La structure des systèmes désordonnés et sa mesure par diffraction

A.C. Barnes, H.E. Fischer¹ et P.S. Salmon²

H.H. Wills Physics Laboratory, University of Bristol, Bristol BS8 1TL, U.K.

¹ *LURE, bâtiment 209d, Centre Universitaire Paris-Sud, BP. 34, 91898 Orsay cedex, France*

² *Department of Physics, University of Bath, Bath BA2 7AY, U.K.*

Résumé: La compréhension de mainte propriété physique d'un verre ou d'un liquide nécessite la connaissance des facteurs de structure partiels (PSFs) qui décrivent chacun la distribution d'une espèce atomique autour d'une autre. La technique de diffraction des neutrons avec substitution isotopique (NDIS) [1,2,3], ayant bien réussi à déterminer les PSFs de certains composés [4,5], est pourtant restreinte aux isotopes présentant un contraste suffisant en longueur de diffusion. D'un autre cote, la technique de diffusion anormale des rayons X (AXS ou AXD) [6] permet de faire varier la longueur de diffusion d'une espèce atomique pourvu que son énergie d'absorption soit à la fois accessible et suffisamment élevée pour donner un assez grand transfert de moment. La combinaison des techniques de diffraction des neutrons (avec ou sans substitution isotopique) et de diffraction des rayons X (avec ou sans diffusion anormale) peut donc permettre d'obtenir un meilleur contraste en longueurs de diffusion pour un système donné, mais exige une analyse de données plus soignée pour pouvoir bien tenir compte des erreurs systématiques qui sont différentes pour les 2 techniques [7]. Pour les atomes ayant des distributions électroniques quasi-sphériques, *e.g.* dans le cas d'un alliage liquide, la combinaison des techniques de NDIS et de diffraction des rayons X s'est déjà montrée très avantageuse pour la détermination des PSFs [8,9]. Dans le cas des verres ayant d'importantes liaisons covalentes, l'effective combinaison des 2 techniques peut être moins directe mais facilitée lorsqu'il s'agit des atomes de grand Z [10,11]. Nous présentons ici un sommaire du méthode et quelques exemples des résultats.

1. SECTIONS EFFICACES ET FACTEURS DE STRUCTURE

1.1. Introduction

Dans une expérience de diffraction de neutrons, on fait une mesure de la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$. C'est la fraction de neutrons diffusés dans un élément d'angle solide $d\Omega$ à n'importe quelle énergie. A cette étape il faut noter qu'en réalité toute la diffusion d'un liquide est inélastique et en principe on devrait commencer une traitement de diffraction avec l'intégrale en énergie de la section efficace différentielle partielle $d^2\sigma/d\Omega dE$. Mais, pour simplifier le traitement ici, on ne considère que la diffusion presque élastique par des atomes ayant des positions fixes – autrement dit, l'approximation statique. Dans ce cas, on commence par l'équation "maître" donnant la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ pour la diffraction d'un faisceau de quanta (*e.g.* rayons X ou neutrons) par un échantillon de N atomes localisés aux sites i et ayant des longueurs de diffusion b_i (en général complexe):

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left\langle \left| \sum_i^N b_i e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_i} \right|^2 \right\rangle = \left\langle \sum_{i,j}^N b_i b_j^* e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{ij}} \right\rangle, \quad (1)$$

où le vecteur $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$ représente la position relative des sites atomiques i et j , et le vecteur $\mathbf{q} = \mathbf{q}_{\text{sortie}} - \mathbf{q}_{\text{incident}}$ est le transfert de moment. Cette équation a l'aspect

un peu complexe, mais elle dit simplement que l'atome diffuseur au site i émet des ondes sphériques d'amplitude b_i qui s'interfèrent avec celles provenant des autres sites. L'équation (1) est d'ailleurs valable pour toute morphologie de l'échantillon, que ce soit monocristalline, poudre, poreuse, liquide, verre, multicouche, matière molle, etc.

Les brackets $\langle \rangle$ indiquent une moyenne d'ensemble sur les sites i par la distribution de longueurs de diffusion présentée par chaque espèce atomique, ce qui n'est pas pertinent pour les rayons X car la longueur de diffusion est directement liée au nombre atomique Z . Pour les neutrons, cette distribution a deux origines possibles: une pluralité d'états de spin pour un système neutron-noyau donné, et une variation isotopique pour une espèce atomique dans l'échantillon. On verra plus tard qu'une distribution de longueurs de diffusion donne lieu à la diffusion incohérente.

Il y a une question pertinente qui mérite une petite digression: Pourquoi prendre la moyenne d'un ensemble d'échantillons lorsqu'il n'y a qu'un échantillon dans le faisceau et sa distribution de longueurs de diffusion est connaissable? Ce qui se passe en réalité est le suivant: chaque neutron ou rayon X a un volume de cohérence à lui, grosso modo la "taille" de son paquet d'onde qui augmente lorsque la monochromaticité ou la collimation du faisceau s'améliore. Au moment de sa diffusion quelque part dans l'échantillon, le neutron ou rayon X "voit" seulement les atomes dans son volume de cohérence. Strictement, N dans l'Eq. (1) devrait donc représenter le nombre d'atomes dans un seul volume de cohérence où les amplitudes des ondes sphériques sont ajoutées en phase, et puis les $d\sigma/d\Omega$ de toutes les volumes de cohérences dans le volume de l'échantillon illuminée par le faisceau devraient être additionnés. Pour un échantillon homogène, chaque volume de cohérence est un mini-échantillon qui présente la même structure atomique que celle de ses confrères, mais elle a sa propre attribution des longueurs de diffusion sur ses atomes. Alors, si le nombre de volumes de cohérence est très important, chacun cependant assez grande pour pouvoir bien représenter la structure globale, on peut remplacer une somme de l'ensemble de volumes de cohérence par la moyenne d'un ensemble d'échantillons, cette dernière étant mathématiquement plus commode.

S'il n'y a qu'un volume de cohérence dans l'échantillon, c'est à dire dans le cas de la diffraction cohérente dite "speckle", on enlève les brackets de moyenne d'ensemble $\langle \rangle$ et il faudrait tenir compte de la position exacte de chaque atome dans le seul volume de cohérence pour pouvoir calculer $d\sigma/d\Omega$.

Dans le cas de la diffraction des neutrons, la partie imaginaire d'une longueur de diffusion est généralement très petite car les résonances d'absorption sont rares (exceptions pour ^{113}Cd , ^{115}In , ^{149}Sm , ^{151}Eu et ^{157}Gd) et il n'est donc que rarement nécessaire de conjuguer b_j dans l'Eq. (1). On a déjà signalé que cette équation "maître" emploie l'approximation statique, celle-ci étant satisfaite lorsque l'énergie incidente du neutron E_{inc} est très grande devant le transfert d'énergie $\hbar\omega$ à l'échantillon, la diffraction donnant ainsi une image quasi-instantanée de la structure (dans un volume de cohérence). Cette condition $E_{\text{inc}} \gg \hbar\omega$ est réalisée sans effort pour les rayons X, mais devient problématique pour les atomes légers dans le cas de diffusion des neutrons.

Par simplicité, dans ce qui suit on traitera le cas de diffraction d'un faisceau monochromatique d'une longueur d'onde λ et non le cas d'une source pulsée de neutrons décrit ailleurs [12,13]. On voit que selon l'Eq. (1) la section efficace différentielle $d\sigma/d\Omega$ est fonction uniquement de $\mathbf{q}$. L'intensité $I(\mathbf{q})$, *i.e.* les coups par seconde mesurée par une (petite) cellule de détection d'un angle solide $d\Omega$ captant les quanta ayant $\mathbf{q}_{\text{sortie}}$,

est donc aussi fonction uniquement de $\mathbf{q}$ et est donnée par:

$$I(\mathbf{q}) = \Phi \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega , \quad (2)$$

où Φ est le flux du faisceau (d'habitude on emploie les unités suivantes: $[I] = \text{s}^{-1}$, $[\Phi] = \text{s}^{-1}\text{cm}^{-2}$, $[d\Omega] = \text{str}$ et $[d\sigma/d\Omega] = \text{barns/str}$ où $1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$). Un changement de la longueur d'onde λ du faisceau ne peut donc pas changer $I(\mathbf{q})$ mais seulement l'angle de diffraction où se trouve $\mathbf{q}_{\text{sortie}}$. Pour un échantillon isotrope, la diffraction est conique (Debye-Scherrer) et l'on peut écrire:

$$q = |\mathbf{q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta , \quad (3)$$

où 2θ est l'angle de diffraction. En prenant l'exemple de la diffraction par un poudre, si la mesure de diffraction n'est pas "resolution-limited" et à part les effets d'atténuation par l'absorption, un changement de λ ne change donc pas $I(q)$ mais seulement son étalement en angle 2θ ; c'est à dire, la largeur intrinsèque en 2θ d'un pic augmente avec λ et donc son intensité *intégrée* augmente mais *non* son intensité $I(q)$.

Tandis que le mot "diffusion" (scattering) décrit un processus soit élastique soit inélastique, le mot "diffraction" est réservé pour le cas où il n'y a pas de *sélection* en échange d'énergie $\hbar\omega$ entre l'échantillon et le neutron/rayon X, mais plutôt une *intégration*. Le formalisme développé dans les deux sous-sections suivantes, aussi valable pour les neutrons que pour les rayons X, traite d'abord le cas de diffraction par un échantillon monoatomique (*i.e.* d'une seule espèce atomique Z) pour lequel le facteur de structure est facilement défini et directement lié à $d\sigma/d\Omega$, puis le cas d'un échantillon polyatomique. C'est seulement pour ce dernier qu'il faut considérer les facteurs de structure *partiels*.

1.2. Le cas d'une seule espèce atomique (*i.e.* monoatomique)

Bien qu'un échantillon monoatomique ne présente qu'un seul nombre atomique Z , il peut y avoir une distribution de longueurs de diffusion pour les neutrons, comme discuté ci-dessus. En supposant qu'il n'y a pas de corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes dans l'échantillon, on peut séparer en deux facteurs chaque terme de la moyenne d'ensemble de l'Eq. (1), puis considérer les 2 cas:

$$\begin{aligned} \langle b_i b_j^* \rangle &= \langle b_i b_i^* \rangle = \bar{b}^2 & i = j \text{ (meme site)} , \\ \langle b_i b_j^* \rangle &= \langle b_i \rangle \langle b_j^* \rangle = \bar{b}^2 & i \neq j \text{ (sites differents)} , \end{aligned} \quad (4)$$

et donc la section efficace différentielle devient

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle + \sum_i^N \bar{b}^2 \\ &= \bar{b}^2 \left\langle \sum_{i,j}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle + \sum_i^N (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) . \end{aligned} \quad (5)$$

En définissant le *facteur de structure (statique)* $S(\mathbf{q})$ comme:

$$S(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle, \quad (6)$$

qui est donc sans dimension, on peut ensuite écrire la section efficace différentielle par atome ainsi:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right] &= \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right]^{\text{coh}} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right]^{\text{incoh}} \\ &= \bar{b}^2 S(\mathbf{q}) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \\ &\equiv b_{\text{coh}}^2 S(\mathbf{q}) + b_{\text{incoh}}^2, \end{aligned} \quad (7)$$

où on montre explicitement la dépendance sur $\mathbf{q}$ uniquement. On voit donc que $d\sigma/d\Omega$ est composée d'une partie cohérente (*i.e.* structurée en $\mathbf{q}$ et relative à la diffraction par des points corrélés dans l'espace) et d'une partie incohérente (*i.e.* isotrope et relative à la diffraction par des points non-corrélés). Il est logique que $S(\mathbf{q})$, qui porte toute l'information sur la structure de l'échantillon, ne figure pas dans la contribution incohérente. La longueur de diffusion cohérente $b_{\text{coh}} \equiv \bar{b}$ est simplement la valeur moyenne de la distribution des b dans l'échantillon, et la diffusion incohérente $b_{\text{incoh}}^2 \equiv (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) = \langle |b - \bar{b}|^2 \rangle$ est simplement la variance de cette distribution (évidemment nulle dans le cas de diffraction des rayons X par un échantillon monoatomique). Pour les neutrons les longueurs de diffusion b sont quasiment indépendantes de q et l'on peut intégrer $d\sigma/d\Omega$ de manière directe pour obtenir la section efficace totale σ de l'échantillon qui est alors la somme de 2 termes:

$$\sigma = \int_{4\pi} \frac{d\sigma}{d\Omega} d\Omega = \sigma_{\text{coh}} + \sigma_{\text{incoh}} = 4\pi N b_{\text{coh}}^2 + 4\pi N b_{\text{incoh}}^2 = 4\pi N \bar{b}^2, \quad (8)$$

où $d\Omega = 2 d\phi \sin(2\theta) d\theta = (\lambda/2\pi)^2 d\phi dq$ et l'intégrale pour la partie cohérente n'est précise que pour des longueurs d'ondes λ petites par rapport à la distance interatomique. Pour comprendre cela, pensez au cas contraire, où λ est assez grand pour que le premier pic de Bragg (diffraction par un poudre) se trouve à un angle $2\theta > 180^\circ$ – il n'y aura alors aucune diffraction cohérente (comme pour un filtre de Be en neutronique). Effectivement, on *définit* $\sigma_{\text{coh}} \equiv \sigma_{\text{coh},\lambda}(\lambda \rightarrow 0) = 4\pi N \bar{b}^2$ pour les neutrons. Une compilation des valeurs de b_{coh} , b_{incoh} , σ_{coh} et σ_{incoh} pour la plupart des isotopes connus est donnée par les Refs. [14,15].

