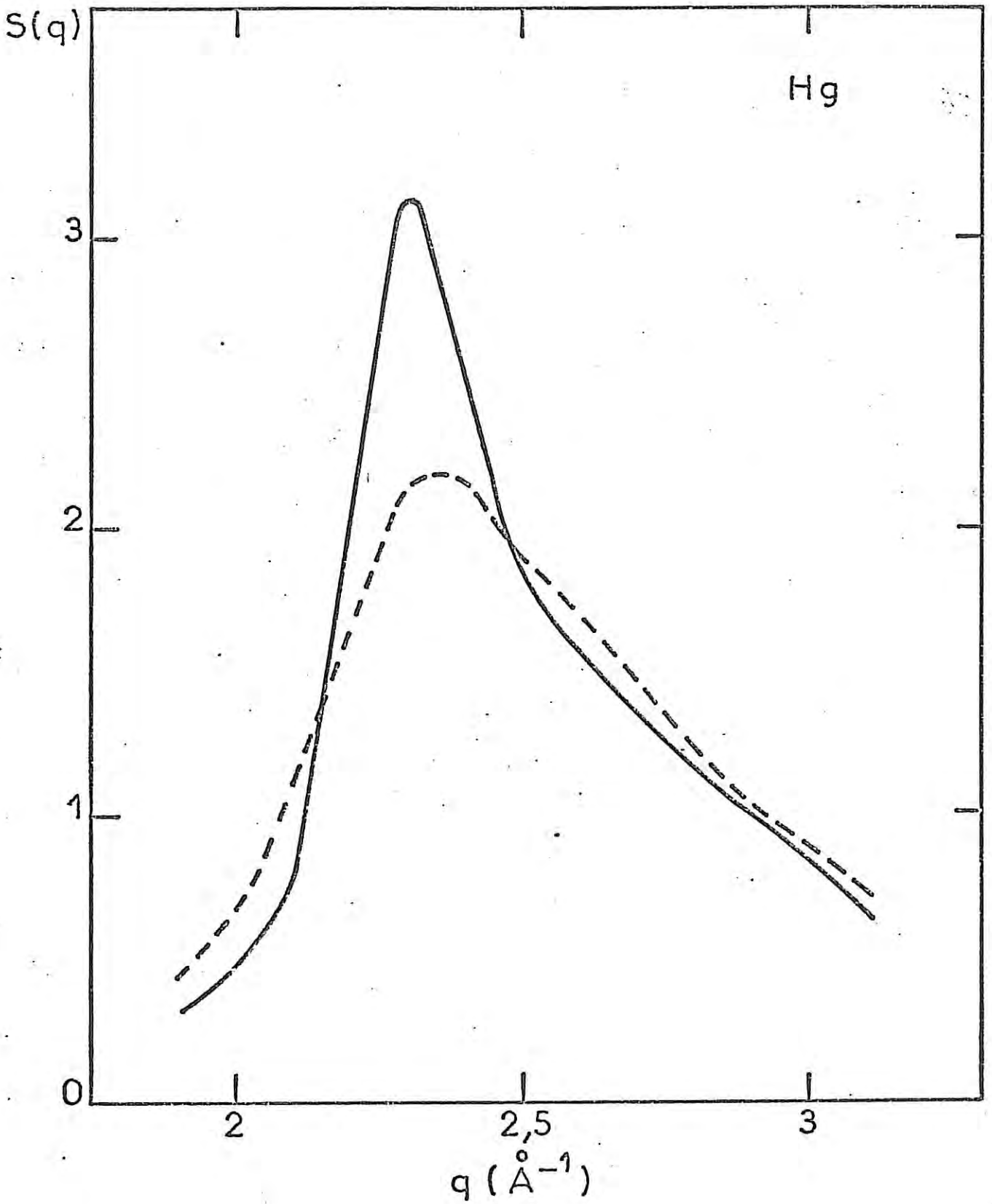


Fig III3 : Etude du 1er pic du facteur de structure $S(q)$ du mercure liquide (—) à 173 K, (---) à 473 K et (-.-)

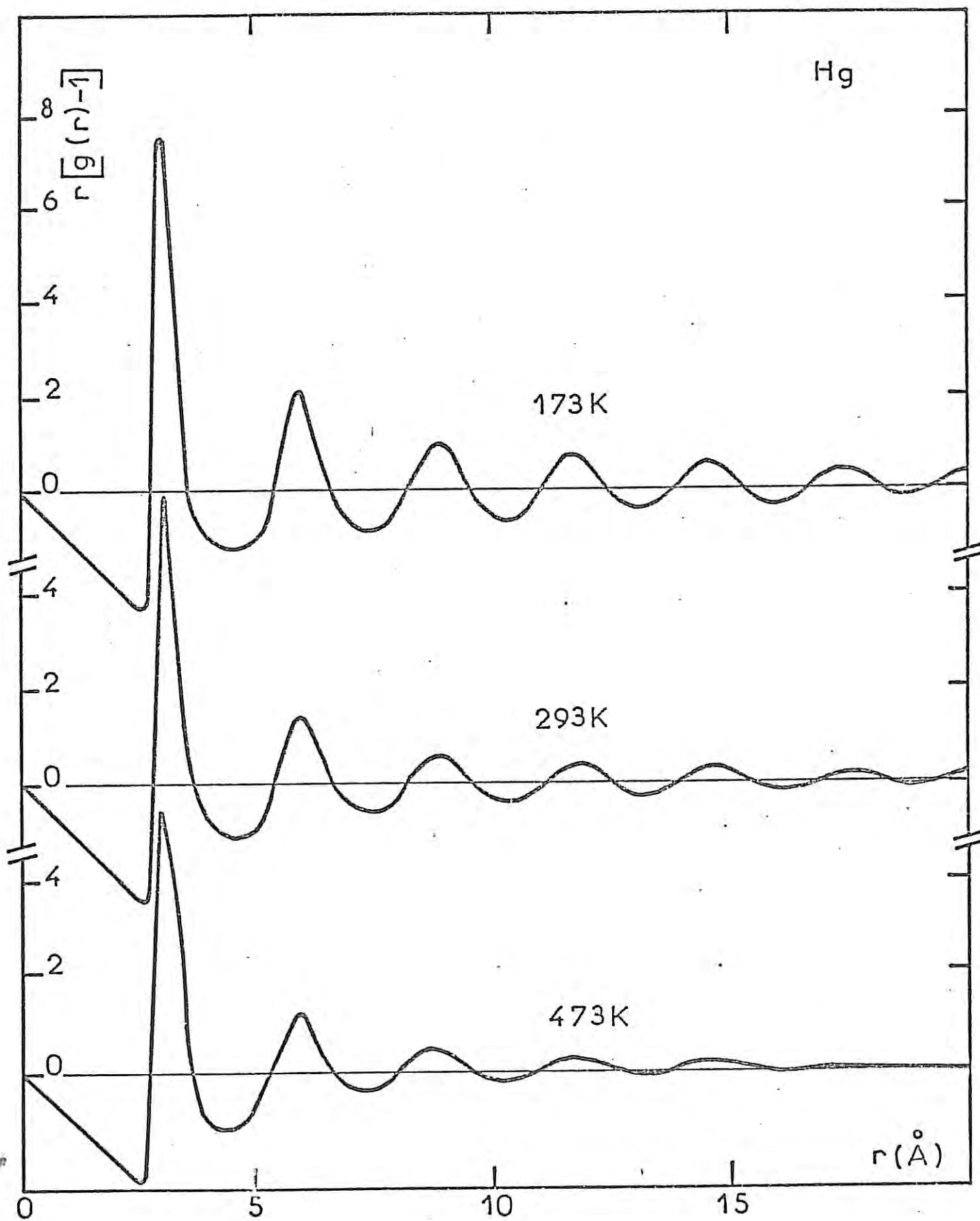


Fig III4 : Fonction $r[g(r) - 1]$ du mercure liquide à 473, 293 et 173 k (—)

jusqu'à son intersection avec l'axe des abscisses, dans la deuxième on suppose que ce flanc droit de ce pic est symétrique du flanc gauche et dans la dernière on mesure l'aire sous la courbe jusqu'à l'abscisse du 1er minimum. Cette dernière méthode nous a conduits à un nombre de coordinance de 10,1 à 473 K et de 10,9 à 173 K.

Afin d'apprécier l'effet de la température sur une variation éventuelle du nombre de coordinance, nous avons porté sur la figure [Fig. III5] la fonction $\Delta D(r)$:

$$\Delta D(r) = D(r)_{173 \text{ K}} - D(r)_{473 \text{ K}}$$

La valeur moyenne de cette fonction est représentée par la courbe $4\pi r^2 \Delta \rho$ avec $\Delta \rho = \rho_{173 \text{ K}} - \rho_{473 \text{ K}}$. Les premières oscillations de la courbe représentative de $\Delta D(r)$ proviennent des différences de hauteur et de largeur des premiers maxima de $D(r)$, tandis que les oscillations visibles au delà de 5 Å sont dues à l'amortissement de l'amplitude des oscillations des fonctions de distribution radiale lorsque la température croît. Puisque, entre 3,5 et 4,5 Å la fonction $\Delta D(r)$ est nulle on peut conclure que, quelle que soit la méthode utilisée pour évaluer l'aire sous le 1er pic de $D(r)$, il n'y a pas de variation significative du nombre de voisins dans l'intervalle de température étudiée.

L'ensemble des données expérimentales concernant les facteurs de structure et les fonctions de distribution radiales du mercure liquide sont données en annexe [AIII3].

III13 Bismuth

La structure du bismuth liquide a été étudiée à 558 K, c'est-à-dire au voisinage du point de fusion ($T_f = 544 \text{ K}$) en utilisant un échantillon massique. L'oxyde de bismuth inévitablement présent au sein du métal massif a été éliminé en opérant plusieurs fusions sous vide (la surface a été soigneusement décapée après chaque cristallisation). L'intensité diffractée a été mesurée à l'aide des rayonnements $\text{Cu}_{K\alpha}$ et $\text{Mo}_{K\alpha}$. Les valeurs numériques du facteur de structure $S(q)$ et la fonction de distribution radiale $g(r)$ sont données en annexe [AIII4].

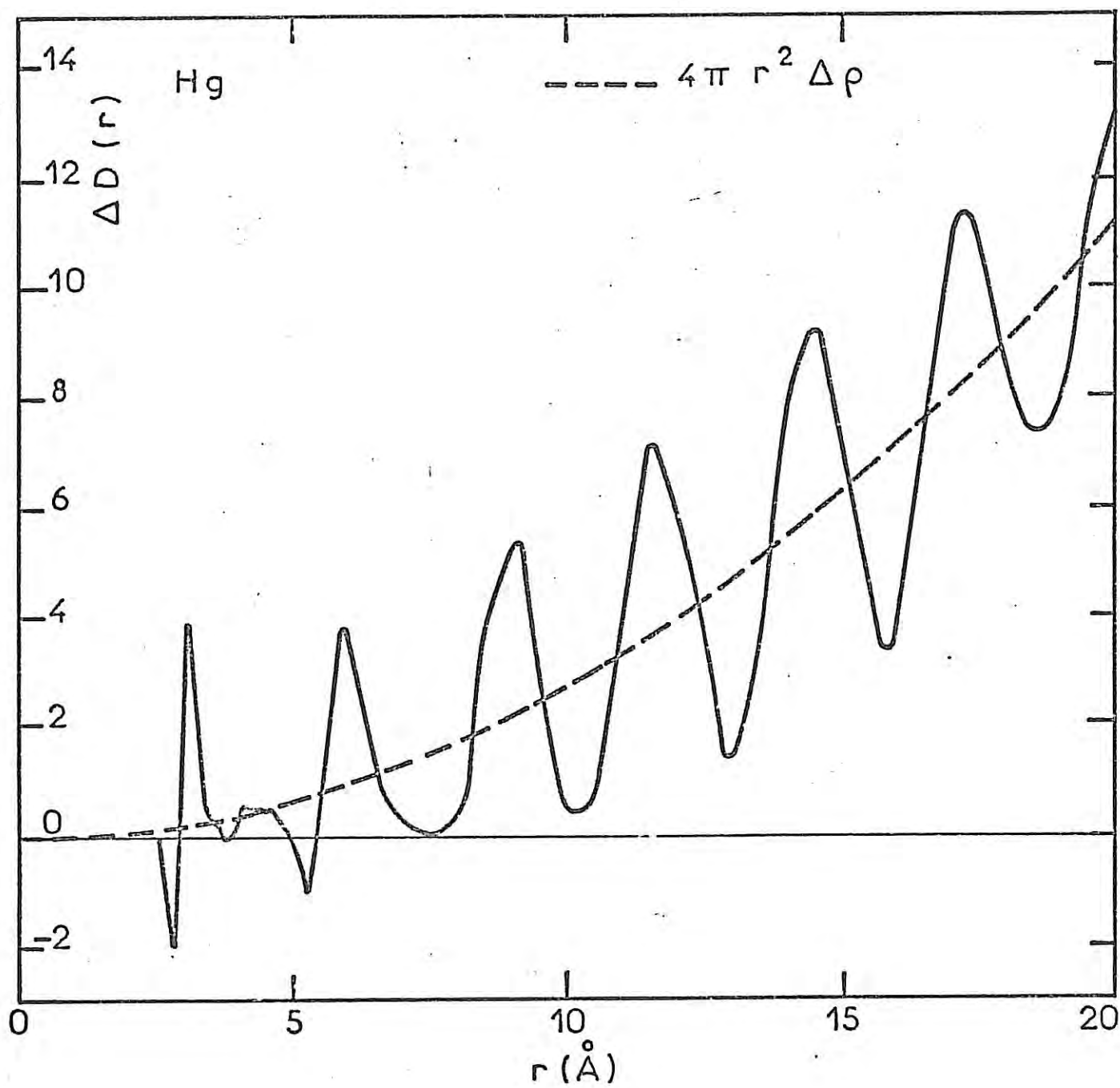


Fig III 5 : Fonction $\Delta D(r) = D(r)_{173 \text{ K}} - D(r)_{473 \text{ K}}$.

La fonction $q(S(q)-1)$ donnée sur la figure [Fig. III6] présente 7 oscillations entre 0 et 16 \AA^{-1} . L'épaulement du premier maximum, situé au voisinage de $2,90 \text{ \AA}^{-1}$ est beaucoup plus apparent de celui que nous avons signalé dans le mercure liquide.

Pour les raisons que nous avons signalées dans le chapitre relatif à la préparation des échantillons dispersés de bismuth, compatibles avec une étude par diffraction des rayons X, il s'est avéré impossible de maintenir le bismuth à l'état surfondu plus de 24 heures à une température inférieure à 520 K. Le délai pour enregistrer un diagramme de diffraction étant de l'ordre de 8 jours, nous n'avons pas pu déterminer la structure du bismuth en-dessous du point de fusion. Néanmoins il a été possible d'étudier la variation de la hauteur du 1er pic de l'intensité diffractée jusqu'à une température de 478 K, c'est-à-dire 66 K en-dessous du point de fusion. Comme le montre la figure [Fig. III7] la forme du premier pic de l'intensité diffractée est pratiquement insensible à la température, de 673 à 478 K, cependant l'abscisse q_1 du maximum se déplace légèrement de $2,06 \text{ \AA}^{-1}$ à 478 K jusqu'à $2,10 \text{ \AA}^{-1}$ à 673 K, sa variation peut se représenter par la relation suivante :

$$q_1 = 2 \times 10^{-4}T + 1,96$$

Contrairement à ce qui avait été remarqué dans le cas du gallium [II2] l'épaulement situé à $q = 2,9 \text{ \AA}^{-1}$ (cf. [Fig. III6]) ne semble pas s'accroître lorsque la température est abaissée.

La valeur du rapport q_2/q_1 des positions du second et du premier pic de $S(q)$ est la même que celle du mercure ($\approx 1,98$). Cette valeur est supérieure à celle ($\approx 1,85$) trouvée pour des liquides de sphères dures (cf. § AI) [III25].

La fonction $r(g(r)-1)$ du bismuth liquide à 558 K, calculée par transformation de Fourier du facteur de structure, présente un premier maximum à $r_1 = 3,30 \text{ \AA}$ suivi de 4 oscillations [Fig. III8]. Le rayon de corrélation peut être estimé à 18 \AA . On remarquera l'asymétrie du 1er pic de $g(r)$ aux environs de $4,3 \text{ \AA}$, ce qui semble indiquer que la 1ère sphère de coordination du bismuth est complexe. Nous verrons au chapitre IV comment on peut tenter d'interpréter ce résultat qui ne peut pas être attribué à un effet de troncature dans le calcul de la transformée de Fourier

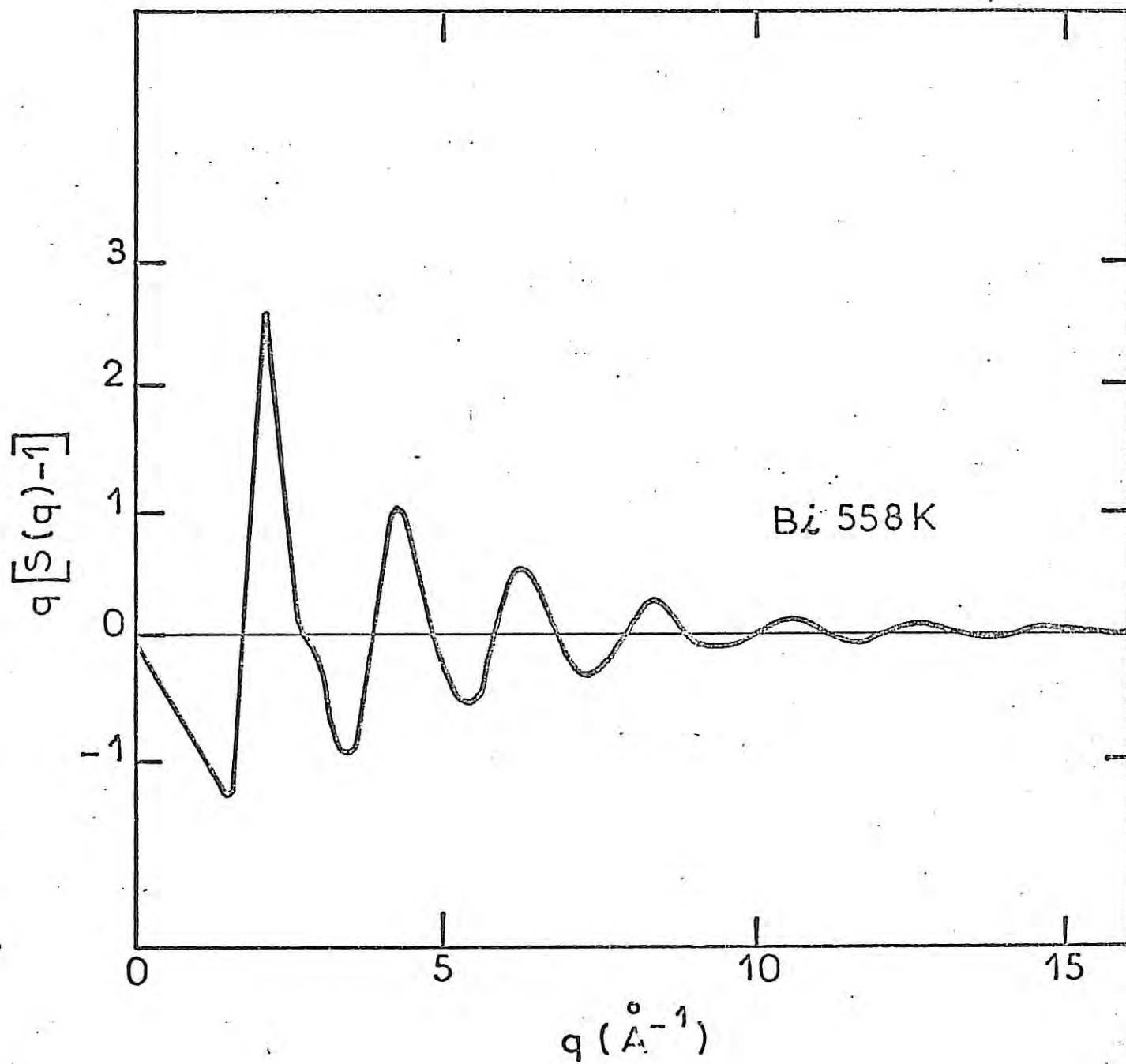


Fig III6 : (—) Fonction $q[S(q) - 1]$ du bismuth liquide à 558K.

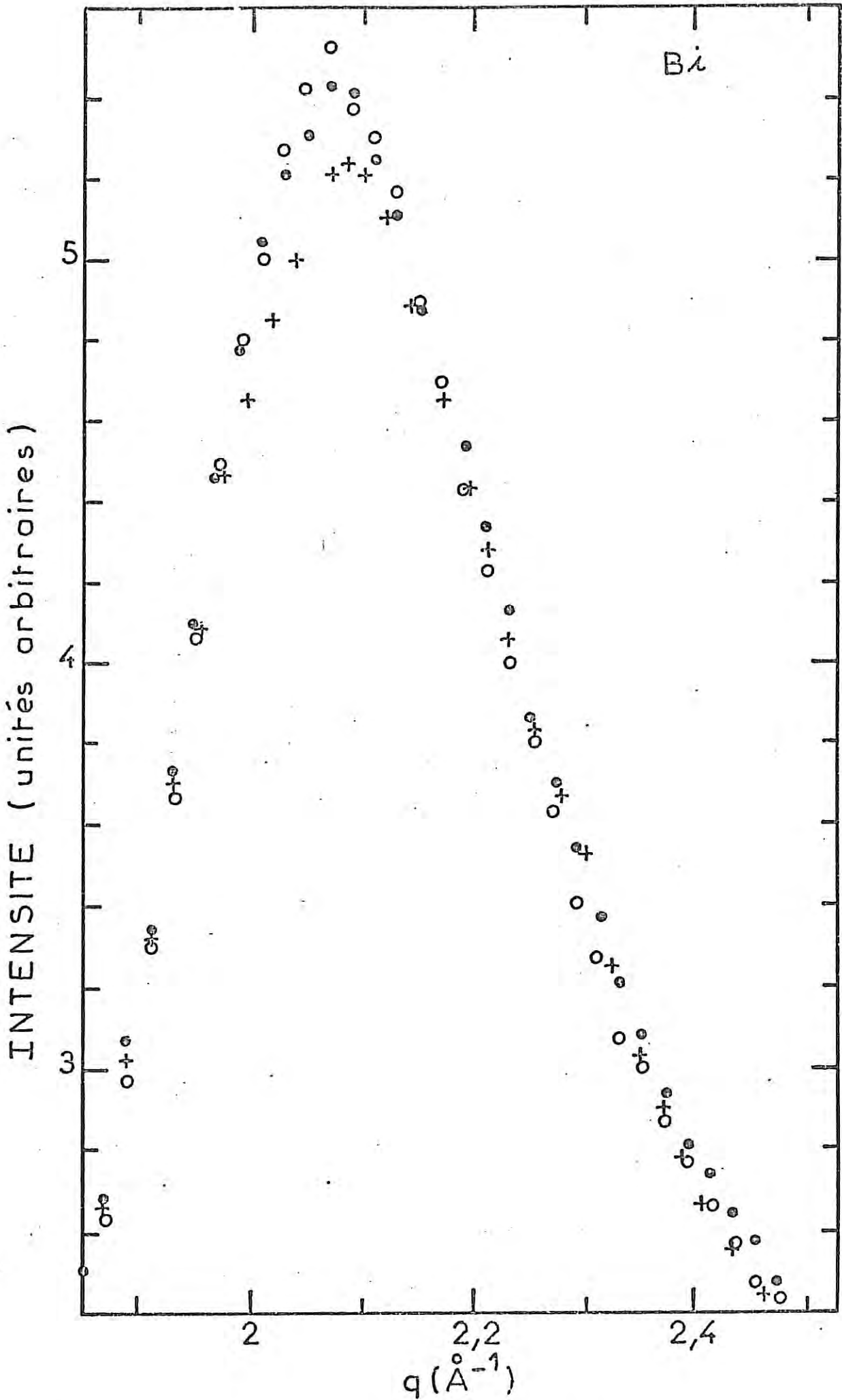


Fig III7 Premier pic de l'intensité diffractée du bismuth liquide à (○) 478 K, (●) 558 K et (+) 673 K.

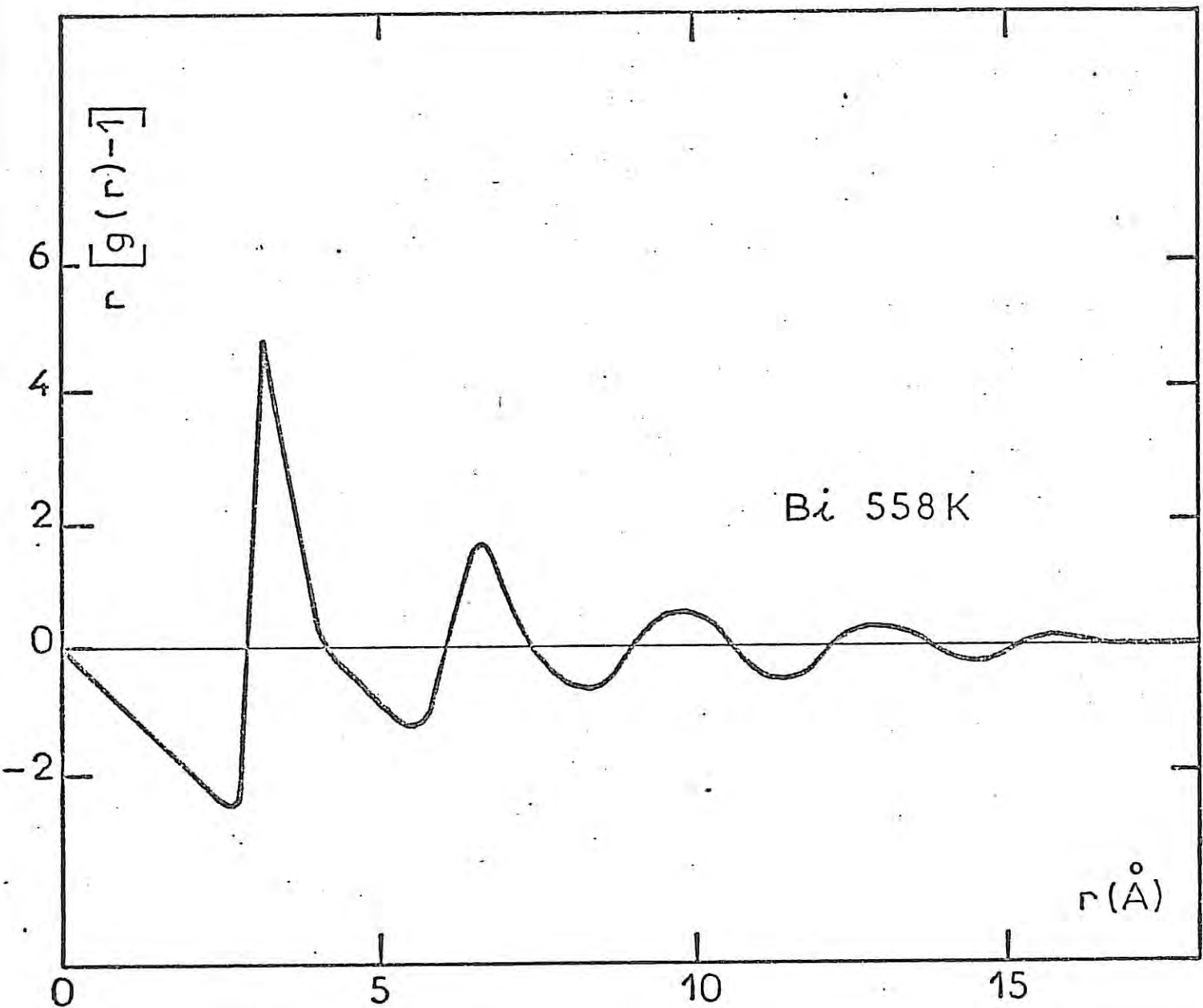


Fig III8 : (—) Fonction $r[g(r) - 1]$ du bismuth liquide à 558 K.

III14 Etude de la variation de l'amplitude du pic principal du facteur de structure. Température limite de surfusion

Les mécanismes de la transition liquide-solide ne sont pas encore bien connus aujourd'hui. Il est généralement admis que les fluctuations de densité des atomes autour de leurs positions d'équilibre créent des petits germes dans le liquide. Si, à une température donnée, un germe atteint une taille critique alors il continuera à croître et le liquide cristallisera. En l'absence d'impuretés catalysant la cristallisation (nucléation homogène), la température limite de rupture de surfusion n'est fonction que du volume de l'échantillon et du temps pendant lequel le liquide est maintenu, à cette température [II3].

D'autres théories (Schneider et al. [III33]) ont montré l'importance des modes collectifs dans la stabilité des liquides. D'après ces théories de champ moyen, il existe une température limite T_L en dessous de laquelle le liquide est thermodynamiquement instable : pour une température inférieure à T_L , la densité atomique $\rho(\vec{r})$ (cf. § I2) acquiert une périodicité spatiale par suite de fluctuations et le liquide cristallise. Lorsque la température du liquide est abaissée au voisinage de T_L , ces théories prévoient que le facteur de structure, au voisinage du premier maximum q_1 , suit la loi

$$S(q) = \frac{1}{A(T - T_L) + B(q - q_1)^2}$$

où A et B sont des constantes.

Dans le but de déterminer avec précision la loi de variation de $S(q_1)$ en fonction de la température, nous avons mesuré sur le même échantillon et dans les mêmes conditions la valeur de l'intensité du pic principal autour de q_1 à différentes températures. L'intensité est ramenée à l'échelle du facteur de structure calculé à une température de référence donnée (293 K pour le mercure et 558 K pour le bismuth). Dans le cas du mercure, l'écart entre la valeur de $S(q_1)$ déterminé par cette méthode et la valeur calculée par inversion de Fourier pour une même température est inférieure à 4 %. Les figures [Fig. III9] et [Fig. III10] donnent respectivement les variations en fonction de la température, de la hauteur $S(q_1)$ du facteur de structure du mercure et du bismuth liquides.

