

55376  
1985  
3

N° d'ordre 655

Année 1985

55376  
1985  
3

THESE  
présentée  
à l'Université des Sciences et Techniques de Lille  
pour obtenir le grade de  
DOCTEUR ès SCIENCES PHYSIQUES

par

**Françoise LECLERCQ**  
Ingénieur Chimiste H.E.I.



**LES SOLUTIONS DE METAUX DANS L'AMMONIAC  
LIQUIDE ET LEURS COMPOSES SOLIDES**

**ETUDE DE LA TRANSITION NON METAL - METAL  
ET DE LA REGION CRITIQUE**

**STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES COMPOSES SOLIDES**

Soutenue le 7 juin 1985 devant la Commission d'Examen :

Messieurs R. FOURET, Président, Rapporteur  
P. DAMAY  
W. PRESS, Rapporteurs  
J.P. BADIALI  
J.P. BONNELLE  
P. CHIEUX  
G. LEPOUTRE, Examineurs

*A mes Parents*

La réalisation des travaux rapportés dans ce mémoire a pu aboutir grâce à la collaboration de nombreuses personnes et ce à tous niveaux : participation aux expériences scientifiques, profit de l'expérience acquise, discussions multiples, initiation aux diverses techniques, prise en charge de la réalisation matérielle de ce document, apport de l'entourage sur le plan humain. Je tiens donc à remercier très sincèrement ici :

Pierre DAMAY

Jean-Pierre LELIEUR

Gérard LEPOUTRE

et tous mes collègues du laboratoire de Chimie Physique de Lille

Marc BEE

Dominique BROCHIER

Pierre CHTEUX

José DIANOUX

Werner PRESS

Serge PUJOL

Peter TIMMINS, de l'Institut Laue Langevin de Grenoble

Pascal DEVOLDER de l'Université des Sciences et Techniques de Lille

Brigitte CONEIM de Secrétariat Service Express

Le personnel des services imprimerie et photocopie du Polytechnicum de Lille

Que les personnes qui ont accepté de juger ce travail trouvent ici l'expression de ma gratitude, en particulier Monsieur FOURET pour s'être intéressé à cette étude et avoir accepté la présidence du Jury.

## SOMMAIRE

### CHAPITRE I

PROPRIETES GENERALES DES SOLUTIONS DE METAUX DANS L'AMMONIAC LIQUIDE ET DES  
COMPOSES LIQUIDES  $Me(NH_3)_n$   
TRANSITION NON METAL-METAL  
REGION CRITIQUE DE SEPARATION DE PHASE  
STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES COMPOSES SOLIDES

---

Résumé		1
I - Généralités sur les solutions métal-ammoniac		3
II - Diagramme de phases		5
III- La transition non métal-métal et la région critique		7
a - Propriétés physiques de la zone de concentration intermédiaire		
b - Modèles proposés dans ce domaine de concentration		
c - définition de notre étude		
VI - Les composés solides $Me(NH_3)_n$		14
a - Propriétés générales		
b - notre étude : structure et dynamique des protons dans le composé $Ca(NH_3)_6$		

### CHAPITRE II

LA TRANSITION NON METAL-METAL DANS LES SOLUTIONS LITHIUM-AMMONIAC  
RESONANCE PARAMAGNETIQUE DES ELECTRONS DE CONDUCTION

---

Résumé		17
I - Introduction		19
a - Choix de la RPE comme technique d'étude de la transition non métal-métal		
b - Travaux antérieurs		
II - Résonance paramagnétique électronique dans les métaux		22
a - Relaxation paramagnétique des électrons de conduction		
b - Forme de la raie de résonance - Formalisme de Dyson		
c - Analyse des spectres expérimentaux selon le formalisme dysonien. (échantillon épais)		
III- Méthodes expérimentales		33
a - Préparation et dosage des échantillons		
b - Appareillage utilisé		
c - Déroulement d'une expérience type		
IV - Présentation des résultats. Discussion sur le formalisme utilisé		37
a - Paramètres géométriques du signal		
1. Largeur de raie		
2. Coefficient d'asymétrie		
b - Analyse des données suivant le formalisme de Dyson (échantillon épais)		
1. Effet de peau		
2. Comparaison entre courbes expérimentales et courbes calculées		

	3. Discussion des valeurs de $T_D$ en terme de coefficient de diffusion des électrons	
c -	Analyse tenant compte de la relaxation diélectrique dans les milieux moyennement conducteurs	
	1. Equations tenant compte de la relaxation diélectrique	
	2. Abaques	
	3. Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques	
V -	Calcul des paramètres physiques	63
	a - Temps de relaxation spin réseau $T_2$	
	b - Déplacement du g par rapport à l'électron libre	
	c - partie réelle $\epsilon'$ de la constante diélectrique	
VI -	Discussion	71

### CHAPITRE III

#### ETUDE DE LA REGION CRITIQUE PAR DIFFUSION CENTRALE DE NEUTRONS POUR LE SYSTEME SODIUM-AMMONIAC CHANGEMENT DE REGIME CHAMP MOYEN - CHAMP CRITIQUE MESURE DES LONGUEURS DE CORRELATION DES FLUCTUATIONS DE CONCENTRATION SUR LA COURBE DE COEXISTENCE

Résumé		79
I -	Transitions de phases. Phénomènes critiques	81
a -	Aspects thermodynamiques	81
	1. Transitions de phases - quelques définitions	
	2. Fluctuations de densité dans un système à un seul composant	
	3. Fluctuations dans les systèmes binaires	
b -	Aspect structural	90
	1. Ordre local dans un système à un composant	
	2. Mesure de $G(\vec{r})$ par une expérience de diffusion. Définition du facteur de structure $S(\vec{q})$	
	3. Limite thermodynamique du facteur de structure pour les systèmes à un composant. Extension aux solutions binaires	
	4. Facteur de structure aux petits angles. Loi de ORNSTEIN-ZERNIKE	
c -	Phénomènes critiques dans les solutions binaires	99
	1. Trajectoires remarquables dans le plan (x, T)	
	2. Champ moyen et régime critique. Indices critiques	
II -	Etude de la région critique dans les solutions Me-NH <sub>3</sub> par diffusion de neutrons aux petits angles	104
III -	Changement de régime champ moyen - champ critique dans les solutions sodium-ammoniac deutéré	106
a -	Conditions expérimentales	107
b -	Formalisme	107
c -	Analyse des données	110
	1. Détermination de $\xi$	
	2. Détermination de $\xi_1$ et $\xi_2$	
	3. Résultat des calculs	
d -	Résultats	119
	1. Précision sur les valeurs de $\xi$	
	2. Détermination approchée de la valeur de $T_c$	