Il est souvent plus commode de décomposer $d\sigma/d\Omega$ de manière légèrement différente: une contribution "distincte" (relative à l'interférence entre les atomes) et une contribution "self" (relative aux atomes isolés):

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right] &= \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right]^{\text{distinct}} + \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(\mathbf{q}) \right]^{\text{self}} \\ &= \bar{b}^2 F(\mathbf{q}) + \bar{b}^2, \end{aligned} \quad (9)$$

où

$$F(\mathbf{q}) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^N e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle = S(\mathbf{q}) - 1 \quad (10)$$

est la *fonction d'interférence* (*i.e.* pour des sites atomiques différents). Notons les valeurs limites $F(q \rightarrow \infty) = 0$ et $S(q \rightarrow \infty) = 1$, et que $S(\mathbf{q}) \geq 0$ toujours, mais $F(\mathbf{q})$ peut être de valeur négative. La Fig. 1 montre des exemples de $S(q)$ pour des systèmes différents.

Puisqu'on considère toujours l'approximation statique, $S(\mathbf{q})$ est l'intégrale du facteur de structure dynamique $S(\mathbf{q}, \omega)$ sur tous les échanges d'énergie par diffusion inélastique entre le neutron ou rayon X et l'échantillon:

$$S(\mathbf{q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} d\omega S(\mathbf{q}, \omega). \quad (11)$$

En réalité la présence d'un échange maximal d'énergie implique un temps de "snapshot" $t_{\min} \sim \omega_{\max}^{-1}$ qui pour le cas de diffraction des neutrons tombe dans la fourchette de $10^{-15} - 10^{-13}$ s, à comparer avec un temps caractéristique des déplacements atomiques d'environ 10^{-12} s.

La structure d'un échantillon (toujours monoatomique ici) peut être décrite dans l'espace réel en termes de sa fonction de distribution de paires $g(\mathbf{r})$ qui est relative à la probabilité de trouver un atome à une position relative $\mathbf{r}$ par rapport à un atome de référence à l'origine. Les fonctions $S(\mathbf{q})$ et $g(\mathbf{r})$ sont liées par transformation Fourier:

$$\begin{aligned} S(\mathbf{q}) - 1 &= \rho_0 \int [g(\mathbf{r}) - 1] e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{r} \\ g(\mathbf{r}) - 1 &= \frac{1}{\rho_0 (2\pi)^3} \int [S(\mathbf{q}) - 1] e^{-i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}} d\mathbf{q}, \end{aligned} \quad (12)$$

où ρ_0 est la densité d'atomes et l'on voit que $g(\mathbf{r})$ est sans dimension, comme l'est $S(\mathbf{q})$. Dans le cas d'un échantillon liquide ou vitreux pour lesquels la structure moyenne est isotrope, seulement les normes $r = |\mathbf{r}|$ et $q = |\mathbf{q}|$ sont pertinentes et l'on peut remplacer les $\exp(i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r})$ par des $\sin(qr)/(qr)$ et ainsi simplifier l'expression pour le facteur de structure (statique):

$$S(q) = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j}^N \frac{\sin(qr_{ij})}{(qr_{ij})} \right\rangle = F(q) + 1, \quad (13)$$

et les expressions pour la transformation Fourier en prenant également $(dq \, 4\pi q^2)$ et $(dr \, 4\pi r^2)$ pour les éléments de volume d'intégration:

$$S(q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^\infty r [g(r) - 1] \sin(qr) dr \quad (14)$$

et

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q [S(q) - 1] \sin(qr) dq, \quad (15)$$

d'où $S(q \rightarrow \infty) = 1$ et $g(r \rightarrow \infty) = 1$, et en pratique l'intégration est limitée à $q_{\max}$. La diffraction devient alors conique (*i.e.* Debye-Scherrer). C'est par l'emploi de l'Eq. (15) qu'une mesure de diffraction $S(q)$ sur un verre/liquide se traduit en information structurale $g(r)$ qui peut être comparée à des prévisions théoriques ou aux résultats des simulations. La Fig. 2 montre les aspects différents du facteur de structure $S(q)$ d'un liquide ou verre. Pour un échantillon monoatomique, le premier grand pic en $S(q)$ est

Figure 1. Facteurs de structure $S(q)$ pour des matériaux différents. Pour nous, un "matériau amorphe" veut dire un verre. Le $S(q)$ montré pour un gaz est dans le cas monoatomique et $\rho \rightarrow 0$.

Figure 2. (haut) Exemple de facteur de structure $S(q)$ d'un liquide ou verre indiquant les régions les plus sensibles à différents aspects de la structure. La position du premier pic est relative à l'échelle interatomique ou intermoléculaire. D'après Chieux (1993). (bas) Les intensités caractéristiques de la section efficace par atome $(1/N) d\sigma/d\Omega = \bar{b}^2 S(q) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2)$ d'un liquide monoatomique simple.

d'habitude relatif à une distance moyenne $d \approx 2\pi/q_{\text{pic}}$ entre atomes voisins. Pour un système polyatomique, ce pic (le “first sharp diffraction peak” ou “FSDP”) est relatif à la distance moyenne interatomique ou intermoléculaire, selon le cas.

La Fig. 3(a) représente une fonction de distribution de paires $g(r)$ typique pour un liquide ou verre. La présence d'oscillations en $g(r)$ pour de petites valeurs de r témoigne de l'imperfection des données $S(q)$, celle-ci étant due par exemple à une faible statistique de comptage, ou à une gamme de q trop limitée – plus le transfert de moment maximal q_{max} est grande, plus la structure à courte échelle dans l'espace réel est précisée. Par exemple, les importants $q_{\text{max}} = 17 \text{ \AA}^{-1}$ et $24 \text{ \AA}^{-1}$ (pour $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ et $0.5 \text{ \AA}$) disponibles sur le diffractomètre D4 à l'Institut Laue-Langevin (ILL) permettent une bonne résolution à l'échelle atomique [16,17].

On voit par l'Eq. (14) que dans la limite de dilution infinie $\rho_0 \rightarrow 0$ (*i.e.* un gaz parfait), $S(q) = 1$ n'a pas de structure en q (voir encore la Fig. 1 pour un gaz parfait), ce qui est logique car la seule corrélation entre les positions des atomes devient l'auto-corrélation d'un atome avec lui-même.

On définit également la fonction de corrélation de paires $G(r)$, appelée aussi la fonction de densité $D(r)$, par

$$G(r) = D(r) = 4\pi r \rho_0 [g(r) - 1], \quad (16)$$

ainsi que la fonction de distribution radiale RDF(r) par

$$\text{RDF}(r) = 4\pi r^2 \rho_0 g(r). \quad (17)$$

Le dérivé de $D(r)$ pour de petites valeurs de r est proportionnel à ρ_0 (la Fig. 3(b)), alors que la fonction RDF(r) permet de déterminer par intégration le nombre de coordination $\bar{n}$ des atomes voisins, c'est à dire le nombre moyen d'atomes dans une “couche” sphérique autour d'un atome donné:

$$\bar{n} = \int_{r_1}^{r_2} \text{RDF}(r) dr = 4\pi \rho_0 \int_{r_1}^{r_2} g(r) r^2 dr, \quad (18)$$

où r_1 et r_2 sont des rayons consecutifs qui donnent un minimum en $g(r)$ (la Fig. 3(c)).

Dans un fluide, la probabilité de trouver une certaine paire d'atomes à une distance r à un moment donné est évidemment liée au potentiel de paires $u(r)$ entre eux. Le fluide étant un système ergodique, une moyenne de l'ensemble des configurations possibles à un moment donné égale une moyenne temporelle pour un membre donné (*i.e.* une paire d'atomes) de cet ensemble. Ceci permet, à partir d'une mesure de diffraction de $S(q)$ d'un liquide (ou d'un verre considéré comme un liquide gelé en temps) qui sonde une moyenne d'ensemble par l'Eq. (1), de déterminer certains paramètres qui appartiennent normalement à la description dynamique du système, tels que la vitesse du son ou bien le potentiel de paires [18]. On voit donc qu'un système désordonné peut parfois apporter plus d'informations qu'un système ordonné lors d'une mesure de la structure statique. En effet, l'ensemble des configurations atomiques présentes au travers du volume d'un échantillon liquide ou vitreux “explore” le potentiel de paires d'une manière analogue à celle effectuée par des vibrations et diffusions atomiques.

À ce propos, la limite thermodynamique $S(q \rightarrow 0)$ est relative aux propriétés de masse de l'échantillon (monoatomique) pour un système désordonné (mais *non* pour un cristal):

$$S(0) = \rho_0 \chi_T k_B T, \quad (19)$$

Figure 3. Fonctions de structure dans l'espace réel pour un liquide/verre: (a) fonction de distribution de paires $g(r)$, (b) fonction de corrélation de paires $G(r)$ ou fonction de densité $D(r)$, (c) fonction de distribution radiale RDF(r). D'après Chieux (1993).

où χ_T est la compressibilité isothermique. Ce résultat est intuitif car la présence de fluctuations de densité à travers le volume de l'échantillon donne lieu à une diffusion aux petits angles voire à $q = 0$, et implique également une compressibilité car les régions moins denses pourraient devenir, a priori, aussi denses que les régions les plus denses. Dans le cas d'un gaz parfait, cette expression de $S(0)$ se réduit à l'équation d'état: $P = \rho_0 k_B T$.

On peut également trouver les équations qui définissent les relations entre $g(r)$ et des propriétés thermodynamiques, par exemple, l'énergie interne:

$$E = F - T \left(\frac{\partial F}{\partial T} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B T + \frac{N \rho_0}{2} \int_V g(r) u(r) dr \quad (20)$$

et la chaleur spécifique (à volume V constant):

$$C_V = -T \left(\frac{\partial^2 F}{\partial T^2} \right)_V = \frac{3}{2} N k_B + \frac{N \rho_0}{2} \int_V \left(\frac{\partial g(r)}{\partial T} \right)_V u(r) dr \quad (21)$$

où $u(r)$ est le potentiel de paires, N le nombre d'atomes, ρ_0 la densité d'atomes, et F l'énergie libre de Helmholtz [18].

1.3. Le cas de plusieurs espèces atomiques (*i.e.* polyatomique)

En dérivant les équations (7) et (9) pour un système monoatomique, on a supposé qu'il n'y a pas de corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes. Ceci a permis d'extraire un facteur de $\bar{b}^2$ puis d'interpréter le résultant $S(q)$ sans dimension et sa transformation Fourier $g(r)$ en termes physiques assez simples; par exemple la valeur limite $S(q \rightarrow 0)$ était proportionnelle à la compressibilité isothermique.

Dans le cas d'un système polyatomique, les propriétés chimiques différentes des espèces atomiques différentes donnent évidemment lieu à une corrélation entre les longueurs de diffusion et les positions des atomes qui est inéchappable. On est donc contraint de la respecter et de définir des facteurs de structure *partiels* qui tiennent compte des espèces atomiques présentes dans l'échantillon. Ceux-ci permettront justement de décrire la structure en fonction des espèces atomiques (*e.g.* l'arrangement des atomes d'oxygène autour d'un site occupé par un atome d'hydrogène).