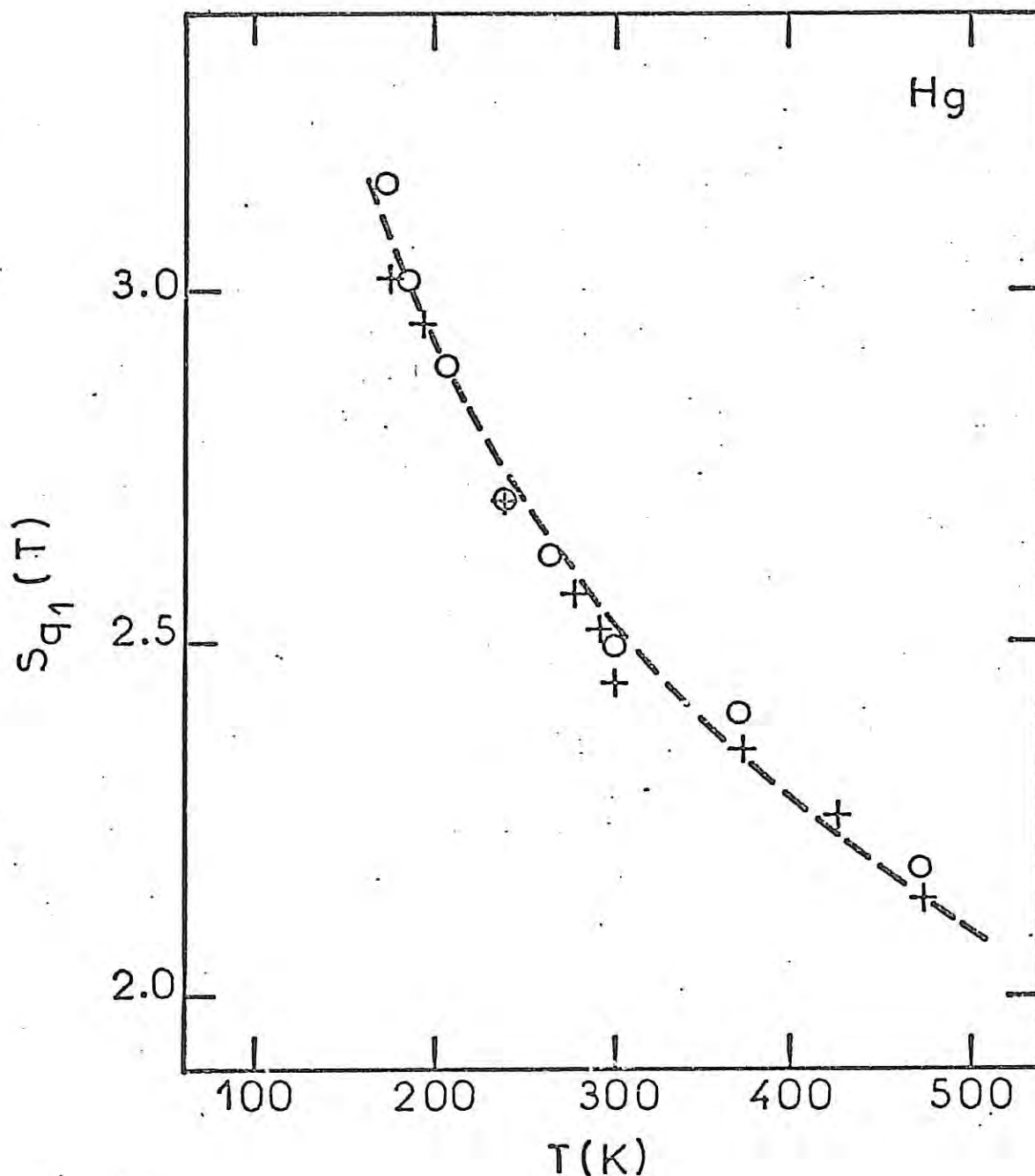


Fig III 19 : Variation en fonction de la température de la hauteur du 1er pic $S(q_1)$ du facteur de structure du mercure liquide.
 o Valeurs obtenues par inversion de Fourier.
 + Valeurs obtenues après mise à l'échelle de $S(q)_{293\text{ K}}$.
 --- Loi de variation $S_{q_1}(T) = 19,23 T^{-0,356}$.

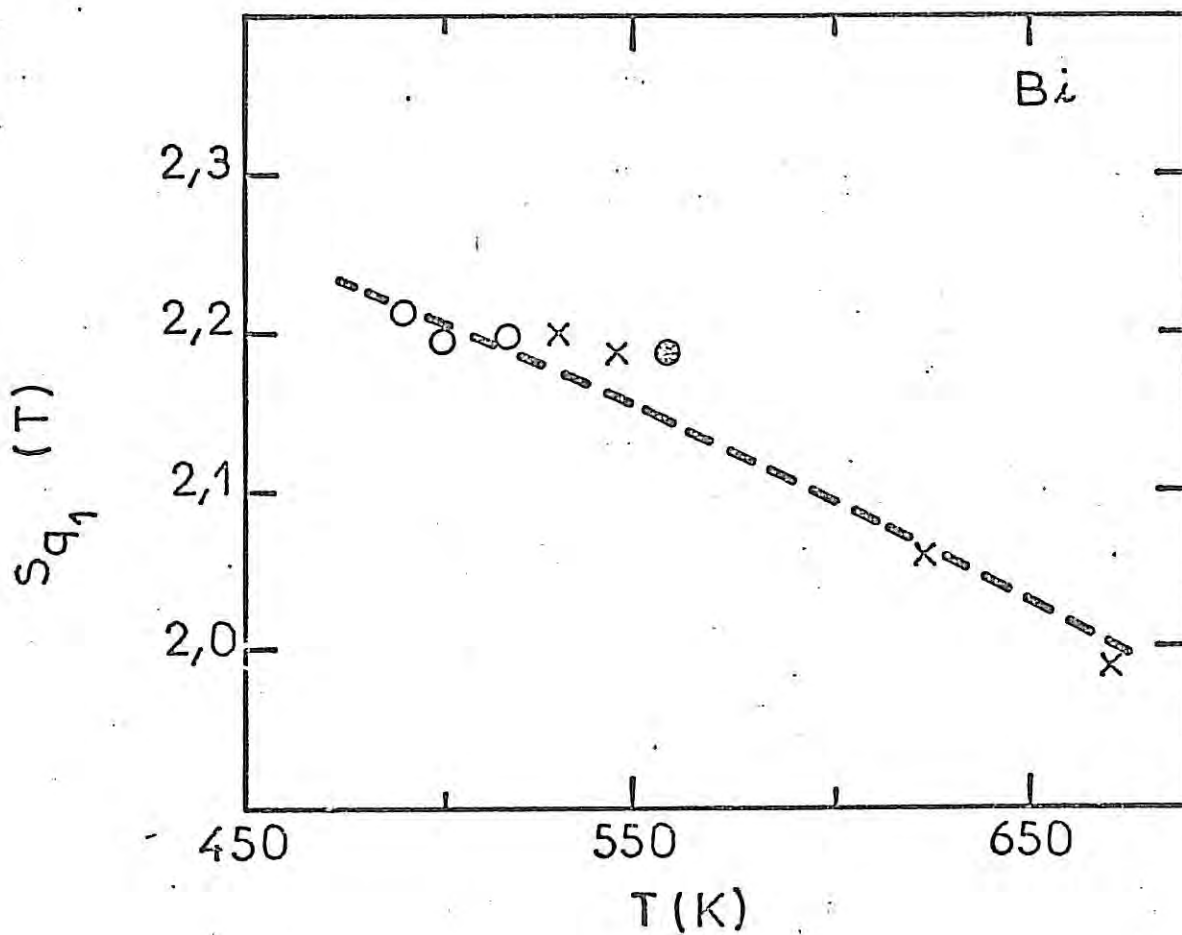


Fig III10 : Variation en fonction de la température de la hauteur du 1er pic $S(q_1)$ du facteur de structure du bismuth.
 + Valeur obtenue par inversion de Fourier
 o Bismuth dispersé
 X Bismuth massif
) Valeurs obtenues après mise à l'échelle de $S(q_1)_{558 \text{ K}}$
 --- Loi de variation $S_{q_1}(T) = 18,17 T^{-0,338}$.

On observe bien une augmentation de $S(q_1)$ lorsque la température décroît, mais cette variation est plus faible que celle prévue par Schneider.

S'il est vrai que, dans le cas du bismuth la température la plus basse à laquelle les mesures ont été effectuées, est assez éloignée de la température de rupture de surfusion de 384 K donnée par Rasmussen et Loper [II4] (dans notre cas la germination a été de type hétérogène), nous avons pu observer l'allure du facteur de structure du mercure liquide à une température très proche de la température de germination spontanée. Des pics de Bragg indiquant le début de la cristallisation de l'échantillon dispersé, sont apparus après avoir maintenu l'échantillon 30 mn, à 163 K. Mais avant que la cristallisation ne commence, il a été possible de constater que le facteur de structure du mercure à 163 K, conserve une valeur voisine de celle que l'on peut estimer en extrapolant la courbe donnée sur la figure [Fig. III9].

Un résultat analogue avait déjà été observé sur le gallium liquide en surfusion [II2], on peut penser que la relation établie par Schneider et al. prévoyant le comportement de $S(q_1)$ au voisinage de T_L n'est pas satisfaisante. Sjölander et al. [III34] ont développé une théorie de champ non moyen qui n'implique pas que $S(q_1) \rightarrow \infty$ quand $T \rightarrow T_L$. De l'avis même de ces auteurs, le comportement des liquides surfondus ne pourra être expliqué que par des théories qui tiendront compte de la diffusion et de la nucléation.

Pour rendre compte de la variation de $S(q_1)$ en fonction de la température [Fig. III9 et Fig. III10], nous avons ajusté, par une méthode de moindres carrés, la constante A et l'exposant ν de la loi $Sq_1(T) = AT^{-\nu}$, suggéré par Faber [I11 p.71] pour décrire la variation du coefficient d'empilement η des sphères dures en fonction de la température. Cet ajustement a conduit aux valeurs suivantes :

$$A = 19,23, \quad \nu = 0,356 \quad \text{pour le mercure}$$

$$\text{et} \quad A = 18,17, \quad \nu = 0,337 \quad \text{pour le bismuth}$$

Les valeurs de l'exposant ν sont légèrement plus élevées que celles données pour des métaux tels que l'aluminium et le plomb ou pour un liquide de sphères dures (cf. § AI) [I11 p.136].

III15 Discussion des résultats concernant le bismuth et le mercure liquides

III151 Comparaison avec les résultats de la littérature

Les différents résultats de la littérature concernant le mercure et le bismuth ont été résumés en annexe (cf. AIII3 et AIII4). Le mercure liquide a surtout été étudié par diffraction des rayons X, sa section efficace d'absorption des neutrons (de 216 barns) rendant difficile l'utilisation de cette technique de diffraction. Carlson et al. [III26] ont uniquement étudié la hauteur du 1er pic de l'intensité du mercure liquide en-dessous du point de fusion jusqu'à 200 K si bien que, jusqu'à nos mesures, la détermination de la structure du mercure en surfusion n'avait fait l'objet à notre connaissance d'aucune publication. L'étude du bismuth liquide à des températures inférieures à la température de fusion n'a jamais été entreprise par diffraction des rayons X. Compte tenu des résultats que nous avons obtenus au cours de l'étude du 1er maximum de $S(q)$ en fonction de la température, on peut penser que la structure du bismuth liquide en surfusion n'est pas fondamentalement différente de celle du liquide au voisinage du point de fusion.

La disparité des résultats des différents auteurs concernant le nombre de coordinance du mercure et du bismuth provient de la manière dont est évaluée l'aire sous le 1er pic de $D(r)$.

Nos résultats [III32, TAI31 et TAI42] sont en bon accord avec ceux de Waseda et al. pour le mercure liquide de 473 à 293 K [III27 et III31] et pour le bismuth liquide à 558 [III25], mais différent de ceux de Richter et al. Nous n'avons pas observé les petites oscillations signalées par ces derniers auteurs sur les 2e et 3e pics de la fonction $g(r)$ du mercure [III14] et du bismuth [III43]. En fait Halder et Wagner [III16] ont montré que de telles oscillations pouvaient provenir d'erreurs expérimentales.

Nos mesures ont clairement établi que le mercure et le bismuth liquides possèdent un facteur de structure qui présente une asymétrie ou un épaulement ; nous allons examiner les hypothèses qui ont été avancées pour tenter d'interpréter l'origine de cette distorsion des facteurs de structure.

III152 Hypothèses concernant la dissymétrie du pic principal
du facteur de structure

Pour Rivlin et al. [III12] et Furukawa et al. [III51] l'épaulement du 1er pic de $S(q)$ est lié à l'existence dans le liquide de deux distances interatomiques prépondérantes : l'une liée au pic principal proprement dit, l'autre, plus courte, se rapportant à l'épaulement. Pour déterminer cette deuxième distance, l'épaulement de $S(q)$ est supprimé et la fonction $g(r)$ obtenue par inversion de Fourier est comparée à celle issue de l'expérience. Rivlin et al. [III12] en utilisant cette méthode dite "méthode des différences" ont conclu qu'il existait une distance interatomique à $r = 2,85 \text{ \AA}$ dans le mercure ; or la distance entre les premiers voisins de la phase allotropique β est de $2,825 \text{ \AA}$. Ces auteurs ont donc suggéré qu'il existait dans le liquide des agrégats d'atomes de courtes durées de vie ayant la même structure que celle de la phase β (cf. Tableau TIV1). Furukawa et al. [III51] sont arrivés à des conclusions identiques en utilisant la même méthode pour l'étain. Par son côté arbitraire dans le choix de l'allure du 1er pic, cette méthode ne permet pas de déterminer avec certitude la distance interatomique responsable de l'épaulement, distance qui n'est pas mise en évidence par les fonctions de distribution radiale expérimentales.

Suzuki et al. [III63] ont montré d'une manière plus rigoureuse que l'asymétrie du 1er maximum de $S(q)$ serait due au déplacement, vers les r croissants, des oscillations de $g(r)$ suivant le premier maximum.

Signalons que certains auteurs (Sibert et Young [III53] dans le cas du bismuth, etc.) rendent compte de l'asymétrie du 1er pic de $S(q)$ à l'aide d'une méthode de perturbation (random phase approximation) d'un potentiel de sphères dures modifié par un échelon. Mais il n'est pas de notre propos de développer ces méthodes dans ce mémoire.

On peut donc penser que la première sphère de coordinance des métaux, présentant un épaulement ou une asymétrie, est plus complexe que celles des métaux dont la structure peut être décrite par un modèle de sphères dures (§ AI) : c'est ce que nous nous efforcerons de montrer au chapitre IV.

III2 LES ALLIAGES AMORPHES

Des études actuellement menées au laboratoire montrent que le bismuth et le mercure peuvent être élaborés à l'état amorphe, sous la forme de films de quelques milliers d'Angströms d'épaisseur, obtenus par dépôt de vapeur métallique sur un substrat refroidi à une température proche de celle de l'hélium liquide. Ces films sont étudiés "in situ" par diffraction des rayons X [Bererhi III54] et il a été remarqué que ces matériaux amorphes présentent de grandes analogies structurales avec les métaux liquides sur-fondus [III55].

D'autres métaux qui cristallisent dans une structure compacte peuvent aussi être obtenus de la même manière à l'état amorphe, mais en films trop minces pour être étudiés par diffraction des rayons X.

Ces métaux purs amorphes sont extrêmement instables et la cristallisation se produit à très basse température. Mais comme cela a été rappelé au début du mémoire, la présence de 15 % à 25 % d'un amorphisant (comme le bore dans le cas du fer) élève de plusieurs centaines de degrés la transition amorphe → cristal et permet une augmentation de l'épaisseur de ces matériaux amorphes rendant possible leur étude et leur emploi à la température ambiante.

Comme nous l'avons déjà signalé, conjointement à l'étude structurale que nous avons entreprise sur les alliages amorphes d'origine commerciale $Fe_{80} B_{20}$ et $Fe_{78} B_{20} Mo_2$, des mesures d'impédance électrochimique ont été effectuées au laboratoire [Mirebeau et al. III64] afin d'examiner s'il existe une corrélation entre les propriétés structurales et le comportement électrochimique. Dans ce but nous avons étudié à la température ambiante par diffraction des rayons X, ces matériaux à l'état amorphe puis à l'état cristallisé.

III21 Résultats et discussion

L'intensité mesurée à l'aide du rayonnement $Mo_{K\alpha}$ a été corrigée de la même façon que pour les liquides (cf. AIII1). Etant donné les numéros atomiques du bore ($z = 5$) et du fer ($z = 56$), l'intensité diffractée par les

atomes de bore est très faible, on commet une erreur inférieure à l'erreur expérimentale sur le facteur de structure en faisant l'hypothèse que l'intensité observée est principalement due aux atomes de fer, on déterminera le facteur de structure à l'aide des relations (I5, AIII1) au lieu de (I6, AIII2). La compressibilité isotherme de ces alliages n'ayant pas été mesurée, la courbe $S(q)$ a été extrapolée de telle sorte que $S(0) = 0$, comme nous l'avons déjà signalé cette façon de procéder n'entraîne pas de modification significative de la fonction $g(r)$ [III60]. Les valeurs numériques des facteurs de structure et des fonctions de distribution radiale ont été reportées en annexe (cf. AIII5).

Nous n'avons pas trouvé de différence significative entre le facteur de structure de l'alliage $Fe_{78} B_{20} Mo_2$ et celui relatif à $Fe_{80} B_{20}$, représenté sur la figure [Fig. III11], comme l'illustre la figure [Fig. III12] représentant la fonction

$$\Delta S(q) = S(q)_{Fe_{80} B_{20}} - S(q)_{Fe_{78} B_{20} Mo_2}$$

Sauf au niveau du premier pic où l'erreur relative est de l'ordre de 8 %, les facteurs de structure sont similaires aux erreurs expérimentales près et l'on peut conclure que la présence de 2 % d'atomes de molybdène ne modifie pas les corrélations entre les atomes de fer.

L'épaulement visible sur le flanc droit du deuxième maximum de $S(q)$ [Fig. 11] semble être caractéristique de certains matériaux amorphes et a déjà été observé notamment sur les facteurs de structure relatifs aux alliages nickel - phosphore et cobalt - phosphore (Dixmier [III65]). Le rapport ($q_2/q_1 \approx 1,71$) des positions du second et premier pic de $S(q)$ est inférieur à celui trouvé pour le fer liquide ($\approx 1,85$) [III57].

La fonction $r(g(r)-1)$, sensiblement identique pour les deux alliages $Fe_{80} B_{20}$ et $Fe_{78} B_{20} Mo_2$ (cf. annexe AIII5) a été représentée sur la figure [Fig. III13]. Le premier maximum situé à 2,60 Å est suivi de 7 oscillations, le rayon de corrélation étant de l'ordre de 17 Å.

Le nombre de premiers voisins d'un atome de fer donné, estimé en évaluant l'aire sous le premier pic de la fonction $D(r) = 4\pi r^2 \rho \cdot g(r)$ jusqu'à $r = 3,2$ Å est de 11,7 atomes de fer.

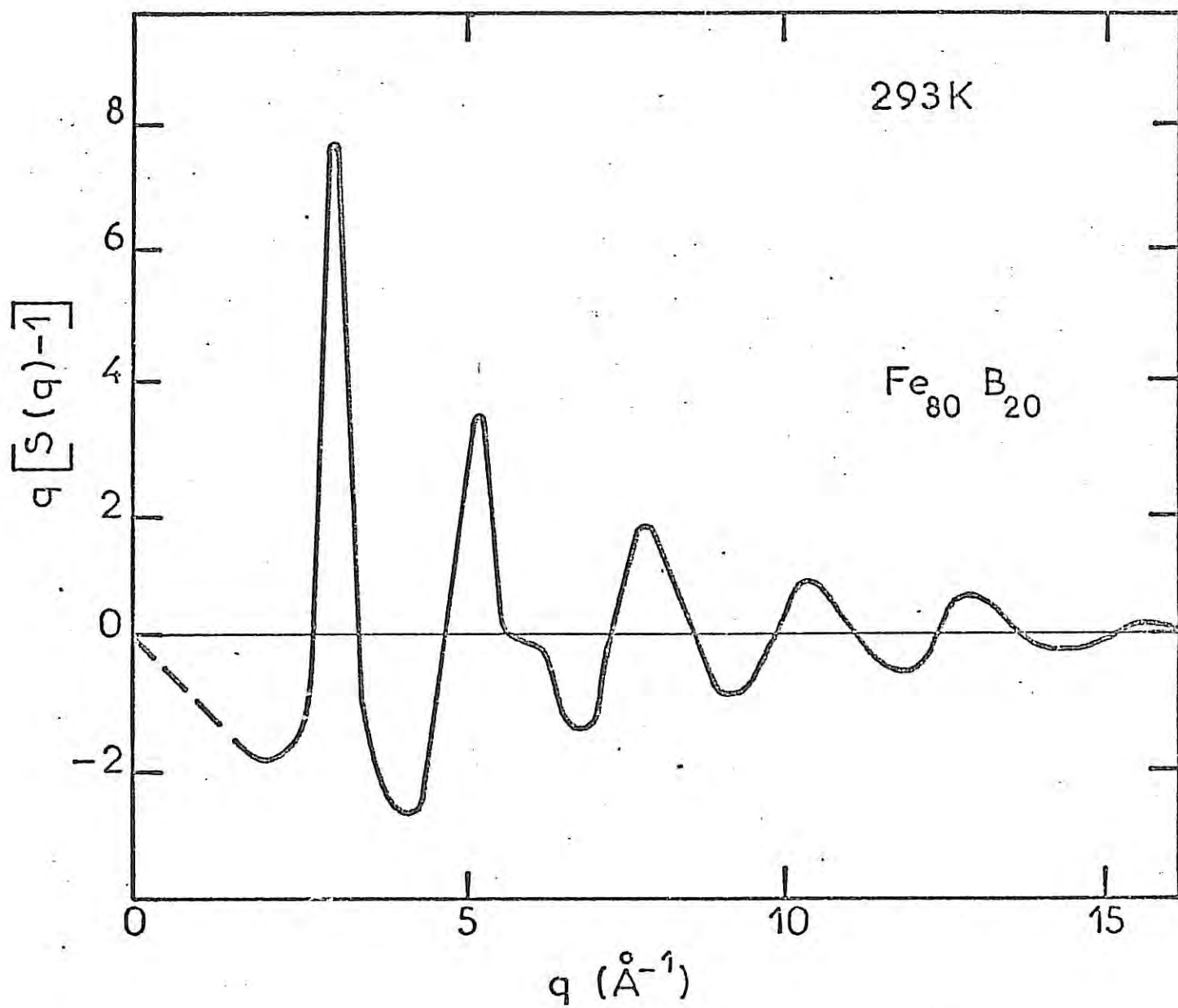


Fig III11 : (—) Fonction $q[S(q) - 1]$ de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à 293 K.

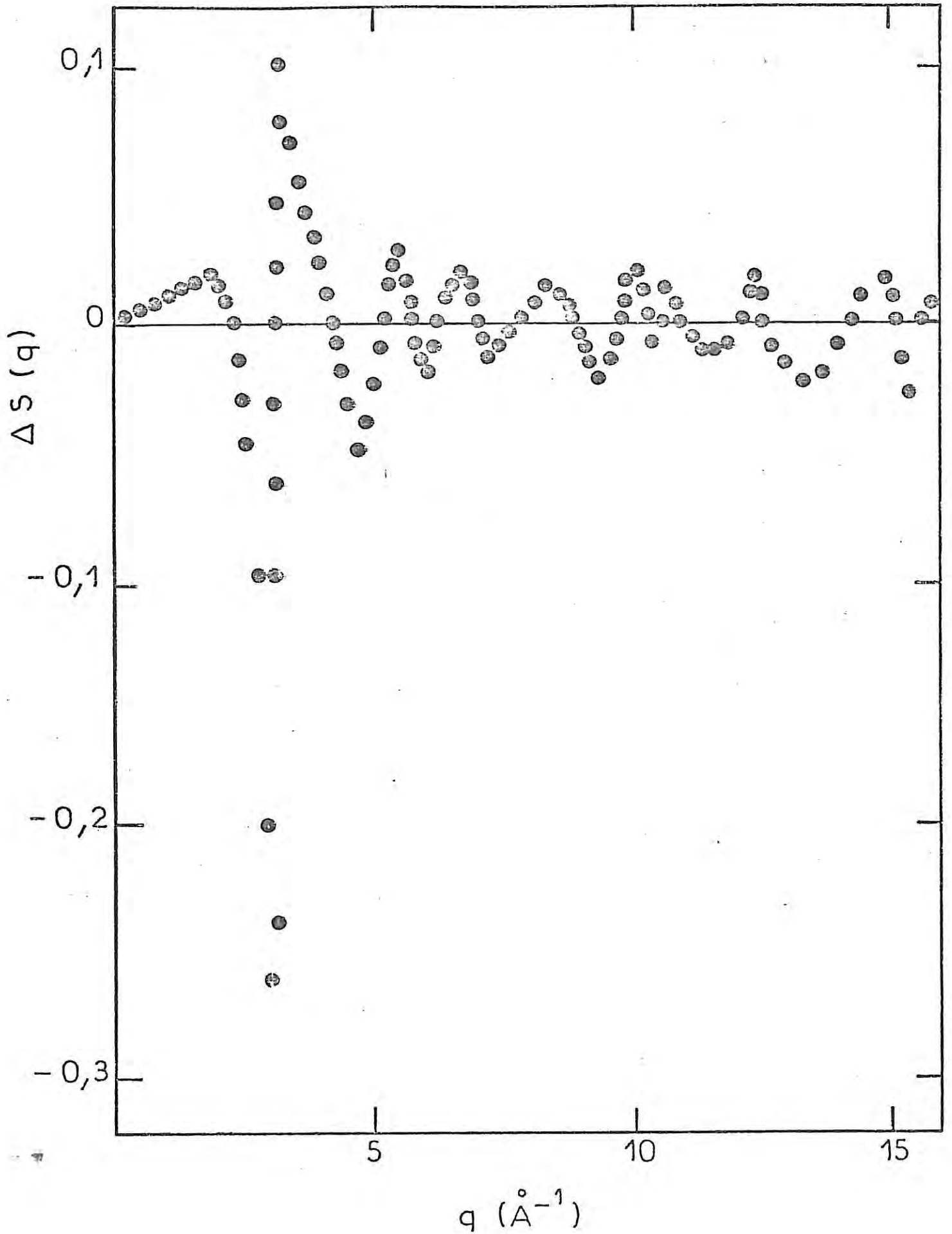


Fig III12 Fonction $\Delta S(q) = S(q)_{\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}} - F(q)_{\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2}$ à 293 K.

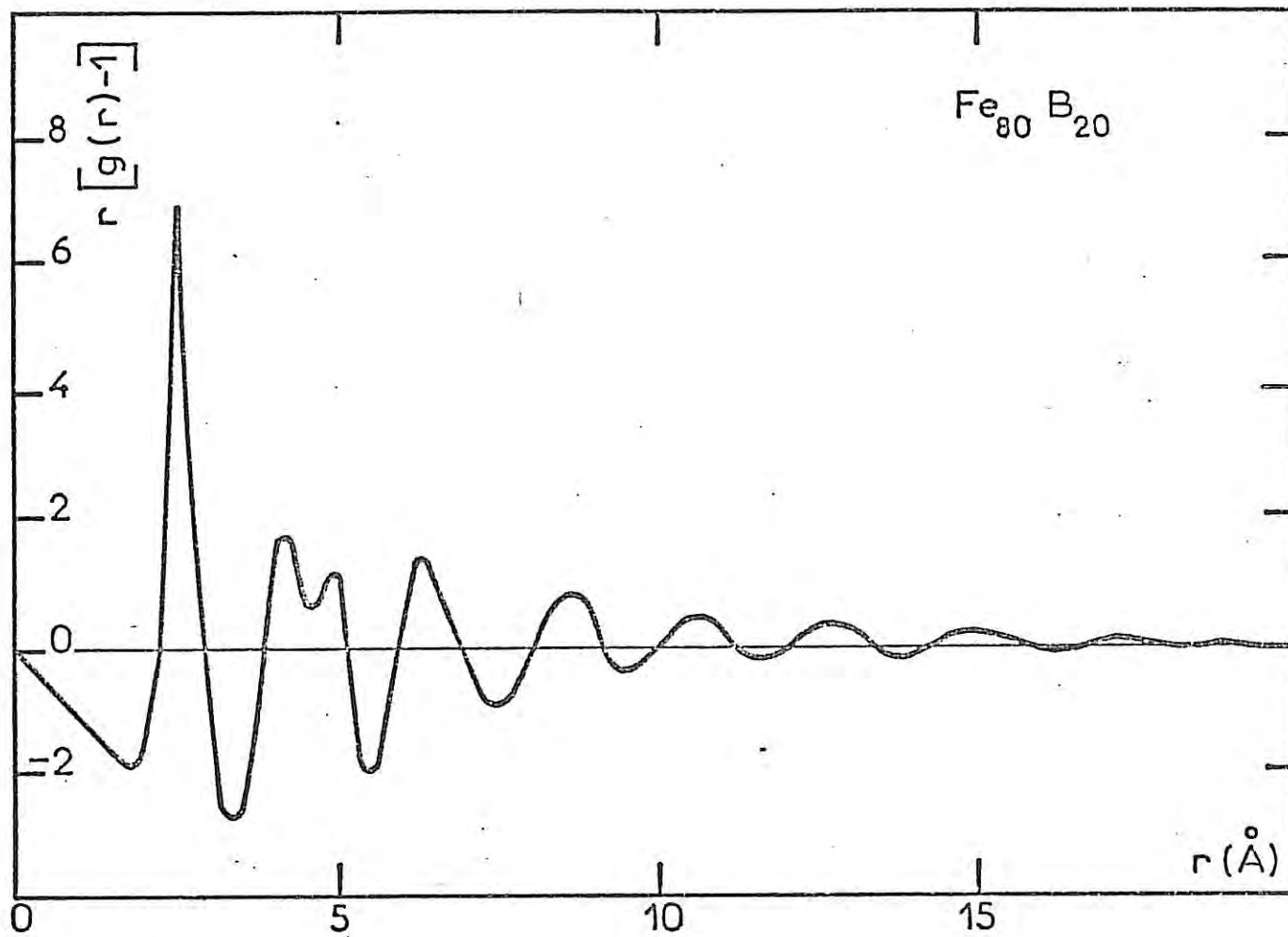


Fig III13 : (—) Fonction $r[g(r) - 1]$ de l'alliage amorphe $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ à 293 K.