3. Détermination simultanée de $\xi_0$ , $\nu$ , $T_c$ . Mise en évidence du crossover	
e - Discussion	127
IV - Mesure de la longueur de corrélation sur l'isochore critique et sur la courbe de coexistence dans la région critique	130
a - Conditions expérimentales	131
b - Résultats	135
c - Discussion	139

#### CHAPITRE IV

### LA SYMETRIE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES A L'APPROCHE DU POINT CRITIQUE DANS LES MELANGES BINAIRES CHOIX DU PARAMETRE D'ORDRE

Résumé	147
I - Les solutions régulières : un modèle symétrique de référence	151
II - Définition d'une nouvelle échelle de concentration. Changement de variable	152
III- Symétrisation de la fonction, $\Delta - \Delta_c = (\mu_2 - \mu_1) - (\mu_{2c} - \mu_{1c})$ sur l'isotherme-isobare critique	157
a - Cas du champ moyen. Définition d'un paramètre de symétrie	157
1. Symétrisation de la position du point critique à $X_c=0.5$	
2. Symétrisation de la fonction $\Delta$	
b - Application au cas général (lois d'échelle)	163
IV - Application à l'étude du critère de Ginzburg	165
V - Conclusion	167

#### CHAPITRE V

### STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU COMPOSE SOLIDE $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ ETUDE PAR DIFFRACTION ET DIFFUSION INCOHERENTE DE NEUTRONS

Résumé	169
I - Les composés solides $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$ : une classe particulière de matériaux ?	171
II - Etude de la dynamique des protons par diffusion incohérente de neutrons	173
a - La diffusion inélastique de neutrons	173
1. Diffusion translationnelle	
2. Diffusion rotationnelle	
3. Rotation quantique	
b - Conditions expérimentales	179
1. Préparation des échantillons	
2. Appareillage	
c - Résultats	183
d - Analyse des données - Première interprétation	187
1. Rotation diffusionnelle	
2. Rotation quantique	
e - Conclusion : nécessité de connaître la structure à basse température	201
III- Détermination de la structure par diffraction de neutrons	202

a - Conditions expérimentales	202
b - Analyse des résultats	203
VI - Conclusion	206

#### BIBLIOGRAPHIE

- ANNEXE 1 Electron spin resonance of lithium ammonia solutions in the range of the metal to non metal transition  
P. DAMAY, F. LECLERCQ, P. DEVOLDER, J. Phys. Chem., 1984, 88, 3760.
- ANNEXE 2 A critical crossover in metal ammonia solutions (Na-ND<sub>3</sub>) as observed by Small Angle Neutron Scattering.  
P. DAMAY, F. LECLERCQ, P. CHIEUX, J. Phys. Chem., 1984, 88, 3734.
- ANNEXE 3 Démonstration de l'arbitraire laissé dans le choix d'un paramètre d'ordre. Cas de la diffusion aux petits angles.
- ANNEXE 4 Quantum and Diffusional rotation of ammonia in Hexamine calcium and observed by Incoherent neutron Scattering.  
F. LECLERCQ, P. DAMAY, P. CHIEUX, J. Phys. Chem., 1984, 88, 3886.
- ANNEXE 5 Calcul de l'EISF pour un modèle de fluctuation d'axe selon des directions préférentielles.

## CHAPITRE I

### PROPRIETES GENERALES DES SOLUTIONS DE METAUX DANS L'AMMONIAC LIQUIDE

### ET DES COMPOSES SOLIDES $M_e(NH_3)_n$

### TRANSITION NON METAL-METAL

### REGION CRITIQUE DE SEPARATION DE PHASE

### STRUCTURE ET DYNAMIQUE DES COMPOSES SOLIDES

## RESUME

*Ce chapitre d'introduction présente les propriétés générales des solutions métal-ammoniac. L'accent est surtout mis sur certains domaines remarquables du diagramme de phase qui intéressent plus particulièrement cette étude : transition non métal-métal associée à une démixtion critique entre deux phases liquides et existence de composés solides métalliques ayant des propriétés structurales et dynamiques particulières. Nous donnons le plan de ce mémoire ainsi qu'un résumé des principaux résultats de ce travail.*



## 1. - GENERALITES SUR LES SOLUTIONS METAL-AMMONIAC

Dans l'étude générale des solutions liquides, les systèmes pour lesquels le soluté est un métal ont toujours occupé une place particulière. Parmi les solvants capables de solubiliser des métaux, l'ammoniac et les amines ont été les plus étudiés.

De tous les types de solution, les solutions électrolytiques ont certainement été les plus universellement explorées tant d'un point de vue expérimental que théorique (électrochimie en phase homogène). Le solvant possède, la plupart du temps, une grande constante diélectrique et il est, de ce fait, capable de briser la structure cristalline d'un sel AX et de le solubiliser en phase homogène sous forme d'ions  $A^+$  et  $X^-$  entourés de molécules de solvant. La modélisation et l'interprétation des propriétés des solutions diluées dont le comportement est dominé par les interactions électrostatiques à longue distance, ont été les plus développées. L'étude de la structure des solutions concentrées de sel reste moins avancée.

La dissolution de métaux dans des solvants dissociants tels que l'ammoniac liquide a naturellement été considérée comme la création de deux espèces solvatées, l'une positive, l'autre négative, après rupture de la structure métallique. Les électrochimistes ont donc étudié les premiers ce système afin de déterminer la nature des espèces existant en solution. En solution diluée, en particulier, de nombreux travaux ont porté sur la nature de l'électron solvaté, nouvelle entité chimique jouant un rôle analogue à celui de l'anion dans les solutions électrolytiques de sel. Lorsque la concentration en métal augmente, les propriétés des solutions métal ammoniac se différencient très rapidement des propriétés des solutions électrolytiques : la mobilité électronique augmente considérablement; au delà de dix pour cent en métal le comportement de ces solutions s'assimile à celui d'un métal liquide caractérisé par un gaz d'électrons dégénérés dans un réseau de cations solvatés.

Ainsi, sans entrer dans les détails, on peut considérer que les propriétés des solutions de concentrations extrêmes (en dessous de 0.5 mole pour cent en métal (MPM) et au delà de 10 moles pour cent) sont généralement bien comprises dans le cadre, d'une part, de la théorie des solutions électrolytiques, d'autre part, de la théorie des métaux liquides.