La généralisation de l'Eq. (9) à un système isotrope de n espèces atomiques (*i.e.* présentant n nombres atomiques Z différents) est directe et se décompose aussi en parties "distincte" et "self":

$$\frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \right] = F_T(q) + \sum_{\alpha} c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}^2, \quad (22)$$

où la fonction d'interférence *totale* $F_T(q)$ entre tous les atomes est donnée par une somme pondérée des fonctions d'interférences *partielles* $F_{\alpha\beta}(q)$ des atomes d'espèce α avec ceux d'espèce β :

$$F_T(q) = \sum_{\alpha, \beta} c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* F_{\alpha\beta}(q), \quad (23)$$

pour laquelle c_α est la concentration de l'espèce α et $\sum_\alpha c_\alpha = 1$. Notons que les barres de moyenne ($\bar{b}$) sont superflues pour les rayons X et que les * ne sont que rarement nécessaires pour les neutrons. Notons également que la somme pondérée donne une quantité qui est forcément réelle car, par exemple, $\bar{b}_1 \bar{b}_2^* + \bar{b}_2 \bar{b}_1^* = 2 \Re(\bar{b}_1 \bar{b}_2^*) = 2 \Re(\bar{b}_2 \bar{b}_1^*)$ (bien que non égal à $2 |\bar{b}_1| |\bar{b}_2|$ ni à $2 \Re(\bar{b}_1) \Re(\bar{b}_2)$). Finalement on voit que les $F_{\alpha\beta}(q)$ sont sans dimension mais que $F_T(q)$ a les mêmes unités (barns/str) que $d\sigma/d\Omega$.

De manière analogue au cas d'un échantillon monoatomique, la fonction d'interférence partielle $F_{\alpha\beta}(q)$ représente la somme des produits d'amplitudes de diffusion provenant des sites distincts i (parmi les atomes α) et j (parmi les atomes β). En comparant l'équation (1) avec les équations (22) et (23), on voit que les $F_{\alpha\beta}(q)$ sont donnés par:

$$\begin{aligned} F_{\alpha\beta}(q) = F_{\beta\alpha}(q) &= \frac{1}{c_\alpha c_\beta N \Re(\bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^*)} \Re \left(\bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* \left\langle \sum_{i,j \neq i}^{N_\alpha, N_\beta} e^{i\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \right\rangle \right) \\ &= \frac{1}{c_\alpha c_\beta N} \left\langle \sum_{i,j \neq i}^{N_\alpha, N_\beta} \frac{\sin(qr_{ij})}{(qr_{ij})} \right\rangle, \end{aligned} \quad (24)$$

où $N_\alpha = c_\alpha N$ est le nombre d'atomes α et évidemment l'équivalence des sites $i = j$ n'est possible que pour un même espèce atomique (le cas $\alpha = \beta$). Notons d'ailleurs que $F_{\alpha\beta}(q \rightarrow \infty) = 0$ même pour $\alpha = \beta$. Les facteurs de structure *partiels* $S_{\alpha\beta}(q) = S_{\beta\alpha}(q)$ sont définis comme

$$S_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}(q) + 1 \quad (25)$$

et convergent à 1 pour $q \rightarrow \infty$ comme pour le cas monoatomique. Les $S_{\alpha\beta}(q)$ sont liées par transformation Fourier aux fonctions de distribution de paires *partielles* $g_{\alpha\beta}(r)$:

$$S_{\alpha\beta}(q) - 1 = \frac{4\pi\rho_0}{q} \int_0^\infty r [g_{\alpha\beta}(r) - 1] \sin(qr) dr, \quad (26)$$

$$g_{\alpha\beta}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_0} \int_0^\infty q [S_{\alpha\beta}(q) - 1] \sin(qr) dq, \quad (27)$$

où ρ_0 est toujours la densité totale des atomes. Les $g_{\alpha\beta}(r)$ sont relatives à la probabilité de trouver un atome β à une distance r d'un atome α à l'origine. Plus précisément, le nombre de coordination partiel (ici le nombre moyen d'atomes β dans une couche sphérique autour d'un atome α) est donné par intégration d'une fonction de distribution radiale partielle:

$$\bar{n}_\alpha^\beta = 4\pi\rho_0 c_\beta \int_{r_1}^{r_2} g_{\alpha\beta}(r) r^2 dr. \quad (28)$$

Le facteur de structure *total* $S_T(q)$ défini comme

$$S_T(q) = \sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* S_{\alpha\beta}(q) = F_T(q) + \sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* \quad (29)$$

converge à $\sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \bar{b}_\alpha \bar{b}_\beta^* = |\sum_\alpha c_\alpha \bar{b}_\alpha|^2$. En notant que

$$\left| \sum_\alpha^n c_\alpha \bar{b}_\alpha \right|^2 = \bar{b}^2 \quad \text{et} \quad \sum_\alpha^n c_\alpha \bar{b}_\alpha^2 = \bar{b}^2 \quad (30)$$

sont toujours les bonnes moyennes à travers l'échantillon, on peut écrire donc pour un échantillon *polyatomique*:

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \right] &= S_T(q) + (\bar{b}^2 - \bar{b}^2) \\ &= F_T(q) + \bar{b}^2, \end{aligned} \quad (31)$$

où l'on voit que la contribution incohérente est toujours la variance totale de la distribution de b , comme dans l'Eq. (7), et ici elle est évidemment non nulle pour les rayons X car il y a plusieurs Z dans l'échantillon. Ce résultat de l'Eq. (31) est intuitif parce que pour la diffusion incohérente le neutron ou rayon X "voit" seulement la distribution de b dans l'échantillon et non la structure dépendant de la chimie (et donc de Z). Si l'on essaie de récupérer la limite thermodynamique de l'Eq. (19) dans le cas d'un échantillon polyatomique, il faut normaliser le facteur de structure de la manière suivante [3]:

$$S(q) = \frac{S_T(q)}{|\sum_{\alpha}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}|^2} = \frac{\sum_{\alpha, \beta}^n c_{\alpha} c_{\beta} \bar{b}_{\alpha} \bar{b}_{\beta}^* (S_{\alpha\beta}(q) - 1)}{|\sum_{\alpha}^n c_{\alpha} \bar{b}_{\alpha}|^2} + 1, \quad (32)$$

pour lequel $S(q \rightarrow \infty) = 1$ mais $S(0) \geq \rho_0 \chi_T k_B T$ car non seulement les fluctuations en densité contribuent à l'intensité à $q \rightarrow 0$ mais également les fluctuations en concentration pour un système polyatomique. Notons que la décomposition de $S_T(q)$ et $F_T(q)$ par les équations (29) et (23) en $S_{\alpha\beta}(q)$ et $F_{\alpha\beta}(q)$ est celle proposée par Faber et Ziman [19], et qu'il existe d'autres conventions pour définir des facteurs de structure partiels. En particulier, la décomposition similaire de Ashcroft et Langreth apparaît souvent dans la littérature, surtout théorique [20].

Une autre décomposition, celle de Bhatia et Thornton [21] est également très utile pour les alliages binaires. Dans ce cas on écrit l'expression

$$F(q) = \bar{b}^2 S_{NN}(q) + (\Delta b)^2 S_{cc}(q) + 2(\Delta b) \bar{b} S_{Nc}(q), \quad (33)$$

qui distingue les fluctuations spatiales de la densité (ΔN) de celles de la concentration (Δc) dans le système pour $q \rightarrow 0$. Ces fluctuations sont relatives aux quantités thermodynamiques du système (voir la page 77 de Cusack [20] pour une table complète). On voit aussi que pour un échantillon dans lequel les deux éléments ont la même longueur de diffusion, on ne mesure que $S_{NN}(q)$. Dans ce cas, il n'y a pas d'informations concernant les corrélations entre les deux types d'atomes. C'est à dire, on ne mesure que la topologie du réseau des atomes et on ne voit pas l'organisation des atomes de type α autour d'un atome de type β . Cela est très important lorsqu'on considère la modélisation d'une structure par simulation d'ordinateur comme le RMC par exemple. Sans contrainte extérieure il est impossible, en mesurant seulement $S_{NN}(q)$, d'utiliser une telle méthode de modélisation pour obtenir les liaisons chimiques de α autour de β .

Le but d'une expérience est donc d'accéder aux facteurs de structure partiels puis aux fonctions de distribution de paires partielles par transformation Fourier, celles-ci pouvant être comparées de manière quantitative aux modèles théoriques et/ou aux simulations de la structure du système. Les deux sections suivantes décriront chacune les "recettes" pour déterminer les facteurs de structures partiels par des techniques spéciales de diffraction des neutrons et des rayons X, y compris une brève discussion des erreurs systématiques inhérentes à chaque technique. Encore une autre section discutera la combinaison des techniques de diffraction des neutrons et des rayons X.

2. DIFFRACTION DES NEUTRONS AVEC SUBSTITUTION ISOTOPIQUE (NDIS)

2.1. Erreurs systématiques dans les mesures de diffraction des neutrons

Pour obtenir $d\sigma/d\Omega$ de l'échantillon dans une expérience de diffraction des neutrons, il faut naturellement soustraire les contributions à l'intensité provenant du container de l'échantillon, de l'environnement de l'échantillon (*e.g.* du four, du cryostat), et du bruit de fond (neutronique ainsi qu'électronique). Ceci nécessite des mesures de diffraction pour le container vide, le four vide, etc. La normalisation de $d\sigma/d\Omega$ s'effectue ensuite soit par rapport à l'intensité de diffraction d'un échantillon de σ_{self} connu (*e.g.* vanadium, qui a par hasard, une section efficace presque complètement incohérent), soit à partir des limites $S(0)$ et $S(\infty)$ mentionnées précédemment. Il faut également tenir compte des éventuelles corrections à $d\sigma/d\Omega$ dues à l'atténuation, à la diffusion multiple et à la diffusion inélastique.

Les corrections d'atténuation (résultant de l'absorption et de la diffusion des neutrons) ont été traitées par Paalman et Pings [22] pour le cas d'un échantillon de géométrie cylindrique entouré par un container annulaire. Ils présentent des coefficients, dépendant de l'angle de diffraction, qui permettent de soustraire correctement le diffractogramme du container vide en tenant compte de l'atténuation du container et de l'échantillon, ainsi isolant le $d\sigma/d\Omega$ provenant uniquement de l'échantillon. Notons que les coefficients d'atténuation pour les neutrons sont généralement beaucoup plus faible que ceux pour les rayons X à une longueur d'onde donnée.

Les résultats de Paalman et Pings présupposent que chaque neutron qui contribue au diffractogramme n'est diffusé qu'une seule fois, d'où la question de la diffusion multiple. Par définition, $d\sigma/d\Omega$ est proportionnel au nombre total d'événements de diffusion des neutrons dans l'échantillon. Pourtant, un neutron peut diffuser plusieurs fois avant d'être compté (seulement une fois) par le détecteur sous un angle modifié par le premier événement (et les suivants). La diffusion multiple mène par conséquent à une sous-estimation (traitée effectivement par les corrections d'atténuation), ainsi qu'à une distortion, de $d\sigma/d\Omega$. Pour un échantillon qui diffuse moins que 10 % du faisceau, la distortion de $d\sigma/d\Omega$ est faible. Les corrections pour une diffusion multiple importante dépendent naturellement de la géométrie de l'échantillon et de son environnement illuminé par le faisceau. La complexité des solutions analytiques [23] pour container+échantillon encourage l'exploitation de simulations de type Monte Carlo adaptées à la géométrie exacte de l'expérience [24] y compris des environnements "lourds" de l'échantillon comme des fours ou des cellules à pression.