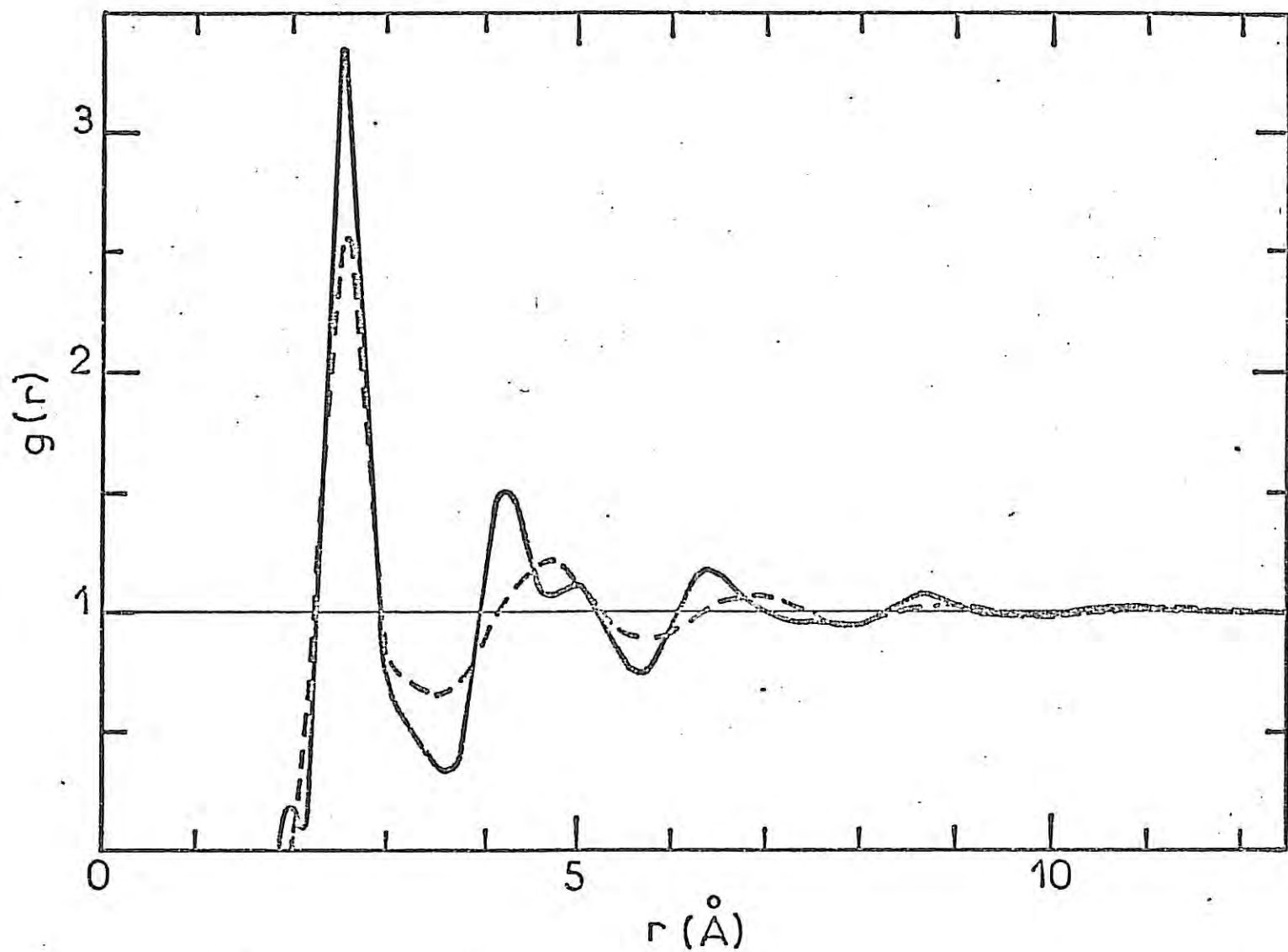


Fig III14 Fonction de distribution radiale $g(r)$
(---) du fer liquide [Waseda et al. III56].
(—) du fer amorphe [Ichikawa III58].

L'ensemble de ces résultats montre qu'il existe une grande analogie structurale en particulier pour le 2^e pic de $g(r)$ entre les alliages à base de fer que nous avons étudiés et le fer pur amorphe préparé par évaporation sous vide à 4 K : la figure [Fig. III14] donne la fonction de distribution radiale $g(r)$ du fer amorphe déterminée à 4 K par Ichikawa [III58] à partir de mesures de diffraction des électrons. Sur cette même figure a été portée la fonction $g(r)$ relative au fer liquide à 1893 K (Waseda et al. [III56]). On remarque que le dédoublement de la deuxième oscillation n'est pas présent dans le liquide.

Waseda et Chen [III60] ont montré que l'amplitude des deux pics consécutifs de la 2^e oscillation de la fonction $g(r)$ dépend de la concentration en bore : pour une concentration de 16 %, le premier pic est plus petit que le 2^e, alors que l'on observe le contraire pour une concentration de 20 à 25 %.

En fait, la détermination de l'ordre local dans ces alliages ne peut être faite avec précision qu'à partir de la connaissance des fonctions de corrélations partielles (incluant les interactions fer-bore et bore-bore) ou à partir d'autres études telles que l'EXAFS ; c'est vers cette dernière voie que sont orientées les mesures actuellement en cours.

Au cours d'une étude de la structure de l'alliage $Fe_{78} B_{20} Mo_2$ en fonction de la température, aucune variation de celle-ci n'a été mise en évidence dans l'intervalle de températures compris entre 293 et 473 K. On sait que la température de transition amorphe \rightarrow cristal se produit au voisinage de 550 K (cf. AII3), nous avons donc entrepris l'étude cristallographique des alliages $Fe_{80} B_{20}$ et $Fe_{78} B_{20} Mo_2$ dévitrifiés.

III22 Cristallisation des échantillons

Les alliages amorphes $Fe_{80} B_{20}$ et $Fe_{78} B_{20} Mo_2$ ont été chauffés pendant 8 heures à 900 K dans des tubes de quartz scellés sous atmosphère d'hélium. Les diagrammes de poudre réalisés à la température ambiante sur le diffractomètre θ - θ ont été reportés sur la figure [Fig. III15]. L'indexation des raies de diffraction montre que les échantillons cristallisés sont composés de cristaux de fer α et du composé Fe_2B . A titre de comparaison nous avons représenté sur la figure [Fig. III15] le diagramme enregistré avec une

poudre de fer pur : aucune variation significative du paramètre cristallin du fer α n'a été observée entre les trois échantillons étudiés. Les échantillons amorphes ayant été chauffés à une température supérieure à 800 K , les phases métastables Fe_3B (Walter et al. [III61] et Kemeny et al. [III66]) et $\text{Fe}_{\sim 3,5}\text{B}$ (Herold et al. [III62]) n'ont pas été mises en évidence.

INTENSITE (unités arbitraires)

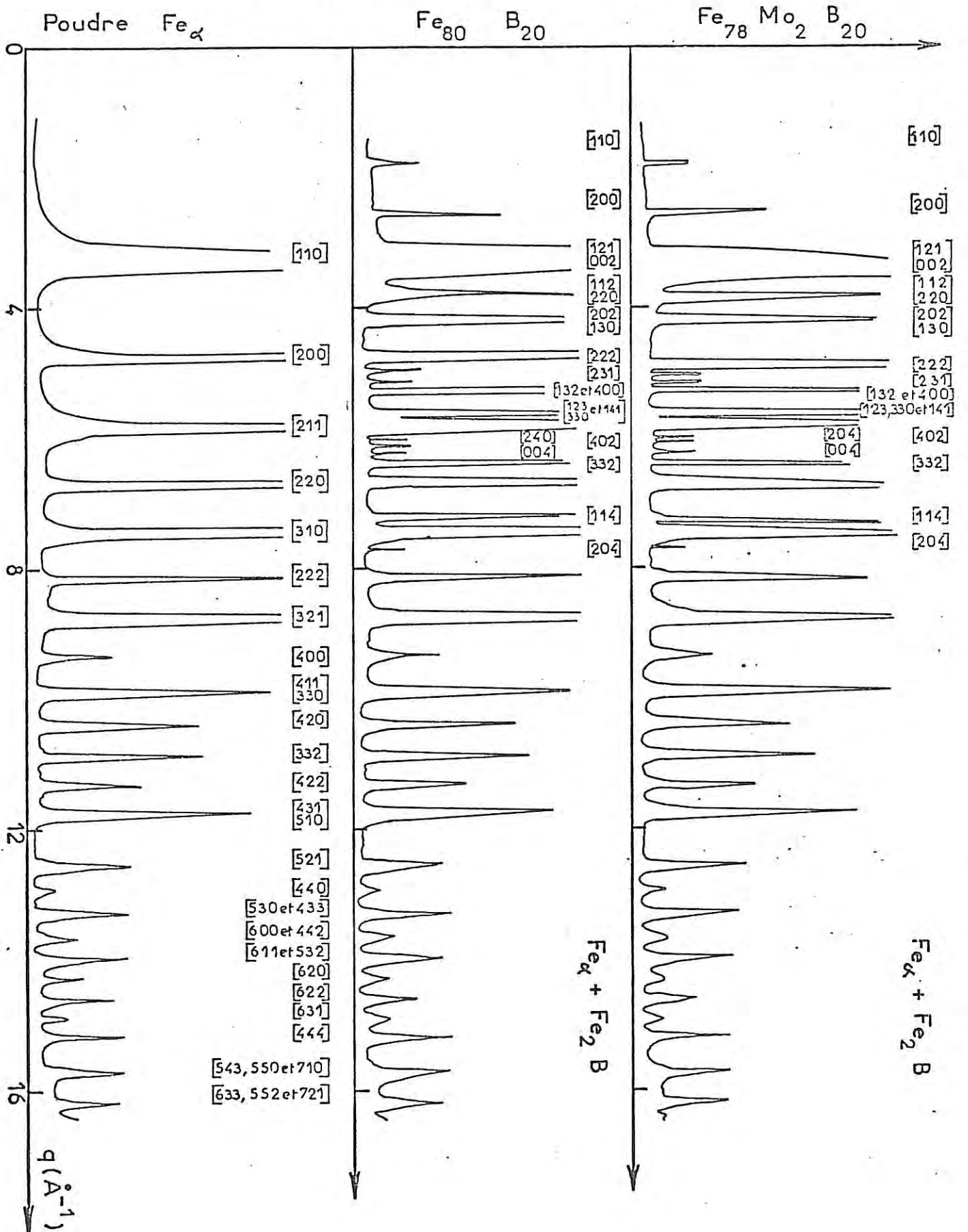


Fig III15 Diagramme de Debye-Scherrer d'une poudre de Fe_α et des alliages cristallisés.

III3 BIBLIOGRAPHIE

- III1 G. Vineyard, *J. Chem. Phys.*, 22, 10, 1665 (1954).
- III2 J. Lukesh, W. Holland, L. Epstein et M. Powers, *J. Chem. Phys.*, 23, 10, 1923 (1955).
- III3 R. Smallman and B. Frost, *Acta. Met.*, 22, 10 (1956).
- III4 I. Radchenko, *Structure des métaux liquides, Uspek. Fiz. Nauk. TLXI*, p 249 (1957).
- III5 O. Pfannenschmid, *Z. Naturf.*, 15A, 603 (1960).
- III6 R. Kruh, G. Clayton, C. Head et G. Sandlin, *Phys. Rev.*, 129, 1479 (1963).
- III7 R. Kaplow et B. Averbach, *Rev. of Sc. Inst.*, 34, 5 (1963).
- III8 R. Kaplow, S. Strong et B. Averbach, *Phys. Rev.*, 138, 5A (1965).
- III9 C. Wagner, H. Ocken et M. Joshi, *Z. Naturf.*, 20A, 325 (1965).
- III10 J. Black et J. Cundall, *Acta. Cryst.*, 19, 807 (1965).
- III11 N. Halder, R. Metzger et C. Wagner, *J. Chem. Phys.*, 45, 1, 1259 (1966).
- III12 V. Rivlin, R. Waghorne et G. Williams, *Phil. Mag.*, 13, 1169 (1966).
- III13 H. Ocken et J. Wagner, *Phys. Rev.*, 149, 122 (1966).
- III14 H. Richter et G. Breitling, *Forsh. der Phys.*, 14, 71 (1966).
- III15 N. Halder et C. Wagner, *Z. Naturf.*, 22A, 1489 (1967).
- III16 N. Halder et C. Wagner, *Z. Naturf.*, 23A, 992 (1968).
- III17 R. Caputi, S. Rodriguez et C. Pingo, *Phys. and Chem. of Liquids, Vol. 1*, p 121 (1968).
- III18 Y. Waseda, T. Iida, K. Suzuki et S. Takeuki, *Phys. Lett.*, 29 A, 5 (1969).
- III19 A. Romanova et B. Nelnik, *Ukr. Fiz. Zh.*, 1, 15 (1970).
- III20 B. Kroutohev, *Structure des métaux liquides, Fan, Tachkent* (1970).
- III21 R. Causer, S. Isherwood, B. Orton et R. Street, *J. Phys. E4*, 354 (1971).
- III22 Y. Waseda et K. Suzuki, *Scie. Rep. Res. Inst. Tchcku Univ.*, 23A, 1 (1971).
- III23 H. Ruppertsberg et H. Reiter, *Acta. Cryst.*, A28, 233 (1972).
- III24 B. Orton et R. Street, *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 5, 2089 (1972).

- III25 Y. Waseda et K. Suzuki, *J. Phys. Stat. Sol. B*, 49, 339 (1972).
- III26 D. Carlson, J. Feder et A. Segmüller, *Phys. Rev. A*, 9, 1, 400 (1974).
- III27 Y. Waseda, K. Yokoyama et K. Suzuki, *Phil. Mag.*, 29, 2 (1974).
- III28 P. Andonov, *Revue de Phys. Appl.*, 9, 907 (1974).
- III29 M. Zei et B. Steffen, *J. of Phys. Chem.*, 81, 9, 919 (1977).
- III30 A. Vahvaselkä, *Phys. Scripta*, 18, 266 (1978).
- III31 Y. Waseda et W. Miller, *Phys. Stat. Sol.*, B91, 141 (1979).
- III32 L. Bosio, R. Cortès et C. Segaud, *J. Chem. Phys.*, 71, 9, 3595 (1979).
- III33 T. Schneider, R. Brout, H. Thomas et J. Feder, *Phys. Rev. Lett.*, 25, 1423 (1970).
- III34 A. Sjölander et L. Turski, *J. Phys. C : Sol. Stat. Phys.*, 11, 1973 (1978).
- III35 H. Hendus, *Z. Naturforsch.*, 2A, 505 (1947).
- III36 O. Chamberlain, *Phys. Rev.*, 3, 77 (1950).
- III37 A. Danelova, B. Danilov et E. Spektor, *Doklady. Akad Nauk SSSR*, 4, 82, 561 (1952).
- III38 P. Sharrak, P. Snuth, *J. Chem. Phys.*, 21, 2, 228 (1953).
- III39 M. Takagi, *J. of Phys. Soc. of Jap.*, 11, 4, 396 (1956).
- III40 A. Bublik et A. Buntar, *Soviet Phys. Cryst.*, 3, 31 (1958).
- III41 P. Sharrak, J. Petz et R. Kruh, *J. Chem. Phys.*, 32, 1, 241 (1960).
- III42 Ia. Douthak, *Fiz. Met. Metallaved*, 11, 290 (1961).
- III43 H. Richter et H. Oehme, *Z. Naturforsch.*, 22a, 655 (1967).
- III44 S. Isherwood et B. Orton, *Phil. Mag.*, 17, 561 (1968).
- III45 D. North, J. Enderby et P. Egelstaff, *J. Phys. C2*, 1075 (1968).
- III46 B. Chrouchev et A. Bogomolov, *Fiz Met Metallaved*, 27, 6, 1011 (1969).
- III47 A. Romanova et B. Melnik, *Ukr Fiz. Zh* 15, 4, 583 (1970).
- III48 Y. Waseda, K. Yokoyama et K. Suzuki, *Phys. Chem. Liq.*, 4, 267 (1975).
- III49 P. Lamparter, S. Steeb et W. Knoll, *Z. Naturforsch.*, 31a, 90 (1976).
- III50 V. Bukhulenko, A. Ilinsky et A. Romanova, *Ukr Fiz J*, 22, 11, 1850 (1977).

- III51 K. Furukawa, B. Orton, J. Hamor et G. Williams, *Phil. Mag.*, 8, 141 (1963).
- III52 N. Ashcroft et D. Langreth, *Phys. Rev.* 156, 685 (1967).
- III53 M. Silbert et W. Young, *Phys. Lett.*, 58A, 7 (1976).
- III54 A. Bererhi, *Thèse de 3e cycle, Paris VI* (1975).
- III55 A. Bererhi, L. Bosio et R. Cortès, *J. of non Cryst. Solids*, 30, 253 (1979). *R.C.P. Amorphes et Liquides (Grenoble- octobre 1979)*
- III56 Y. Waseda et K. Suzuki, *Phys. Stat. Sol.*, 39, 669 (1970).
- III57 Y. Waseda et S. Tamaki, *Phil. Mag.*, 32, 273 (1975).
- III58 T. Ichikawa, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 19, 707 (1973).
- III59 P. Leung et J. Wright, *Phil. Mag.*, 30, 995 (1974).
- III60 Y. Waseda et H. Chen, *Phys. Stat. Sol. (a)*, 49, 387 (1978).
- III61 J. Walter, S. Bartham et R. Russel, *Met. Trans.*, 9A, 803 (1978).
- III62 U. Herold et V. Köster, *Z. Metallkd*, 69, 5, 326 (1978).
- III63 K. Suzuki, M. Misawa et Y. Fukushuna, *Trans. J.I.M.*, 16, 297 (1975).
- III64 P. Mirebeau, *Rapport de D.E.A. (1979)*
I. Epelboin, M. Keddou, P. Mirebeau et H. Takenouti, *156th Meeting of the Electrochemical Society, Los Angeles (octobre 1979)*,
N° Abs. 262, p 673.
- III65 J. Dixmier, J. Bletry et J.F. Sadoc, *J. Phys., Colloque C2*, 65 (1975).
- III66 T. Kemeny, I. Vincze et B. Fogarassy, *Phys. Rev. B* 20, 2, 476 (1979).

C H A P I T R E I V

M O D E L I S A T I O N

IV1 LES ARRANGEMENTS ATOMIQUES DANS L'ETAT LIQUIDE ET L'ETAT AMORPHE

La description de la structure des liquides et des amorphes pose, du fait de l'absence de réseau, un problème impossible à résoudre en toute rigueur. Néanmoins on souhaite disposer de modèles géométriques qui permettront d'interpréter l'ensemble des résultats expérimentaux. Trois modèles différents étaient a priori envisageables :

- modèle microcristallin
- modèle de Bernal
- modèle du "quasi réseau"

IV11 Modèle microcristallin

En 1930 G. Stewart [IV1] avança l'idée qu'un liquide était constitué de microcristaux de quelques dizaines d'atomes, orientés au hasard les uns par rapport aux autres. Bien que rendant compte de la fonction $g(r)$ de quelques liquides, ce modèle ne prend pas en considération les corrélations entre microcristaux et ne permet pas d'expliquer les propriétés qui dépendent directement du désordre dans les liquides comme la fluidité et les mouvements de diffusion.

Guinier et Dixmier [IV2] ont montré qu'il est impossible d'interpréter la structure des alliages amorphes par un modèle microcristallin ; en effet le facteur de structure calculé à partir d'un tel modèle diffère notablement du facteur de structure de ces alliages. Ce résultat a été

confirmé par des mesures d'analyse thermique différentielle : la transition amorphe - cristal s'effectuant avec un dégagement de chaleur comparable à celui que l'on observe lors de la transition liquide - cristal (55 kcal/mole) pour l'alliage $Fe_{80} B_{20}$ [IV3]), l'enthalpie de transformation amorphe - cristal ne peut dans ces conditions être attribuée à une recristallisation.

En raison des objections précédentes, le modèle microcristallin s'avère inadapté pour la description des liquides et des solides non cristallins.

IV12 Modèle de Bernal

Un modèle tenant compte du caractère "désordonné" du liquide a été proposé par Bernal [IV4] : ce modèle décrit le liquide comme un empilement aléatoire et compact de sphères dures. Bernal [IV4] et Scott [IV5] ont déterminé, indépendamment, le nombre de voisins d'un tel empilement de 1000 sphères puis ont simulé sur ordinateur la fonction de distribution radiale de ce liquide. Afin de donner une interprétation géométrique du modèle de Bernal, il est commode de décrire le liquide comme un assemblage de polyèdres de Voronoï [I10 p 96]. On peut déterminer la répartition de tels types de polyèdres grâce à leurs propriétés métriques (volume moyen...) ou topologiques (nombre de faces, d'angles par face ...). Cette analyse permet de différencier des structures distinctes ayant même représentation monodimensionnelle, c'est-à-dire même fonction $g(r)$ (Mazières [I10 p 97]).

Mais ce modèle de Bernal ne permet pas de rendre compte de l'asymétrie du 1er pic du facteur de structure du bismuth et du mercure liquides ainsi que du 2e pic du facteur de structure des alliages amorphes.

IV13 Modèle du quasi-réseau

Pour décrire la structure des verres, Zachariasen [IV6] a imaginé de considérer le solide non cristallin comme un cristal dans lequel l'ordre à grande distance n'existe plus; un tel solide est obtenu en disposant les atomes au voisinage des noeuds d'un réseau hypothétique. On rend compte de l'ordre à courte distance et du désordre à longue distance en distribuant

Les atomes autour des noeuds de ce réseau selon une loi de probabilité dont la variance croît avec la distance. Il est possible de calculer la fonction de densité atomique radiale $D(r)$ de ce "quasi-réseau", si l'on associe à chaque atome n du réseau, situé à \vec{r}_n d'un atome origine, une densité de probabilité de présence du type gaussien $v_n(\vec{r})$, normalisée à 1 sur tout l'espace :

$$v_n(\vec{r}) = \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{\sigma_n^3} \exp\left[-\frac{3}{2\sigma_n^2} (\vec{r} - \vec{r}_n)^2\right]$$

Par définition, le nombre moyen d'atomes $4\pi r^2 \rho g(r)$ situés dans un volume compris entre deux sphères de rayon r et $r+dr$ a pour expression

$$4\pi r^2 \rho g(r) = \int_r^{r+dr} \sum_{n=0}^{\infty} v_n(\vec{r}) d^3r$$

d'où l'expression de $D(r)$ (Cf. annexe AIV1 et Franchetti [IV7]) :

$$D(r) = \frac{r}{(2\pi)^{1/2}} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{N_n}{\sigma_n r_n} \left\{ \exp\left[-\frac{(r - r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right] - \exp\left[-\frac{(r + r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right] \right\} \quad (IV1)$$

où N_n est le nombre d'atomes à la distance r_n et σ_n l'écart quadratique moyen du déplacement de l'atome.

Kaplow et Averbach [III17] ont décomposé la fonction de densité radiale $D(r)$ en une somme de gaussiennes $v_n(r)$

$$v_n(r) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \exp\left[-\frac{(r - r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right]$$

d'où l'expression de $D(r)$

$$D(r) = \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{N_n}{\sigma_n} \exp\left[-\frac{(r - r_n)^2}{2\sigma_n^2}\right]$$

Mais cette expression n'est pas rigoureuse pour les grands r car elle ne converge pas vers $4\pi r^2$ si σ_n^2 est une fonction de r . La divergence de $D(r)$

a obligé ces auteurs à introduire une fonction d'amortissement difficilement interprétable physiquement. Enfin la variation non monotone $\sigma(r_n)$ choisie par ces mêmes auteurs est discutable, cette façon de procéder introduisant un grand nombre de paramètres.

Les relations entre σ_n et r_n proposées par Unger [IV8] sont difficilement utilisables mathématiquement en raison du nombre élevé de paramètres intervenant dans celles-ci ; Franchetti [IV7] a proposé une variation linéaire de σ_n^2 avec r_n , soit :

$$\sigma_n^2 = \beta r_n$$

où β est une constante. Pour les liquides, cet écart quadratique moyen est la somme de deux termes, l'un correspondant au désordre statistique et l'autre à l'agitation thermique ; pour les amorphes, σ_n^2 caractérise essentiellement le désordre statistique.

Nous allons maintenant tenter d'interpréter la structure du bismuth et du mercure liquides ainsi que celle des alliages amorphes à base de fer-bore, à l'aide de ce modèle de quasi-réseau.

IV2 APPLICATION DU MODELE DE QUASI-RESEAU AU BISMUTH ET AU MERCURE LIQUIDES ET AUX ALLIAGES AMORPHES A BASE DE FER-BORE

Avant de calculer les fonctions de distribution radiale du modèle du quasi-réseau, nous allons rappeler les propriétés structurales des différentes phases cristallines du bismuth, du mercure et du fer, ainsi que celles des différents borures de fer.

IV21 Structures cristallines du bismuth, du mercure, du fer et des borures de fer

A la pression atmosphérique, il n'a été mis en évidence qu'une seule phase pour le bismuth solide, celle-ci est rhomboédrique (Cf. TIV1).

Le mercure dont la forme stable à la pression atmosphérique, Hg_{α} , est rhomboédrique, présente à haute pression une transition $\alpha \rightarrow \beta$. Cette phase Hg_{β} qui cristallise dans le système quadratique est stable à pression atmosphérique pour une température inférieure à 77 K. Des mesures de température critique de transition supraconductrice ont permis de mettre en évidence une phase Hg_{γ} [IVII] mais les paramètres cristallins de cette nouvelle phase du mercure n'ont pas pu être déterminés [IV12] (Cf. TIV1).

Les propriétés structurales du fer cristallin sont résumées dans le tableau [TIV2] : en-dessous de 1183 K, et entre 1663 K et sa température de fusion 1809 K, le fer cristallise dans le système cubique centré (Fe_{α} et Fe_{β}), alors qu'entre 1183 et 1663 K il appartient au système cubique à faces centrées (Fe_{γ}).

Le borure de fer FeB , isomorphe du phosphore de manganèse (MnP), est orthorhombique. Chaque atome de bore a pour premiers voisins 2 atomes de bore à 1,77 Å et 7 atomes de fer à 2,11 Å et 2,17 Å, les atomes de fer étant entourés de 7 atomes de bore à 2,72 Å et de 4 atomes à 2,55 Å. Le borure de fer Fe_2B qui a même structure que le composé $CuAl_2$ est quadratique centré. Chaque atome de fer possède 4 atomes de bore voisins à 2,18 Å et un atome de fer à 2,40 Å, les atomes de bore se trouvant à 2,12 Å de deux autres atomes de bore (Cf. TIV3). A notre connaissance les structures des phases métastables Fe_3B , $Fe_{\sim 3,5}B$ et $Fe_{23}B_6$ n'ont pas été résolues.

TIV1 LES DIFFERENTES PHASES SOLIDES DU MERCURE ET DU BISMUTH

Phases et références	Température de fusion K	Température de transition de phase K	Groupe de symétrie réseau	Paramètres de la maille	Nombre de voisins premiers	Nombre de voisins seconds
Hg _α [IV9]	234,1		R $\bar{3}m$ rhomboédrique	a = 3,005 Å α = 70°32'	6 ā °	6 ā °
Hg _β [IV10]		β → α 77	I4/m quadratique centré	a = 3,995 Å b = 2,825 Å	2 ā °	8 ā °
Hg _γ [IV12]		γ → α 53	rhomboédrique	?		
Bi _α [IV13]	544		R3m rhomboédrique	a = 4,7457 Å α = 57°14,2'	3 ā °	3 ā °

TIV2 LES DIFFERENTES PHASES DU FER CRISTALLIN [AIII4 (TIII p 281)]

Phases	Domaine de température K	Réseau	Paramètres de la maille (Å)	Nombre de 1ers voisins
Fe _α	T < 1183	cubique centré	2,8664	8
Fe _γ	1183 < T < 1663	cubique à faces centrées	3,6468	12
Fe _β	1663 < T < 1809	cubique centré	2,932	8

TIV3 STRUCTURES DES DIFFERENTS BORURES DE FER

Cristal de référence	Groupe de symétrie réseau : nombre de molécules dans la maille	Paramètres (Å)	Structure type
FeB [IV14]	P _{bnm} orthorhombique 4	a = 4,053 b = 5,495 c = 2,946	MnP
Fe ₂ B [IV14]	I ₄ /mcm quadratique centré 4	a = 5,099 c = 4,240	Cu Al ₂
Fe ₃ B [IV14]	P _{bnm} orthorhombique 4	a = 4,458 b = 5,363 c = 6,660	Fe ₃ C Cémentite
Fe ₃ B [III61] [III66]	quadratique centré 4	a = 8,63 c = 4,29	Fe ₃ P
Fe _{3,5} B [III62]	quadratique centré	a = 8,62 c = 4,28	
Fe ₂₃ B ₆ [III62]	cubique	a = 10,67	

IV22 Fonction de distribution radiale calculée à partir des phases solides

IV221 Bismuth et mercure liquides

La fonction de densité atomique $D(r)$ a été calculée à l'aide de la relation (IV1) donnée par Franchetti [IV7]. En raison de sa simplicité la variation monotone croissante suivante de $\sigma_n(r_n)$ a été choisie :

$$\sigma_n^2(r_n) = \beta(r_n) r_n$$

Le paramètre β est évalué de façon à ajuster au mieux les amplitudes des oscillations de la fonction $r(g(r) - 1)$. Enfin, les paramètres des différentes phases cristallines du bismuth et du mercure ont été légèrement modifiés de façon à comparer un solide et un liquide de même densité atomique.

Sur la figure [Fig. IV1] nous avons représenté la fonction $r(g(r) - 1)$ expérimentale du bismuth liquide à 558 K et celle donnée par le modèle du quasi-réseau à partir du meilleur ajustement du paramètre β ; excepté pour les deux premiers pics qui sont légèrement déphasés, il y a un bon accord entre les deux courbes dans l'intervalle de 7 à 17 Å.