Une des caractéristiques intéressantes des solutions de métaux dans l'ammoniac est de pouvoir faire varier de façon continue la concentration en électrons depuis l'entité isolée de l'électron solvaté jusqu'à la création d'une bande de conduction métallique. Le passage progressif entre ces deux régimes de conduction définit un domaine de concentration

TEMPERATURE (K)

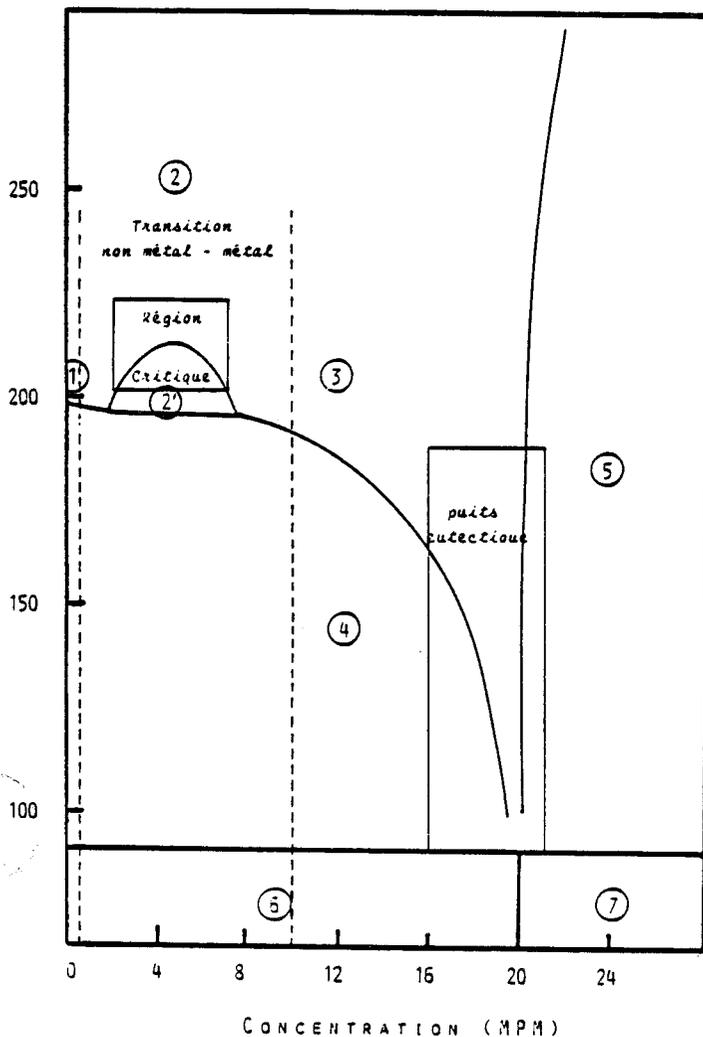


Fig. I.1. : Diagramme de phases du système Li-NH<sub>3</sub>

Zones 1, 2, 3 : phase liquide homogène (1, solution diluée électrolytique ; 2, zone intermédiaire de transition non métal-métal et de dimixtion ; 2', gap de mixibilité ; 3, solution métallique) Zone 4, phase liquide + NH<sub>3</sub> solide ; Zone 5, phase liquide + métal en excès ; Zone 6, NH<sub>3</sub> + composé défini solide (Li NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ; Zone 7, Li solide + Li (NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> solide.

intermédiaire de 0.5 à 10% en mole de métal (0.5 à 10 MPM) où se situe la transition non métal-métal. Les propriétés de transport subissent notamment dans ce domaine des variations importantes : par exemple, la conductivité électrique passe de  $0.1 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour 0.5 MPM, à  $2.10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pour 10 MPM.

Après avoir présenté les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide et distingué trois régimes différents en fonction de la concentration, nous introduisons maintenant l'aspect thermodynamique de ce système en commentant le diagramme composition-température.

## II. - DIAGRAMME DE PHASES

A titre d'exemple nous donnons en figure I.1 le diagramme de phases du système lithium-ammoniac; nous y avons fait figurer en pointillé les frontières entre les trois régions de concentration que nous venons de définir.

La principale caractéristique thermodynamique de la région métallique est l'existence d'un puits eutectique très profond et étroit qui laisse présager un ordre local important en phase liquide et donne la possibilité d'étudier des métaux liquides jusqu'à 88°K.

Dans la zone intermédiaire de transition non métal-métal, le système donne lieu à une séparation de phase liquide-liquide caractérisée par une concentration critique de 4.1 MPM.

Enfin dans la phase solide existe un composé cristallin,  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4$ , qui possède toutes les caractéristiques d'un métal.

On retrouve globalement les mêmes propriétés et les mêmes allures des diagrammes de phases pour tous les métaux solubles dans l'ammoniac (métaux alcalins Li, Na, K, Cs, alcalino terreux Ca, Sr, Ba et quelques terres rares Yb, Eu...) soient :

- une zone de transition entre solutions électrolytiques et métalliques
- une courbe de démixtion (inexistante pour le système Cs-NH<sub>3</sub>)
- un eutectique basse température.

L'existence du composé solide est moins générale : dans le cas des alcalins, seul le lithium donne un composé. Pour les alcalino-terreux et les terres rares, les composés  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_6$  existent.

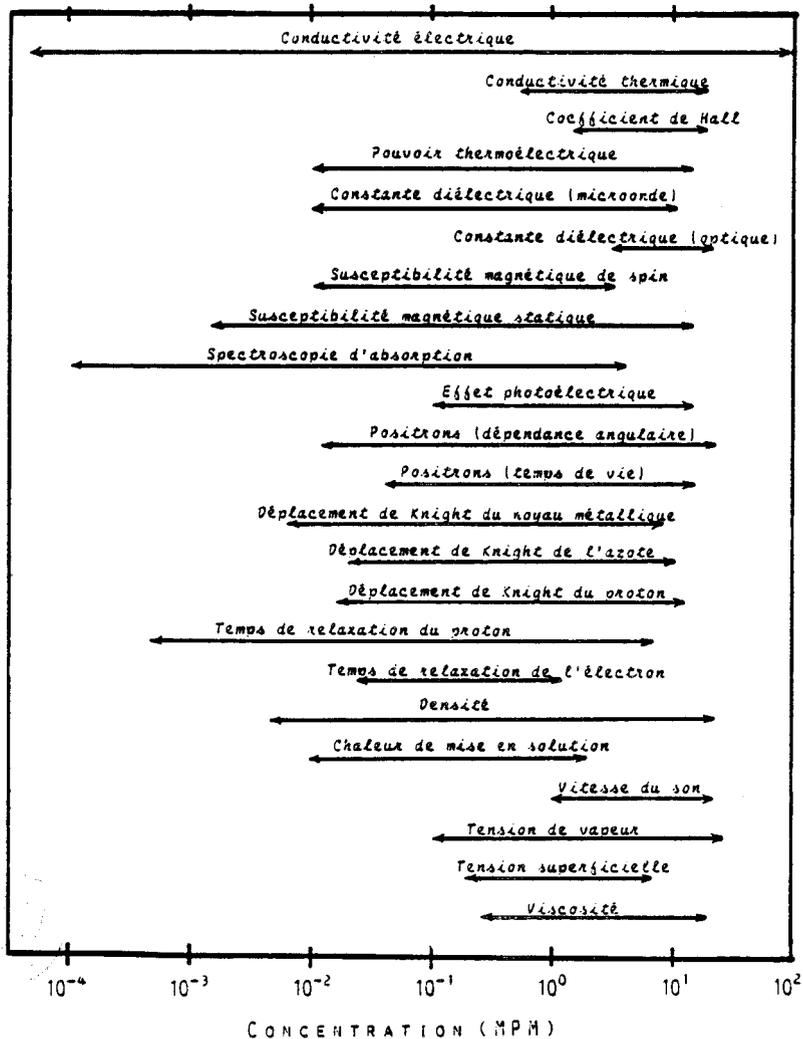


Figure 1.2 : Diagramme indiquant les propriétés physiques et thermodynamiques des systèmes métal-ammoniac déjà mesurées pour différentes zones de concentration (d'après la revue de THOMPSON et COHEN<sup>101</sup>)