Pour les expériences de diffraction sur des échantillons (surtout des échantillons fluides) contenant des éléments de faible masse atomique ($M \lesssim 20$ amu), l'approximation statique ($E_{\text{fin}} \approx E_{\text{inc}}$) n'est plus valable car le transfert d'énergie entre les neutrons et l'échantillon devient important. De plus, l'intégration de l'Eq. (11) est faite par le détecteur à 2θ constant et non à q constant. Finalement, l'efficacité de détection dépend généralement de l'énergie du neutron capté. Ce problème composite de la correction de diffusion inélastique a été traité par Placzek [25] dont les résultats peuvent être écrits de manière simplifiée pour la majorité des cas de diffraction d'un faisceau monochromatique [26] (pour les sources pulsées, voir la Ref. [27]). En première approximation,

seule l'intensité "self" est affectée:

$$\left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \right]_{\text{mesure}}^{\text{self}} = \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q) \right]_{\text{theorie}}^{\text{self}} [1 + P(q)] , \quad (34)$$

où $P(q)$ est une expansion en puissances de q^2 et des rapports m/M_α de la masse du neutron sur celles des atomes dans l'échantillon. En pratique, il s'agit de soustraire un polynôme en q^2 de $d\sigma/d\Omega$ pour obtenir directement $F(q)$ après normalisation (l'Eq. (9)). Pour des échantillons contenant de l'hydrogène, l'expansion en puissances de $m/M_H = 1$ de l'Eq. (34) ne se tient plus. De plus, l'hydrogène donne lieu à une forte diffusion incohérente. Une bonne correction d'inélasticité de $S(q)$ pour des atomes H nécessiterait la connaissance de $S(q, \omega)$. Cependant, en pratique l'affinement de $d\sigma/d\Omega$ en fonction de q (et non de 2θ) par une fonction empirique pseudovoigt (combinaison linéaire d'une lorentzienne et d'une gaussienne normalisées à la même largeur à mi-hauteur) se rapproche très bien de l'intensité "self" d'un échantillon contenant de l'hydrogène [28].

A ce point, on note qu'une expérience de diffraction des neutrons par temps-de-voil aux petits angles (sur l'instrument SANDALS à ISIS, par exemple [12,27]) est, en principe, mieux pour les mesures sur des échantillons contenant des éléments très légers. Dans ce cas, les corrections d'inélasticité sont bien connues à grand q ($\gtrsim 1.0 \text{ \AA}^{-1}$) même pour H ou D, mais contrairement au cas de diffraction monochromatique (*i.e.* à λ fixe) il est impossible de faire une bonne correction à petit q .

Dans une mesure employant une source de réacteur (*i.e.* monochromatique), $[d\sigma/d\Omega]_{\text{self}}$ diminue avec q de manière dépendante de λ pour approcher une valeur asymptote à grand q . L'effet Placzek est plus important pour les neutrons d'énergie incidente $E_{\text{inc}} = \hbar^2/(2m\lambda^2)$ faible parce que celle-ci est plus comparable à l'échange $\hbar\omega$ avec l'échantillon. On pourrait penser à cette valeur asymptote comme $N\bar{b}_{\text{free}}^2$ au lieu de $N\bar{b}_{\text{bound}}^2$ car plus le transfert de quantité du mouvement $\hbar\mathbf{q}$ est grand, plus le noyau est bousculé donc agissant de manière de plus en plus "libre". À se rappeler que $b_{\text{free}} = b_{\text{bound}}[A/(A+1)]^2$ ou A est le poids atomique [29].

Cela donne une façon intuitive de comprendre pourquoi la partie distincte $F_T(q)$ de l'Eq. (23), qui résulte des interférences entre des atomes distincts, est a priori (et heureusement!) peu affectée par l'inélasticité. Comme la diffusion "self" est isotrope, on peut la considérer comme la diffusion par un noyau isolé qui prend tout le "choc" de $\hbar\mathbf{q}$, tandis que pour la diffusion distincte tous les noyaux dans le volume de cohérence "partagent" $\hbar\mathbf{q}$ (disons à parts égales) et donc leurs positions relatives, qui déterminent $F_T(q)$, sont d'habitude peu affectées et de plus, puisque chacun est moins bousculé, l'on devrait prendre toujours $\bar{b}_{\text{bound}}$ pour leurs longueurs de diffusion et non $\bar{b}_{\text{free}}$.

La Fig. 4 montre des exemples des données $d\sigma/d\Omega$ où les contributions du back-ground et la correction d'inélasticité sont prises en compte.

2.2. Détermination des facteurs de structure partiels par NDIS

Pour accéder aux facteurs de structures partiels $S_{\alpha\beta}(q)$ (et ainsi aux $g_{\alpha\beta}(r)$) à partir des mesures de $d\sigma/d\Omega$, on fait appel à la technique de substitution isotopique pour la diffraction des neutrons (NDIS) [1,2,3]. Il s'agit de mesurer $S_T(q)$ ou $F_T(q)$ pour plusieurs

Figure 4. (a) Exemples des données $\propto d\sigma/d\Omega$ d'un diffractomètre de neutrons pour un échantillon liquide hydrogéné (courbe du haut), un échantillon liquide deutéré (courbe du milieu), ainsi que les contributions (déjà soustraites) du contenant en TiZr et du bruit de fond (courbes du bas), (b) Les données $\propto F_T(q)$ pour les mêmes échantillons après soustraction du "self" et la correction d'inélasticité.

échantillons de composition chimique identique (*i.e.* les mêmes c_α) et de structure identique mais ayant des distributions isotopiques différentes:

$$F_{Ti}(q) = \sum_{\alpha,\beta}^n c_\alpha c_\beta \bar{b}_{\alpha i} \bar{b}_{\beta i} F_{\alpha\beta}(q) \quad (35)$$

où $\bar{b}_{\alpha i}$ est la longueur de diffusion moyenne pour le type d'atome α de l'échantillon i (dans cette section on supposera pour simplicité que toutes les longueurs de diffusion ont des valeurs purement réelles – les Refs. [14,15] donnent les $\bar{b}$ pour la plupart des isotopes connus). Les $F_{Ti}(q)$ sont obtenus par l'Eq. (22) après la normalisation et les éventuelles corrections des $d\sigma/d\Omega$ discutées précédemment. Pour déterminer un nombre m de $F_{\alpha\beta}(q)$, il faut un nombre m d'échantillons différents, d'où l'Eq. (35) s'exprime généralement en forme de matrice. Pour un composé de $n = 2$ espèces atomiques différents (dénotées x et y), *e.g.* pour un alliage binaire, nous avons $m = n(n+1)/2 = 3$ facteurs de structure partiels et donc:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} F_{T1}(q) \\ F_{T2}(q) \\ F_{T3}(q) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} c_x^2 \bar{b}_{x1}^2 & c_y^2 \bar{b}_{y1}^2 & 2c_x c_y \bar{b}_{x1} \bar{b}_{y1} \\ c_x^2 \bar{b}_{x2}^2 & c_y^2 \bar{b}_{y2}^2 & 2c_x c_y \bar{b}_{x2} \bar{b}_{y2} \\ c_x^2 \bar{b}_{x3}^2 & c_y^2 \bar{b}_{y3}^2 & 2c_x c_y \bar{b}_{x3} \bar{b}_{y3} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{xx}(q) \\ F_{yy}(q) \\ F_{xy}(q) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{xx}(q) \\ F_{yy}(q) \\ F_{xy}(q) \end{bmatrix}, \end{aligned} \quad (36)$$

c'est à dire

$$[F_{Ti}(q)] = [A_{ij}] [F_j(q)], \quad (37)$$

qui peut être inversé pour résoudre les fonctions d'interférence partielles $F_j(q)$:

$$[F_j(q)] = [A_{ij}]^{-1} [F_{Ti}(q)]. \quad (38)$$

Le déterminant normalisé $|A|_n$, calculé après avoir divisé chaque rang i de $[A_{ij}]$ par $(\sum_j a_{ij}^2)^{1/2}$, est une mesure du conditionnement de la détermination des $F_j(q)$, c'est à dire, du contraste entre les $F_{Ti}(q)$. Bien que $|A|_n = 1$ soit idéal, les expériences de substitution isotopique donnent généralement des valeurs en dessous de 0.1, ce qui exige une bonne statistique de comptage pour les données. Grosso modo, la valeur du déterminant est la limite acceptable/faisable dans la précision statistique des $F_{Ti}(q)$ pour pouvoir déterminer les facteurs de structure partiels (*e.g.* pour un déterminant égal à 0.03 il faut avoir des barres d'erreurs en statistique de comptage qui sont plus petites que 3 %).

En général, les matrices qu'on trouve avec la substitution isotopique sont mal conditionnées, c'est à dire, presque singulières. Dans ce cas, il vaut mieux de faire une analyse de la matrice par décomposition des valeurs singulières (en anglais: Singular Value Decomposition ou SVD) [30]. L'explication de la mathématique de cette méthode est compliquée mais l'avantage est qu'on obtient l'erreur relative pour chaque $S(q)$ partiel et également le sens de l'erreur. Par exemple, on pourrait trouver qu'une erreur dans un sens positif pour $S_{\alpha\alpha}(q)$ produira une erreur dans un sens négatif pour $S_{\alpha\beta}(q)$.

Après, pour retrouver les erreurs absolues pour chaque $S(q)$ partiel il faut faire une analyse de “Turing Number”, dont la méthode est bien expliquée par Ludwig [31].

Comme les expériences NDIS durent en général plusieurs jours, il faut une très bonne stabilité des détecteurs et de l’environnement de l’échantillon – le diffractomètre D4 à l’ILL a été mis au point pour réaliser des expériences de substitution isotopique en particulier [16,17]. Les différences entre les diffractogrammes de $F_{Ti}(q)$ étant parfois d’environ 1 %, il faut aussi maîtriser suffisamment bien l’élaboration des 3 échantillons pour assurer que leurs structures soient identiques. Cela est souvent difficile parce que le haut prix et la faible disponibilité des isotopes minimisent les quantités disponibles pour les manipulations chimiques.

La Fig. 5 montre des données $F_{Ti}(q)$ pour 3 échantillons d’un alliage binaire (Ag_2Se) isotopiquement distincts: $^{107}\text{Ag}_2\text{Se}$, $^{109}\text{Ag}_2\text{Se}$, $^{nat}\text{Ag}_2\text{Se}$. Dans cette expérience [4], réalisée sur le diffractomètre D4b, le contraste (*i.e.* la variation en longueurs de diffusion entre les isotopes) était plutôt bon. On remarque en particulier la variation en intensité du “pre-peak” vers $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$. L’équation matricielle (l’Eq. (36)) est donnée par:

$$\begin{bmatrix} ^{107}F_T(q) \\ ^{nat}F_T(q) \\ ^{109}F_T(q) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.2594 & 0.0706 & 0.2706 \\ 0.0780 & 0.1654 & 0.2272 \\ 0.1559 & 0.1654 & 0.3211 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{\text{AgAg}}(q) \\ F_{\text{SeSe}}(q) \\ F_{\text{AgSe}}(q) \end{bmatrix}, \quad (39)$$

pour lequel $|A|_n = 0.029$ et dont l’inverse

$$\begin{bmatrix} F_{\text{AgAg}}(q) \\ F_{\text{SeSe}}(q) \\ F_{\text{AgSe}}(q) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 12.17 & 17.31 & -22.50 \\ 8.11 & 32.22 & -29.63 \\ -10.09 & -25.00 & 29.30 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} ^{107}F_T(q) \\ ^{nat}F_T(q) \\ ^{109}F_T(q) \end{bmatrix} \quad (40)$$

permet de calculer les 3 fonctions d’interférence partielles $F_{\alpha\beta}(q)$ représentées sur la Fig. 6. Les 3 fonctions de distribution de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ de la Fig. 7 sont ensuite obtenues par transformation Fourier (l’Eq. (27)). Les $g_{\alpha\beta}(r)$ montrent clairement que la distance au premier voisin (*i.e.* le premier pic) est la plus petite pour Ag–Se, et qu’il y a une forte anti-corrélation entre les distances correspondant aux paires d’atomes pareils (*i.e.* Ag–Ag, Se–Se) et celles correspondant aux paires d’atomes différents (Ag–Se). Cette anti-corrélation mène à une annulation efficace du charge moyen autour d’un atome quelconque pour $r \gtrsim 7 \text{ \AA}$ et est cohérente avec la structure d’un liquide ionique binaire.