La fonction $r(g(r) - 1)$ du mercure liquide à 173 K présente plus de similitudes avec la fonction $r(g(r) - 1)$ calculée à partir de la phase stable rhomboédrique que celle obtenue à partir de la phase quadratique pour le même ajustement du paramètre β . En effet, la fonction $r(g(r) - 1)$ calculée à partir de la phase α rend compte du 1er pic ainsi que de la fin de la courbe de 10 à 17 Å, alors qu'il y a un déphasage important entre la fonction $r(g(r) - 1)$ expérimentale et celle de la phase β comme le montre la figure [Fig. IV2]. Ce résultat infirme donc l'hypothèse de l'existence d'agrégats ayant la même structure que la phase β dans le liquide (Cf. § III151, Rivlin et al. [III12]).

Nous pouvons déduire des résultats précédents que le bismuth et le mercure liquides, à des températures proches ou inférieures aux points de fusion, ont une structure qui présente une certaine analogie avec celle de la phase dans laquelle ils vont cristalliser, c'est-à-dire respective-

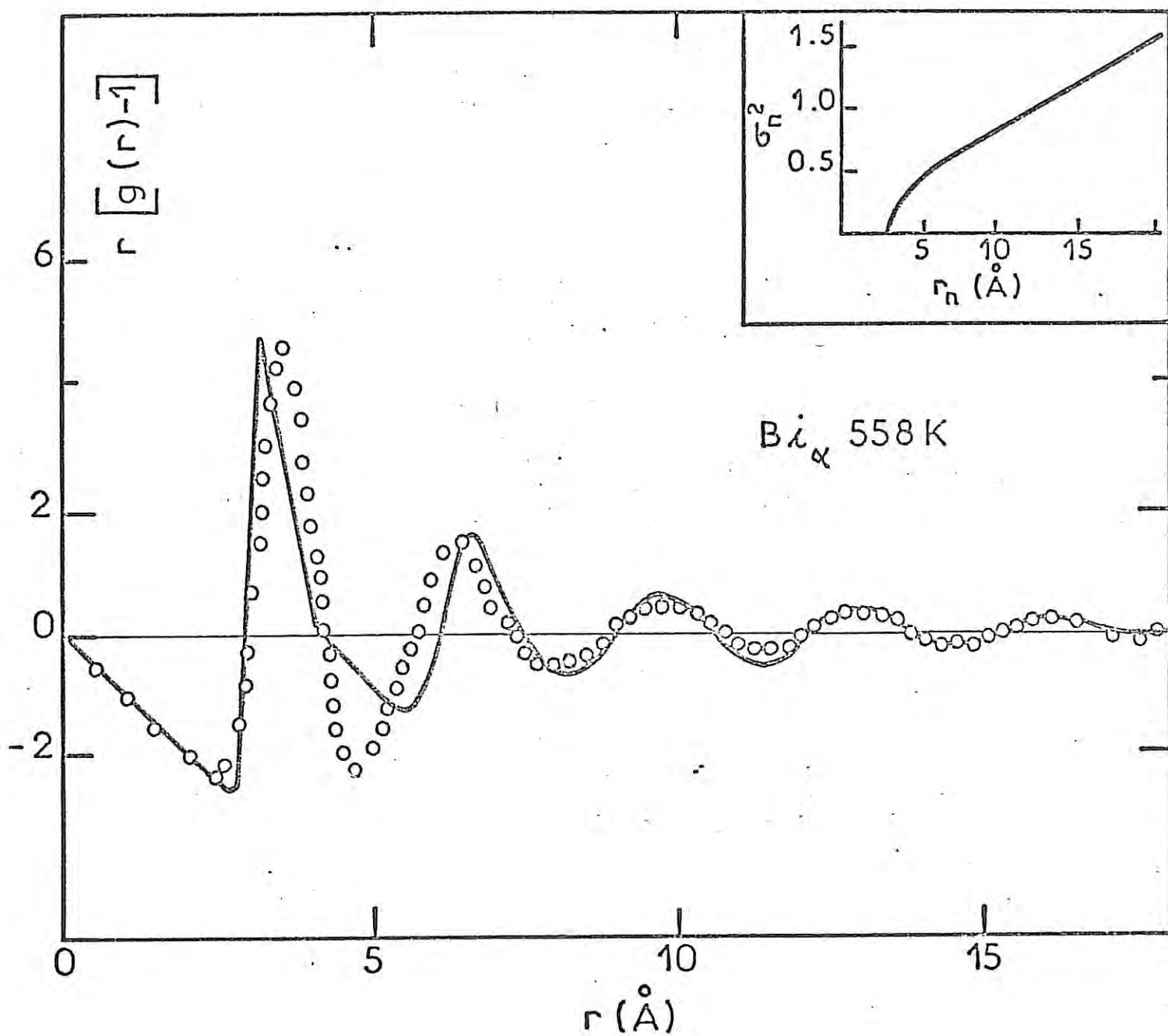


Fig IV1 Comparaison entre la fonction $r(g(r) - 1)$ observée à 558 K (trait plein) et celle calculée à partir du réseau du bismuth- α ($a = 3,736 \text{ \AA}$ $\alpha = 57^\circ 14' 1,2''$)
 La variation de σ_n^2 en fonction de r_n est représentée en encart.

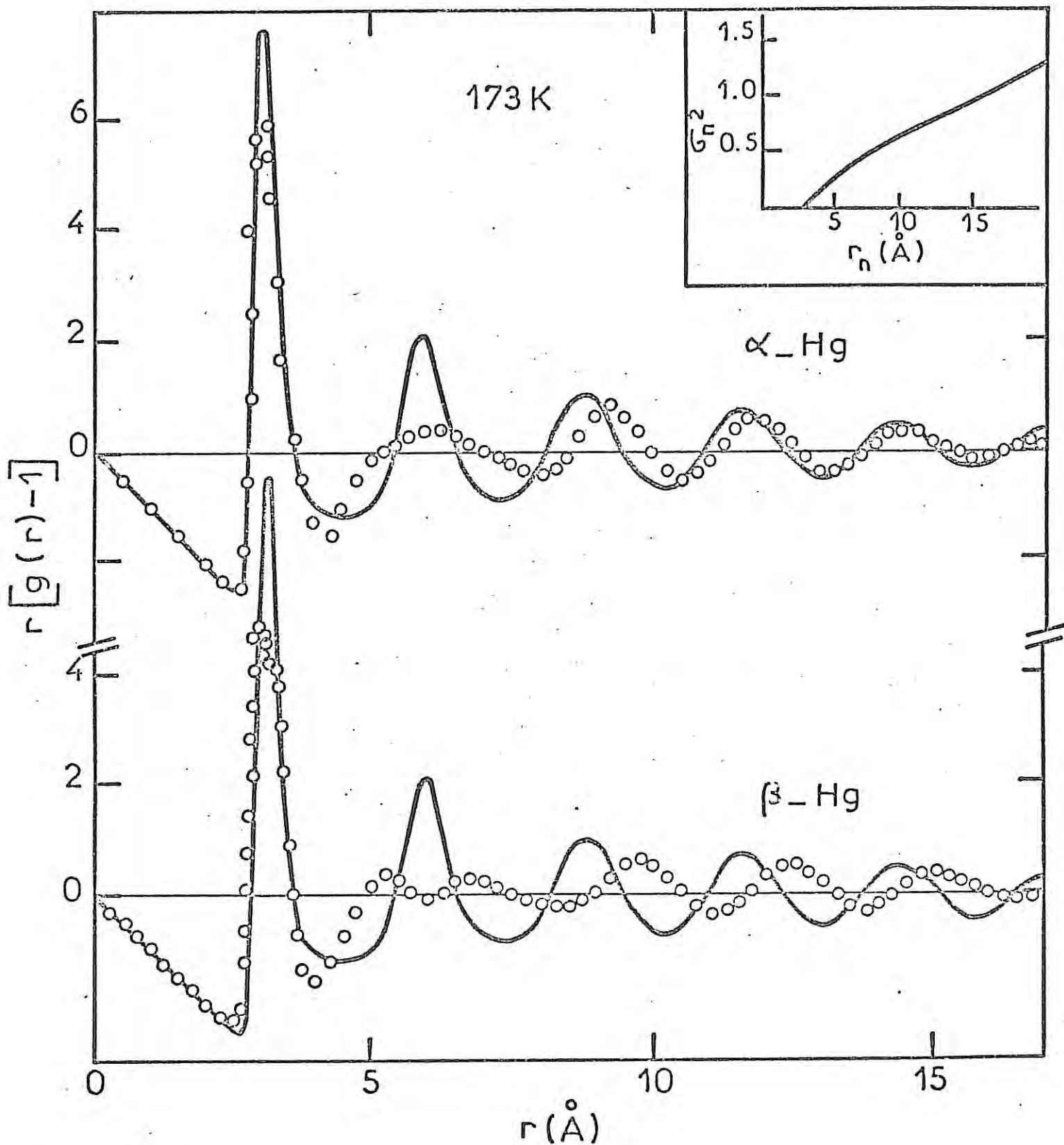


Fig IV2 Comparaison entre la fonction $r(g(r) - 1)$ observée à 173 K (trait plein) et celles calculées à partir des réseaux du mercure - α ($a = 3,031 \text{ \AA}$ = $70^\circ 32'$) et du mercure - β ($a = 4,082 \text{ \AA}$, $c = 2,887 \text{ \AA}$) (o). La variation de σ_A^2 en fonction de r_n est représentée en encart.

ment dans les phases Bi_α et Hg_α . On verra au paragraphe IV23 comment il est possible d'améliorer ce modèle de quasi-réseau.

IV222 Alliages amorphes : $Fe_{80}B_{20}$ et $Fe_{78}B_{20}Mo_2$

Nous avons vu au chapitre III qu'il n'y avait pratiquement pas de différence entre les fonctions de distribution radiale des deux alliages étudiés et que la diffraction des rayons X donnait uniquement des informations sur les corrélations fer - fer. C'est pourquoi il est intéressant de comparer les fonctions $r(g(r) - 1)$ expérimentales de ces alliages avec celles calculées à partir des phases cristallines du fer et des différents borures de fer.

On peut constater sur la figure [Fig. IV3] qu'il y a un bon accord entre la fonction $r(g(r) - 1)$ de l'alliage $Fe_{80}B_{20}$ et celles obtenues à partir des phases cubiques centrées (Fe_α et Fe_β), abstraction faite du dédoublement du 2e pic, alors qu'un déphasage important est observé entre la fonction $r(g(r) - 1)$ expérimentale et celle calculée à partir de la phase cubique à faces centrées Fe_γ .

Ce résultat ne corrobore pas l'interprétation de Flesch [IV15] qui explique les propriétés magnétiques de l'alliage amorphe fer - bore par la présence d'un mélange d'agrégats ayant respectivement la structure du Fe_α et Fe_γ .

Afin de rendre compte de la structure des alliages amorphes, plusieurs modèles ont été proposés. Dixmier et al. [III65] ont montré qu'un empilement icosaédrique pouvait rendre compte de la structure des alliages amorphes nickel - phosphore et cobalt - phosphore. Gaskell [IV16] interprète la structure de l'alliage amorphe $Pd_{80}Si_{20}$ par un empilement aléatoire de prismes trigonaux constitués d'atomes métalliques et centrés par le métalloïde.

Boudreaux [IV17] a simulé un empilement de doubles sphères dures soumises à un potentiel de Lennard-Jones 6,12. Ce modèle ne décrit qu'imparfaitement le 2e pic de la fonction $r(g(r) - 1)$ de l'alliage $Fe_{80}B_{20}$: en effet, il prévoit un épaulement situé sur le flanc gauche du 2e pic de $g(r)$, épaulement qui n'a jamais été observé expérimentalement. Vincze,

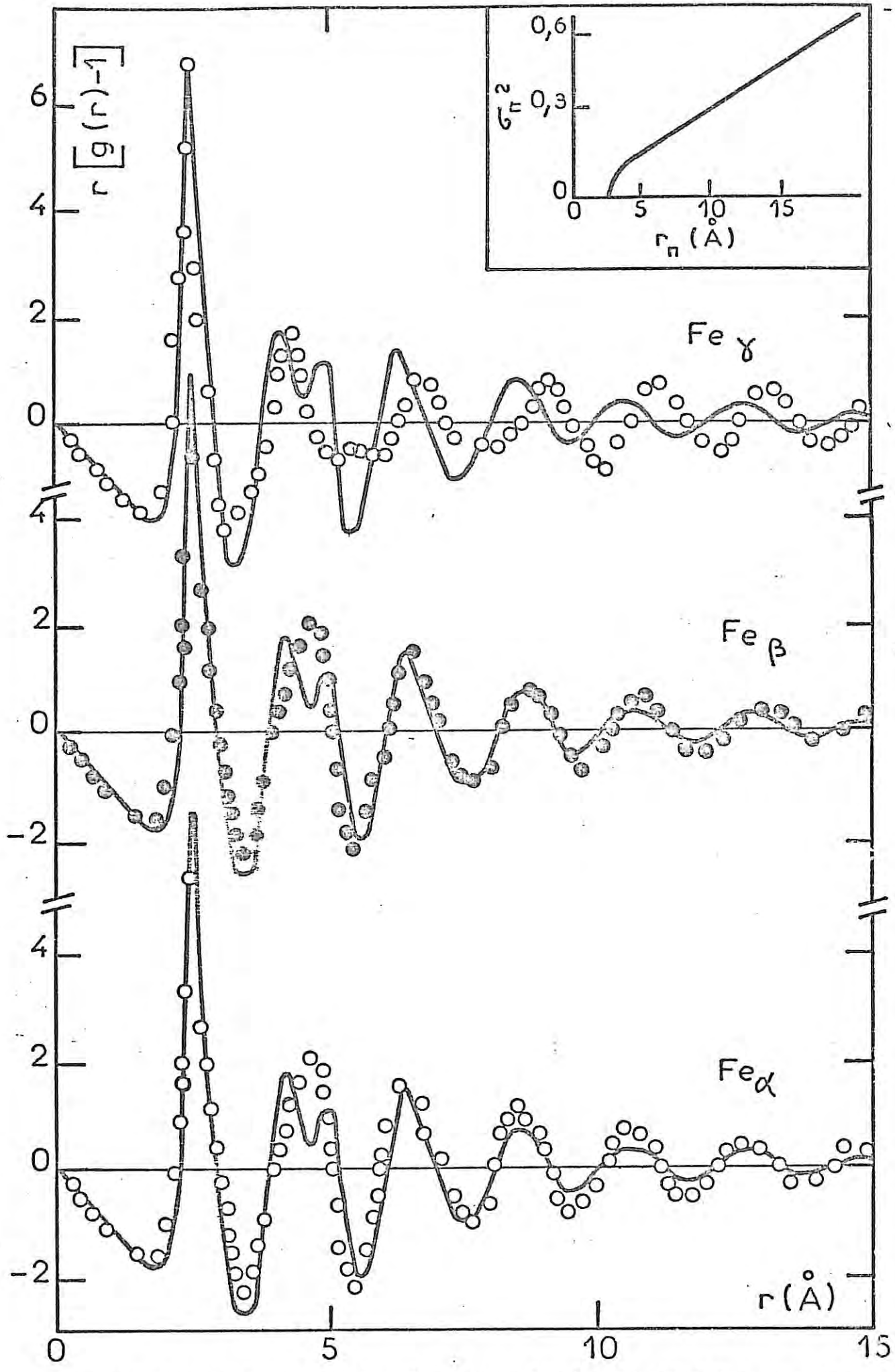


Fig IV3 Comparaison entre les fonctions $r(g(r)-1)$ de l'alliage $Fe_{80}B_{20}$ (—) avec celles obtenues à partir des phases solides du fer (o). La variation de σ_n^2 est représentée en encart.

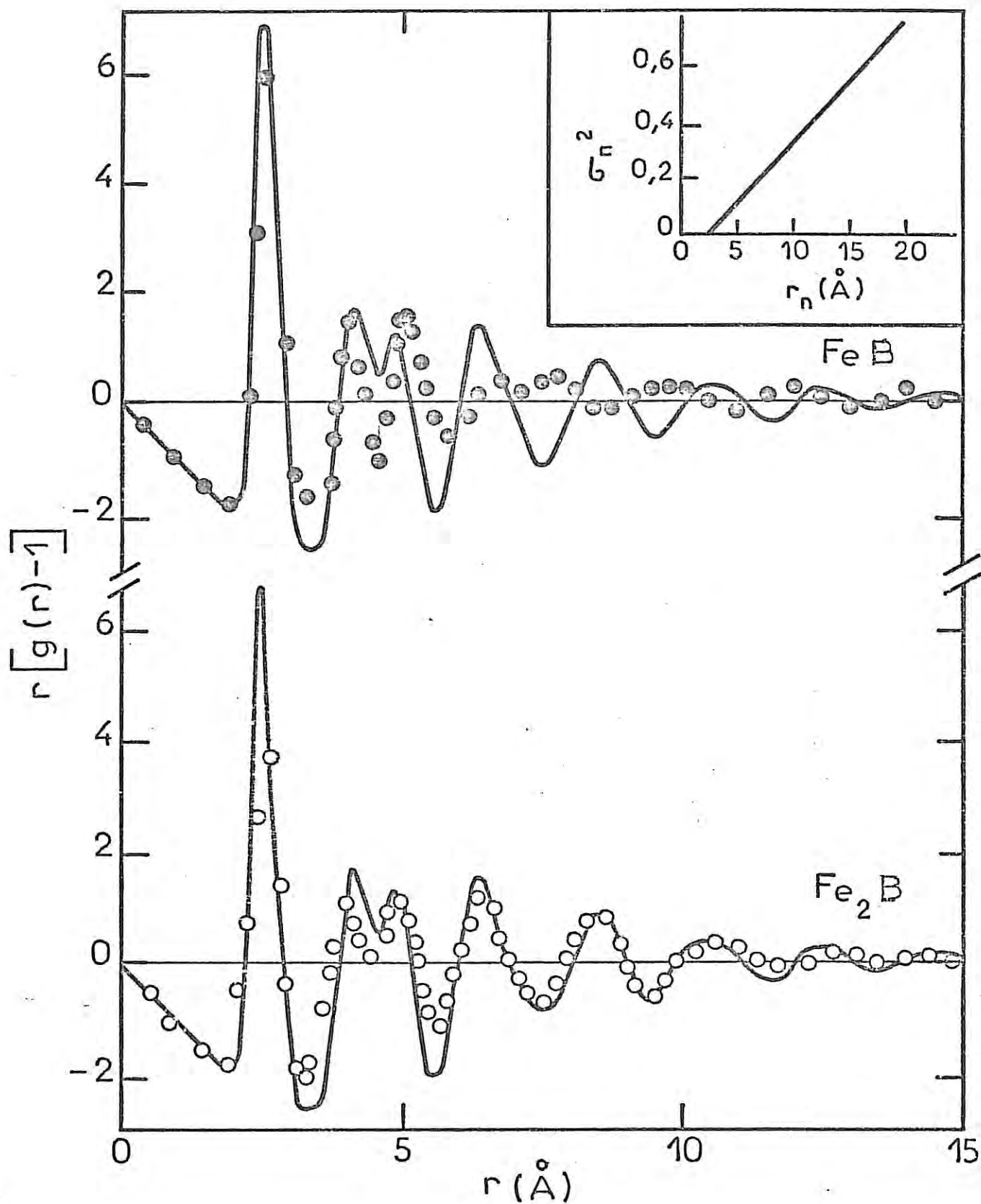


Fig IV4 Comparaison entre les fonctions $r[g(r)-1]$ de l'alliage $Fe_{80}B_{20}$ (—) avec celles obtenues à partir des borures de fer FeB (●) et Fe_2B (○) . La variation de σ_n^2 est représentée en encart.

Boudreaux et Tegze [IV18] ont comparé la distribution de champ hyperfin mesurée par effet Mössbauer de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ avec une distribution simulée à partir de ce dernier modèle. Mais de l'avis même de ces auteurs [IV18] ce modèle surestime les interactions fer-bore.

Kemény, Vincze et Fogarassy [III66] ont montré que lors de la cristallisation de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$, il apparaît une phase métastable Fe_3B , puis que cette phase se transforme en Fe_2B et fer α quand on élève la température. Le borure de Fe_3B cristallise dans le système quadratique (de type Fe_3P) mais sa structure n'a pas été déterminée (Cf. TIV3).

Les fonctions $r(g(r) - 1)$ calculées dans l'hypothèse du quasi-réseau à partir des borures de fer FeB et Fe_2B sont représentées sur la figure [Fig. IV4]. La contribution des atomes de bore a été négligée. Pour le même ajustement du paramètre β , on remarquera une grande similarité entre la fonction $r(g(r) - 1)$ de l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et celle obtenue à partir de Fe_2B en particulier pour le deuxième pic, tandis qu'il y a un déphasage entre la fonction $r(g(r) - 1)$ de l'alliage et celle calculée à partir de FeB .

La structure des composés Fe_3B , $\text{Fe}_{3,5}\text{B}$ et Fe_{23}B_6 n'ayant pas été déterminée, il nous a été impossible de calculer leurs fonctions $r(g(r) - 1)$. Néanmoins on peut conclure que l'ordre local des atomes de fer dans l'alliage $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ est proche de celui qui existe dans le fer α et le borure de fer Fe_2B .

IV23 Interprétation de la structure du mercure et du bismuth liquides par un quasi-réseau d'agrégats

Il a été montré au chapitre III que la première sphère de coordination du bismuth et du mercure liquides est plus complexe que celle des liquides de sphères dures. Il est donc nécessaire pour mieux rendre compte des fonctions de distribution radiale expérimentales de proposer un modèle géométrique qui en tienne compte. On peut postuler qu'il se forme dans ces liquides des agrégats plus ou moins fugaces. Le principal problème consiste à déterminer premièrement la structure des agrégats et deuxièmement la disposition relative de ces agrégats entre eux. Nous avons proposé

[III32] une méthode de calcul qui consiste à répartir les atomes d'un réseau périodique et infini par groupes de m atomes, puis à déplacer, par rapport à un atome pris comme référence, les m atomes du groupe de façon à former un agrégat dans lequel les distances des premiers voisins respectent celles des premiers voisins du liquide. Donc, à partir d'un *réseau simple de départ*, on constitue des *agrégats* qui peuvent être considérés comme des molécules qui seraient disposées dans un *super-réseau*. La fonction $D(r)$ de ce super-réseau se compose de deux termes : le premier correspond à la contribution des atomes d'un même agrégat et le 2e à celle du réseau des agrégats, d'où la relation (IV2) :

$$D(r) = \frac{r}{(2\pi)^{1/2}} \left\{ \sum_{n=1}^m \frac{N_n}{\sigma_n r_n} \left[\exp \left(- \frac{(r - r_n)^2}{2\sigma_n^2} \right) - \exp \left(- \frac{(r + r_n)^2}{2\sigma_n^2} \right) \right] + \sum_{n'=1}^{\infty} \frac{N'_n}{\sigma'_n r'_n} \left[\exp \left(- \frac{(r - r'_n)^2}{2\sigma_n'^2} \right) - \exp \left(- \frac{(r + r'_n)^2}{2\sigma_n'^2} \right) \right] \right\} \quad (IV2)$$

où N_n est le nombre d'atomes d'un même agrégat situé à la distance r_n de l'origine, N'_n est le nombre d'agrégats situés à la distance r'_n de l'origine. L'écart quadratique σ_n dépend des fluctuations des atomes à l'intérieur de l'agrégat, le désordre statistique à l'intérieur de l'agrégat étant plus faible que celui du réseau, la loi de variation de σ_n est donc plus petite que celle des σ'_n qui caractérisent le désordre du réseau.

Compte-tenu des conclusions précédentes (Cf. § IV221), il est logique de choisir des agrégats dont la structure se rapproche de celle des phases α du mercure et du bismuth. Il reste maintenant à déterminer la disposition relative de ces agrégats entre eux, c'est-à-dire le super-réseau.

Tout d'abord, nous avons écarté la solution d'un empilement dans lequel les agrégats seraient considérés comme des sphères dures, un tel empilement aurait une densité trop faible. Nous avons cherché un réseau simple de départ dont la fonction de corrélation calculée à partir de l'expression (IV1) coïncide au mieux avec la fonction $g(r)$ expérimentale aux grandes distances. Dans ce but plusieurs types de réseau (rhomboédrique, cubique, quadratique, hexagonal, etc.) ont été testés.

En accord avec les résultats donnés par Franchetti [IV7] et relatifs au mercure, il s'est avéré que les réseaux cubiques à faces centrées ayant respectivement les paramètres $a = 4,58 \text{ \AA}$, $4,62 \text{ \AA}$ et $4,67 \text{ \AA}$, étaient ceux qui répondaient le mieux à cette condition pour les températures de 173, 293 et 473 K. Les atomes de ce réseau simple de départ ont ensuite été regroupés par agrégats de 13 atomes (ce nombre a été choisi arbitrairement, il ne faut pas lui attacher de signification physique). Les atomes dans ces agrégats sont répartis dans trois plans contenant respectivement 4, 5, 4 atomes. Sur la figure [Fig. IV5] ces plans sont représentés par des étoiles et des carrés. Puis les atomes sont légèrement déplacés de façon à former un agrégat ayant les mêmes distances entre voisins que celles existant entre les noeuds d'un réseau rhomboédrique, comme le montre la figure [Fig. IV5]. Les valeurs de ces déplacements sont données dans le tableau (TIV4). Pour des raisons pratiques liées aux calculs des distances interatomiques sur ordinateur, la maille multiple du super-réseau cubique à faces centrées contenant 676 agrégats de 13 atomes, est décrite par la maille simple d'un super-réseau triclinique contenant 13 atomes. Les paramètres de ces différents réseaux ainsi que les paramètres de "l'agrégat rhomboédrique" sont donnés dans le tableau (TIV5).

Les fonctions $r(g(r) - 1)$ du modèle du quasi-réseau (expression (IV2)) calculées à partir de ce super-réseau triclinique sont comparées avec celles du mercure liquide à 173, 293 et 473 K, pour le meilleur ajustement des paramètres σ_n et σ'_n (Cf. figure [Fig. IV6]). On constate la bonne coïncidence entre ces courbes surtout à 473 et 293 K.

Une démarche similaire nous a conduit à décrire la structure du bismuth liquide à 558 K par un réseau simple de départ rhomboédrique constitué d'agrégats ayant les mêmes distances entre voisins que celles existant entre les noeuds d'un réseau rhomboédrique (Cf. [Fig. IV7] et (TIV6)) dont les paramètres sont donnés dans le tableau (TIV7). Pour le meilleur ajustement de σ_n et σ'_n , la fonction $r(g(r) - 1)$ ainsi calculée a été représentée sur la figure [Fig. IV8].

Il est satisfaisant de constater que le meilleur ajustement a été obtenu pour des paramètres de l'agrégat semblables à ceux des phases solides Bi_α et Hg_α dans lesquelles le bismuth et le mercure vont cristalliser.

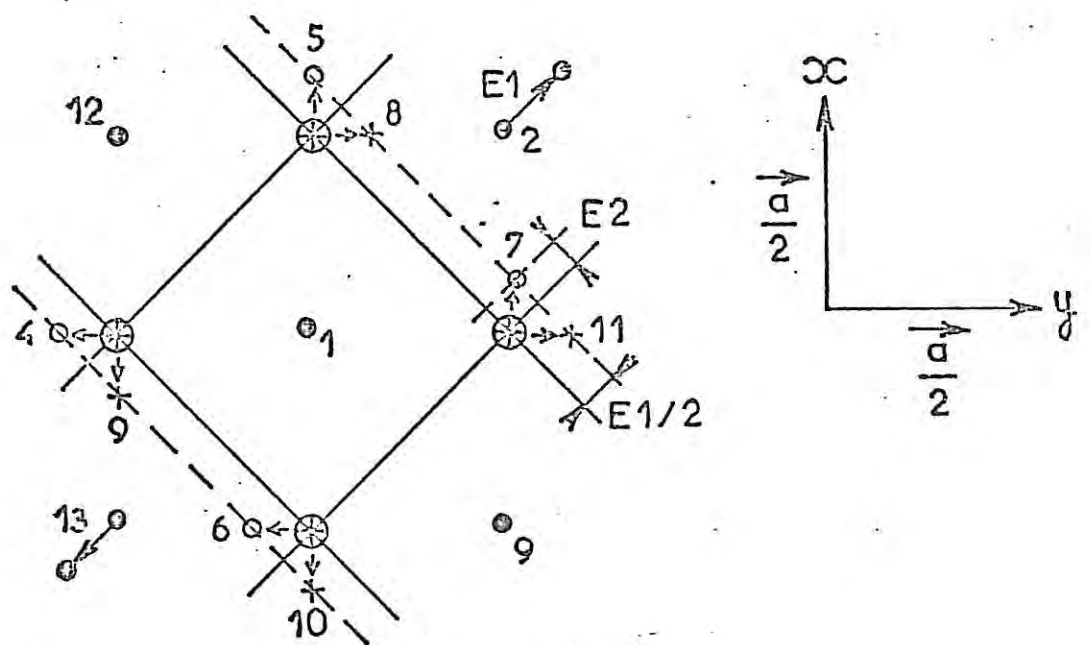
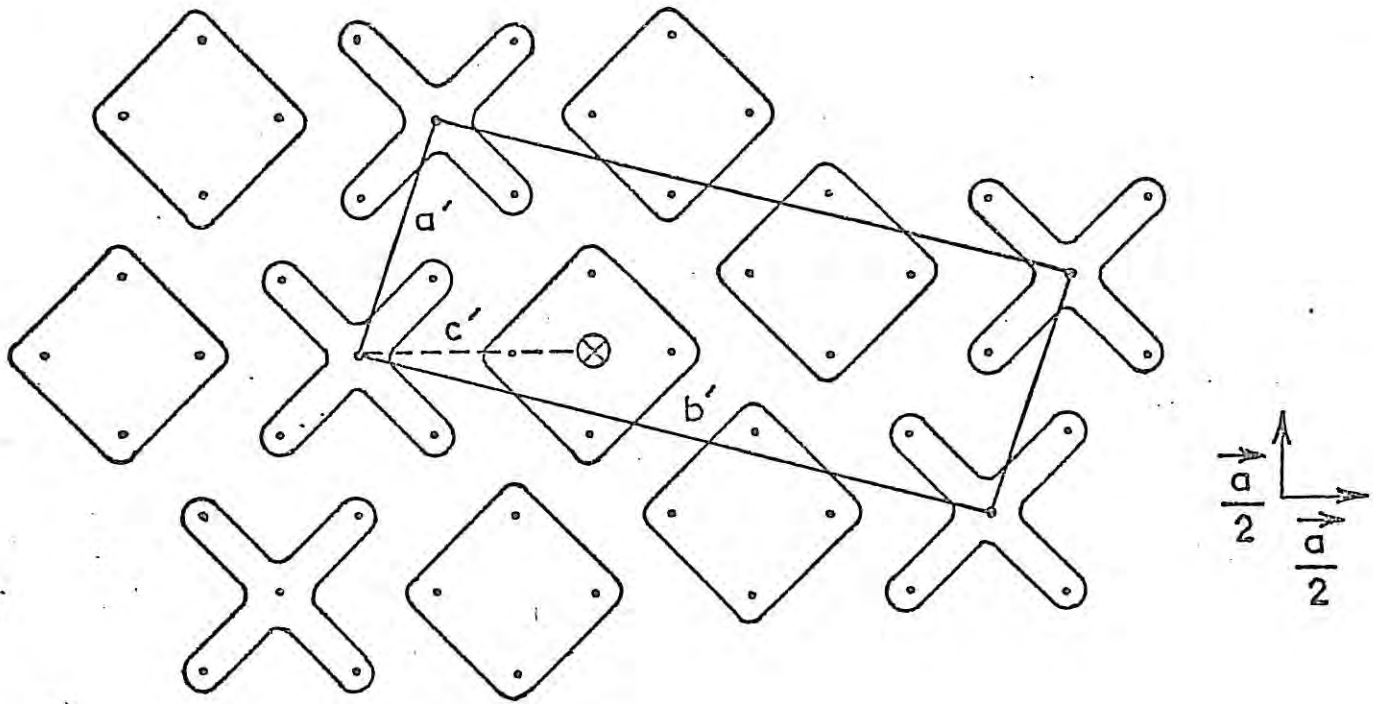


Fig IV5

Description de la maille simple du super-réseau triclinique et formation d'un "agrégat rhomboédrique". Les atomes du plan médian sont représentés par des points noirs (●), ceux du plan inférieur par des points blancs (○) et ceux du plan supérieur par des croix (×)
 - cas du mercure - .