Par leurs particularités que nous venons de signaler les solutions métal-ammoniac ont suscité un grand nombre d'études ces vingt dernières années; ainsi nous disposons actuellement d'une moisson de mesures des propriétés physiques et thermodynamiques classiques du système. La figure I.2 indique les types de mesures effectuées sur ce système dans les différentes zones de concentration<sup>101</sup>. Des revues générales traitant de ces résultats sont publiées régulièrement. En particulier le Colloque Weyl réunit tous les quatre ans environ, depuis 1963, les différents laboratoires internationaux travaillant sur ce sujet (Lille, France, 1963<sup>1</sup>; Cornell, New York, USA, 1969<sup>2</sup>; Hanita, Israël, 1972<sup>3</sup>; Michigan, USA, 1975<sup>4</sup>; Aviemore, Ecosse, G.B., 1979<sup>5</sup>; Asilomar, Californie, USA, 1983<sup>6</sup>). Les 3 derniers congrès ont donné lieu à la publication de numéros spéciaux du "Journal of physical chemistry". Signalons également le recueil d'articles de W.L. JOLLY en 1972<sup>7</sup> ainsi que le livre de J.C. THOMPSON (1976)<sup>8</sup> qui résume l'ensemble des résultats obtenus sur le système et discute des problèmes en suspens.

L'abondance des revues sur le système métal-ammoniac ou métal-amine rend inutile une longue revue bibliographique. Les travaux cités en référence 8 et de 101 à 103 permettent de prendre rapidement connaissance des propriétés classiques du système. Nous nous limiterons donc ici à discuter les résultats récents concernant les sujets plus particulièrement abordés dans ce mémoire.

L'étude présentée dans ce mémoire traite, d'une part, de la transition non métal-métal et de l'approche du point critique de séparation de phases et, d'autre part, de la structure et de la dynamique des composés solides Me (NH<sub>3</sub>)<sub>n</sub>. Ces sujets (transition métal isolant, phénomènes critiques, étude des solides moléculaires) ont fait récemment l'objet de développements théoriques et expérimentaux importants : en ce sens le système Me-NH<sub>3</sub> est choisi comme modèle pour l'étude générale de problèmes d'intérêt actuel. En effet si beaucoup d'autres systèmes peuvent présenter l'une ou l'autre des propriétés étudiées, les solutions métal ammoniac offrent l'avantage d'avoir des propriétés physico chimiques classiques bien connues; de plus notre laboratoire a une bonne expérience dans la manipulation de telles solutions.

### III. - LA TRANSITION NON METAL-METAL (NMe-Me) ET LA REGION CRITIQUE

Ce n'est que lorsque l'interprétation des propriétés des régions électrolytiques et métalliques n'a plus semblé poser de problèmes majeurs, que l'intérêt s'est porté sur l'étude de la région de transition.

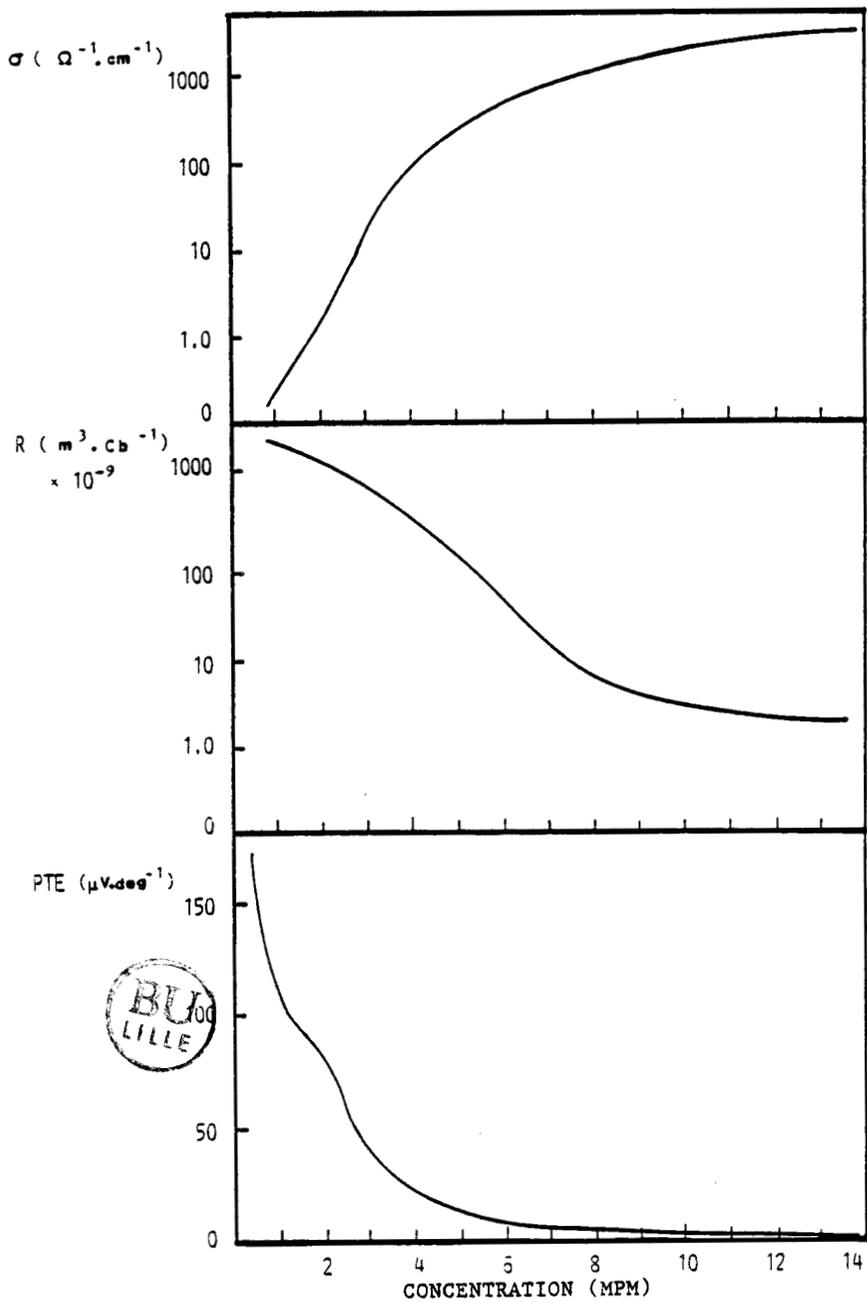


Figure 1.3 : Conductivité électrique ( $\sigma$ ), coefficient de Hall ( $R$ )  $10^6$  et Pouvoir thermoélectrique (PTE) en fonction de la concentration pour les solutions de sodium dans l'ammoniac à  $-35^\circ C$

Voyons dans quel esprit ce sujet a été abordé et quels types de questions ont été soulevées.