Pour un composé contenant plus de 2 espèces atomiques, il est possible de déterminer, à partir des diffractogrammes $F_{Ti}(q)$ relatifs à seulement 3 échantillons de variation isotopique, la fonction d’interférence partielle $F_{xx}(q)$ pour l’un des espèces x . Dans ce cas, la distribution isotopique d’uniquement les atomes x est variable entre les 3 échantillons. Par soustraction des $F_{Ti}(q)$ relatifs à 2 échantillons (cf. l’Eq. (23)):

$$\begin{aligned} \Delta_{x(1-2)}F_T(q) &\stackrel{\text{def}}{=} F_{T1}(q) - F_{T2}(q) \\ &= c_x^2(\bar{b}_{x1}^2 - \bar{b}_{x2}^2)F_{xx}(q) + \sum_{\alpha \neq x}^n 2c_\alpha c_x \bar{b}_\alpha (\bar{b}_{x1} - \bar{b}_{x2})F_{\alpha x}(q), \end{aligned} \quad (41)$$

on obtient une fonction de “première différence” qui ne comprend que des partielles en x (*i.e.* les $F_{\alpha\alpha}$ ont été éliminés). Une soustraction entre deux autres $F_{Ti}(q)$ mène à un

Figure 5. Données d'une expérience de diffraction des neutrons avec substitution isotopique (NDIS): $F_T(q)$ pour 3 échantillons du composé binaire liquide Ag_2Se . Les 2 courbes du haut ont été décalées en ordonnée de 0.5 et de 1.0.

Figure 6. Facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(q) - 1 = F_{\alpha\beta}(q)$ du composé binaire liquide Ag₂Se obtenus par NDIS.

Figure 7. Fonctions de distribution de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ du composé binaire liquide Ag₂Se obtenus par NDIS.

résultat semblable. Finalement, par soustraction de 2 fonctions de première différence (liées à 3 échantillons), on obtient

$$\begin{aligned} \Delta_x^2 F_T(q) &\stackrel{\text{def}}{=} (\bar{b}_{x2} - \bar{b}_{x3}) [\Delta_{x(1-2)} F_T(q)] - (\bar{b}_{x1} - \bar{b}_{x2}) [\Delta_{x(2-3)} F_T(q)] \\ &= c_x^2 \left[(\bar{b}_{x2} - \bar{b}_{x3})(\bar{b}_{x1}^2 - \bar{b}_{x2}^2) - (\bar{b}_{x1} - \bar{b}_{x2})(\bar{b}_{x2}^2 - \bar{b}_{x3}^2) \right] F_{xx}(q), \end{aligned} \quad (42)$$

ce qui permet de résoudre $F_{xx}(q)$ par cette technique de “double différence” [1].

Toutes les procédures d’obtention des $S(q)$ partiels à partir des expériences de NDIS appliquent l’algèbre linéaire. Il faut reconnaître que souvent de telles opérations mathématiques sont numériquement instables et qu’il est très facile, par manque de prudence, d’obtenir des mauvais résultats. La méthode SVD que nous avons mentionnée ci-haut est en fait beaucoup plus commode. Pour un système d’équations (*i.e.* de diffractogrammes) sur-déterminé, le SVD est formellement équivalent aux méthodes de moindres carrés en ayant l’avantage d’éviter les erreurs numériques. De plus, pour un système sous-déterminé (*e.g.* le cas d’une “double différence”), le SVD mène à une bonne solution (ou estimation) pour tous les $S(q)$ partiels en donnant également une estimation de l’origine des erreurs et de leurs sens, comme nous avons déjà remarqué pour les alliages binaires.

3. DIFFRACTION ANOMALE DES RAYONS X (AXD)

3.1. Erreurs systématiques dans les mesures de diffraction des rayons X

Pour obtenir $d\sigma/d\Omega$ puis $S_T(q)$ d’un échantillon par diffraction des rayons X il faut naturellement soustraire les contributions à l’intensité provenant du bruit de fond et de l’environnement de l’échantillon, en tenant compte des corrections d’atténuation et de diffusion multiple qui sont plus importantes que dans le cas de la diffraction des neutrons. On verra aussi que les longueurs de diffusion sont dépendantes à la fois en q et en l’énergie incidente E .

Les rayons X, qui ont des rapports E/p (ici p = la quantité du mouvement) beaucoup plus importants que ceux des neutrons, n’ont pas le problème d’inélasticité Placzek résultant du recul des noyaux. Cependant, il y a d’autres processus de diffusion non élastique pour les rayons X tels que la fluorescence, la diffusion Raman résonante, et la diffusion Compton, dont les intensités doivent être soustraites pour obtenir la section efficace “élastique” ou “Rayleigh-Thomson” (R.T.) qui nous intéresse:

$$\begin{aligned} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_X^{\text{total}} &= \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_X^{\text{R.T.}} + \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_X^{\text{Fluo}} + \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_X^{\text{Raman}} \\ &\quad + \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_X^{\text{Compton}} + \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_X^{\text{autres}}, \end{aligned} \quad (43)$$

où l’on montre explicitement la dépendance non seulement en q mais aussi en énergie incidente E , et les “autres” processus ne sont pertinents qu’aux énergies très élevées

du rayon X [32]. La section efficace Rayleigh-Thomson se décompose par la suite de la manière déjà présentée dans l'Eq. (31):

$$\begin{aligned} \frac{1}{N} \left[\frac{d\sigma}{d\Omega}(q, E) \right]_{\text{X}}^{\text{R.T.}} &= S_{\text{T}}(q, E) + (\overline{b(q, E)^2} - \overline{b(q, E)}^2) \\ &= F_{\text{T}}(q, E) + \overline{b(q, E)^2}, \end{aligned} \quad (44)$$

où la dépendance en (q, E) des longueurs de diffusion b (voir la prochaine sous-section) est naturellement apporté à S_{T} et à F_{T} par les équations (29) et (23).

Lorsque l'énergie incidente E du rayon X devient suffisante pour éjecter un électron par l'effet photoélectrique, on parle d'un *seuil d'absorption* ($E \geq E_{\text{seuil}}$) pour la couche électronique où résidait l'électron (le plus souvent la couche K pour des mesures de diffraction). La fluorescence est une désexcitation atomique après cette absorption et émet des rayons X d'énergie $E_{\text{flu}} < E_{\text{seuil}}$ de manière isotrope.

La diffusion Raman résonante a lieu jusqu'en dessous d'un seuil d'absorption où E n'est pas suffisante pour éjecter un électron mais le rayon X peut interagir avec un état virtuel de cet électron et ainsi perdre de l'énergie. Cette perte $E - E_{\text{R}}$ reste constante lorsque E approche E_{seuil} mais l'interaction devient de plus en plus probable d'où l'intensité Raman augmente beaucoup très près du seuil. Le seuil atteint, E_{R} devient E_{flu} et l'on peut effectivement penser à la diffusion Raman résonante, qui est isotrope, comme une "presque fluorescence".

La diffusion Compton résulte d'une collision "balles de billiards" entre le rayon X et un électron quasiment libre (*e.g.* un électron de valence d'un métal). L'intensité Compton est fonction de la perte d'énergie du rayon X qui est à son tour fonction de l'angle de diffusion 2θ :

$$\Delta\lambda = (\lambda_f - \lambda_i) = \frac{h}{mc} [1 - \cos(2\theta)] , \quad (45)$$

où l'énergie incidente $E = hc/\lambda_i$ et l'on ignore ici les effets d'énergie de liaison. La section efficace de la diffusion Compton, intégrée sur toutes les échanges d'énergie, est plus ou moins indépendante de E mais est une fonction croissante de q . À haute q elle tend vers une valeur d'environ $1/Z$ de l'intensité de la diffusion "self" de l'atome: $b(q \sim 0, E)^2$. Pourtant, c'est plutôt à petit q où il peut être très difficile d'éliminer la diffusion Compton car sa spectre en énergie s'approche de très près de l'énergie incidente E [33].

Bien qu'une discrimination électronique en énergie (auprès du détecteur) suffit souvent pour éliminer la fluorescence et parfois pour enlever une bonne partie de la diffusion Compton, l'énergie de la diffusion Raman est trop près de l'énergie incidente/élastique E et requiert la présence d'un analyseur monocristallin devant le détecteur pour être bloquée (*i.e.* par non satisfaction de la condition Bragg). Par exemple, $E - E_{\text{R}}$ n'est que 56 eV pour le seuil K de Fe à 7112 eV, et en général $(E - E_{\text{R}})/E \approx 1\%$ pour les métaux de transition.

En somme, pour bien faire la diffraction des rayons X il faut bloquer ou soustraire les contributions à $d\sigma/d\Omega$ non-voulues afin d'isoler la partie Rayleigh-Thomson et puis la normaliser (*e.g.* par l'Eq. (44) en connaissant les $b(q, E)$). Notons qu'il n'y a pas d'équivalent d'une normalisation par vanadium pour les rayons X.

3.2. Détermination des facteurs de structure partiels par AXD

De manière analogue à celle de la substitution isotopique, la technique de diffraction anormale des rayons X (AXD) consiste à mesurer $S_T(q)$ (ou bien $F_T(q)$) sur des échantillons de structure identique mais ayant des distributions de longueurs de diffusion différentes. Les longueurs de diffusion pour les rayons X (symbol f et non b par convention) ne dépendent pas de l'isotope d'un élément Z donné, mais de l'énergie incidente du rayon X par l'effet *anormale* ou *résonant*:

$$f(q, E) = r_0 [Z M(q) + f'(E) + i f''(E)] , \quad (46)$$

où E est l'énergie incidente du rayon X, $r_0 = 2.818$ fm le rayon classique d'un électron, Z le nombre atomique, $M(q)$ la modulation du facteur de forme atomique qui varie de 1 ($q = 0$) à 0 ($q = \infty$), et finalement $f' = \Re(f_a)$ et $f'' = \Im(f_a)$ sont les parties réelle et imaginaire du terme anormal $f_a(E) = f'(E) + i f''(E)$ (exprimés en unités de nombre d'électrons). On ignorera ici la légère dépendance en q de $f_a(E)$. Près d'un seuil d'absorption, f' diminue par quelques e^- ce qui permet de changer la longueur de diffusion (voir la Fig. 8). Par commodité le coté basse énergie $E \lesssim E_{\text{seuil}}$ est exploité pour minimiser f'' et ainsi l'absorption. Une tabulation des valeurs de $M(q)$, $f'(E)$ et $f''(E)$ pour les états neutre et ionique des éléments différents est donnée dans la Ref. [34]. Certaines informations et calculs pour $f(q, E)$ sont maintenant disponibles sur le web [35].

Pour l'AXD on n'a pas besoin d'isotopes donc un même échantillon suffit mais il faut varier l'énergie incidente E , *e.g.* à une source de rayonnement synchrotron. Nous pouvons ainsi reprendre les formules de la section précédente pour une série d'expériences de diffraction anormale des rayons X:

$$F_{Ti}(q) = \sum_{\alpha, \beta}^n c_\alpha c_\beta f_{\alpha i}(q) f_{\beta i}^*(q) F_{\alpha \beta}(q) \quad (47)$$

où $f_{\alpha i}(q)$ est la longueur de diffusion pour l'espèce atomique α à l'énergie incidente E_i . Cette équation montre explicitement la dépendance en q des f , pour lesquels l'absorption importante des rayons X ne permet pas de négliger les parties imaginaires. Selon les éléments contenus dans l'échantillon, plusieurs seuils d'absorption peuvent être sondés. Notons que les $F_{\alpha \beta}(q)$ ici sont équivalents à ceux de l'Eq. (24) dépendant uniquement de la structure et non des longueurs de diffusion. Cette équivalence présuppose néanmoins une assez bonne sphéricité de la densité électronique $\rho_e(r)$ des atomes.