TIV4 FORMATION D'AGREGAT RHOMBOEDRIQUE
DANS UN SUPER-RESEAU TRICLINIQUE

- Cas du mercure

Numéro des atomes	Coordonnées réduites des atomes: dans le réseau c.f.c. de départ:			Déplacement des atomes		
	x	y	z	x	y	z
1	0	0	0	0	0	0
2	0,5	0,5	0	-S+E ₁	-S+E ₁	0
3	0,5	-0,5	0	-S	+S	0
4	-0,5	0	-0,5	S-E ₂ +E ₁ /2	E ₂ -E ₁ /2	S-E ₃
5	0	0,5	-0,5	-E ₂ +E ₁ /2	-S+E ₂ +E ₁ /2	S-E ₃
6	0	-0,5	-0,5	-E ₂ -E ₁ /2	S+E ₂ -E ₁ /2	S-E ₃
7	0,5	0	-0,5	-S-E ₂ +E ₁ /2	E ₂ +E ₁ /2	S-E ₃
8	0	0,5	0,5	E ₂ +E ₁ /2	-S-E ₂ +E ₁ /2	-S+E ₃
9	-0,5	0	0,5	S+E ₂ -E ₁ /2	-E ₂ -E ₁ /2	-S+E ₃
10	0	-0,5	0,5	E ₂ -E ₁ /2	S-E ₂ -E ₁ /2	-S+E ₃
11	0,5	0	0,5	-S+E ₂ +E ₁ /2	-E ₂ +E ₁ /2	-S+E ₃
12	-0,5	0,5	0	S	-S	0
13	-0,5	-0,5	0	S-E ₁	S-E ₁	0

- S représente un déplacement isotrope

$$S = \frac{r_s - r_1}{r_1}$$

où r_s est l'abscisse du 1er pic de la fonction g(r) du modèle du quasi-réseau et r₁ l'abscisse du 1er pic de la fonction g(r) expérimentale

- Construction du rhomboèdre

$$E_1 = 2 \sin(\alpha/2) - 1$$

$$E_2 = 1/2 - C$$

$$E_3 = u - \frac{\sqrt{2}}{2}$$

où u est la distance entre les plans réticulaires (100) et C est distance

$$C = 1 + \{ (1 - u)^2 - (\sin(\alpha/2))^2 \}^{1/2}$$

α étant l'angle entre deux arêtes du rhomboèdre.

TIV5 PARAMETRES DES DIFFERENTS RESEAUX
ET DE L'AGREGAT RHOMBOEDRIQUE

- Cas du mercure

Température (K)	173	293	473
Densité du liquide (At/Å ³)	0,0416	0,0407	0,0393
Paramètre du réseau simple de départ c.f.c. (Å)	4,58	4,62	4,67
Paramètres du super-réseau triclinique à maille simple (Å et degrés)	a = 7,245 b = 18,893 c = 7,245 α = 23,02 β = 72,54 γ = 85,60	a = 7,30 b = 19,30 c = 7,30 α = 23,02 β = 72,54 γ = 85,60	a = 8,284 b = 21,113 c = 8,284 α = 23,02 β = 72,54 γ = 85,60
Paramètres de l'agrégat rhomboédrique (Å et degrés)	a = 2,97 α = 70	a = 2,99 α = 70	a = 3,01 α = 65

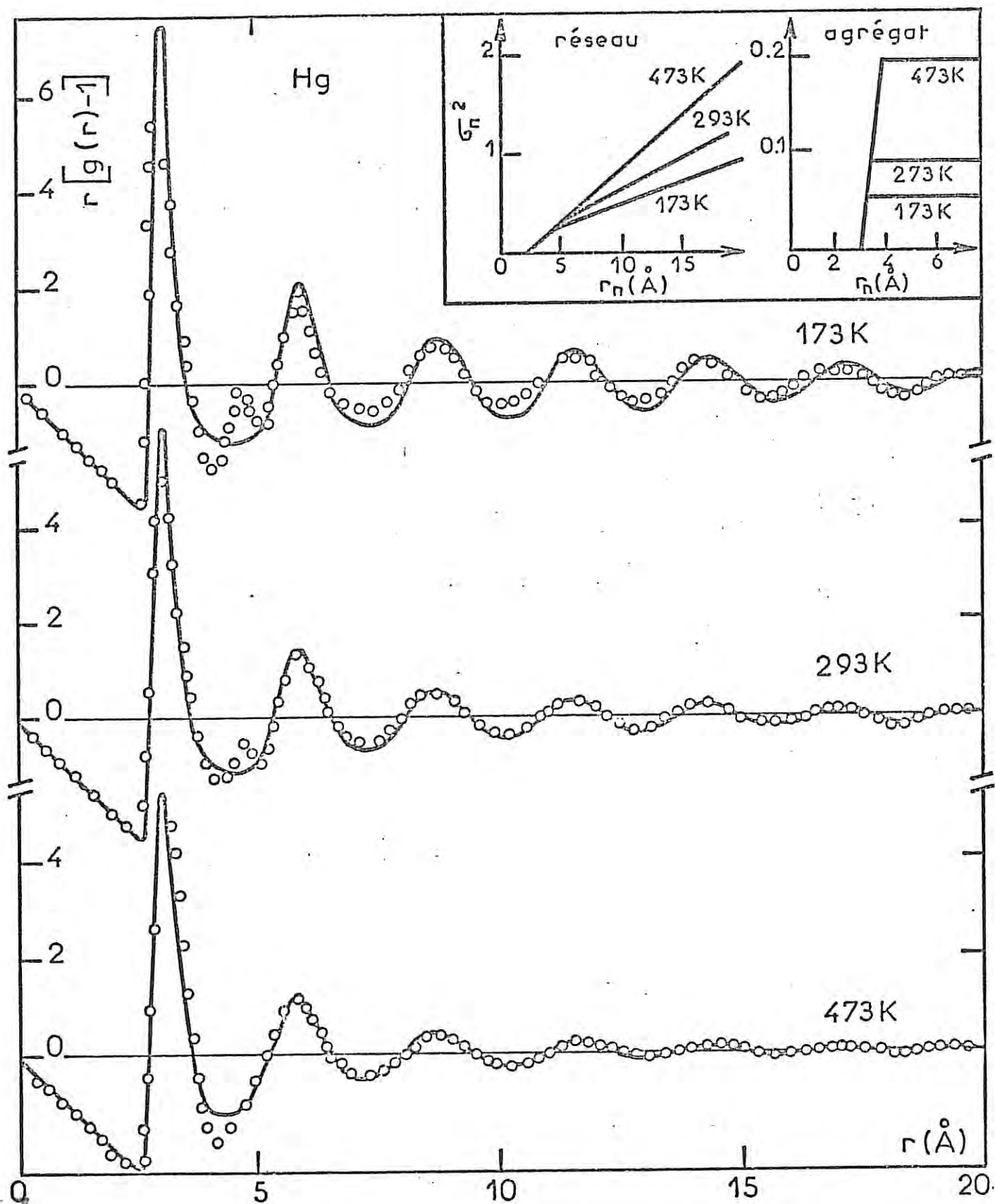


Fig IV6 Comparaison entre les fonctions $r(g(r) - 1)$ du mercure observées à 473, 293, 173 K (trait plein) et celles calculées à partir d'un réseau c.f.c. formé d'agrégats rhomboédriques (o). Les variations de la variance σ_n^2 en fonction de la distance r_n pour l'agrégat et le super réseau sont représentées en encart.

TIV6 FORMATION D'AGREGAT RHOMBOEDRIQUE
DANS UN SUPER RESEAU TRICLINIQUE
 - Cas du bismuth

Numéro des atomes	Coordonnées réduites des atomes dans le réseau rhomboédrique de départ			Déplacement des atomes		
	x	y	z	x	y	z
1	0	0	0	0	0	0
2	0	1	0	0	- S	0
3	1	0	0	- S	0	0
4	- c	- 0,5	- u	A ₁	A ₂	A ₃
5	- c	+ 0,5	- u	A ₁	- A ₂	A ₃
6	1 - c	- 0,5	- u	- A ₁	A ₂	A ₃
7	1 - c	+ 0,5	- u	- A ₁	- A ₂	A ₃
8	- 1 + c	+ 0,5	+ u	A ₁	- A ₂	- A ₃
9	- 1 + c	- 0,5	+ u	A ₁	A ₂	- A ₃
10	c	- 0,5	+ u	- A ₁	A ₂	- A ₃
11	c	+ 0,5	+ u	- A ₁	- A ₂	- A ₃
12	- 1	0	0	S	0	0
13	0	- 1	0	0	S	0

- u est la distance entre les plans réticulaires (101)
- c est la distance $c = 1 + \{ (1 - u)^2 - (\sin(\frac{\alpha}{2}))^2 \}^{1/2}$

α étant l'angle entre les arêtes du rhomboèdre.

- Construction du rhomboèdre

$$A_1 = S \times c$$

$$A_2 = S/2$$

$$A_3 = S \times u$$

où S représente un déplacement isotrope

$$S = \frac{r_S - r_1}{r_1}$$

r_S étant l'abscisse du 1er pic de la fonction $g(r)$ du modèle du quasi-réseau, et r_1 l'abscisse du 1er pic de la fonction $g(r)$ expérimentale.

TIV7 PARAMETRES DES DIFFERENTS RESEAUX
ET DE L'AGREGAT RHOMBOEDRIQUE
- Cas du bismuth

Température (K)	558
Densité du liquide (At/Å ³)	0,02098
Paramètres du réseau simple de départ rhomboédrique (Å et degrés)	a = 3,74 α = 57,24
Paramètres du super réseau triclinique à maille simple (Å et degrés)	a = 8,284 b = 21,113 c = 8,284 α' = 23,35 β' = 69,70 γ' = 83,53
Paramètres de l'agrégat rhomboédrique (Å et degrés)	a = 3,34 α = 57,24

plan (101)

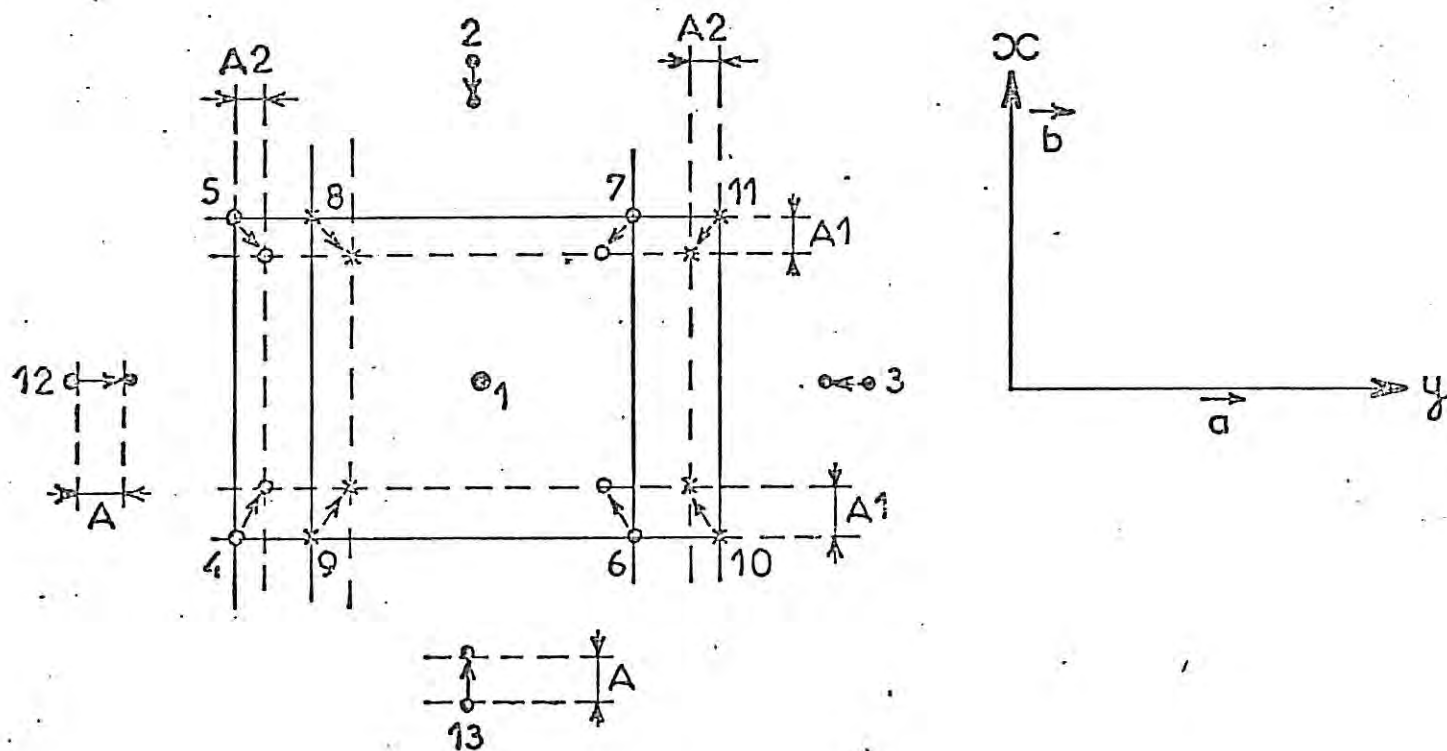
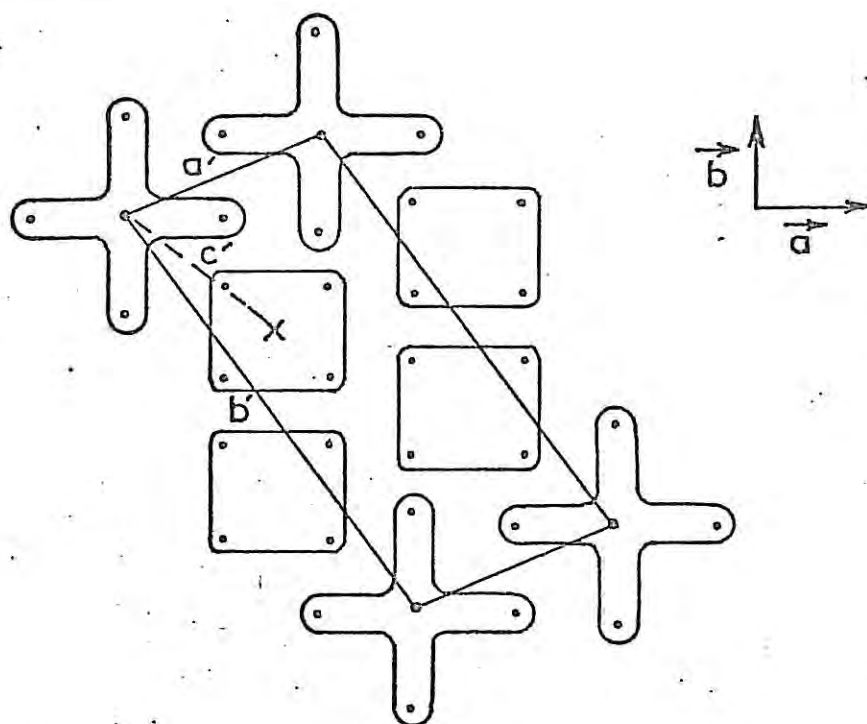


Fig IV7

Description de la maille simple du super-réseau triclinique et formation d'un "agrégat rhomboédrique". Les atomes du plan médian sont représentés par des points noirs (o), ceux du plan inférieur par des points blancs (o) et ceux du plan supérieur par des croix (x) - cas du bismuth - .

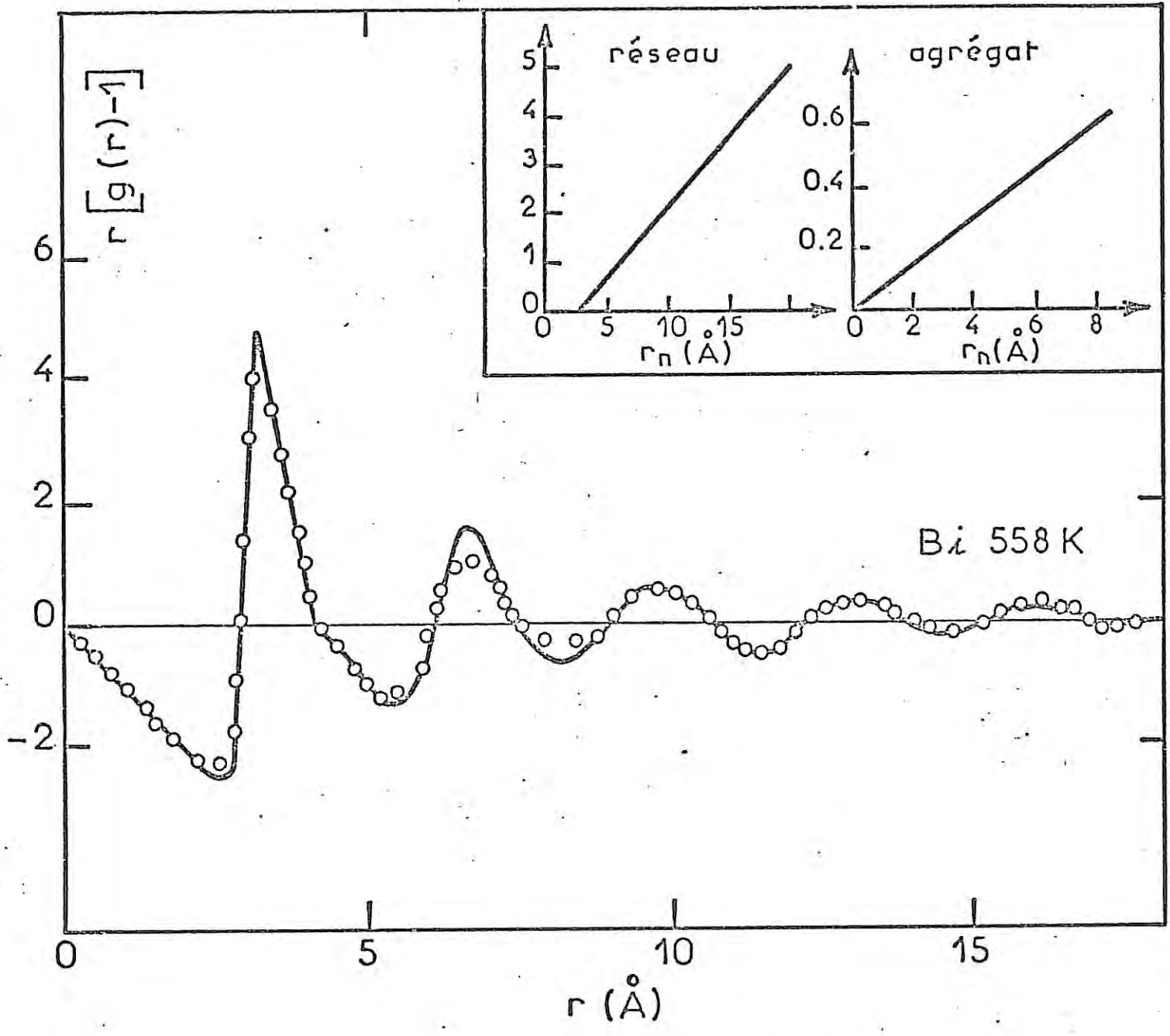


Fig IV8 Comparaison entre la fonction $r(g(r) - 1)$ du bismuth observée à 558 K (trait plein) et celle calculée à partir d'un réseau rhomboédrique formé d'agrégats rhomboédriques (o). Les variations de la variance σ_n^2 en fonction de la distance r_n pour l'agrégat et le super réseau sont représentées en encart.

Il est possible d'évaluer par inversion de Fourier le facteur de structure correspondant à la fonction $g(r)$ calculée à partir de ce modèle de quasi-réseau pour le bismuth et le mercure, bien que la fonction $r(g(r) - 1)$ de ce modèle ait pour limite la valeur du paramètre ajustable β au lieu de tendre vers 0 pour r infini (Cf. annexe AIV2).

Sur la figure [Fig. IV9], on a représenté les facteurs de structure du mercure liquide à 473, 293 et 173 K ainsi que ceux obtenus par ce modèle de quasi-réseau, aux températures correspondantes. On constate un accord satisfaisant entre les facteurs de structure observés et calculés, le déphasage qui apparaît sur les courbes relatives au bismuth [Fig. IV10] provient du fait que le modèle rend moins bien compte du 2e pic de la fonction $r(g(r) - 1)$ du bismuth.

Pour les deux métaux étudiés ce modèle rend compte de l'asymétrie du 1er pic du facteur de structure.

Il est agréable de constater qu'à partir d'un modèle de quasi-réseau ayant un nombre limité de variables ajustables (les paramètres du super-réseau et de l'agrégat, les lois de variation de σ_n^2 et $\sigma_n'^2$) et malgré les grandes simplifications concernant la taille, l'orientation et le nombre d'atomes contenus dans les agrégats, il est possible de décrire d'une façon satisfaisante la structure du mercure et du bismuth liquide aussi bien dans l'espace direct que dans l'espace réciproque ; et cela en dépit des limites de l'information contenue dans la fonction de distribution radiale (représentation monodimensionnelle d'un état tridimensionnel, erreurs expérimentales ...).

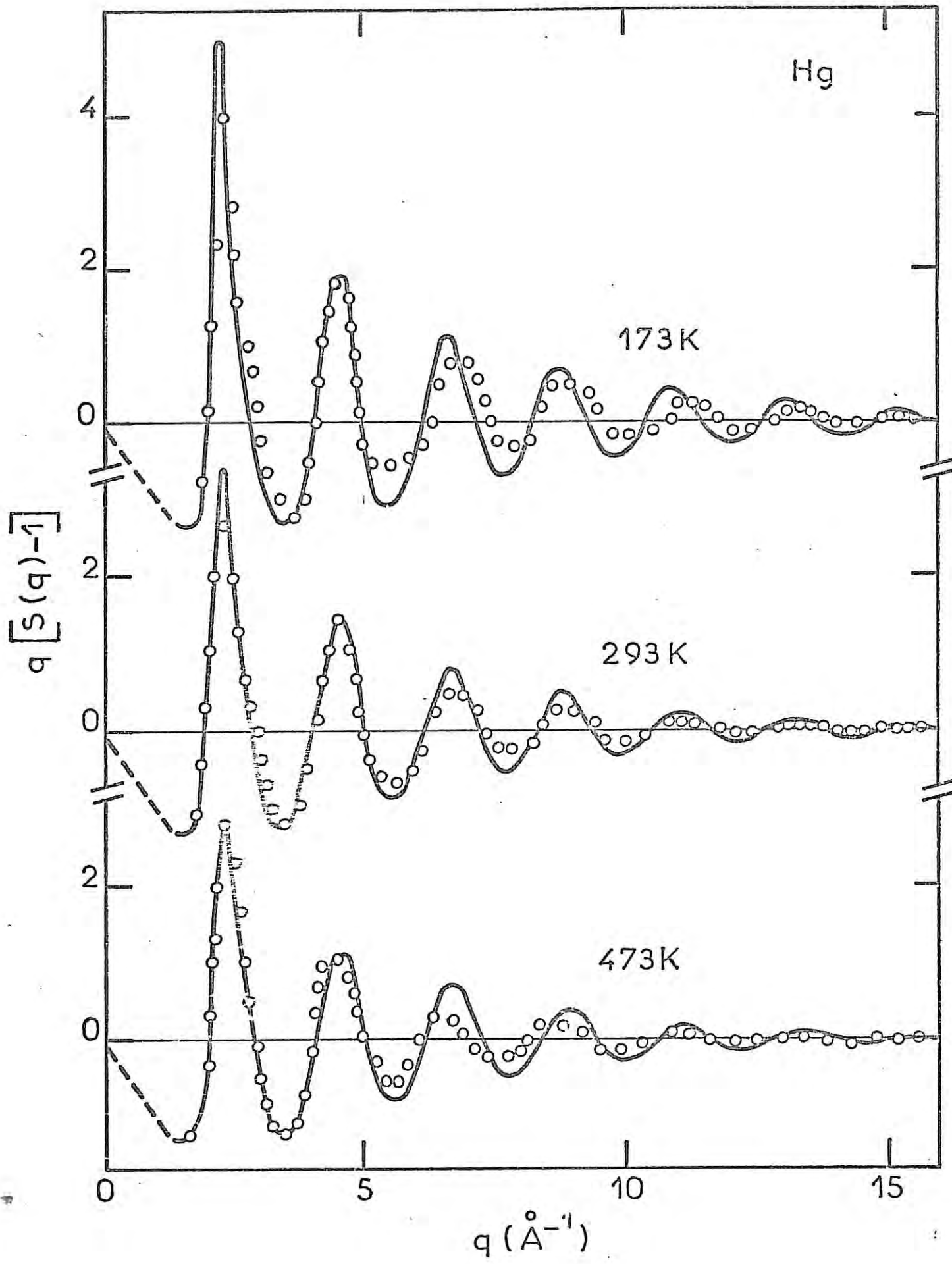


Fig IV9 Comparaison entre les fonctions $q(S(q)-1)$ observées à 473,293 et 173 K pour le mercure et celles obtenues par transformation de Fourier des fonctions $r(g(r)-1)$ simulées

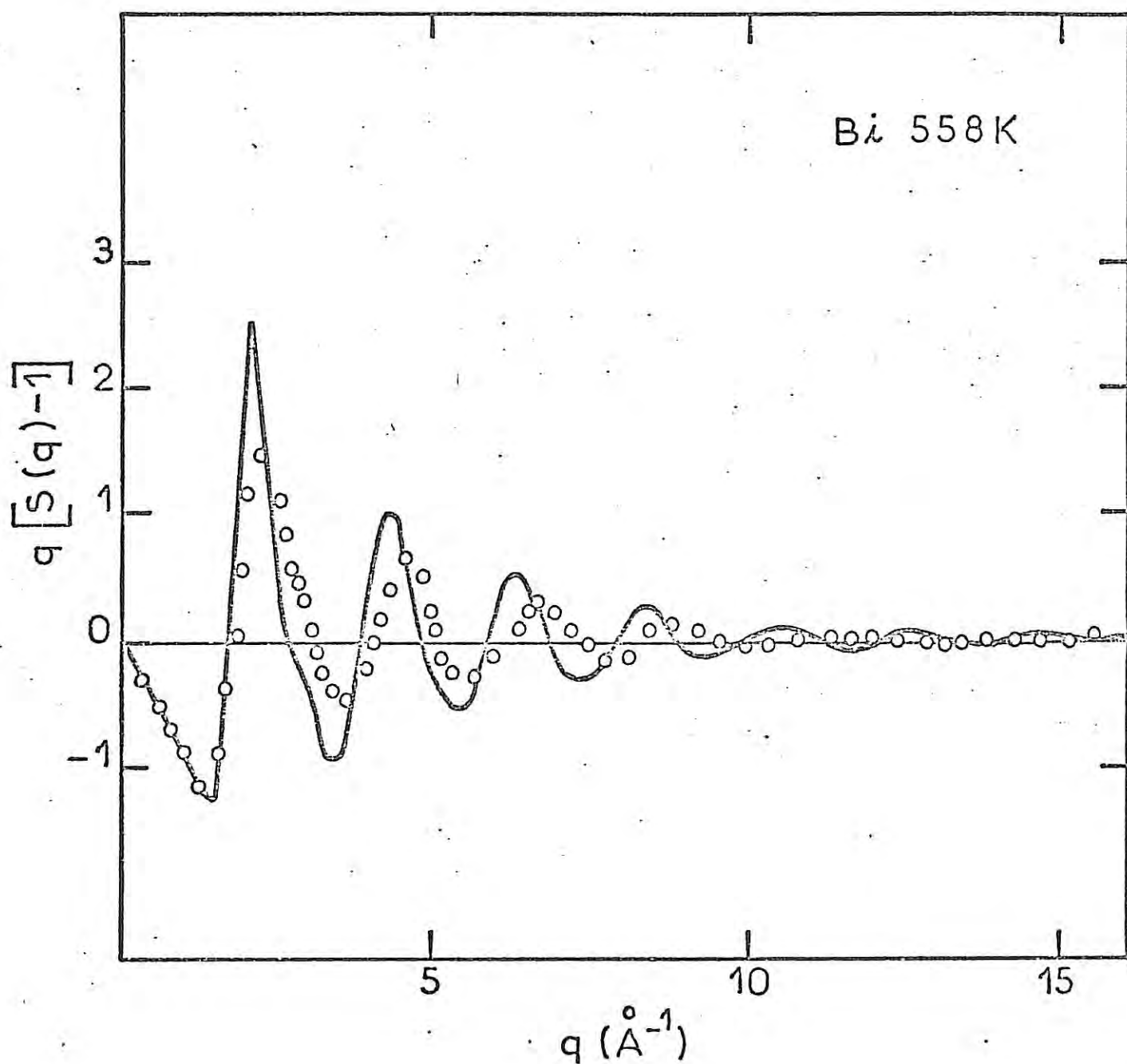


Fig IV10 Comparaison entre les fonctions $q(S(q) - 1)$ observées à 558 K pour le bismuth et celle obtenue par transformation de Fourier de la fonction $r(g(r) - 1)$ simulée.