MOTT<sup>104,105</sup> a traité la transition non métal-métal des systèmes métal-ammoniac dans le cadre plus général des différentes transitions métal isolant observées dans les oxydes ou sulfures métalliques, semi-conducteurs dopés ou les milieux désordonnés en général. Dans beaucoup de ces systèmes, la transition métal-isolant est couplée avec une séparation de phases. On est ainsi amené à se poser une première série de questions :

- Quelles sont les corrélations possibles entre la transition non métal-métal et la séparation de phases liquide-liquide existant à plus basse température ?
- La transition NMe-Me induit-elle la lacune de miscibilité ?
- Quel est le rôle joué par les fluctuations critiques sur la transition du régime isolant au régime métallique ?

Une seconde série de questions concerne la nature de la transition NMe-Me.

Est-ce une transition à proprement parler ? S'agit-il d'une transition du second ordre en fonction de la concentration ou d'une transition du premier ordre avec un "gap" ? La transition est-elle localisée dans un domaine restreint de concentration où s'étend-elle de façon continue de 0.5 à 10 MPM ? Dans le cas où il est possible de définir une ligne de transition dans le plan température-concentration, cette ligne rejoint-elle le point critique ?

Avant de discuter des modèles théoriques qui ont été proposés pour interpréter la transition NMe-Me et la séparation de phases, nous rappelons les propriétés physiques caractéristiques de ce domaine.

#### a) *Propriétés physiques dans la zone de concentration intermédiaire*

Nous avons reporté sur la figure I.3 la conductivité, le coefficient de Hall<sup>106</sup> et le pouvoir thermoélectrique<sup>107</sup> pour les solutions de sodium. Ces propriétés présentent des variations importantes en fonction de la température et de la pression pour des concentrations de 2 à 2.5 MPM ainsi que le montre la figure I.4 qui donne les coefficients de pression et de température de la conductivité<sup>108</sup> ainsi que le coefficient de température du pouvoir thermoélectrique<sup>107</sup> (effet Thomson). Le maximum des coefficients de température ou de pression remarqué vers 2.5 MPM fait que cette concentration est généralement considérée comme le centre de la transition.

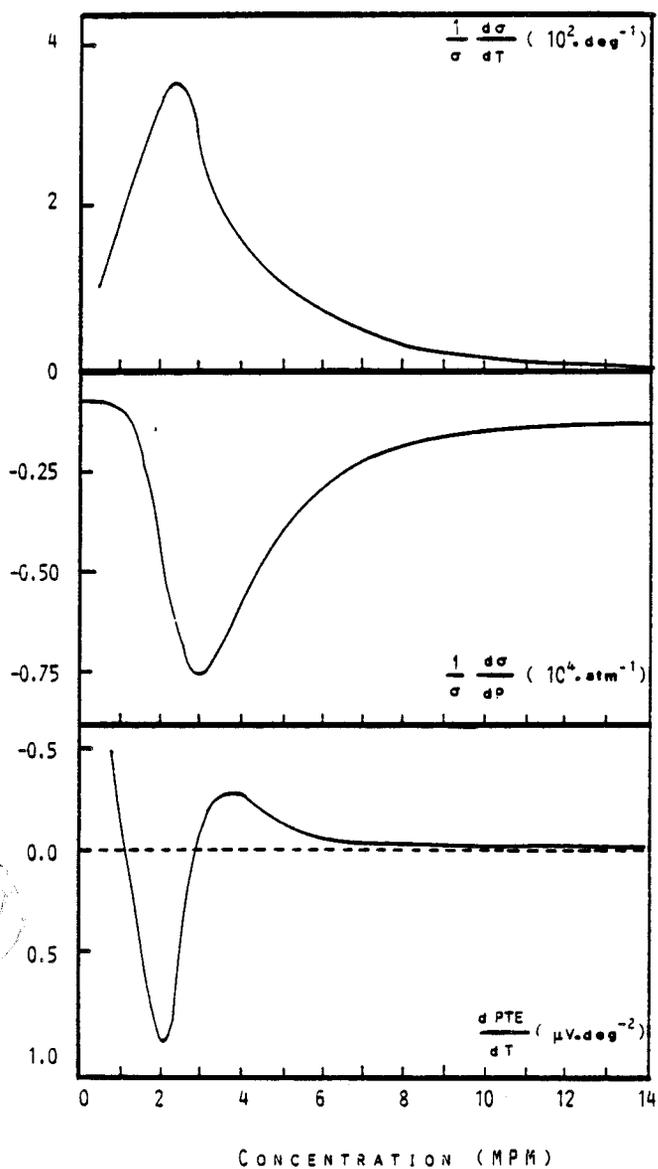


Figure I.4 : Coefficients de température et de pression de la conductivité électrique ( $\sigma$ )<sup>108</sup> et coefficient de température du pouvoir thermoélectrique (P.T.E.)<sup>107</sup> en fonction de la concentration pour les solutions sodium-ammoniac

En ce qui concerne la région critique de démixtion, on a longtemps pensé que les solutions métal-ammoniac présentaient un comportement particulier<sup>109-110</sup>. En effet la courbe de coexistence des deux phases liquides semblait être parabolique, c'est-à-dire être décrite par un indice  $\beta = 0.50$ , caractéristique de la théorie en champ moyen :

$x - x_c = B (T - T_c / T_c)^\beta$  avec  $\beta$  l'indice relatif à la forme de la courbe de coexistence,  $x_c$  et  $T_c$  la fraction molaire et la température critiques et  $x$  la fraction molaire dans l'une des phases en équilibre.

Or dans tous les autres systèmes connus (hormis les supraconducteurs), la forme de la courbe de coexistence est cubique c'est-à-dire que  $\beta$  est égal à 0.33. Cette particularité des solutions métal ammoniac était attribuée à l'existence de la transition non métal-métal (présence de forces à longue distance). Néanmoins CHIEUX<sup>111</sup>, lors d'une analyse plus fine de la forme de la courbe de coexistence à l'approche du point critique, a montré qu'on pouvait mettre en évidence un indice  $\beta = 0.34 \pm 0.02$  dans une zone de température  $T - T_c$  de l'ordre de 2 degrés. Ce résultat indique la possibilité d'observer dans le cas des solutions Me-NH<sub>3</sub> un changement de régime champ moyen-régime critique ou "crossover" à quelques degrés du point critique.