Les $F_{Ti}(q)$ sont obtenus après normalisation et les corrections des $d\sigma/d\Omega$ discutées précédemment (bruit de fond, diffusion par l'environnement d'échantillon, atténuation, diffusion multiple, fluorescence, Raman, Compton). Pour un composé de 2 espèces atomiques la matrice pour l'AXD devient:

$$\begin{aligned} \begin{bmatrix} F_{T1}(q) \\ F_{T2}(q) \\ F_{T3}(q) \end{bmatrix} &= \begin{bmatrix} c_x^2 f_{x1}^2(q) & c_y^2 f_{y1}^2(q) & c_x c_y [f_{x1}(q) f_{y1}^*(q) + f_{y1}(q) f_{x1}^*(q)] \\ c_x^2 f_{x2}^2(q) & c_y^2 f_{y2}^2(q) & c_x c_y [f_{x2}(q) f_{y2}^*(q) + f_{y2}(q) f_{x2}^*(q)] \\ c_x^2 f_{x3}^2(q) & c_y^2 f_{y3}^2(q) & c_x c_y [f_{x3}(q) f_{y3}^*(q) + f_{y3}(q) f_{x3}^*(q)] \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{xx}(q) \\ F_{yy}(q) \\ F_{xy}(q) \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} a_{11}(q) & a_{12}(q) & a_{13}(q) \\ a_{21}(q) & a_{22}(q) & a_{23}(q) \\ a_{31}(q) & a_{32}(q) & a_{33}(q) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{xx}(q) \\ F_{yy}(q) \\ F_{xy}(q) \end{bmatrix} , \end{aligned} \quad (48)$$

Figure 8. Variation de f' et de f'' près d'un seuil d'absorption des rayons X, en unités de nombre d'électrons.

où f^2 dénote $ff^* = |f|^2$. On voit facilement que chaque élément a_{ij} est de valeur réelle (en barns). Le déterminant normalisé $|A(q)|_n$, maintenant en fonction de q , est toujours calculé après avoir divisé chaque rang i de $[A_{ij}]$ par $[\sum_j a_{ij}^2(q)]^{1/2}$.

Les formules de première et deuxième différence deviennent alors pour l'AXD:

$$\begin{aligned}\Delta_{x(1-2)}F_T(q) &\stackrel{\text{def}}{=} F_{T1}(q) - F_{T2}(q) \\ &= c_x^2 [f_{x1}^2(q) - f_{x2}^2(q)] F_{xx}(q) \\ &\quad + \sum_{\alpha \neq x}^n c_{\alpha} c_x [f_{\alpha}(q) (f_{x1}^*(q) - f_{x2}^*(q)) + f_{\alpha}^*(q) (f_{x1}(q) - f_{x2}(q))] F_{\alpha x}(q)\end{aligned}\tag{49}$$

et

$$\begin{aligned}\Delta_x^2 F_T(q) &\stackrel{\text{def}}{=} \frac{1}{2} [(f_{x2}^*(q) - f_{x3}^*(q)) + (f_{x2}(q) - f_{x3}(q))] [\Delta_{x(1-2)}F_T(q)] \\ &\quad - \frac{1}{2} [(f_{x1}^*(q) - f_{x2}^*(q)) + (f_{x1}(q) - f_{x2}(q))] [\Delta_{x(2-3)}F_T(q)] \\ &= [\Re(f_{x2}(q)) - \Re(f_{x3}(q))] [F_{T1}(q) - F_{T2}(q)] \\ &\quad - [\Re(f_{x1}(q)) - \Re(f_{x2}(q))] [F_{T2}(q) - F_{T3}(q)] \\ &= c_x^2 \left[[\Re(f_{x2}(q)) - \Re(f_{x3}(q))] (f_{x1}^2(q) - f_{x2}^2(q)) \right. \\ &\quad \left. - [\Re(f_{x1}(q)) - \Re(f_{x2}(q))] (f_{x2}^2(q) - f_{x3}^2(q)) \right] F_{xx}(q)\end{aligned}\tag{50}$$

où les dernières expressions ont la commodité d'impliquer uniquement les normes et les parties réelles des longueurs de diffusion f . Une différence fondamentale des équations (49) et (50) pour l'AXD par rapport à celles pour le NDIS est qu'il faut supposer ici que les $f_{\alpha}(q)$ des atomes α ne changent pas trop lors de la variation de E près du seuil de l'atome x , tandis que pour le NDIS ce problème ne se présente pas.

Au lieu d'être limité par la disponibilité d'isotopes dans le cas du NDIS, nous sommes pour l'AXD contraints par l'existence de seuils d'absorption E_{seuil} des éléments Z dans l'échantillon qui soient à la fois accessibles et assez élevées pour que la gamme de $q = 4\pi E_{\text{seuil}} \sin \theta / hc$ explorée soit suffisamment grande. Pour obtenir une bonne transformation Fourier des $S_{\alpha\beta}(q) = F_{\alpha\beta}(q) + 1$ en $g_{\alpha\beta}(r)$, une gamme en q d'au moins $10 \text{ \AA}^{-1}$ est généralement nécessaire, ce qui est fourni par $E_{\text{seuil}} \approx 10 \text{ keV}$. Les éléments ayant des énergies d'absorption entre 10 keV et 50 keV (ce dernier étant souvent le maximum possible aux synchrotrons de 3ème génération) varient de Ga ($Z = 31$) à Gd ($Z = 64$) pour le seuil K, et de Tm ($Z = 69$) à U ($Z = 92$) pour les seuils L (offrant une variation de f' plus faible que pour les seuils K). On voit donc que l'AXD est une technique mieux exploitée pour les éléments de $Z > 30$.

Pour les éléments de Z important le contraste en longueur de diffusion offert par l'AXD est généralement comparable à celui pour le NDIS. La commodité d'un seul échantillon pour l'AXD est compensée par le fait que l'analyse des données est moins simple que dans le cas du NDIS, due aux processus Compton et Raman, aux effets d'atténuation et de diffusion multiple plus importants, et à la dépendance en q de la matrice résultant du facteur de forme atomique $M(q)$ qui est d'ailleurs légèrement fonction de la structure chimique du composé. La forte décroissance de ce facteur $M(q)$

aux grandes valeurs de q , en raison des larges tailles des nuages d'électrons atomiques, mène naturellement à une résolution dans l'espace réel (*i.e.* pour $g(r)$) qui est inférieure à celle obtainable par diffraction des neutrons. Finalement, la variation de f' près d'un seuil d'absorption n'est généralement pas mesurable ni calculable avec une bonne précision et dépend un peu de l'environnement chimique de l'élément.

La Ref. [36] donne un bon exemple d'une expérience d'AXD portant des informations sur la structure d'hydratation de l'anion Br^- grâce à l'obtention d'une fonction de première différence $\Delta_{\text{Br}} F_{\text{T}}(q)$ et de sa transformation Fourier.

4. LA DIFFRACTION DES NEUTRONS ET DES RAYONS X COUPLÉE

Puisque les longueurs de diffusion pour les neutrons (dépendantes du poids atomique et de l'interaction nucléaire) et celles pour les rayons X (dépendantes du nombre atomique et de l'interaction électrique) ne sont pas a priori corrélées (voir la Fig. 9), une combinaison ou couplage des mesures de diffraction par ces 2 techniques devrait offrir davantage de contraste entre les diffractogrammes $S_{\text{T}}(q)$ pour la détermination des facteurs de structures partiels $S_{\alpha\beta}(q)$. La matrice liant les $S_{\text{T}}(q)$ (ou $F_{\text{T}}(q)$) avec les $S_{\alpha\beta}(q)$ (ou $F_{\alpha\beta}(q)$) comprendra donc des rangs "neutrons" (N) provenant de l'Eq. (36) et des rangs "rayons X" (X) provenant de l'Eq. (48), l'ensemble devenant alors dépendant de q .

L'utilisation conjointe de ces 2 techniques permet donc d'exploiter non seulement 2 types de longueurs de diffusion (b et f) pour chaque élément de l'échantillon, mais aussi 2 façons indépendantes de varier les longueurs de diffusion (NDIS et AXD). Cette souplesse constitue la complémentarité essentielle des neutrons et des rayons X pour la détermination des $S_{\alpha\beta}(q)$ et donc des $g_{\alpha\beta}(r)$.

Cependant, la combinaison de ces 2 techniques engendre aussi quelques difficultés d'analyses des données. En particulier, on ne peut plus annuler certaines erreurs systématiques résiduelles par "soustraction" (*i.e.* par combinaisons linéaires des diffractogrammes dans la matrice), comme il est possible dans le cas des diffractogrammes obtenus par une seule technique. Il faut plutôt procéder à des corrections des sections efficaces $[d\sigma/d\Omega]_{\text{X}}$ et $[d\sigma/d\Omega]_{\text{N}}$ assez exactes pour que les erreurs systématiques résiduelles soient bien plus petites que la différence entre ces sections efficaces, c'est à dire, bien plus petites que le contraste. Par exemple, la soustraction de l'intensité provenant de l'environnement/container de l'échantillon ainsi que du bruit de fond exige un très bon traitement lorsque les diffractogrammes X et N sont combinés. De plus, la normalisation en absolu des $S(q)$, souvent difficile à faire, doit être assez précise. Il faut aussi confirmer que la même partie de l'échantillon est sondée par les 2 techniques, puisque les rayons X sont généralement plus sensibles à la surface de l'échantillon (encore en raison de plus d'absorption). Finalement, la différence en résolution [37] des 2 appareillages X et N nécessite éventuellement de (dé)convoluer les diffractogrammes préalablement au calcul matriciel. À part ces facteurs expérimentaux, il faut également se rendre compte qu'une éventuelle non-sphéricité importante de la densité électronique $\rho_{\text{e}}(r)$ des atomes remettrait en question l'isotropie du facteur de forme $M(q)$ – c'est à dire, les neutrons et les rayons X ne diffracteraient plus de la même structure.

Figure 9. Les grandeurs relatives des longueurs de diffusion b (neutrons) et f (rayons X), ici dénotées “scattering amplitude”, en fonction du poids atomique. Notons la dépendance en $q \propto \sin \theta / \lambda$ pour les rayons X mais non pour les neutrons. D’après Bacon (1975).

Pour illustrer l’avantage de la combinaison des diffractogrammes N et X, on prend l’exemple des facteurs de structure partiels de l’eau: $S_{\alpha\beta}(q)$ ou $\alpha, \beta = \text{H, O}$. D’un intérêt particulier est le facteur de structure oxygène-oxygène $S_{\text{OO}}(q)$ portant des informations sur la structure (intermoléculaire) des liaisons d’hydrogène (*i.e.* H-bonds). La diffraction des rayons X “voit” principalement les atomes d’oxygène ($Z = 8$) au dépit des atomes d’hydrogène ($Z = 1$), mais le seuil d’absorption de l’oxygène est trop faible en énergie pour donner une gamme suffisante en q (de même pour le seuil d’hydrogène) donc l’AXD n’est pas rentable. Le NDIS, quant à lui, n’est pas très bien adapté à la détermination de $S_{\text{OO}}(q)$ car il n’existe pas d’isotopes d’oxygène appropriés. Par contre, la combinaison du NDIS sur l’hydrogène (*i.e.* 2 échantillons ayant des deutérations différentes) plus un diffractogramme des rayons X “normale” (*i.e.* sans faire jouer l’effet anormal) devrait augmenter beaucoup le contraste et ainsi permettre une robuste détermination de tous les 3 facteurs de structure partiels.

D'abord on considère le contraste lorsque seulement le NDIS est employé. Pour minimiser les diffusions incohérente et multiple provenant de l'hydrogène, on se limite à une deutération minimum de 60 %. Les 3 échantillons de NDIS sont alors de compositions: 1) 0 % H, 2) 20 % H, et 3) 40 % H sur les sites $Z = 1$. Notons que les deutérons $D = {}^2\text{H}$ se substituent pour les ${}^1\text{H}$ de manière aléatoire, sans corrélations en positions, pour assurer la bonne longueur de diffusion moyenne $\bar{b}$ des sites $Z = 1$. Après que les corrections discutées précédemment sont apportées aux 3 diffractogrammes N et la partie "self" est soustraite, les fonctions d'interférence totaux $F_{Ti}(q)$ sont obtenues, ayant des unités en barns et convergant à 0 pour $q \rightarrow \infty$. La matrice qui les lie aux facteurs de structure partiels (sans dimension) $S_{\alpha\beta}(q) - 1 = F_{\alpha\beta}(q)$ est alors:

$$\begin{bmatrix} F_{T,0.0H}(q) \\ F_{T,0.2H}(q) \\ F_{T,0.4H}(q) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 19.78 & 3.742 & 17.21 \\ 9.356 & 3.742 & 11.83 \\ 2.7919 & 3.742 & 6.4642 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{HH}(q) - 1 \\ S_{OO}(q) - 1 \\ S_{OH}(q) - 1 \end{bmatrix}, \quad (51)$$

dont le déterminant normalisé $|A|_{\text{NDIS}} = 0.0236$ est typique pour le NDIS, mais l'absence de substitution isotopique sur l'oxygène rend le calcul assez peu sensible à $S_{OO}(q)$.