IV3 BIBLIOGRAPHIE

- IV1 G. Stewart - *Trans. Farad. Soc.* 29, 982 (1933).
- IV2 J. Dixmier et A. Guinier - *Fiziku* 2 suppl. 2, 9.1 (1970).
- IV3 F. Luborsky et H. Luberman - *Appl. Phys. Lett.* 33, 233 (1978).
- IV4 J. Bernal - *Liquids, Structure, Properties, Solids interactions* - Elsevier Publishing Co. (1965).
- IV5 G. Scott - *Nature*, 188, 908 (1960).
- IV6 W. Zachariasen - *JACS*, 3841 (1932).
- IV7 S. Franchetti - *Il Nuovo Cimento* 55B, 2, 335 (1968)
Il Nuovo Cimento 18B, 2, 247 (1973).
- IV8 H. Unger - *Phys. Stat. Sol.(b)* 76, 207 (1976).
 - *Phys. Stat. Sol. (b)* 76, 841 (1976).
 - *Ann. der Phys.* 3, 203 (1977).
- IV9 C. Barrett - *Acta Met.* 10, 58 (1957).
- IV10 M. Atogi, J. Scherber et C. Swenson - *J. Chem. Phys.* 31, 1628 (1959).
- IV11 F. Doidge et A. Eastham - *Phil. Mag.* 18, 1, 655 (1968).
- IV12 J. Abell et A. Crocker - *Phil. Mag.* 21, 1, 207 (1970).
- IV13 C. Barrett - *Acta Met.* 7, 810 (1959).
- IV14 Wyckoff - *Crystal Structures*, Interscience Publishers Inc. New-York (1964).
- IV15 W. Felsch - *Z. Phys.* 219, 280 (1969).
- IV16 F.H. Gaskell - *J. of Non Cryst. Solid* 32, 207 (1979).
- IV17 D. Boudreaux - *Phys. Rev. B*, 18, 8, 4039 (1978).
- IV18 I. Vincze, D. Boudreaux et M. Tegze - *Phys. Rev. B* 19, 10, 4896 (1979).

C O N C L U S I O N

La connaissance de la matière condensée à l'état liquide et solide non cristallin est encore fragmentaire, nous avons voulu apporter par ce travail une contribution à l'étude de la structure des liquides et des solides non cristallins. Dans ce but nous avons entrepris des mesures de diffraction des rayons X sur le bismuth et le mercure liquides et sur deux alliages amorphes à base de fer : $Fe_{80} B_{20}$ et $Fe_{78} B_{20} Mo_2$, élaborés industriellement.

Seul un échantillon liquide divisé en fines gouttelettes peut être maintenu à l'état surfondu dans un grand intervalle de température. Bien que cette technique de dispersion soit difficile à mettre en oeuvre en raison du nombre limité d'agents émulsifiants compatibles avec une étude de diffraction des rayons X, nous avons pu non seulement mesurer la variation de la hauteur du 1er pic du facteur de structure du mercure dans un large intervalle de température et jusqu'à 61 K en dessous de sa température de fusion ($T_f = 234,1$ K) et celle du bismuth jusqu'à 66 K en dessous de son point de fusion ($T_f = 544$ K), mais aussi déterminer la structure du mercure liquide maintenu en surfusion jusqu'à 173 K.

Après avoir établi que l'allure du 1er maximum du facteur de structure ne dépend pas du mode de préparation de l'échantillon, nous avons observé l'existence d'une dissymétrie particulièrement visible à 173 K. Il est remarquable de constater à quel point la structure du mercure liquide reste inchangée dans un intervalle de température de 300 K : bien que l'ordre local s'étende à une plus grande distance lorsque la température décroît, il n'y a pas de variation significative du nombre de coordinance dans cet intervalle de température.

Le premier maximum du facteur de structure du bismuth liquide, à une température proche de la température de fusion, présente un épaulement plus marqué que celui que nous avons signalé pour le mercure. L'allure du premier pic de l'intensité est pratiquement insensible à la température de 673 K à 478 K : l'épaulement de ce pic ne semble pas s'accroître lorsque la température décroît. Il est à noter que la valeur du rapport des abscisses du 2^e et du 1^{er} pic du facteur de structure est la même pour le bismuth et pour le mercure. Cette valeur est supérieure à celle trouvée pour un liquide de sphères dures ; ce résultat implique donc l'existence d'une première couche de coordination plus complexe dans ces métaux que celle des métaux dont la structure peut être décrite par un modèle de sphères dures.

Si nos études sur le bismuth ont été effectuées à des températures éloignées de la température de germination spontanée, dans le cas du mercure il a été possible de constater que la hauteur du premier pic du facteur de structure conserve une valeur finie à une température très proche de la température de nucléation homogène. Ce résultat infirme donc les théories de champ moyen qui prévoient une divergence de l'intensité de ce 1^{er} pic, au voisinage de la température limite de surfusion. Par des mesures de diffusion inélastique des neutrons, il sera intéressant de compléter les mesures que nous avons effectuées sur le bismuth liquide, en déterminant la loi de variation de la largeur du pic quasi élastique en fonction de la température.

Grâce à un modèle de quasi-réseau ayant un nombre limité de variables ajustables, nous avons montré que la structure du bismuth et du mercure liquides présentent de grandes analogies avec la structure de la phase solide dans laquelle ces métaux vont cristalliser. L'interprétation du liquide que nous avons proposée (liquide constitué d'agrégats plus ou moins fugaces ayant la même structure que celle de la phase solide stable) permet de rendre compte d'une manière satisfaisante de la fonction de distribution radiale et du facteur de structure de ces métaux.

Des études actuellement en cours au laboratoire ont montré qu'il est possible d'élaborer des films de bismuth et de mercure amorphes, il sera intéressant de comparer la structure de ces deux métaux à l'état liquide et à l'état amorphe. De plus, une interprétation structurale de ces métaux à l'état amorphe pourrait être donnée à l'aide du modèle de quasi-réseau que nous avons proposé dans ce mémoire.

Dans le but de mieux comprendre les propriétés caractéristiques des alliages $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ et $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ nous avons déterminé la structure de ces alliages à l'état amorphe et à l'état cristallisé.

L'intensité diffractée par les atomes de bore étant très faible, les mesures par diffraction des rayons X ne donnent pratiquement que des informations sur les corrélations entre atomes de fer. Nous avons vérifié que la présence de 2 % d'atomes de molybdène dans l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ n'influe pas sur les corrélations fer - fer. L'épaule visible sur le flanc droit du deuxième maximum du facteur de structure ainsi que le déboulement du deuxième pic de la fonction de distribution radiale que nous avons observés, semblent être caractéristiques de certains matériaux amorphes. Nous avons montré qu'il y a de grandes analogies entre la structure de l'alliage amorphe et celle du fer- α ou du borure de fer Fe_2B , phases qui apparaissent lors de la cristallisation de $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ ou $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ amorphes.

La détermination de l'ordre local dans ces alliages nécessite la connaissance des fonctions de corrélations partielles fer - bore et bore - bore, ce qui implique la mise en oeuvre d'autres méthodes d'investigation (diffraction des neutrons, EXAFS ...). C'est vers cette dernière technique que s'orientent les études en cours. Il sera possible grâce à cette méthode de déterminer l'environnement de l'atome de fer, on pourra ainsi mieux comprendre le rôle de l'amorphisant.

ANNEXES

ANNEXE DU CHAPITRE I

A1 FACTEUR DE STRUCTURE DES SPHERES DURES

Dans le cadre de l'approximation de Percus-Yevick, Wertheim et Thiele [11] ont donné une solution analytique de la fonction de corrélation pour les sphères dures

$$C(r/\sigma) = -\alpha - 6\eta\beta(r/\sigma) - \frac{1}{2}\eta\gamma \quad r > \sigma$$

$$C(r/\sigma) = 0 \quad r < \sigma$$

avec

$$\alpha = \frac{(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}, \quad \beta = \frac{-6\eta(1 + \frac{1}{2}\eta)}{(1 - \eta)^4} \quad \text{et} \quad \delta = \frac{\frac{1}{2}\eta(1 + 2\eta)^2}{(1 - \eta)^4}$$

où $\eta = \frac{\pi}{6} \rho \sigma^3$ est le coefficient d'empilement et σ le diamètre des sphères dures

La transformée de Fourier de la relation d'Ornstein-Zernicke dans laquelle on a reporté $C(r/\sigma)$ conduit en utilisant (I3) à l'expression du facteur de structure des sphères dures $S_{\text{HSPY}}(q)$

$$S_{\text{HSPY}}(q) = \frac{1}{1 - \rho C(q)} \quad (\text{A11})$$

où $C(q)$ est la transformée de Fourier de la fonction $C(r)$.

avec

$$\begin{aligned}
C(q) = & \frac{-24\eta}{\rho q \sigma^6} \{ \alpha \sigma^3 q^3 [\sin(q\sigma) - q\sigma \cos(q\sigma)] \\
& - \beta \sigma^2 q^2 [2\sigma q \sin(q\sigma) - (q^2 \sigma^2 - 2) \cos(\sigma q) - 2] \\
& + \delta [(4q^3 \sigma^3 - 24 q\sigma) \sin(q\sigma) - (q^4 \sigma^4 - 12 q^2 \sigma^2 + 24) \cos(q\sigma) + 24] \}
\end{aligned}$$

L'équation de compressibilité des sphères dures se déduit de la relation précédente à $q = 0$

$$S_{PYHS}(0) = \frac{(1 - \eta)^4}{(1 + 2\eta)^2}$$

ANNEXE DU CHAPITRE II

AIII ENREGISTREMENT DES DONNEES SUR PERFORATEUR DE RUBAN FACIT 4070

Un perforateur de ruban Facit 4070 16 canaux connecté à un multiple-
 xeur lui-même relié à la baie de comptage enregistre $v(\theta)$ et le nombre de coups
 à temps constant ou le nombre de secondes à nombre de coups constant comme
 suit :

$$(\pm \dots * \dots) X$$

$v(\theta)$ nombre

- + si θ croît, * caractère séparateur entre $v(\theta)$ et nombre
- si θ décroît, X caractère séparateur de mesures

Le tableau AIII donne la liste des codes ASCII hexadécimaux et
 binaires employés (le 1 étant un trou) :

Perforation	Hexa.	Représentation
00110 . 000	30	0
10110 . 001	B1	1
10110 . 010	B2	2
00110 . 011	33	3
10110 . 100	B4	4
00110 . 101	35	5
00110 . 110	36	6
10110 . 111	B7	7
10111 . 000	B8	8
00111 . 001	39	9
00111 . 010	3A	*
10111 . 011	BB	-
00111 . 100	3C	+
10101 . 101	BD)
00101 . 110	2E	(
00111 . 111	3F	x
11111 . 111	FF	code hole
↑ bit de parité		

III2 CARACTERISTIQUES EXPERIMENTALES

* Caractéristiques électroniques du générateur à rayons X et de la baie de comptage

Rayonnement	Générateurs des RX		Discriminateurs d'impulsions			
	V(kV)	I(mA)	H.T.(kV)	Gain	Seuil(V)	Fenêtre (V)
Cu K α	40	17	0,96	32	1	1,2
Mo K α	60	15	1	32	2,15	1,7

* Caractéristique géométrique du diffractomètre

V_0 , A, B, ϕ sont donnés par la relation (III)

Rayonnement	$V_0 \times 10^3$	A	$B \times 10^3$	ϕ en degrés
Cu K α	0,79331	1,0012	- 0,516	8,8343
Mo K α	0,79421	1,00002	- 0,479	8,7736

* Caractéristique de comptage

Nombre de coups par pas	Nombre d'allers et retours
$4 \cdot 10^3$	5

* Caractéristique angulaire

Rayonnement (\AA)	Numéro de la zone	q_{\min} (\AA^{-1})	q_{\max} (\AA^{-1})	Pas Δq	Fente (cf. Fig II2)	
					f_D	f_d
$\text{Cu}_{K\alpha}$ 1,54178	1	0,8	2,5	0,008	6,5	5
	2	1,6	4,3	0,04	6	10
	3	3,3	7,2	0,04	1	10
$\text{Mo}_{K\alpha}$ 0,71069	1	0,8	5,0	0,016	6,5	5
	2	3,2	8,6	0,032	6	10
	3	6,6	16	0,032	1	10

III3 PROPRIÉTÉS PHYSIQUES DES ALLIAGES AMORPHES A BASE DE FER-BORE

Propriétés	Metglass 2605 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$	Metglass 2605A $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$
Masse volumique (g/cm^3)	7,4	7,4
Température de cristallisation (K)	663	≈ 550
Charge de rupture (GPa)	3,45	≈ 3,45
Dureté DPH (kg/mm^3)	1100	1100
Résistivité ($\mu\Omega\cdot\text{m}$)	1,4	1,4
Champ coercitif (A/m)	7,96	7,16
Température de Curie (K)	647	
Induction de saturation (T)	1,6	1,34

ANNEXE DU CHAPITRE III

AIII1 CORRECTIONS DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

AIII11 Correction du bruit de fond et des diffusions parasites

On a soustrait à l'intensité expérimentale l'intensité due au bruit de fond mesurée en remplaçant l'échantillon par un creuset de plomb de façon à annuler toute intensité diffractée par l'échantillon. Ce bruit est de l'ordre de 2 photons par minute aux petits angles et de 5 photons par minute aux grands angles.

L'intensité diffusée par la feuille de kapton recouvrant l'échantillon de mercure massique a été déterminée à partir de deux expériences faites à 293 K avec et sans feuille de kapton, puis retranchée à l'intensité mesurée au-dessus de la température ambiante en admettant que celle-ci soit constante jusqu'à 473 K.

Nous avons déduit de l'intensité expérimentale de l'alliage $\text{Fe}_{78}\text{B}_{20}\text{Mo}_2$ la fluorescence due aux 2 % d'atomes de molybdène pour le rayonnement $\lambda_{\text{Mo}} \text{K}\alpha$.

Les corrections d'absorption et de diffusion multiple ont été négligées en raison des grandes valeurs du coefficient d'absorption des éléments étudiés [AIII2].

AIII12 Correction de polarisation

L'intensité expérimentale corrigée de l'effet de polarisation a pour expression :

$$I_{\text{corr}}^{\text{exp}}(q) = \frac{I^{\text{exp}}(q)}{P(q)}$$

où $P(\theta)$ est la fonction de polarisation de l'échantillon compte tenu du monochromateur. Bizid [II2] a donné l'expression suivante de $P(\theta)$

$$P(\theta) = \frac{c}{2} (1 + \cos^2 2\theta \cos 2\theta_m) + \frac{(1-c)}{2} (1 + \cos^2 2\theta \cos^2 2\theta_m)$$

où $c = 0,55$, $\theta_m = 22,51^\circ$ pour $\lambda_{Cu K\alpha}$ et $\theta_m = 10,32^\circ$ pour $\lambda_{Mo K\alpha}$

AIII13 Correction de l'intensité incohérente

AIII131 Correction de la diffusion incohérente

Le changement de longueur d'onde lors d'un choc photon-électron produit une diffusion incohérente :

$$I^{inc}(q) = R I_e \left(Z - \sum_{n=1}^Z |F_{en}|^2 \right)$$

où Z est le nombre d'électrons de l'atome et F_{en} le facteur de diffusion du $n^{ième}$ électron de l'atome. Le facteur de recul de Breit-Dirac R , a pour expression

$$R = \left(\frac{v'}{v} \right)^k = \left(1 + \frac{2h}{mc\lambda} \sin^2 \theta \right)^{-k}$$

v et v' étant respectivement les fréquences de l'onde avant et après le choc et h/mc ($= 0,024265 \cdot 10^{-8}$ cm) le déplacement Compton. Nous avons utilisé les valeurs de $I^{inc}(\sin\theta/\lambda)/R$ données par Don T.Cromer [AIII1]. Le facteur k vaut soit 2 ou 3. La valeur $k = 3$ a été choisie car le compteur utilisé est sensible à l'énergie des photons et non à leurs nombres (Cf. [Fig. AIII1] et [Fig. AIII2]).

AIII132 Correction de l'intensité incohérente due au monochromateur

Le monochromateur est réglé pour diffracter la longueur caractéristique $\lambda_{K\alpha}$. En raison de sa bande passante $\delta\lambda$ le monochromateur transmet partiellement la radiation incohérente Compton

$$\Delta\lambda(\text{\AA}) = 0,0243 (1 - \cos 2\theta)$$

On doit donc multiplier l'intensité incohérente par la fonction de transfert du monochromateur pour un rayonnement donné

$$I_{\text{corr}}^{\text{inc}}(q) = I^{\text{inc}}(q) \times \xi(q) \quad [\text{II2}]$$

q	3,48	4,08	4,63	5,21	5,79	6,37	6,95	7,53
$\xi_{\text{Cu K}\alpha}$	0,94	0,926	0,846	0,831	0,752	0,712	0,67	0,602

q	7,54	8,84	10,05	11,3	12,57	13,82	15,08	16,33
$\xi_{\text{Mo K}\alpha}$	1	0,985	0,9	0,865	0,8	0,757	0,712	0,64

AIII14 Diffusion cohérente

Le facteur de diffusion atomique $F(q)$ est la somme d'un facteur de diffusion atomique indépendant de la longueur d'onde et d'un facteur de correction de la dispersion anormale

$$F(q) = F_0(q) + \Delta F'(q) + i\Delta F''(q)$$

Le facteur de diffusion atomique est donné par les tables internationales sous la forme d'une série calculée par la méthode des fonctions d'ondes numériques et relativistes d'Hartree-Fock

$$F_0(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(\frac{-b_i q^2}{16\pi^2}\right) + c$$

Un effet de résonance se produit lorsque l'énergie des photons incidents est proche de celle des électrons de l'atome diffuseur, ce qui entraîne une diffusion anormale $\Delta F'(q) + i\Delta F''(q)$ [AIII2 (TIII p. 210)]. L'intensité

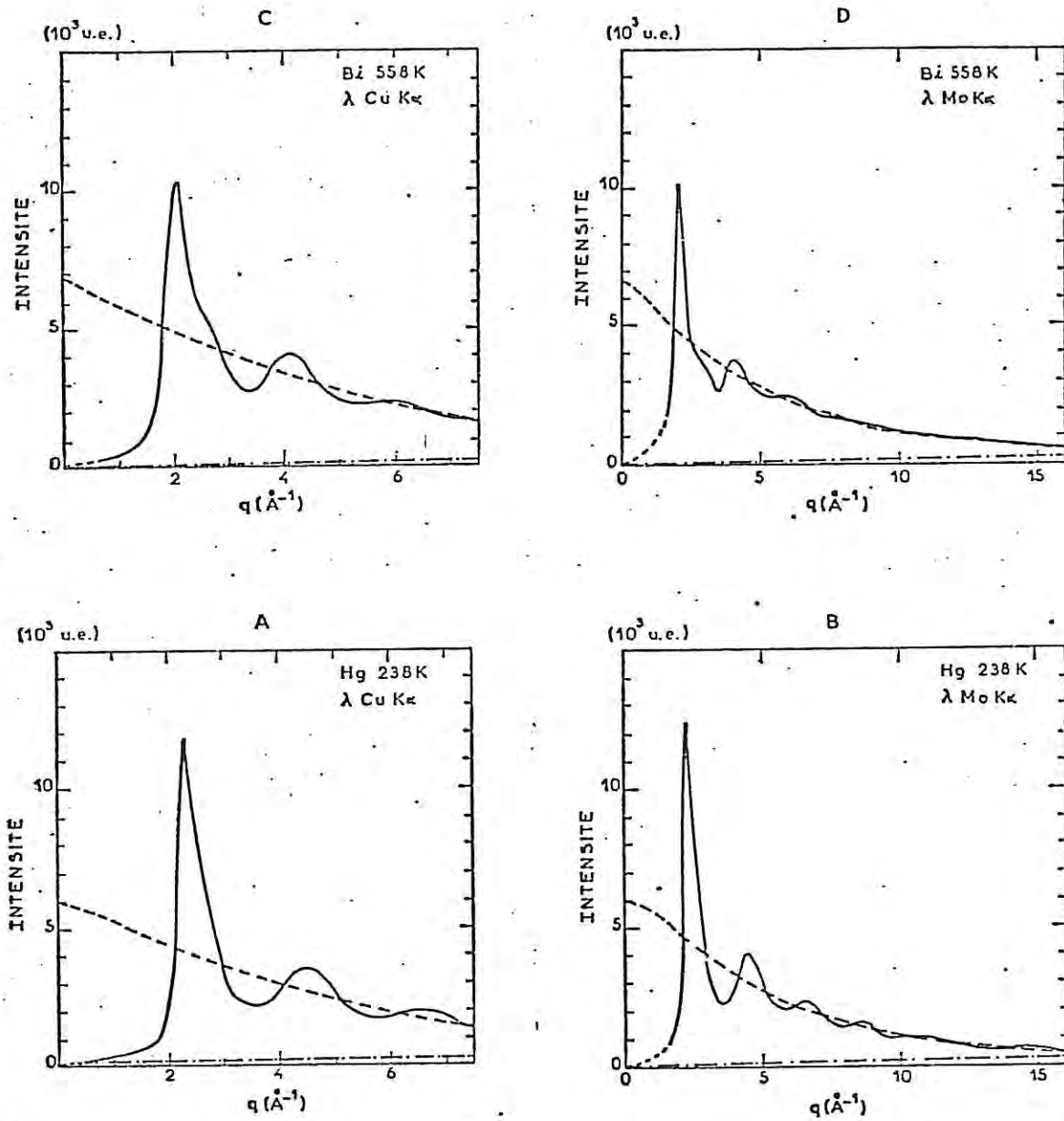


Fig AIII1 Intensité expérimentale diffractée (—)
Intensité cohérente (---)
Intensité incohérente (x 10) (-.-.)
A) Hg $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$ B) Hg $\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$
C) Bi $\lambda_{\text{Cu K}\alpha}$ D) Bi $\lambda_{\text{Mo K}\alpha}$

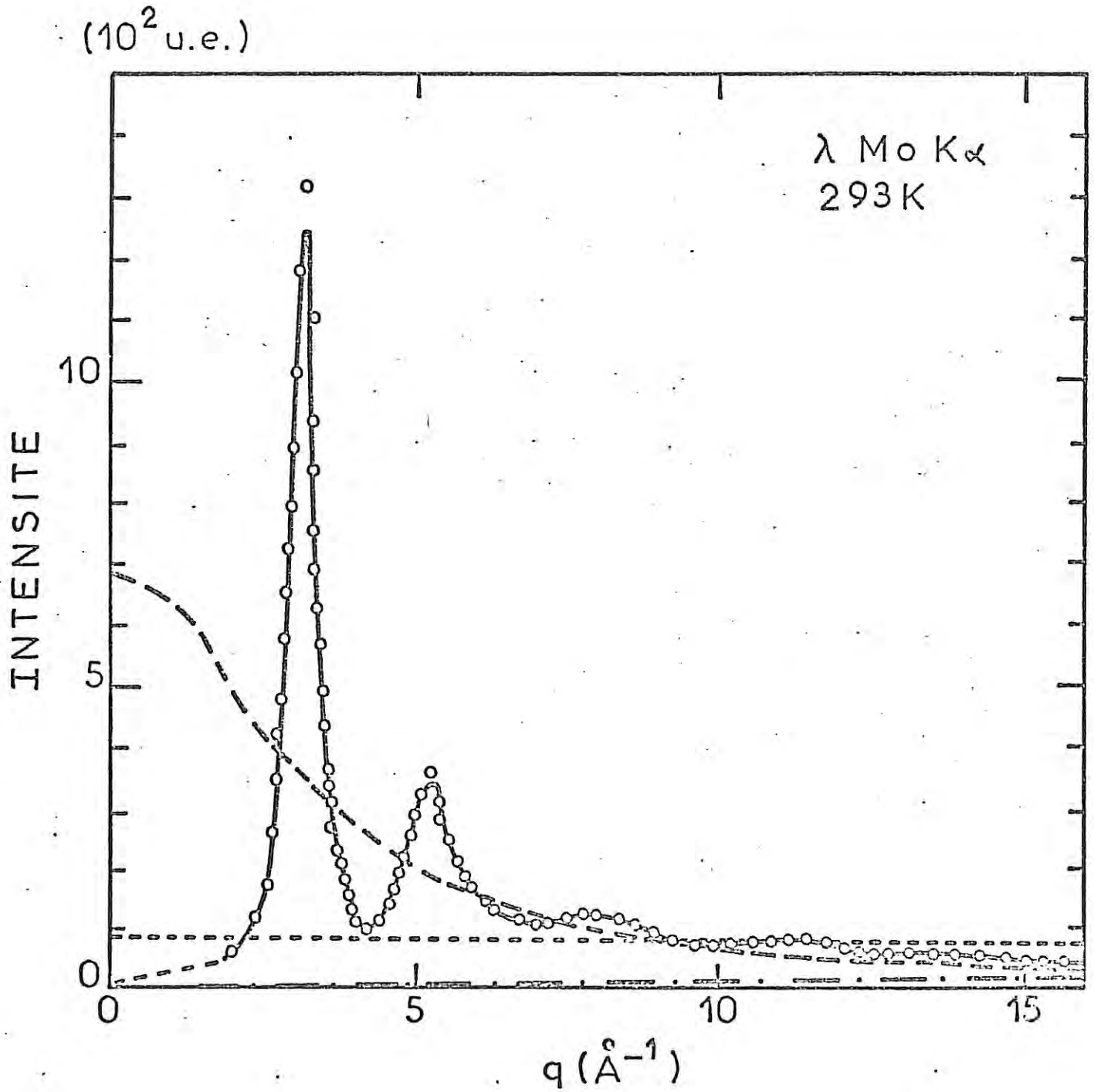


Fig AIII2 Intensité expérimentale diffractée
(—) Fe₈₀B₂₀, (o) Fe₇₈B₂₀Mo₂
Intensité cohérente (---)
Intensité incohérente (-.-)
Intensité due à la fluorescence du molybdène (.....)

cohérente (cf. [Fig. AIII1] et [Fig. AIII2]) a donc pour expression

$$|F|^2 = (F_0 + \Delta F')^2 + (\Delta F'')^2$$

On supposera les atomes non ionisés [AIII2 (TIV p. 71)].

AIII15 Normalisation

L'intensité $I_{\text{corr}}^{\text{exp}}(q)$ exprimée en unités arbitraires doit être multipliée par un facteur de normalisation α pour être exprimée en unités électroniques (u.e.),

$$I_{\text{u.e.}}^{\text{exp}}(q) = \alpha I_{\text{corr}}^{\text{exp}}(q)$$

Le facteur de structure $S^{\text{ex}}(q)$ d'un liquide ou d'un amorphe monoatomique a pour expression d'après (15) :

$$S^{\text{ex}}(q) = \frac{I(q)}{N F^2(q)} = \frac{\alpha I_{\text{corr}}^{\text{exp}}(q) - I_{\text{corr}}^{\text{inc}}(q)}{F^2(q)} \quad (\text{AIII1})$$

et d'après (16) celui d'un liquide ou un amorphe polyatomique s'écrit :

$$S^{\text{ex}}(q) = \frac{\alpha I_{\text{corr}}^{\text{tot}}(q) - I_{\text{corr}}^{\text{inc}}(q) - \langle F^2 \rangle}{\langle F^2 \rangle} + 1 \quad (\text{AIII2})$$

On calcule α en utilisant la méthode de normalisation analytique de Krogh-Moe [AIII3] et Norman [AIII4] : la fonction de corrélation $g(r)$ tend vers 0 pour r petit en raison de l'impénétrabilité des atomes. La formule de Zernike et Prins [13] s'écrit, quand r tend vers ϵ petit :

$$\int_0^{q_{\text{max}}} q^2 (S(q) - 1) dq = -2 \pi^2 \rho$$

En remplaçant $S(q)$ par son expression, il vient :

- pour un liquide ou amorphe monoatomique

$$\alpha = \frac{\int_0^{q_{\max}} q^2 [F^2(q) + I^{\text{inc}}(q)] dq - 2\pi^2 \rho}{\int_0^{q_{\max}} q^2 \cdot \frac{I^{\text{exp}}_{\text{corr}}(q)}{F^2(q)} dq}$$

- pour un liquide moléculaire ou un alliage amorphe

$$\alpha = \frac{\int_0^{q_{\max}} q^2 \frac{(\langle F^2 \rangle + I^{\text{inc}}(q))}{\langle F \rangle^2} dq - 2\pi^2 \rho}{\int_0^{q_{\max}} q^2 \cdot \frac{I^{\text{exp}}_{\text{corr}}(q)}{\langle F \rangle^2} dq}$$

Ces relations sont d'autant plus rigoureuses que la valeur de q_{\max} est grande [AIII4].