#### b) Modèles proposés dans ce domaine de concentration

La discussion des modèles ayant pour but l'interprétation de la transition NMe-Me et son éventuelle corrélation avec la séparation de phases est donnée en détail dans l'ouvrage de J.C. THOMPSON<sup>8</sup>.

Un premier modèle a été proposé par MOTT<sup>104-105</sup>, basé sur la création d'états localisés dans les milieux désordonnés traités comme un réseau de puits de potentiel de différentes profondeurs (localisation d'Anderson). MOTT et DAVIS<sup>112</sup> ont montré que lorsque la densité d'états  $N(E_F)$  devient trop faible, ces états sont localisés; MOTT<sup>113</sup> donne un critère de localisation basé sur l'hypothèse que le libre parcours moyen des électrons dans un métal ne peut être inférieur à la distance interatomique et définit un facteur  $g$  :

$$g = N(E_F) / N(E_F)_{\text{électron libre}}$$

Les états sont localisés si  $g < 0.30$  (dans ce cas la conductivité  $\sigma$  est proportionnelle à  $g^2$ ); il est alors possible de calculer un seuil de conduction métallique :

$$\sigma_{\min} = \frac{0.025 e^2}{\kappa a}$$

où "a" est la distance entre les puits de potentiel. La valeur de la conductivité minimale est alors de l'ordre de  $200 \Omega \text{ cm}^{-1}$  ce qui correspond à des concentrations supérieures à 5 MPM pour le système métal ammoniac. Dans le cadre de cette théorie les solutions Me-NH<sub>3</sub> sont considérées comme des semi-conducteurs dopés de 3 à 5 MPM ( $\sigma = a g^2$ ) et comme de semi-conducteurs intrinsèques de 0.5 à 3 MPM.

Le modèle proposé par COHEN et JORTNER<sup>114</sup> pour cette région intermédiaire procède d'une réflexion tout à fait différente ; il est basé sur la proximité du point critique auquel sont associées de grandes fluctuations de concentration. L'hypothèse de départ de ce travail suppose que les solutions sont microscopiquement non homogènes et formées de micro-aggrégats d'environ 20 Å dont la concentration en métal est centrée autour de deux valeurs différentes (soit 2.3 MPM, soit 9 MPM). L'application des théories classiques de percolation permet alors de faire des prédictions quantitatives sur les propriétés de conduction entre 2.3 et 9 MPM.

Ce modèle de fluctuations bimodales a été récemment réfuté sur la base de considérations thermodynamiques<sup>115</sup> ainsi que par des mesures de diffusion de neutrons de la longueur de corrélation des fluctuations<sup>116-117</sup> de concentration en fonction de l'éloignement au point critique (en température et en concentration). Cette caractérisation du comportement critique permet de conclure sans ambiguïté qu'il s'agit de fluctuations unimodales dont la taille diminue continuellement en fonction de l'éloignement au point critique.

### c) Définition de notre étude

Nous avons abordé l'étude de la région intermédiaire sous deux angles différents : l'étude de la transition non métal-métal par résonance paramagnétique électronique et l'étude de la région critique par diffusion de neutrons aux petits angles.

Il a été montré que la résonance paramagnétique électronique pouvait apporter des informations précises sur l'environnement local des électrons de conduction. En effet les variations du temps de relaxation spin orbite et du "g shift" avec la concentration et la température nous ont permis de localiser de façon plus précise la transition non métal-métal (par exemple, le "g shift" subit une variation brusque dans une zone de concentration très réduite pour varier continûment jusqu'à la solution saturée avec

établissement progressif du régime de conduction métallique). Nous montrons également que la forme de la raie de résonance permet de calculer la partie réelle de la constante diélectrique dans des milieux où la conductivité rend difficiles les mesures classiques de relaxation. En fonction de la concentration, la constante diélectrique passe par un maximum vers 1.5 MPM pour devenir brusquement négative vers 2.5 MPM et la variation importante de cette grandeur dans ce domaine peut être interprétée comme un phénomène de résonance (mécanisme de conduction ayant une fréquence caractéristique). Ces résultats ainsi que le formalisme original d'analyse de la raie RPE dans les milieux faiblement conducteurs donnant accès à la constante diélectrique font l'objet du chapitre II.

L'étude de la région critique par diffusion de neutrons aux petits angles est la poursuite des travaux de P. DAMAY et P. CHIEUX<sup>116-117</sup> avec des objectifs un peu différents. Ces premières mesures avaient été faites pour tester le modèle de fluctuations bimodales de JORTNER et COHEN et ont permis d'invalider ce modèle. Par la suite nous avons repris ce travail avec les deux idées suivantes :

- l'étude des indices critiques relatifs à la divergence des fluctuations de concentration et de leurs longueurs de corrélation avec pour but l'investigation d'un changement de régime champ moyen - champ critique (ainsi que semble l'indiquer la forme de la courbe de coexistence).
- l'étude de l'influence de la dissymétrie des fonctions thermodynamiques sur le comportement critique du mélange; les théories modernes qui décrivent les phénomènes critiques (lois d'échelle, théorie de renormalisation) supposent que les systèmes obéissent à des critères de symétrie stricts qui, en fait, ne sont jamais vérifiés dans les fluides réels (par exemple la symétrie impose une concentration critique  $x_c = 0.50$ ). Le diagramme de phases Me-NH<sub>3</sub> étant particulièrement dissymétrique ( $x_c = 0.041$ ), ces solutions permettent une étude plus facile du manque de symétrie des systèmes réels. Par diffusion centrale de neutrons nous avons montré que les longueurs de corrélation étaient différentes dans chacune des deux phases liquides en équilibre à une même température caractérisant ainsi la dissymétrie du système.

Parallèlement nous avons mené une réflexion théorique sur le choix du paramètre d'ordre; nous montrons qu'il est possible de faire subir à ce paramètre une transformation d'échelle non linéaire qui symétrise exactement les fonctions thermodynamiques à l'approche du point critique; nous définissons en particulier les critères à prendre en compte pour que

les grandeurs ainsi redéfinies gardent leur signification thermodynamique.

Les résultats obtenus par diffusion de neutrons aux petits angles sont présentés dans le chapitre III et la discussion sur la symétrisation des fonctions thermodynamiques à l'approche du point critique dans le chapitre IV.