Maintenant on remplace le diffractogramme N de l'échantillon de 40 % H par une diffractogramme X à une énergie incidente de $E = 20$ keV. La matrice devient alors dépendante en q et à $q = 5 \text{ \AA}^{-1}$ elle est donnée par:

$$\begin{bmatrix} F_{T,0.0H}(q) \\ F_{T,0.2H}(q) \\ F_{T,X}(q) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 19.78 & 3.742 & 17.21 \\ 9.356 & 3.742 & 11.83 \\ 0.0596 & 7.973 & 1.379 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} S_{HH}(q) - 1 \\ S_{OO}(q) - 1 \\ S_{OH}(q) - 1 \end{bmatrix}, \quad (52)$$

qui a un déterminant normalisé de $|A|_{\text{NDIS+X}} = 0.159$, soit presque 7 fois $|A|_{\text{NDIS}}$, et indiquant un conditionnement exceptionnel pour l'inversion de la matrice:

$$\begin{bmatrix} S_{HH}(q) - 1 \\ S_{OO}(q) - 1 \\ S_{OH}(q) - 1 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.1683 & -0.2491 & 0.0379 \\ 0.0230 & -0.0495 & 0.1379 \\ -0.1404 & 0.2971 & -0.0736 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} F_{0.0H}(q) \\ F_{0.2H}(q) \\ F_X(q) \end{bmatrix} \quad (53)$$

qui détermine les $S_{\alpha\beta}(q)$ et puis les $g_{\alpha\beta}(r)$ par transformation Fourier. Le contraste entre des $F_{Ti}(q)$ dans la matrice NDIS+X est en effet tellement bon qu'il devrait pouvoir dépasser confortablement les éventuelles erreurs systématiques résiduelles de ceux-ci.

Bien que l'eau soit un exemple impressionnant en ce qui regarde l'amélioration du contraste lorsque la diffraction des rayons X est apportée à la détermination de ses facteurs de structure partiels, ce système de faible nombre atomique Z présente pourtant plusieurs problèmes. Les distributions électroniques des atomes H/D et O ne sont guère sphériques dans la molécule d'eau, et par conséquent les neutrons et les rayons X ne voient pas exactement les mêmes centres de diffusion. Côté neutrons, les faibles masses des atomes H et D engendrent d'importantes et imprécises corrections de diffusion inélastique, tandis que la forte diffusion incohérente des atomes H produit beaucoup de diffusion multiple. De plus, le facteur de 2 entre les masses des atomes H et D mène à de subtiles différences structurales entre l'eau protonée et deutériée à une température donnée [38]. Côté rayons X, le très faible nombre atomique des atomes H donne un rapport très défavorable (proportionnel à Z) des intensités de diffusion Rayleigh-Thomson et de diffusion Compton – et la contamination par cette dernière est encore plus difficile à calculer précisément car très dépendante de la nature de la liaison complexe de l'électron provenant de l'atome de l'hydrogène. Bref, le bon couplage des techniques de NDIS et de diffraction des rayons X s'avère difficile pour des systèmes de faible nombre atomique.

Un meilleur exemple de l'aide apporté par les rayons X dans la détermination des facteurs de structure partiels est l'étude par Barnes, *et al*, sur le composé binaire liquide TlSe [8]. Les distributions électroniques des atomes Tl et Se étant assez sphériques dans ce système de nombres atomiques Z moyens, et les effets de diffusion inélastique (neutrons) et de diffusion Compton (rayons X) étant assez faibles, la combinaison des techniques de NDIS et de diffraction des rayons X peut ici être effectuée de manière assez propre. La Fig. 10 montre les résultats pour les trois $S_{\alpha\beta}(q)$ lorsque seulement le NDIS est employé. On voit que la précision statistique de l'expérience, menée sur le diffractomètre D4b à l'ILL, n'est pas vraiment suffisante pour une adéquate résolution des facteurs de structure partiels. Effectivement, le déterminant normalisé $|A|_{\text{NDIS}} = 0.005$ met l'expérience à la limite de faisabilité. La Fig. 11 montre les résultats lorsque l'un des diffractogrammes N a été remplacé par un diffractogramme X. Le déterminant normalisé devient alors $|A|_{\text{NDIS+X}} = 0.088$, soit plus qu'un facteur de 17 d'amélioration. Ces facteurs de structure partiels améliorés ont donné les $g_{\alpha\beta}(r)$ de Fig. 12 après transformation Fourier.

En général, lorsque 3 diffractogrammes NDIS sont déjà disponibles pour un composé binaire (*i.e.* provenant de 3 échantillons ayant des distributions isotopiques différentes), l'adjonction d'un diffractogramme X n'amène pas forcément à une meilleure détermination des 3 facteurs de structure partiels. Pour comprendre cela, on définit d'abord $R_{\min} = \min(b_{1i}/b_{2i})$ et $R_{\max} = \max(b_{2i}/b_{1i})$ comme les rapports extrêmes des longueurs de diffusion cohérentes des 2 éléments parmi les 3 échantillons NDIS. Ensuite, on considère la condition suivante pour le rapport des longueurs de diffusion (à $q = 0$) des 2 éléments correspondant au diffractogramme X: $f_1(0)/f_2(0) < R_{\min}$ ou bien $f_1(0)/f_2(0) > R_{\max}$, c'est à dire, si l'expérience de diffraction X fournit un rapport de longueurs de diffusion plus extrême que celui déjà existant parmi les expériences NDIS. Si cette condition-là est satisfaite, le remplacement de l'un des 3 diffractogrammes NDIS par le diffractogramme X améliore toujours le conditionnement de la matrice employée pour obtenir les 3 facteurs de structure partiels. Sinon, le diffractogramme X pourrait toujours être ajouté aux 3 autres, ainsi fournissant 4 "équations" pour 3 inconnus, donc un système sur-déterminé et résoluble par SVD (Singular Value Decomposition [30])

Figure 10. Facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(q)$ du composé binaire liquide TlSe obtenus par NDIS seulement.

Figure 11. Facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(q)$ du composé binaire liquide TlSe obtenus par NDIS plus diffraction X.

Figure 12. Fonctions de distribution de paires partielles $g_{\alpha\beta}(r)$ du composé binaire liquide TiSe obtenus par NDIS plus diffraction X. Les 2 courbes du haut ont été décalées en ordonnée de 2 et de 4.

ou par d'autres méthodes de moindres carrés. Dans ce cas encore, un avantage significatif n'est acquis que si le rapport des longueurs de diffusion X , $f_1(0)/f_2(0)$, est assez différent (mais pas nécessairement plus extrême) que les rapports b_{1i}/b_{2i} parmi les 3 échantillons NDIS; sinon il s'agit plutôt d'une confirmation de l'auto-cohérence entre les 3 diffractogrammes NDIS.

Une étude récente a été menée sur le composé Ga_2Te_3 liquide pour laquelle et le NDIS et l'AXD ont été exploités [9]. La substitution isotopique sur Te a fourni 3 diffractogrammes N, et l'effet anormal près du seuil K de Te a fourni 2 diffractogrammes X. Les 3 facteurs de structure partiels ont été calculés de ces 5 diffractogrammes par SVD.

Finalement, de bons résultats pour des fonctions de première différence et pour des facteurs des structure partiels ont été obtenus pour les verres covalents PSe [10] et GeO_2 [11] en exploitant les diffractions N et X.

En conclusion, on a vu que la combinaison des techniques de diffraction des neutrons et de diffraction des rayons X peut apporter de forts avantages à la détermination de facteurs de structure partiels, *e.g.* l'accessibilité à un plus grand nombre d'éléments ainsi qu'un meilleur contraste en longueurs de diffusion, par rapport à l'exploitation de soit NDIS seul soit AXD seul. Par contre, il reste du travail à faire en ce qui concerne la mise au point des techniques de mesure et d'analyse de données pour la diffraction des neutrons et des rayons X couplée, surtout pour des systèmes ayant des atomes de faible nombre atomique.

5. AU-DELÀ DE LA SIMPLE DÉTERMINATION DES FACTEURS DE STRUCTURE PARTIELS ET DES FONCTIONS DE DISTRIBUTION DE PAIRES PARTIELLES

Jusqu'au milieu des années 1980, l'interprétation des données structurales (pour les liquides/amorphes) était basée principalement sur les distances interatomiques correspondant aux pics en $g(r)$ et sur les nombres de coordination moyens obtenus par l'intégration appropriée de $g(r)$. Ces informations étaient alors utilisées pour élaborer des modèles 3-dimensionnels de la structure y compris l'arrangement et la nature des liaisons électroniques, souvent en faisant référence et comparaison à des structures cristallines connues. Depuis ce moment-là, la puissance calculatoire des ordinateurs a beaucoup augmenté et permet à l'expérimentateur d'aujourd'hui de nouvelles méthodes d'analyse des données structurales d'un système désordonné. Ces méthodes peuvent être classées selon 2 catégories: la simulation par ordinateur du système (*e.g.* méthodes de Monte Carlo ou de Dynamique Moléculaire), et la comparaison des données expérimentales avec des modèles structurales (3-D) soit calculées soit affinées par ordinateur.

5.1. Simulation par Monte Carlo et par Dynamique Moléculaire

La simulation de la structure des liquides par Monte Carlo, Dynamique Moléculaire, ou par des méthodes d'équations d'intégrales (telles que les méthodes de Hypernetted Chain

ou de Percus Yevick), sont des techniques de nos jours bien établies. Dans chacune de ces méthodes, les interactions entre les atomes du système/matériau sont décrites par un potentiel interatomique (d'habitude n'impliquant que des paires d'atomes). Pour une description complète de ces méthodes de simulation, y compris les avantages et les désavantages respectifs, voir le livre par Allen and Tildesley [39] pour les méthodes de Monte Carlo et de Dynamique Moléculaire, et le livre par Egelstaff [18] pour les méthodes d'équations d'intégrales.

Aujourd'hui, un nombre important de logiciels sont disponibles qui exploitent ces méthodes de simulation, et la littérature scientifique fournit également un choix important de potentiels interatomiques. En employant ces logiciels, l'expérimentateur arrive facilement à simuler des systèmes de liquides simples et à comparer les résultats aux données expérimentales. En effet, cette comparaison sert bien à confirmer la fiabilité des potentiels interatomiques employés. Cependant, à part les applications aux systèmes les plus simples, il est clair que les simulations basées sur des simples potentiels de paires additifs ne donnent pas de résultats en bon accord avec les données (voir par exemple l'étude sur Ag_2Se [4] déjà discutée).

Au cours des années 1990, de nouvelles méthodes de simulation ont été développées pour les liquides/verres, telles que *Ab-Initio Molecular Dynamics* et *Quantum Monte Carlo* qui sont plus complexes et essaient de simuler la structure à partir des principes fondamentaux de la mécanique quantique qui ne requièrent pas de calcul préalable des potentiels de paires. Ces simulations sont cependant très coûteuses en temps de calcul et à présent sont donc limitées aux structures ne comprenant plus que quelques centaines d'atomes. Par conséquent, l'accord de leurs résultats avec les données expérimentales est souvent mauvais aux petites valeurs de q (car correspondant aux grandes échelles de distance). Il reste donc un challenge théorique important de simuler précisément la structure des liquides ou des verres, et il est clair que des données expérimentales de haute qualité seront d'autant plus nécessaires pour tester rigoureusement les nouvelles méthodes de simulation. Dans le cas des verres, en fait, la situation est encore plus compliquée par la nature hors-équilibre du système et par la difficulté des simulations de refroidir assez lentement les liquides pour former des verres bien comparables aux ceux des expériences.

5.2. Méthodes d'affinement structural

À la suite d'une évolution de réflexion durant une vingtaine d'années, s'est bien établie l'idée d'affiner par ordinateur des modèles structurales atomiques (tri-dimensionnelles) des liquides et des verres. À présent il y a 2 méthodes principales en usage courant: la méthode de Reverse Monte Carlo (RMC) [40] et la méthode d'Empirical Potential Structural Refinement (EPSR) [41].