AIII16 Détermination de la densité atomique

La densité atomique moyenne par Å^3 , ρ_0 est reliée à la densité macroscopique ρ par l'expression

$$\rho_0 = \frac{N_A}{M \times 10^{24}} \rho \quad \text{où } M \text{ est la masse atomique et } N_A \text{ le nombre d'Avogadro}$$

La variation de la densité macroscopique du mercure suit la loi (si la température T est exprimée en degrés Celcius) [AIII5].

$$\rho = 13,5951 / (1 + \alpha_1 T + \alpha_2 T^2 + \alpha_3 T^3)$$

où pour

$$\begin{array}{ll}
 0^{\circ} \leq T < 200^{\circ}\text{C} & - 20^{\circ} \leq T < 0^{\circ} \\
 \alpha_1 = 1,816904 \cdot 10^{-4} & \alpha_1 = 1,815405 \cdot 10^{-4} \\
 \alpha_2 = 2,955126 \cdot 10^{-9} & \alpha_2 = 2,0563 \cdot 10^{-6} \\
 \alpha_3 = 1,14562 \cdot 10^{-10} & \alpha_3 = 1,00917 \cdot 10^{-10}
 \end{array}$$

On extrapolera cette loi pour les températures inférieures à -20°C . Pour le bismuth cette loi a pour expression si la température T est exprimée en degré Celcius [AIII6]

$$\rho = 10,07 - 0,00125 (T - 269)$$

La masse volumique des alliages amorphes est donnée par Allied Chemical Co. ($7,4 \text{ g/mm}^3$).

AIII17 Raccordement des courbes obtenues à l'aide des deux rayonnements différents

Entre 5 et 7 \AA nous raccordons les valeurs du facteur de structure obtenues à l'aide du rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ avec celles obtenues à l'aide du rayonnement $\text{Mo K}\alpha$ en utilisant l'expression suivante

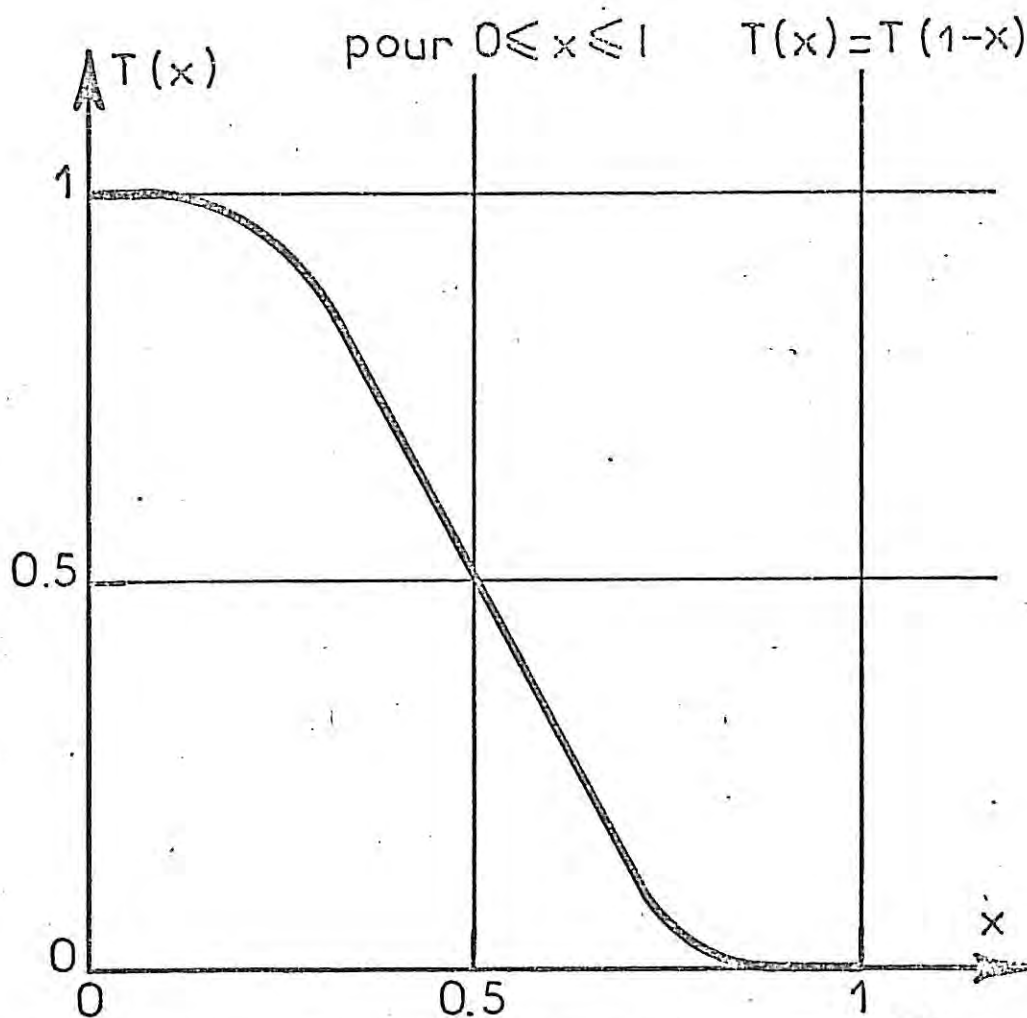
$$S(q) = S(q)_{\text{Cu K}\alpha} \times T\left(\frac{q - 5}{2}\right) + S(q)_{\text{Mo K}\alpha} T\left(\frac{7 - q}{2}\right)$$

$$\text{pour } 5 \text{ \AA}^{-1} \leq q \leq 7 \text{ \AA}^{-1}$$

où $T(q)$ est la fonction de Tournarie [Fig. AIII3].

AIII2 CALCUL DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

On calcule la fonction de distribution radiale $g(r)$ par la méthode des transformées de Fourier successives qui permet de s'affranchir de certaines erreurs expérimentales. En effet, la fonction $S^{\text{ex}}(q)$ est entachée d'erreurs dues à l'appareillage (fentes, monochromateur ...), aux incertitudes diverses dans le calcul du facteur de structure (calcul du coefficient d'échelle, facteur de diffusion cohérente ...), ce qui entraînent des



40 x	T(x)	40 x	T(x)
0	1		
1	0,999999	11	0,902570
2	0,999982	12	0,869477
3	0,999802	13	0,834400
4	0,998935	14	0,791630
5	0,996528	15	0,746528
6	0,991527	16	0,689910
7	0,982960	17	0,649790
8	0,970900	18	0,599980
9	0,953040	19	0,550780
10	0,930555	20	0,500000

Fig. AIII3 Fonction de Tournaire

oscillations de grandes périodes dans $S^{ex}(q)$ donc des oscillations de grandes amplitudes dans la fonction $g(r)$ pour r petit. En raison de l'impénétrabilité des atomes nous savons que $g(r) = 0$ pour des valeurs de r inférieures ou égales à deux rayons atomiques r_A . On élimine ces oscillations en procédant à l'inversion de Fourier de la fonction $g'_1(r)$ définie comme

$$\begin{cases} g'_1(r) = g_1(r) & r > 2 r_A \\ g'_1(r) = 0 & 0 \leq r \leq 2r_A \end{cases}$$

Les différents essais que nous avons effectués nous ont montré que cette méthode corrige une fonction $S^{ex}(q)$ qui oscille autour d'une droite $\alpha q + \beta$, α et β étant des constantes ($\alpha \approx q q. \%$ et $\beta \approx 1$). Dès la 2ème transformée de Fourier, les oscillations de $S^{(2)}(q)$ admettent l'unité comme valeur moyenne. Mais cette méthode ne corrige pas les erreurs sur les amplitudes des oscillations de $S^{ex}(q)$.

Comme nous l'avons signalé il est impossible de calculer les intégrales des relations de Zernike et Prins jusqu'à l'infini; on évalue ces intégrales jusqu'aux bornes q_{max} et r_{max} . Dans l'espace réciproque, au couple $(\Delta q, q_{max})$ correspond dans l'espace direct un couple $(\Delta r, r_{max})$ défini par

$$\Delta r = \frac{\pi}{q_{max}} \quad \text{et} \quad r_{max} = \frac{\pi}{\Delta q}$$

Pour obtenir la fonction $g(r)$ avec la meilleure définition possible et exempte d'oscillations parasites de période $\frac{2\pi}{q_{max}}$ dues à un effet de coupure, il est impératif de faire les calculs jusqu'à une valeur de q telle que $S(q)$ n'oscille plus. A titre d'exemple ce phénomène de coupure est illustré sur la figure [Fig. AIII4]; la fonction $g(r)$ calculée avec $q_{max} = 7,2 \text{ \AA}^{-1}$ présente des oscillations parasites à $4,2 \text{ \AA}$. Pour diminuer cet effet de coupure on raccorde les mesures effectuées à l'aide du rayonnement $Cu_{K\alpha}$ avec celles effectuées à l'aide du rayonnement $Mo_{K\alpha}$ jusqu'à 16 \AA^{-1} , puis on prolonge artificiellement jusqu'à 32 \AA^{-1} la fonction $S^{(1)}(q)$ (1ère transformée de Fourier inverse de $g(r)$) par la transformée de Fourier de la fonction $g''(r)$ définie comme

$$\begin{cases} g''(r) = g(r) & \text{pour } 0 < r < r_0 \\ g''(r) = 1 & \text{pour } r > r_0 \end{cases}$$

avec r_0 tel que $g(r_0) = 1$ pour $r_1 < r_0 < r_2$

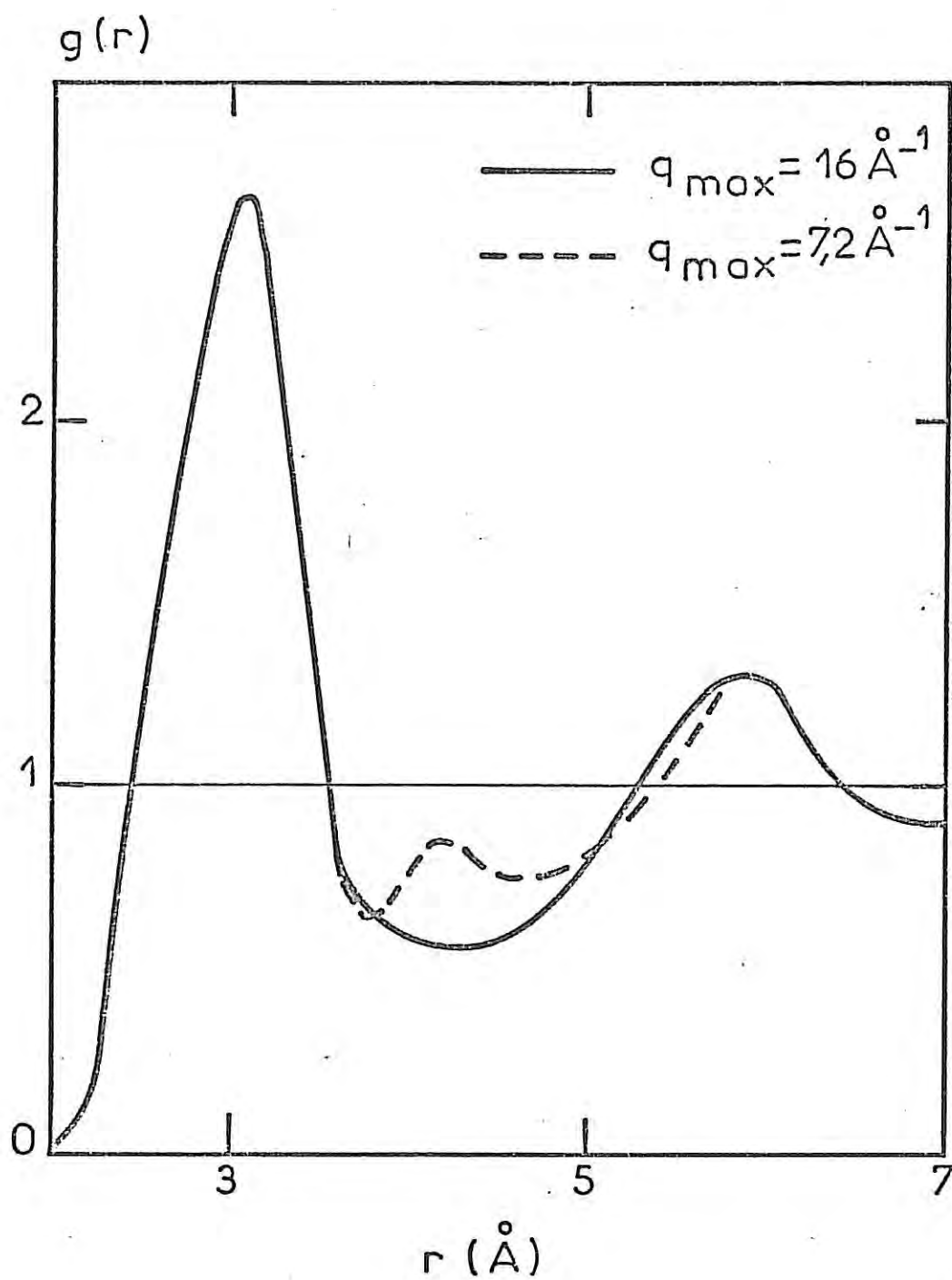


Fig AIII4 Effet de coupure dans le calcul de la fonction $g(r)$ du mercure à 173 K.

(---) intégration jusqu'à $7,2 \text{ \AA}^{-1}$
(—) intégration jusqu'à 16 \AA^{-1} .

Nous avons vérifié que deux transformées de Fourier directes et inverses d'une même fonction donnaient la fonction de départ à mieux que 10^{-6} près en valeur relative si les calculs étaient effectués en double précision sur ordinateur IBM 370 / 168.

AIII3 RESULTATS CONCERNANT LE MERCURE LIQUIDEAIII31 Dans l'espace réciproque

T	Rayon.	Facteur de structure					Références et
		1er pic			2e pic	3e pic	
K	λ	q_1 \AA^{-1}	$S(q_1)$	Dissymétrie q_1' \AA^{-1}	q_2 \AA^{-1}	q_3 \AA^{-1}	Remarques
296	neutrons	2,44			4,54	6,57	III1
323	Mo $K\alpha$	2,4					III2
290	Cu $K\alpha$	2,36		*			III3 Etude de: l'alliage Hg-Th:
amb.	Mo $K\alpha$	2,29			4,50		III5
299	Mo $K\alpha$	2,32		*	4,52	6,66	III6
237	+ Cu $K\alpha$	2,32		*	4,52	6,66	
298	Mo $K\alpha$	2,33	2,5	*	4,53	6,73	III7 et III8
301	Mo $K\alpha$	2,27	2,5				III9
293	Mo $K\alpha$	2,29			4,47		III10
293	Cu $K\alpha$	2,29			4,49		
298	Mo $K\alpha$	2,29	2,5		4,54		III11 Etude de: l'alliage Hg-Th:
300	Cu $K\alpha$	2,31		2,63	4,52	6,66	III12
263		2,31		2,63	4,52	6,66	
237		2,31		2,63	4,52	6,66	
301	Mo $K\alpha$ + Cu $K\alpha$	2,3	2,476				III13
298	Mo $K\alpha$	2,29	2,5	*	4,54		III15 Etude de: l'alliage Hg-In:
298	Mo $K\alpha$	2,32		*	4,57		III16 Etude de: l'alliage Hg-Pb:

* Spectre où a été notée l'asymétrie du 1er pic.

T	Rayon.	Facteur de structure					Références et Remarques
		1er pic		2e pic	3e pic		
K	λ	q_1 \AA^{-1}	$S(q_1)$	Dissymétrie q_1' \AA^{-1}	q_2 \AA^{-1}	q_3 \AA^{-1}	
323 303 273	Ag $K\alpha$	2,3 2,3 2,3					III17
353 258 238	Mo $K\alpha$ + Cu $K\alpha$	2,32 2,32 2,32		2,64 2,64 2,64	4,55 4,55 4,55		III18
291 373 473	Cu $K\alpha$	2,35 2,35 2,36		* *			III19
296	Cu $K\alpha$	2,31	2,46		4,52	6,78	III21
353 323 288 258 238	Cu $K\alpha$	2,32 2,32 2,32 2,32 2,32		2,93 2,93 2,93 2,93			III22
293	Mo $K\alpha$	2,31	2,55	*			III23
323 373 423	Mo $K\alpha$	2,38 2,38 2,38					III24
273 240 200	Cu $K\alpha$		2,55 2,68 2,89				III26 Etude en surfusion
523 473 423 353 293 273 238	Mo $K\alpha$	2,32 2,32 2,32 2,32 2,32 2,32 2,32	2,073 2,180 2,293 2,411 2,504 2,512 2,624	* * * *	4,58 4,58 4,58 4,58 4,58 4,50		III27
301	Cu $K\alpha$	2,31	2,42		4,60	6,70	III28

		Facteur de structure						
T	Rayon.	1er pic			2e pic	3e pic	Références	
K	λ	q_1	$S(q_1)$	Dissymétrie q_1'	q_2	q_3	et	
		Å^{-1}		Å^{-1}	Å^{-1}	Å^{-1}	Remarques	
373	Mo $K\alpha$	2,33	2,01				III29	
323		2,33	2,10					
296		2,33	2,3		4,53	6,73		
293	Cu $K\alpha$ + Mo $K\alpha$	2,3	2,5	2,58			III30	
563	Mo $K\alpha$	2,34	1,90		4,58		III31	
493		2,33	2,05		4,57			
393		2,32	2,20	*	4,55			
293		2,32	2,45	*	4,56			
243		2,32	2,55	*	4,55			
473	Cu $K\alpha$	2,34	2,18	*	4,56	6,64	III32	
380	+	2,33	2,43	*	4,56	6,66	nos résultats	
293	Mo $K\alpha$	2,32	2,53	*	4,58	6,66		
262		2,32	2,64	*	4,56	6,66		
238		2,30	2,70	*	4,56	6,66		
203		2,30	2,96	*	4,54	6,66		
183		2,30	3,06	*	4,56	6,66		
173		2,29	3,16	*	4,56	6,68		

T	q_{\max}	Fonction de distribution radiale			Détermination du nombre de voisins (**)				Réf.	
		1er pic	2e pic	3e pic	A	B		C		
R	A^{-1}	r_1	r_2	r_3		r_B	N_B	r_C	N_C	
		$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$	$\overset{\circ}{A}$						
323		3,1	6,0					8,1		III24
373		3,1	6,0							
423		3,1	6,0					7,7		
301	8	3,12	6,02					8,1		III28
373		3,1								III29
323		3,1								
296		3,1								
293	9	3,07			7,0			10,4		III30
563	15	3,04			9,3					
493		3,06			9,7					III31
393		3,06			9,9					
293		3,05			10,2					
243		3,07			10,3					
473	16	3,0	5,6	7,8				3,9	10,1	III32
380		3,0	5,6	7,8				3,9	10,4	
293		3,0	5,6	7,8				3,9	10,6	
262		3,0	5,6	7,8				3,9	10,7	
238		3,0	5,6	7,8				3,9	10,8	
203		3,0	5,6	7,8				3,9	10,9	
183		3,0	5,6	7,8				3,9	10,9	
173		3,0	5,6	7,8				3,9	10,9	

- (**) A. Détermination de l'aire sous le 1er pic de $D(r)$ en supposant le flanc droit symétrique du flanc gauche.
 B. Détermination de l'aire sous le 1er pic de $D(r)$ en prolongeant le flanc droit.
 C. Intégration de $D(r)$ jusqu'au 1er minimum.

$S(q)$					$g(r)$							
$q(\text{\AA}^{-1})$	173 K	293 K	473 K	$q(\text{\AA}^{-1})$	173 K	293 K	473 K	$r(\text{\AA})$	173 K	293 K	473 K	$r(\text{\AA})$
1.5	0.089	0.118	0.170	8.0	0.924	0.941	0.944	2.0	0.002	0.002	0.002	10.0
.6	0.124	0.155	0.211	.2	0.973	0.973	0.967	.2	0.001	0.001	0.003	.2
.7	0.171	0.226	0.281	.4	1.029	1.008	1.002	.4	-0.006	-0.004	0.004	.4
.8	0.251	0.313	0.358	.6	1.068	1.043	1.031	.6	-0.007	-0.006	0.004	.6
.9	0.323	0.416	0.468	.8	1.078	1.060	1.045	.8	1.143	1.434	1.658	.8
2.0	0.468	0.605	0.691	9.0	1.067	1.051	1.043	3.0	3.517	3.051	2.841	11.0
.1	0.781	1.032	1.114	.2	1.028	1.024	1.024	.2	2.427	2.298	2.180	.2
.2	2.051	1.845	1.673	.4	0.984	1.002	1.006	.4	1.372	1.419	1.395	.4
.3	2.159	2.503	2.133	.6	0.963	0.981	0.990	.6	0.919	0.996	0.979	.6
.4	2.427	2.303	2.165	.8	0.950	0.966	0.979	.8	0.776	0.824	0.789	.8
2.5	1.821	1.909	1.904	10.0	0.952	0.964	0.972	4.0	0.735	0.762	0.700	12.0
.6	1.559	1.632	1.692	.2	0.962	0.974	0.976	.2	0.719	0.738	0.699	.2
.7	1.365	1.402	1.447	.4	0.993	0.988	0.985	.4	0.720	0.730	0.712	.4
.8	1.187	1.166	1.216	.6	1.025	1.008	1.003	.6	0.728	0.739	0.735	.6
.9	0.991	0.977	1.029	.8	1.040	1.023	1.014	.8	0.746	0.769	0.775	.8
3.0	0.838	0.834	0.885	11.0	1.040	1.023	1.016	5.0	0.778	0.825	0.855	13.0
.2	0.653	0.679	0.717	.2	1.029	1.020	1.015	.2	0.832	0.918	0.963	.2
.4	0.608	0.630	0.647	.4	1.006	1.011	1.012	.4	1.033	1.049	1.062	.4
.6	0.632	0.649	0.661	.6	0.988	1.001	1.005	.6	1.176	1.185	1.159	.6
.8	0.690	0.738	0.756	.8	0.978	0.992	0.999	.8	1.342	1.248	1.209	.8
4.0	0.834	0.897	0.903	12.0	0.975	0.985	0.992	6.0	1.311	1.225	1.200	14.0
.2	1.108	1.107	1.085	.2	0.975	0.984	0.990	.2	1.153	1.121	1.105	.2
.4	1.385	1.287	1.243	.4	0.984	0.983	0.989	.4	1.038	1.037	1.024	.4
.6	1.418	1.332	1.286	.6	1.000	0.996	0.994	.6	0.962	0.986	0.985	.6
.8	1.246	1.223	1.194	.8	1.015	1.004	0.996	.8	0.912	0.926	0.938	.8
5.0	1.020	1.050	1.055	13.0	1.024	1.009	1.003	7.0	0.883	0.907	0.921	15.0
.2	0.879	0.909	0.945	.2	1.023	1.009	1.004	.2	0.874	0.904	0.918	.2
.4	0.800	0.839	0.872	.4	1.012	1.009	1.007	.4	0.874	0.908	0.922	.4
.6	0.802	0.825	0.848	.6	0.999	1.007	1.007	.6	0.884	0.920	0.935	.6
.8	0.837	0.853	0.870	.8	0.991	1.000	1.004	.8	0.918	0.949	0.965	.8
6.0	0.901	0.919	0.925	14.0	0.986	0.995	1.001	8.0	0.957	0.998	0.991	16.0
.2	1.009	1.007	0.997	.2	0.987	0.993	0.996	.2	1.007	1.032	1.021	.2
.4	1.112	1.086	1.062	.4	0.990	0.994	0.997	.4	1.074	1.058	1.048	.4
.6	1.171	1.124	1.103	.6	0.996	0.996	0.997	.6	1.107	1.068	1.056	.6
.8	1.160	1.122	1.098	.8	1.002	0.998	0.998	.8	1.108	1.069	1.051	.8
7.0	1.082	1.076	1.062	15.0	1.007	1.001	0.999	9.0	1.100	1.050	1.034	17.0
.2	0.993	1.009	1.013	.2	1.010	1.002	1.000	.2	1.066	1.025	1.016	.2
.4	0.923	0.954	0.976	.4	1.010	1.004	1.001	.4	1.009	1.008	0.999	.4
.6	0.899	0.923	0.947	.6	1.005	1.004	1.002	.6	0.971	0.979	0.987	.6
.8	0.902	0.922	0.938	.8	0.999	1.003	1.001	.8	0.944	0.960	0.977	.8

AIII4 RESULTATS CONCERNANT LE BISMUTH LIQUIDE

AIII41 Dans l'espace réciproque

		Facteur de structure					Références et
T	Rayon.	1er pic		2e pic	3e pic		
K	λ	q_1 \AA^{-1}	$S(q_1)$	Dissymétrie q_1' \AA^{-1}	q_2 \AA^{-1}	q_3 \AA^{-1}	Remarques
613	Cu $K\alpha$ Ag $K\alpha$	2,1					
583	Neutrons	2,12		3,02	4,27		III36
576	Neutrons	2,20		2,89	4,15		III38
823		2,14		2,89	4,15		
383	Electrons	2,0		2,9	4,1	6,1	III39 Film de liqui- de surfondu
403		2,0		2,9	4,1	6,5	
448		2,0		2,9	4,1	6,2	
544		2,0		2,9	4,1	6,4	
673		2,0		2,9	4,2	6,4	
553	Electrons	2,11			3,9		III40
573		2,11			3,82		
673		2,10			3,82		
558	Mo $K\alpha$	2,1	1,9		4,1	6,2	III41
573	Neutrons	2,1			4,1	6,2	
548	Cu $K\alpha$	2,14		3,02		6,5	III42
558		2,13		2,99		6,5	
573		2,11		2,96		6,5	
593		2,11		2,96		6,5	
613		2,07		2,96		6,5	
633		2,07		2,96		6,5	
576	Cu $K\alpha$	2,1		2,81	4,1		III44
673		2,1		2,81	4,1		
925		2,1		2,81	4,1		
573	Neutrons	2,1	1,9	2,8	4,1	6,1	III45

T	Rayon.	Facteur de structure					Références et Remarques
		1er pic		2e pic	3e pic		
K	λ	q_1 \AA^{-1}	$S(q_1)$	Dissymétrie q_1' \AA^{-1}	q_2 \AA^{-1}	q_3 \AA^{-1}	
549	Neutrons	2,07		2,89	4,21	5,9-6,2	III46
823		2,14		2,89	4,21	5,9-6,2	
1103		2,14		2,89	4,21	5,9-6,2	
1273		2,14		2,89	4,21	5,9-6,2	
1473		2,16		2,89	4,21	5,9-6,2	
1833	2,16			2,89	4,21	5,9-6,2	
553	Cu $K\alpha$	2,1					III47
573		2,1					
673		2,1					
723		2,1					
573	Mo $K\alpha$	2,11	2,05	2,85	4,12		III25
573	Mo $K\alpha$	2,11	2,05		4,12	6,0	III48 Etude de l'alliage Pb-Bi
573	Neutrons	2,12	2,05		4,10		III49 Etude de l'alliage Bi-Sb
923		2,12	1,80		4,20		
573	Cu $K\alpha$	2,09	2,31				III50
673		2,09	2,22				
873		2,10	2,06				
1073		2,11	2,01				
558	Cu $K\alpha$ + Mo $K\alpha$	2,08	2,20	2,90	4,14	6,14	Nos résultats

TAIII41 FACTEUR DE STRUCTURE DU BISMUTH LIQUIDE

Densité : 0,0281 At/A³

Température : 558 K

q	S(q)	q	S(q)	q	S(q)
0.1	C	C	C	C	C
0.4	C	C	C	C	C
0.7	C	C	C	C	C
1.0	C	C	C	C	C
1.3	C	C	C	C	C
1.6	C	C	C	C	C
1.9	C	C	C	C	C
2.2	C	C	C	C	C
2.5	C	C	C	C	C
2.8	C	C	C	C	C
3.1	C	C	C	C	C
3.4	C	C	C	C	C
3.7	C	C	C	C	C
4.0	C	C	C	C	C
4.3	C	C	C	C	C
4.6	C	C	C	C	C
4.9	C	C	C	C	C
5.2	C	C	C	C	C
5.5	C	C	C	C	C
5.8	C	C	C	C	C
6.1	C	C	C	C	C
6.4	C	C	C	C	C
6.7	C	C	C	C	C
7.0	C	C	C	C	C
7.3	C	C	C	C	C
7.6	C	C	C	C	C
7.9	C	C	C	C	C
8.2	C	C	C	C	C
8.5	C	C	C	C	C
8.8	C	C	C	C	C
9.1	C	C	C	C	C
9.4	C	C	C	C	C
9.7	C	C	C	C	C
10.0	C	C	C	C	C
10.3	C	C	C	C	C
10.6	C	C	C	C	C
10.9	C	C	C	C	C
11.2	C	C	C	C	C
11.5	C	C	C	C	C
11.8	C	C	C	C	C
12.1	C	C	C	C	C
12.4	C	C	C	C	C
12.7	C	C	C	C	C
13.0	C	C	C	C	C
13.3	C	C	C	C	C
13.6	C	C	C	C	C
13.9	C	C	C	C	C
14.2	C	C	C	C	C
14.5	C	C	C	C	C
14.8	C	C	C	C	C
15.1	C	C	C	C	C
15.4	C	C	C	C	C
15.7	C	C	C	C	C
16.0	C	C	C	C	C

T	q_{\max}	Fonction de distribution radiale			Détermination du nombre de voisins				Réf.				
		1er pic	2e pic	3e pic	A	B		C					
K	$\frac{\circ}{A}-1$	r_1	r_2	r_3		r_B	N_B	r_C	N_C				
		$\frac{\circ}{A}$	$\frac{\circ}{A}$	$\frac{\circ}{A}$									
549	8,8	3,33	6,2		7,2		9,5		9,8	III46			
823		3,4						7,2				8,9	7,9
1103		3,4						9,4				12,9	10,0
1273		3,6						9,4				12,9	10,0
1473		4,0						9,4				12,9	10,0
1833		4,0						9,4				12,9	10,0
553	7,5	3,36			7,6		9,1			III47			
573		3,35				7,4					8,8		
673		3,39				8,0					9,4		
723		3,36				7,6					9,5		
573	12	3,23	6,2					10,9		III25			
573		3,38									9	III48	
573	20	3,25			7,2					III49			
923		3,25				7,6							
573	7	3,46								III50			
673		3,46											
873		4,45											
1073		3,44											
558	16	3,3	6,2	9,5	7,3		4,5	10,4		nos résul- tats			