#### IV. - LES COMPOSES SOLIDES $Me(NH_3)_n$

##### a) Propriétés générales

Une présentation générale de la structure et des propriétés physiques des composés  $Me(NH_3)_n$  est donnée dans le chapitre 7 de l'ouvrage de THOMPSON<sup>8</sup>. Citons également les articles de revue plus détaillés de N. MAMMANO<sup>118</sup> et T. DAVID<sup>119</sup>. Ces solides ont la couleur dorée et la conductivité métallique des solutions concentrées (signalons par exemple le composé  $Li(NH_3)_4$  qui est le métal dont le point de fusion (88°K) est le plus bas connu). Il s'agit de métaux expansés pour lesquels la densité électronique est sensiblement plus faible que dans les métaux ordinaires ( $5.10^{21}$  au lieu de  $1$  à  $25.10^{22}$  ce qui donne  $r_g$  de 3.50 Å), et de métaux moléculaires pour lesquels les interactions locales sont particulièrement faibles. En effet, la seule liaison locale est la liaison métal-azote qui maintient l'ammoniac dans le réseau, toutes les liaisons hydrogènes de l'ammoniac étant rompues.

La structure du composé de lithium n'est pas complètement élucidée de par la difficulté d'obtenir des monocristaux. Pour les autres composés, la position des cations et des atomes d'azote a généralement été déterminée.

Nous rappelons ici les propriétés du calcium hexammine qui fait plus particulièrement le sujet de notre étude. La structure de ce composé a été établie par rayons X en 1963 par HOLLAND et CAGLE<sup>120</sup> et reconsidérée en 1970 par MAMMANO et SIENKO<sup>121</sup>. Le composé  $Ca(NH_3)_6$  cristallise dans le système cubique centré avec une maille de 9.12 Å (2 molécules par mailles). Les atomes d'azote de l'ammoniac occupent des positions octaédriques (12e) sur les axes du cube autour du cation. Il faut insister sur le fait que la formation de ce composé s'accompagne d'une forte expansion de volume : le volume d'une mole de  $Ca(NH_3)_6$  est de 229 cm<sup>3</sup> contre 174 cm<sup>3</sup> pour les constituants. Des études plus récentes par diffraction de neutrons ont été faites pour positionner les protons (GLAUNSINGER et al<sup>122</sup>) et ont été interprétées<sup>123-124</sup> par une géométrie inhabituelle de la molécule d'ammoniac dans ce composé. Parallèlement des expériences de DAMAY et CHIEUX<sup>125</sup> en diffusion inélastique de neutrons dans un domaine de 0 à 50 meV en énergie, laissent supposer des mouvements de rotation diffuse assez

importants, persistant à basse température (40°K).

b) *Notre étude : structure et dynamique des protons dans le composé  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ .*

Ces deux derniers résultats :

- proposition d'une géométrie spéciale de la molécule d'ammoniac à partir des données relatives aux positions des protons à 77°K
- grands mouvements de diffusion probables, subsistant à 40K, mis en évidence par spectroscopie de neutrons

nous ont amenés à reconsidérer en détail les problèmes de structure et de dynamique des protons dans ce composé de 1.5 K à 120 K. Nous avons ainsi mis en évidence par diffusion inélastique de neutrons dans un domaine d'énergie restreint (0 à 4 meV) une rotation quantique des protons à basse température (1.5 K) et une rotation diffuse qui se débloque entre 30 et 40 K. L'interprétation de ces résultats nécessite une connaissance précise de la structure du composé à basse température afin d'avoir une bonne description des potentiels auxquels sont soumis les protons. Notre dernière expérience de diffraction de neutrons a montré que le calcium hexamine conservait une structure cubique à 4K ce qui implique un désordre des protons gelés au dessous de 30K.

Ces résultats sont présentés et discutés dans le chapitre V de ce mémoire.



## CHAPITRE II

### TRANSITION NON METAL-METAL DANS LES SOLUTIONS LITHIUM-AMMONIAC

#### RESONANCE PARAMAGNETIQUE DES ELECTRONS DE CONDUCTION

##### RESUME

*Ce chapitre présente les résultats expérimentaux de résonance paramagnétique électronique des solutions de lithium dans l'ammoniac dans un domaine de concentration de 0.04 à 14 MPM. Ces mesures fournissent les informations habituelles liées au phénomène de résonance : temps de relaxation spin-réseau,  $T_2$  et déplacement du  $g$  par rapport à l'électron libre. L'analyse et l'interprétation de la dissymétrie de la raie observée en terme de déphasage du vecteur d'onde conduit au développement d'un formalisme original tenant compte de la relaxation diélectrique du milieu. La R.P.E. s'avère ainsi une méthode de mesure de la constante diélectrique dans des milieux moyennement conducteurs pour lesquels les expériences classiques de relaxation diélectrique sont déjà très perturbées par la conductivité.*

*Dans ce chapitre nous soulignons tout d'abord l'intérêt de la R.P.E. en tant que sonde locale de l'état électronique pour l'étude de la transition non métal-métal et signalons les travaux antérieurs sur le sujet. Jusqu'à présent il était généralement admis que la forme dissymétrique de la raie RPE obtenue dans les solutions métal ammoniac ou métal-amines se justifiait par la diffusion des électrons de conduction. Nous rappelons ici les grandes lignes du formalisme de Dyson qui traite de la forme de la raie R.P.E. dans les milieux conducteurs. Dans la partie consacrée à la présentation des résultats nous avons tenu à séparer les résultats bruts (à savoir la variation des paramètres de forme de la raie : largeur, coefficient d'assymétrie et leurs coefficients de température), des grandeurs physiques extraites de l'analyse des spectres suivant tel ou*

tel formalisme. En effet l'analyse des valeurs du coefficient de diffusion électronique démontre sans équivoque que l'asymétrie des raies ne peut pas être interprétée selon le formalisme dysonien pour des concentrations en lithium inférieures à 6 MPM. Dans ce domaine de concentration, il n'est pas possible de négliger le courant de déplacement devant le courant de conduction et nous sommes amenés à construire un nouveau formalisme qui interprète l'asymétrie du signal en termes de relaxation diélectrique du milieu. Les valeurs de constante diélectrique  $\epsilon'$  déduites de l'application de ce traitement apportent une information caractéristique sur la transition non métal-métal.

Enfin, en conclusion de ce travail, nous situons l'apport de ces nouveaux résultats dans la discussion générale de la transition vers l'état métallique; nous montrons notamment que l'environnement électronique subit une variation qualitative dans une zone de concentration très étroite (vers 2.5 MPM), suivie d'un établissement plus progressif des propriétés métalliques.

## I. - INTRODUCTION

a) *Choix de la RPE comme technique d'étude de transition non métal-métal.*

La résonance paramagnétique des électrons est une technique particulièrement bien adaptée à l'étude de la transition non métal-métal en ce sens qu'elle est une sonde locale de l'interaction de l'électron avec le milieu environnant. Elle donne en effet accès à certaines grandeurs physiques plus caractéristiques du comportement métallique ou non métallique qu'une mesure intégrale comme la conductivité électrique par exemple (cf figure II.1, construite d'après NASBY<sup>201,202</sup>).