Les algorithmes des 2 méthodes commencent par l'élaboration d'un modèle initiale (dans l'ordinateur) de la structure du liquide/verre en question. Les fonctions de distribution de paires partielles et/ou les facteurs de structures partiels sont alors calculés à partir du modèle puis comparés aux données expérimentales. Le modèle est par la suite affiné jusqu'à ce qu'un bon accord avec les données soit obtenu. L'idée est que, à la fin de la procédure d'affinement, le modèle de l'ordinateur est une bonne représentation de la structure de l'échantillon de liquide/verre.

La méthode RMC est basée sur la méthode Metropolis Monte Carlo et implique des déplacements successifs des atomes individuels dans la structure simulée, les $g(r)$ ou $S(q)$ de celle-ci étant comparés aux données expérimentales en termes d'un χ^2 calculé après chaque déplacement atomique. Si le déplacement améliore le χ^2 , il est accepté, sinon il est accepté seulement selon une certaine probabilité "facteur de Boltzmann" comme pour les simulations de Monte Carlo classique. Le χ^2 finit par converger à une valeur stable et une série de déplacements supplémentaires fournit un ensemble de structures qui sont par la suite moyennées pour produire la structure finale de la simulation RMC. Les avantages de la méthode RMC sont la facilité et la souplesse d'emploi et le fait que les logiciels sont obtenus gratuitement et sans peine. De plus, il est relativement facile de modifier les logiciels en ajoutant, par exemple, des contraintes sur les nombres de coordination moyens (*e.g.* obtenus par NMR), ou bien en exigeant une certaine cohérence entre le modèle et l'ordre atomique local en fonction des considérations chimiques ou d'autres données comme de l'EXAFS. Un désavantage est qu'il est difficile d'incorporer les structures moléculaires dans le modèle RMC, à part l'utilisation des contraintes plutôt brutes. Il faut également faire attention à ce que la simulation RMC ne se piège pas dans un minimum local de χ^2 .

La méthode EPSR est, comme le RMC, basée sur une procédure d'affinement structural via simulation Monte Carlo. Au début d'un affinement EPSR d'un liquide, le modèle initial de l'ordinateur est accordé la bonne densité et la bonne température et de plus, un potentiel de paires initial est incorporé pour les interactions entre les atomes. Ce potentiel initial est d'habitude choisi pour être aussi réaliste que possible. Contrairement au RMC, il n'est pas difficile d'élaborer et maintenir des structures moléculaires lors d'une simulation EPSR. La première étape est d'équilibrer la structure du modèle en employant le potentiel initial. Ensuite, la comparaison entre les $g(r)$ (ou les $S(q)$) calculé et expérimental permet de déduire un potentiel empirique U_{emp} . Ce nouveau potentiel est alors employé pour équilibrer de nouveau la structure du modèle, suivi par une nouvelle comparaison avec l'expérience donnant un potentiel U_{emp} mieux adapté, et ainsi de suite. Ces itérations continuent jusqu'à ce qu'il n'y a plus d'amélioration significative dans la comparaison avec les données expérimentales. Le résultat est un modèle de la structure qui est cohérente à la fois avec les données et avec un potentiel d'une certaine forme fonctionnelle. La méthode EPSR est de plus en plus utilisée pour l'affinement de la structure des liquides moléculaires complexes. En plus de la modélisation des positions atomiques, les logiciels EPSR permettent le calcul des cartes de corrélations orientationnelles et des cartes de densité spatiale qui aident la compréhension des interactions moléculaires présentes dans le liquide.

Certains ont critiqué l'utilisation de ces méthodes d'affinement structural (RMC et EPSR) en signalant que les modèles ainsi obtenus ne sont pas uniques – c'est à dire, que vraisemblablement d'autres modèles sont obtenables qui sont aussi bien cohérents avec les données expérimentales (et avec les contraintes choisies). La réponse juste est qu'il n'est jamais le cas que seulement un modèle structural soit cohérent avec les résultats d'une expérience réelle, quoi que soit la méthode d'analyse ou de modélisation. L'important est de pouvoir obtenir un modèle qui est cohérent avec les données et qui peut être ensuite interprété dans un contexte théorique et/ou comparé aux résultats des autres expériences. Dans ce but-ci, les modèles tri-dimensionnels affinés par RMC ou par EPSR ont l'avantage sur d'autres formes de résultats tels que les simples fonctions uni-dimensionnelles de $g_{\alpha\beta}(r)$ ou $S_{\alpha\beta}(q)$.

Une autre critique est que les méthodes RMC et/ou EPSR permettent la détermination de m facteurs de structures partiels à partir de moins que m diffractogrammes, c'est à dire, la solution d'un système d'équations sous-déterminé. Cette critique devrait être examinée avec prudence. Par exemple, dans une expérience de diffraction sur un liquide binaire dont les 2 espèces atomiques ont exactement la même longueur de diffusion, les données de diffraction ne donnent aucune information concernant l'arrangement des atomes de type A autour des atomes de type B. Ceci est évident car les quanta diffractés ne pouvaient pas distinguer les 2 types d'atomes, et donc l'on n'a mesuré que $S_{NN}(q)$. En effet, si maintenant un affinement RMC sans contraintes est effectué sur de telles données de diffraction, il produira 3 facteurs de structure partiels qui sont identiques, comme prévu. Si l'on apporte des contraintes à la simulation, par exemple l'exigence de certains nombres de coordination moyens ou de certaines distances interatomiques minimales, les 3 facteurs de structure partiels deviennent alors différents les uns des autres. Il est cependant clair que ces différences résultent purement des contraintes appliquées, et qu'un autre choix de contraintes pourrait mener à un autre résultat aussi bien valable. Tout cela souligne une difficulté de ces méthodes d'affinement structural: à présent, il n'y a pas de paramètre obtainable de ces affinements qui puisse indiquer l'influence ou le "poids" relatif des données expérimentales par rapport à celui des contraintes, sur la structure résultant de l'affinement.

Références

1. P. Chieux, J. Mol. Struct. **296**, 177 (1993).
2. J.E. Enderby et A.C. Barnes, Rep. Prog. Phys. **53**, 85 (1990).
3. P. Chieux, dans *Neutron Diffraction*, édité par H. Dachs (Springer-Verlag, Berlin, 1978), Topics in Current Physics **6**, pp. 271–302.
4. A.C. Barnes, S.B. Lague, P.S. Salmon et H.E. Fischer, J. Phys. Condens. Matter **9**, 6159 (1997).
5. Ingrid Petri, Philip S. Salmon et Henry E. Fischer, Phys. Rev. Lett. **84**, 2413 (2000); I. Petri, P.S. Salmon et H.E. Fischer, ILL Annual Report 1998, p. 52.
6. Yoshio Waseda, *Novel application of anomalous (resonance) x-ray scattering for structural characterization of disordered materials* (Springer-Verlag, Berlin, 1984), Lecture Notes in Physics **204**.
7. J.B. Suck, D. Raoux, P. Chieux et C. Riekel (éds.), *Methods in the determination of partial structure factors* (World Scientific, Singapore, 1993).
8. A.C. Barnes, S.B. Lague, M.A. Hamilton, H.E. Fischer, A.N. Fitch et E. Doryhee, J. Phys. Condens. Matter. **10**, L645 (1998).

9. P. Buchanan, A.C. Barnes, K.R. Whittle, M.A. Hamilton, A.N. Fitch et H.E. Fischer, *Molec. Phys.* **99**, 767 (2001).
10. A.C. Barnes, M.A. Hamilton, P. Buchanan et M.L. Saboungi, *J. Non-Cryst. Solids* **250-252**, 393 (1999).
11. D.L. Price, M.L. Saboungi et A.C. Barnes, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 3207 (1998).
12. Voir, par exemple, <http://www.isis.rl.ac.uk/disordered> pour plus d'informations sur la diffraction des neutrons provenant d'une source pulsée.
13. A.C. Wright, *J. Non-Cryst. Solids* **159**, 264 (1993); D.I. Grimley, A.C. Wright et R.N. Sinclair, *J. Non-Cryst. Solids* **119**, 49 (1990).
14. A-J. Dianoux and G. Lander (éds.), *Neutron data booklet* (Institut Laue-Langevin, avril 2002).
15. Varley F. Sears, *Neutron News* **3**, 26 (1992); les mêmes informations sont aussi disponibles à <http://www.ncnr.nist.gov/resources/n-lengths>.
16. H.E. Fischer, G.J. Cuello, P. Palteau, D. Feltin, A.C. Barnes, Y.S. Badyal et J.M. Simonson, *Appl. Phys. A* **74**, S160-S162 (2002).
17. Voir <http://www.ill.fr/YellowBook/D4> pour des informations mises à jour sur le diffractomètre à neutrons D4.
18. P.A. Egelstaff, *An introduction to the liquid state*, 2nd edition (Oxford University Press, Oxford, 1992).
19. T.E. Faber et J.M. Ziman, *Phil. Mag.* **11**, 153 (1965).
20. N.E. Cusack, *The Physics of Structurally Disordered Matter* (Adam-Hilger, Bristol, 1987).
21. A.B. Bhatia et D.E. Thornton, *Phys. Rev. B* **2**, 3004 (1970).
22. H.H. Paalman et C.J. Pings, *J. Appl. Phys.* **33**, 2635 (1962).
23. Alan K. Soper et P.A. Egelstaff, *Nucl. Instr. Methods* **178**, 415 (1980).
24. T. Bausenwein, H. Bertagnolli, K. Tödheide et P. Chieux, *Nucl. Instr. Methods B* **61**, 527 (1991).
25. G. Placzek, *Phys. Rev.* **86**, 377 (1952).
26. J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel et S.H. Koenig, *Phys. Rev. A* **7**, 2130 (1973).
27. A.K. Soper, W.S. Howells, A.C. Hannon, J.Z. Turner et D.T. Bowron, *ATLAS manual: Analysis of time-of-flight diffractometer data from liquid and amorphous samples* (Rutherford Appleton Laboratory Report for ISIS, décembre 2000).
28. H.E. Fischer, *mémoire présenté pour l'obtention d'une habilitation à diriger les recherches (DHDR)* (Université Joseph Fourier, Grenoble, 1997).
29. G.E. Bacon, *Neutron Diffraction*, 3rd edition (Clarendon Press, Oxford, 1975).

30. William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling et Brian P. Flannery, *Numerical Recipes in C*, 2nd edition (Cambridge University Press, 1995).
31. K.F. Ludwig, W.K. Warburton, L. Wilson and A.I. Bienenstock, J. Chem. Phys. **87**, 604 (1987).
32. A.C. Thompson et D. Vaughan (éds.), *X-ray data booklet* (Lawrence Berkeley National Laboratory, janvier 2002); <http://xdb.lbl.gov>.
33. J.M. Tonnerre, thèse doctorale de l'Université de Paris-Sud (1989).
34. A.J.C. Wilson, *International Tables for X-ray Crystallography*, vol. C (Kluwer, London, 1995).
35. Voir <http://physics.nist.gov/PhysRefData/FFast/Text/cover.html> et aussi http://www-cxro.lbl.gov/optical_constants/asf.html.
36. S. Ramos, A.C. Barnes, G.W. Neilson, D. Thiaudiere et S. Lequien, J. Phys. Condens. Matter **11**, A203 (1999).
37. L.W. Finger, D.E. Cox et A.P. Jephcoat, J. Appl. Cryst. **27**, 892 (1994); B. van Laar et W.B. Yelon, J. Appl. Cryst. **17**, 47 (1984); G. Caglioti, A. Paoletti et F.P. Ricci, Nucl. Instrum. and Meth. **9**, 195 (1960); G. Caglioti, A. Paoletti et F.P. Ricci, Nucl. Instrum. **3**, 223 (1958).
38. Y.S. Badyal, M.L. Saboungi, D.L. Price, S.D. Shastri, D.R. Haefner et A.K. Soper, J. Chem. Phys. **112**, 9206 (2000).
39. M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer simulation of liquids* (Clarendon Press, Oxford, 1987).
40. R.L. McGreevy, J. Phys. Condens. Matter **13**, R877–R913 (2001).
41. A.K. Soper, J. Molec. Liquids **78**, 179 (1998); A.K. Soper, Chem. Phys. **202**, 295 (1996).