TAIII42 FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DU BISMUTH

Densité : 0,028 At/Å³

Température : 558 K

r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)
0.1	0.0	0.2	0.0	0.3	0.0
0.4	0.0	0.5	0.0	0.6	0.0
0.7	0.0	0.8	0.0	0.9	0.0
1.0	0.0	1.1	0.0	1.2	0.0
1.3	0.0	1.4	0.0	1.5	0.0
1.6	0.0	1.7	0.0	1.8	0.0
1.9	0.0	2.0	0.0	2.1	0.0
2.2	0.0	2.3	0.0	2.4	0.0
2.5	0.0	2.6	0.0	2.7	0.0
2.8	0.0	2.9	0.0	3.0	0.0
3.1	0.0	3.2	0.0	3.3	0.0
3.4	0.0	3.5	0.0	3.6	0.0
3.7	0.0	3.8	0.0	3.9	0.0
4.0	0.0	4.1	0.0	4.2	0.0
4.3	0.0	4.4	0.0	4.5	0.0
4.6	0.0	4.7	0.0	4.8	0.0
4.9	0.0	5.0	0.0	5.1	0.0
5.2	0.0	5.3	0.0	5.4	0.0
5.5	0.0	5.6	0.0	5.7	0.0
5.8	0.0	5.9	0.0	6.0	0.0
6.1	0.0	6.2	0.0	6.3	0.0
6.4	0.0	6.5	0.0	6.6	0.0
6.7	0.0	6.8	0.0	6.9	0.0
7.0	0.0	7.1	0.0	7.2	0.0
7.3	0.0	7.4	0.0	7.5	0.0
7.6	0.0	7.7	0.0	7.8	0.0
7.9	0.0	8.0	0.0	8.1	0.0
8.2	0.0	8.3	0.0	8.4	0.0
8.5	0.0	8.6	0.0	8.7	0.0
8.8	0.0	8.9	0.0	9.0	0.0
9.1	0.0	9.2	0.0	9.3	0.0
9.4	0.0	9.5	0.0	9.6	0.0
9.7	0.0	9.8	0.0	9.9	0.0
10.0	0.0	10.1	0.0	10.2	0.0
10.3	0.0	10.4	0.0	10.5	0.0
10.6	0.0	10.7	0.0	10.8	0.0
10.9	0.0	11.0	0.0	11.1	0.0
11.2	0.0	11.3	0.0	11.4	0.0
11.5	0.0	11.6	0.0	11.7	0.0
11.8	0.0	11.9	0.0	12.0	0.0
12.1	0.0	12.2	0.0	12.3	0.0
12.4	0.0	12.5	0.0	12.6	0.0
12.7	0.0	12.8	0.0	12.9	0.0
13.0	0.0	13.1	0.0	13.2	0.0
13.3	0.0	13.4	0.0	13.5	0.0
13.6	0.0	13.7	0.0	13.8	0.0
13.9	0.0	14.0	0.0	14.1	0.0
14.2	0.0	14.3	0.0	14.4	0.0
14.5	0.0	14.6	0.0	14.7	0.0
14.8	0.0	14.9	0.0	15.0	0.0
15.1	0.0	15.2	0.0	15.3	0.0
15.4	0.0	15.5	0.0	15.6	0.0
15.7	0.0	15.8	0.0	15.9	0.0
16.0	0.0	16.1	0.0	16.2	0.0
16.3	0.0	16.4	0.0	16.5	0.0
16.6	0.0	16.7	0.0	16.8	0.0
16.9	0.0	17.0	0.0	17.1	0.0
17.2	0.0	17.3	0.0	17.4	0.0
17.5	0.0	17.6	0.0	17.7	0.0
17.8	0.0	17.9	0.0	18.0	0.0
18.1	0.0	18.2	0.0	18.3	0.0
18.4	0.0	18.5	0.0	18.6	0.0
18.7	0.0	18.8	0.0	18.9	0.0
19.0	0.0	19.1	0.0	19.2	0.0
19.3	0.0	19.4	0.0	19.5	0.0
19.6	0.0	19.7	0.0	19.8	0.0
19.9	0.0	20.0	0.0	20.1	0.0

AIII5 RESULTATS CONCERNANT LES ALLIAGES AMORPHES

AIII51 Dans l'espace réciproque

T	Rayon.	Facteur de structure					Références et Remarques
		1er pic		2e pic		3e pic	
K	λ	q_1 (Å^{-1})	$S(q_1)$	q_2 (Å^{-1})	q_2' (Å^{-1})	q_3 (Å^{-1})	
1893	neutrons	2,97	2,45	5,48		7,95	III56 Fe liquide
1823	Mo $K\alpha$	2,98	2,45	5,46		7,97	III57 Fe liquide
4,2	électrons	3,09		5,2	6,10	7,8	III58 Fe amorphe
4	électrons	3,1		5,3	6,10		III59 Fe amorphe
293	Mo $K\alpha$	3,01		5,26	6,10		III60 Fe ₈₀ B ₂₀
293	Mo $K\alpha$	3,10	3,49	5,3	6,10	7,8	nos résultats: Fe ₈₀ B ₂₀ Fe ₇₈ B ₂₀ Mo ₂
		3,10	3,67	5,3	6,10	7,8	

TAIII51 FACTEUR DE STRUCTURE DE L'ALLIAGE Fe₈₀B₂₀Densité : 0,07484 At/Å³

Température : 293 K

q	S(q)	q	S(q)	q	S(q)
0,1	0,00276	0,2	0,00615	0,3	0,00950
0,4	0,01284	0,5	0,01623	0,6	0,01973
0,7	0,02337	0,8	0,02714	0,9	0,03105
1,0	0,03514	1,1	0,03944	1,2	0,04398
1,3	0,04879	1,4	0,05388	1,5	0,05925
1,6	0,06489	1,7	0,07081	1,8	0,07702
1,9	0,08353	2,0	0,09033	2,1	0,09824
2,2	0,12859	2,3	0,17045	2,4	0,23936
2,5	0,34511	2,6	0,50385	2,7	0,76630
2,8	1,20782	2,9	1,88550	3,0	2,76274
3,1	3,44341	3,2	3,13445	3,3	2,28095
3,4	1,51036	3,5	1,05237	3,6	0,76170
3,7	0,59114	3,8	0,48680	3,9	0,41101
4,0	0,37052	4,1	0,35418	4,2	0,35039
4,3	0,36056	4,4	0,39766	4,5	0,44965
4,6	0,53786	4,7	0,66138	4,8	0,81985
4,9	1,05766	5,0	1,29341	5,1	1,52939
5,2	1,66274	5,3	1,66579	5,4	1,52472
5,5	1,33949	5,6	1,18840	5,7	1,09465
5,8	1,02222	5,9	0,97252	6,0	0,96887
6,1	0,98282	6,2	0,98676	6,3	0,96607
6,4	0,92483	6,5	0,87433	6,6	0,82420
6,7	0,78902	6,8	0,76892	6,9	0,76341
7,0	0,77445	7,1	0,80345	7,2	0,84499
7,3	0,90621	7,4	0,98512	7,5	1,07095
7,6	1,14933	7,7	0,20797	7,8	1,23339
7,9	1,22553	8,0	1,19768	8,1	1,15246
8,2	1,11171	8,3	1,07762	8,4	1,04568
8,5	1,01194	8,6	0,97834	8,7	0,94293
8,8	0,91787	8,9	0,90211	9,0	0,89610
9,1	0,89698	9,2	0,90074	9,3	0,90430
9,4	0,91246	9,5	0,93130	9,6	0,95312
9,7	0,97232	9,8	0,99342	9,9	1,00757
10,0	1,02913	10,1	1,04891	10,2	1,06356
10,3	1,07511	10,4	1,07809	10,5	1,07182
10,6	1,05352	10,7	1,04697	10,8	1,03948
10,9	1,02847	11,0	1,01653	11,1	1,00431
11,2	0,99306	11,3	0,98295	11,4	0,97490
11,5	0,96934	11,6	0,96131	11,7	0,95314
11,8	0,94831	11,9	0,94757	12,0	0,94920
12,1	0,95550	12,2	0,97057	12,3	0,98842
12,4	1,00484	12,5	1,01752	12,6	1,02349
12,7	1,02506	12,8	1,02799	12,9	1,03022
13,0	1,03462	13,1	1,04152	13,2	1,04165
13,3	1,03213	13,4	1,02031	13,5	1,00767
13,6	0,99236	13,7	0,98245	13,8	0,98338
13,9	0,98252	14,0	0,98480	14,1	0,98858
14,2	0,99009	14,3	0,98901	14,4	0,98635
14,5	0,98438	14,6	0,98037	14,7	0,98204
14,8	0,98805	14,9	0,99582	15,0	1,00257
15,1	1,00555	15,2	1,00621	15,3	1,00375
15,4	1,00249	15,5	1,00345	15,6	1,01202
15,7	1,02018	15,9	1,02481	15,9	1,02450
16,0	1,02116				

TAIII51 FACTEUR DE STRUCTURE DE L'ALLIAGE Fe₇₈ B₂₀ Mo₂

Densité : 0,07484 At/Å³

Temperature : 293 K

q	S(q)	q	S(q)	q	S(q)
0.1	0.00216	0.2	0.00479	0.3	0.00736
0.4	0.00993	0.5	0.01200	0.6	0.01516
0.7	0.01793	0.8	0.02008	0.9	0.02274
1.0	0.02768	1.1	0.02717	1.2	0.03099
1.3	0.03822	1.4	0.03355	1.5	0.03761
1.6	0.04666	1.7	0.03056	1.8	0.04273
1.9	0.05330	2.0	0.02811	2.1	0.04684
2.2	0.05844	2.3	0.02602	2.4	0.04933
2.5	0.06211	2.6	0.02426	2.7	0.05051
2.8	0.06444	2.9	0.02283	3.0	0.05072
3.1	0.06577	3.2	0.02166	3.3	0.04972
3.4	0.06611	3.5	0.02079	3.6	0.04822
3.7	0.06638	3.8	0.02013	3.9	0.04620
4.0	0.06656	4.1	0.01963	4.2	0.04370
4.3	0.06666	4.4	0.01926	4.4	0.04033
4.6	0.06666	4.7	0.01899	4.6	0.03659
4.9	0.06656	4.8	0.01880	4.8	0.03257
5.2	0.06638	4.9	0.01866	5.0	0.02837
5.5	0.06611	5.0	0.01856	5.2	0.02400
5.8	0.06577	5.1	0.01849	5.4	0.01959
6.1	0.06533	5.2	0.01844	5.6	0.01527
6.4	0.06488	5.3	0.01840	5.8	0.01111
6.7	0.06444	5.4	0.01837	6.0	0.00722
7.0	0.06400	5.5	0.01834	6.2	0.00358
7.3	0.06356	5.6	0.01831	6.4	0.00000
7.6	0.06312	5.7	0.01828	6.6	0.00000
7.9	0.06268	5.8	0.01825	6.8	0.00000
8.2	0.06224	5.9	0.01822	7.0	0.00000
8.5	0.06180	6.0	0.01819	7.2	0.00000
8.8	0.06136	6.1	0.01816	7.4	0.00000
9.1	0.06092	6.2	0.01813	7.6	0.00000
9.4	0.06048	6.3	0.01810	7.8	0.00000
9.7	0.06004	6.4	0.01807	8.0	0.00000
10.0	0.05960	6.5	0.01804	8.2	0.00000
10.3	0.05916	6.6	0.01801	8.4	0.00000
10.6	0.05872	6.7	0.01798	8.6	0.00000
10.9	0.05828	6.8	0.01795	8.8	0.00000
11.2	0.05784	6.9	0.01792	9.0	0.00000
11.5	0.05740	7.0	0.01789	9.2	0.00000
11.8	0.05696	7.1	0.01786	9.4	0.00000
12.1	0.05652	7.2	0.01783	9.6	0.00000
12.4	0.05608	7.3	0.01780	9.8	0.00000
12.7	0.05564	7.4	0.01777	10.0	0.00000
13.0	0.05520	7.5	0.01774	10.2	0.00000
13.3	0.05476	7.6	0.01771	10.4	0.00000
13.6	0.05432	7.7	0.01768	10.6	0.00000
13.9	0.05388	7.8	0.01765	10.8	0.00000
14.2	0.05344	7.9	0.01762	11.0	0.00000
14.5	0.05300	8.0	0.01759	11.2	0.00000
14.8	0.05256	8.1	0.01756	11.4	0.00000
15.1	0.05212	8.2	0.01753	11.6	0.00000
15.4	0.05168	8.3	0.01750	11.8	0.00000
15.7	0.05124	8.4	0.01747	12.0	0.00000
16.0	0.05080	8.5	0.01744	12.2	0.00000
		8.6	0.01741	12.4	0.00000
		8.7	0.01738	12.6	0.00000
		8.8	0.01735	12.8	0.00000
		8.9	0.01732	13.0	0.00000
		9.0	0.01729	13.2	0.00000
		9.1	0.01726	13.4	0.00000
		9.2	0.01723	13.6	0.00000
		9.3	0.01720	13.8	0.00000
		9.4	0.01717	14.0	0.00000
		9.5	0.01714	14.2	0.00000
		9.6	0.01711	14.4	0.00000
		9.7	0.01708	14.6	0.00000
		9.8	0.01705	14.8	0.00000
		9.9	0.01702	15.0	0.00000
		10.0	0.01699	15.2	0.00000
		10.1	0.01696	15.4	0.00000
		10.2	0.01693	15.6	0.00000
		10.3	0.01690	15.8	0.00000
		10.4	0.01687	16.0	0.00000
		10.5	0.01684		
		10.6	0.01681		
		10.7	0.01678		
		10.8	0.01675		
		10.9	0.01672		
		11.0	0.01669		
		11.1	0.01666		
		11.2	0.01663		
		11.3	0.01660		
		11.4	0.01657		
		11.5	0.01654		
		11.6	0.01651		
		11.7	0.01648		
		11.8	0.01645		
		11.9	0.01642		
		12.0	0.01639		
		12.1	0.01636		
		12.2	0.01633		
		12.3	0.01630		
		12.4	0.01627		
		12.5	0.01624		
		12.6	0.01621		
		12.7	0.01618		
		12.8	0.01615		
		12.9	0.01612		
		13.0	0.01609		
		13.1	0.01606		
		13.2	0.01603		
		13.3	0.01600		
		13.4	0.01597		
		13.5	0.01594		
		13.6	0.01591		
		13.7	0.01588		
		13.8	0.01585		
		13.9	0.01582		
		14.0	0.01579		
		14.1	0.01576		
		14.2	0.01573		
		14.3	0.01570		
		14.4	0.01567		
		14.5	0.01564		
		14.6	0.01561		
		14.7	0.01558		
		14.8	0.01555		
		14.9	0.01552		
		15.0	0.01549		
		15.1	0.01546		
		15.2	0.01543		
		15.3	0.01540		
		15.4	0.01537		
		15.5	0.01534		
		15.6	0.01531		
		15.7	0.01528		
		15.8	0.01525		
		15.9	0.01522		
		16.0	0.01519		

AIII52 Dans l'espace direct

T	q _{max}	Fonction de distribution radiale			Détermination du nombre de voisins		Réf.	
		1er pic	2e pic	3e pic	c			
K		r ₁ (Å)	r ₂ (Å)	r' ₂ (Å)	r ₃ (Å)	r _c (Å)	N _c	
1893	12	2,58	5,07				10,3	III56
1823	12	2,58					10,6	III57
4,2	20	2,55	4,25	4,98	6,38			III58
4	20	2,55	4,25					III59
293	17	2,57	4,35	4,93			11,9	III60
293	16	2,6 2,6	4,20 4,20	4,90 4,90	6,4 6,4	3,2 3,2	11,67 11,67	nos résultats: Fe ₈₀ B ₂₀ Fe ₇₈ B ₂₀ Mo ₂

TAIII52 FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DE L'ALLIAGE Fe₈₀ B₂₀

Densité : 0,07484 At/Å³

Température : 293 K

r	g(r)	r	g(r)	r	g(r)
0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
0.1	0.0	0.1	0.0	0.1	0.0
0.2	0.0	0.2	0.0	0.2	0.0
0.3	0.0	0.3	0.0	0.3	0.0
0.4	0.0	0.4	0.0	0.4	0.0
0.5	0.0	0.5	0.0	0.5	0.0
0.6	0.0	0.6	0.0	0.6	0.0
0.7	0.0	0.7	0.0	0.7	0.0
0.8	0.0	0.8	0.0	0.8	0.0
0.9	0.0	0.9	0.0	0.9	0.0
1.0	0.0	1.0	0.0	1.0	0.0
1.1	0.0	1.1	0.0	1.1	0.0
1.2	0.0	1.2	0.0	1.2	0.0
1.3	0.0	1.3	0.0	1.3	0.0
1.4	0.0	1.4	0.0	1.4	0.0
1.5	0.0	1.5	0.0	1.5	0.0
1.6	0.0	1.6	0.0	1.6	0.0
1.7	0.0	1.7	0.0	1.7	0.0
1.8	0.0	1.8	0.0	1.8	0.0
1.9	0.0	1.9	0.0	1.9	0.0
2.0	0.0	2.0	0.0	2.0	0.0
2.1	0.0	2.1	0.0	2.1	0.0
2.2	0.0	2.2	0.0	2.2	0.0
2.3	0.0	2.3	0.0	2.3	0.0
2.4	0.0	2.4	0.0	2.4	0.0
2.5	0.0	2.5	0.0	2.5	0.0
2.6	0.0	2.6	0.0	2.6	0.0
2.7	0.0	2.7	0.0	2.7	0.0
2.8	0.0	2.8	0.0	2.8	0.0
2.9	0.0	2.9	0.0	2.9	0.0
3.0	0.0	3.0	0.0	3.0	0.0
3.1	0.0	3.1	0.0	3.1	0.0
3.2	0.0	3.2	0.0	3.2	0.0
3.3	0.0	3.3	0.0	3.3	0.0
3.4	0.0	3.4	0.0	3.4	0.0
3.5	0.0	3.5	0.0	3.5	0.0
3.6	0.0	3.6	0.0	3.6	0.0
3.7	0.0	3.7	0.0	3.7	0.0
3.8	0.0	3.8	0.0	3.8	0.0
3.9	0.0	3.9	0.0	3.9	0.0
4.0	0.0	4.0	0.0	4.0	0.0
4.1	0.0	4.1	0.0	4.1	0.0
4.2	0.0	4.2	0.0	4.2	0.0
4.3	0.0	4.3	0.0	4.3	0.0
4.4	0.0	4.4	0.0	4.4	0.0
4.5	0.0	4.5	0.0	4.5	0.0
4.6	0.0	4.6	0.0	4.6	0.0
4.7	0.0	4.7	0.0	4.7	0.0
4.8	0.0	4.8	0.0	4.8	0.0
4.9	0.0	4.9	0.0	4.9	0.0
5.0	0.0	5.0	0.0	5.0	0.0
5.1	0.0	5.1	0.0	5.1	0.0
5.2	0.0	5.2	0.0	5.2	0.0
5.3	0.0	5.3	0.0	5.3	0.0
5.4	0.0	5.4	0.0	5.4	0.0
5.5	0.0	5.5	0.0	5.5	0.0
5.6	0.0	5.6	0.0	5.6	0.0
5.7	0.0	5.7	0.0	5.7	0.0
5.8	0.0	5.8	0.0	5.8	0.0
5.9	0.0	5.9	0.0	5.9	0.0
6.0	0.0	6.0	0.0	6.0	0.0
6.1	0.0	6.1	0.0	6.1	0.0
6.2	0.0	6.2	0.0	6.2	0.0
6.3	0.0	6.3	0.0	6.3	0.0
6.4	0.0	6.4	0.0	6.4	0.0
6.5	0.0	6.5	0.0	6.5	0.0
6.6	0.0	6.6	0.0	6.6	0.0
6.7	0.0	6.7	0.0	6.7	0.0
6.8	0.0	6.8	0.0	6.8	0.0
6.9	0.0	6.9	0.0	6.9	0.0
7.0	0.0	7.0	0.0	7.0	0.0
7.1	0.0	7.1	0.0	7.1	0.0
7.2	0.0	7.2	0.0	7.2	0.0
7.3	0.0	7.3	0.0	7.3	0.0
7.4	0.0	7.4	0.0	7.4	0.0
7.5	0.0	7.5	0.0	7.5	0.0
7.6	0.0	7.6	0.0	7.6	0.0
7.7	0.0	7.7	0.0	7.7	0.0
7.8	0.0	7.8	0.0	7.8	0.0
7.9	0.0	7.9	0.0	7.9	0.0
8.0	0.0	8.0	0.0	8.0	0.0
8.1	0.0	8.1	0.0	8.1	0.0
8.2	0.0	8.2	0.0	8.2	0.0
8.3	0.0	8.3	0.0	8.3	0.0
8.4	0.0	8.4	0.0	8.4	0.0
8.5	0.0	8.5	0.0	8.5	0.0
8.6	0.0	8.6	0.0	8.6	0.0
8.7	0.0	8.7	0.0	8.7	0.0
8.8	0.0	8.8	0.0	8.8	0.0
8.9	0.0	8.9	0.0	8.9	0.0
9.0	0.0	9.0	0.0	9.0	0.0
9.1	0.0	9.1	0.0	9.1	0.0
9.2	0.0	9.2	0.0	9.2	0.0
9.3	0.0	9.3	0.0	9.3	0.0
9.4	0.0	9.4	0.0	9.4	0.0
9.5	0.0	9.5	0.0	9.5	0.0
9.6	0.0	9.6	0.0	9.6	0.0
9.7	0.0	9.7	0.0	9.7	0.0
9.8	0.0	9.8	0.0	9.8	0.0
9.9	0.0	9.9	0.0	9.9	0.0
10.0	0.0	10.0	0.0	10.0	0.0

ANNEXE DU CHAPITRE IV

AIVI EXPRESSION DE D(r) DANS LE MODELE DU QUASI RESEAU

Par définition

$$D(r) = 4\pi r^2 \rho g(r) dr = \int_r^{r+dr} \sum_{n=1}^{\infty} v_n(\vec{r}) d^3\vec{r}$$

le terme $n = 0$ est omis car il correspond à l'atome origine ($r_0 = 0$ et $\sigma_0 = 0$), d'où

$$D(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{\sigma_n^3} \int_r^{r+dr} \exp\left(-\frac{3}{2\sigma_n^2} (\vec{r} - \vec{r}_n)^2\right) d^3\vec{r}$$

en coordonnées polaires $(\vec{r} - \vec{r}_n)^2 = r^2 + r_n^2 - 2r r_n \cos\theta$
d'où

$$D(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{3}{2\pi}\right)^{3/2} \frac{1}{\sigma_n^3} I_n$$

avec

$$I_n = \int_0^{2\pi} d\phi \int_r^{r+dr} \int_0^\pi \exp\left[\frac{3}{\sigma_n^2} r r_n \cos\phi \sin\theta\right] \exp\left(-\frac{3}{2\sigma_n^2} (r_n^2 + r^2) r^2\right) dr$$

En tenant compte du nombre d'atomes N_n à la distance r_n et en posant $3\sigma_n^2 = \sigma_n'^2$, il vient

$$4\pi r^2 \rho g(r) = \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{2\pi}\right)^{1/2} \frac{N_n}{\sigma_n' r_n} r \left\{ \exp\left(-\frac{(r - r_n)^2}{2\sigma_n'^2}\right) - \exp\left(-\frac{(r+r_n)^2}{2\sigma_n'^2}\right) \right\}$$

AIV2 COMPORTEMENT ASYMPTOTIQUE DE L'EXPRESSION DE D(r)

Quand r devient grand la 2ème exponentielle de l'expression de D(r) devient négligeable et la sommation discrète peut être remplacée par une intégrale d'où

$$D(r) \approx (2\pi)^{-1/2} \int_0^{\infty} \frac{r n(r')}{\sigma(r') r'} \exp\left[-\frac{(r-r')^2}{2\sigma^2(r')}\right] dr'$$

On admet que pour r' grand $n(r') = 4\pi^2 \rho r'^2$
d'où

$$D(r) \approx \frac{4\pi\rho r}{2\pi\beta} \int_0^{\infty} \sqrt{r'} \exp\left[-\frac{(r-r')^2}{2\beta r'}\right] dr'$$

avec $\sigma^2(r') = \beta r'$

$$D(r) \approx 4\pi\rho(r^2 + \beta r) \quad \text{si } (r - r')^2 \gg 2\beta r'$$

L'inexactitude commise en prenant une borne inférieure d'intégration est négligeable. La fonction $r(g(r) - 1)$ convergera pour r grand vers β au lieu de 0, ce qui n'est pas physique.

Il y a deux manières de corriger le modèle :

- en introduisant des lacunes [AIII8]
- en prenant une autre distribution de densité $v(\vec{r}_n)$

Etant donné la faible valeur de β nous avons négligé ces corrections.

BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES

- AIII1 Don T. Cromer, J. Chem. Phys. 50, 11 (1969).
- AIII2 International Tables for X-Ray Crystallography. The Kynoch Press Birmingham (1968).
- AIII3 J. Krogh-Moe, Acta Cryst. 9, 951 (1956).
- AIII4 N. Norman, Acta Cryst. 10, 370 (1957).
- AIII5 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol V, p. 476.
- AIII6 P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Vol IX, p. 683.
- AIII7 Handbook of Chemistry and Physics, 52ème édition 1971-1972.
- AIII8 N. Medvedev et Yu. Naberukhin, Phys. Chem. Liq. 6, 137 (1977).

LISTES DES SYMBOLES

=====

$g(r)$	Fonction de distribution radiale de paires
$D(r)$	Fonction de densité atomique radiale
$W(r)$	Potentiel de champ moyen
$\phi(r)$	Potentiel de paires
$h(r)$	Fonction de corrélation totale de paires
$C(r)$	Fonction de corrélation directe de paires
ρ	Densité atomique
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température en degrés Kelvin
σ	Rayons des sphères dures
η	Coefficient d'empilement des sphères dures
q	Module du vecteur de diffusion
$S(q)$	Facteur de structure
$I(q)$	Intensité expérimentale cohérente en unités électroniques diffusée par N atomes
$I(q)^{exp}$	Intensité expérimentale non corrigée

TABLE DES MATIERES

=====

- <i>INTRODUCTION</i>	1
- <i>PREMIER CHAPITRE : DESCRIPTION DE LA MATIERE CONDENSEE A L'ETAT LIQUIDE ET SOLIDE NON CRISTALLIN</i>	4
I1 Fonction de distribution radiale de paires des liquides ou des solides non cristallins monoatomiques	4
I2 Le Facteur de structure et la fonction de corrélation de paires - Relation de Zernike et Prins	6
I3 Diffraction des rayons-X par un liquide ou un solide non cristallin	7
I31 Intensité diffractée par les rayons X pour un liquide ou un SNC monoatomique et isotrope	8
I32 Intensité diffractée par les rayons X pour un liquide ou un SNC polyatomique et isotrope	10
I4 Relation entre la fonction de distribution radiale et le potentiel de paires	11
I41 Introduction	11
I42 Théories approximatives	12
I5 Bibliographie	15
- <i>DEUXIEME CHAPITRE : METHODE EXPERIMENTALE</i>	16
II1 Description du diffractomètre	16
II11 Description du montage expérimental	16
II12 Porte-échantillon et régulation de la température	19
II2 Technique de mesure	22
II3 Préparation des échantillons	22
II31 Echantillons liquides massiques	22
II32 Echantillons liquides dispersés	23
II321 Mercure	23
II322 Bismuth	25

II33 Les alliages amorphes à base de fer et de bore	25
II4 Bibliographie	29
- <i>TROISIEME CHAPITRE : RESULTATS EXPERIMENTAUX</i>	30
III1 Métaux liquides	30
III11 Calcul du facteur de structure et de la fonction de distribution radiale	30
III12 Mercure	31
III13 Bismuth	38
III14 Etude de la variation de l'amplitude du pic principal du facteur de structure - Température limite de surfusion	44
III15 Discussion des résultats concernant le bismuth et le mercure liquides	48
III151 Comparaison avec les résultats de la littérature	48
III152 Hypothèses concernant la dissymétrie du pic principal du facteur de structure	49
III2 Alliages amorphes	50
III21 Résultats et discussion	50
III22 Cristallisation des échantillons	56
III3 Bibliographie	59
- <i>QUATRIEME CHAPITRE : MODELISATION</i>	62
IV1 Les arrangements atomiques dans l'état liquide et l'état amorphe	62
IV11 Modèle microcristallin	62
IV12 Modèle de Bernal	63
IV13 Modèle de " quasi-réseau "	63
IV2 Application du modèle de quasi-réseau au bismuth et au mercure liquides et aux alliages amorphes à base de fer-bore	65
IV21 Structures cristallines du bismuth, du mercure, du fer et des borures de fer	65
IV22 Fonctions de distribution radiale calculée à à partir des phases solides	69
IV221 Bismuth et mercure liquides	69
IV222 Alliages amorphes	72

IV23 Interprétation de la structure du mercure et du bismuth liquides par un quasi-réseau d'agrégats	75
IV3 Bibliographie	89
- CONCLUSION	90

ANNEXES

- ANNEXE DU CHAPITRE I	94
AI Facteur de structure des sphères dures	94
- ANNEXE DU CHAPITRE II	96
AII1 Enregistrement des données sur perforateur de ruban Facit 4070	96
AII2 Caractéristiques expérimentales	97
AII3 Propriétés physiques des alliages amorphes à base de fer-bore	99
- ANNEXE DU CHAPITRE III	100
AIII1 Corrections des résultats expérimentaux	100
AIII11 Correction du bruit de fond et des diffusions parasites	100
AIII12 Correction de polarisation	100
AIII13 Correction de l'intensité incohérente	101
AIII131 Correction de diffusion incohérente	101
AIII132 Correction de l'intensité incohérente due au monochromateur	101
AIII14 Diffusion cohérente	102
AIII15 Normalisation	105
AIII16 Détermination de la densité atomique	106
AIII17 Raccordement des courbes obtenues ^{l'aide} de deux rayonnements différents	107
AIII2 Calcul de la fonction de distribution radiale	107
AIII3 Résultats concernant le mercure liquide	112
AIII31 Dans l'espace réciproque	112
AIII32 Dans l'espace direct	115
AIII4 Résultats concernant le bismuth liquide	118
AIII41 Dans l'espace réciproque	118
AIII42 Dans l'espace directe	121

AIII5 Résultats concernant les alliages amorphes	124
AIII51 Dans l'espace réciproque	124
AIII52 Dans l'espace directe	127
- ANNEXE DU CHAPITRE IV	130
AIV1 Expression de $D(r)$ dans le modèle du quasi-réseau	130
AIV2 Comportement asymptotique de l'expression de $D(r)$	131
- BIBLIOGRAPHIE DES ANNEXES	132
- LISTE DES SYMBOLES	133

=====