L'interaction de l'électron avec le milieu peut être décrite par le couplage magnétique entre le spin de l'électron non apparié et les électrons de coeur des cations métalliques. L'analyse de la position et de la largeur de la raie RPE donne ainsi les paramètres habituels des phénomènes de résonance :  $T_2$ , temps caractéristique de relaxation spin-réseau et "g shift" ou déplacement de g par rapport à l'électron libre (le spin électronique subit un champ magnétique additionnel créé par son environnement local).

De plus, dans le cas d'échantillons conducteurs, la pénétration de l'onde radiofréquence dans l'échantillon est limitée à une faible épaisseur ou épaisseur de peau. Les électrons de conduction sont alors soumis au champ magnétique haute fréquence seulement lorsqu'ils sont dans cette zone de l'échantillon et on obtient une raie de résonance asymétrique dont le traitement théorique a été développé par DYSON<sup>203</sup>. L'analyse de la raie donne alors accès à un nouveau paramètre physique : le temps de diffusion des électrons de conduction à travers l'épaisseur de peau. Lorsque le courant de déplacement n'est pas négligeable devant le courant de conduction, l'analyse de la forme du signal permet d'accéder à la constante de relaxation diélectrique du milieu.

b) *Travaux antérieurs*

Nous exposons dans ce paragraphe les principaux résultats obtenus en RPE pour les solutions métal-ammoniac. Citons à ce sujet la revue de P.P. EDWARDS<sup>204</sup> sur les phénomènes de relaxation magnétique de l'électron itinérant ou localisé dans les solutions métal ammoniac et métal amine ainsi que l'article de HARRIS et LAGOWSKI<sup>205</sup> qui reporte les résultats obtenus pour différents alcalins et alcalino-terreux.

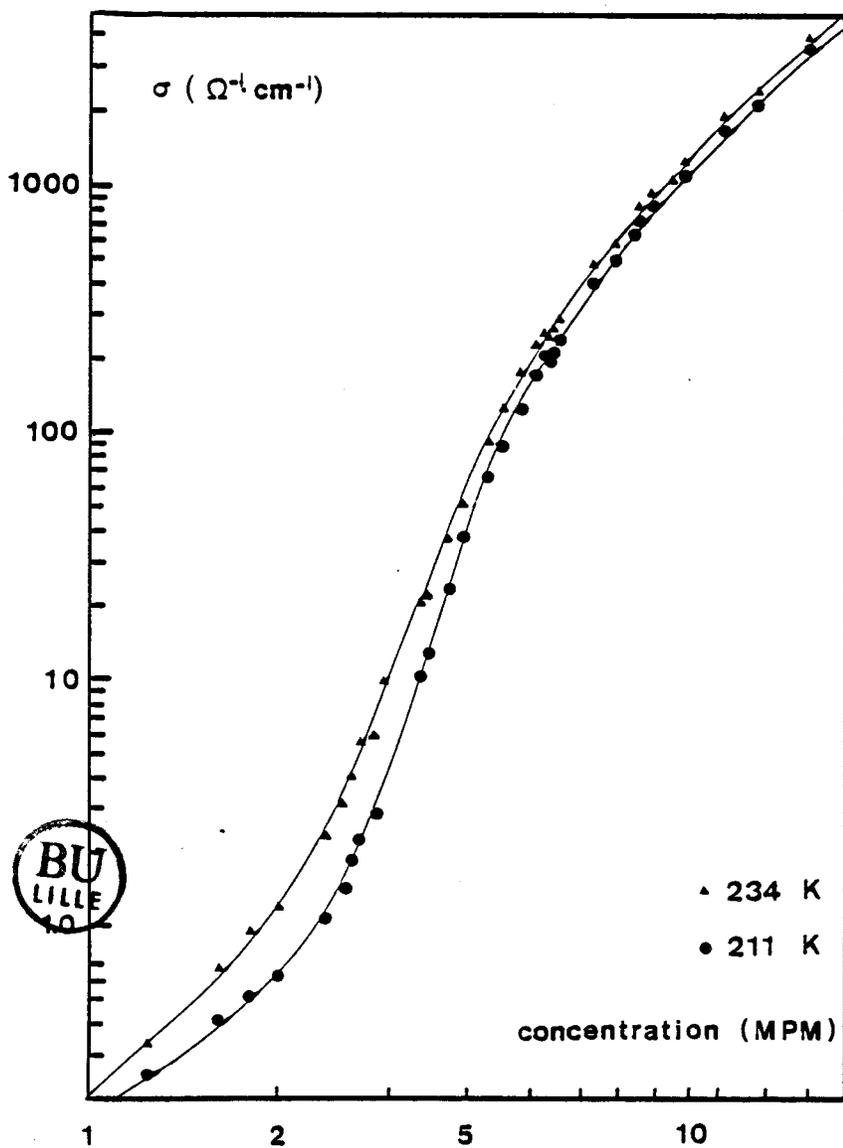


FIGURE II.1 : Conductivité des solutions de lithium dans l'ammoniac en fonction de la concentration à différentes températures (d'après NASBY201,202).

Résumons les conclusions des différents travaux déjà effectués en distinguant les trois zones de concentration définies dans le chapitre précédent.

**1/ En solutions diluées ( $10^{-3}$  à 0.5 MPM)**

De ces données (HUTCHISON<sup>206</sup>, POLLAK<sup>207</sup>, O'REILLY<sup>208,209,210</sup>, DEMORTIER<sup>211</sup>) effectuées en bas champ à des fréquences de l'ordre du MHz on peut tirer les conclusions suivantes :

- la raie observée est lorentzienne, puisqu'il n'y a pas de problème d'épaisseur de peau à cette fréquence; l'extrême étroitesse de la raie (30 mG de largeur à mi-hauteur) traduit la dynamique du milieu ("motional narrowing")
- la valeur du facteur de Landé électronique  $g$  est de  $2.0012 \pm 0.0002$  au lieu de 2.0023 pour l'électron libre.
- pour ces solutions diluées le "g shift" et la largeur de raie sont indépendants de la concentration et on retrouve le même comportement quel que soit le cation  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{K}^+$ ...
- il a été prouvé par effet isotopique sur l'hydrogène et sur l'azote, que le mécanisme de relaxation est l'interaction hyperfine des électrons avec les noyaux d'azote, moyennée par le mouvement électronique.

**2/ En solutions concentrées ( $x_{\text{Me}} > 10$  MPM)**

Dans ce domaine de conductivité métallique, les expériences en bande X ( $9.33 \cdot 10^9$  Hz) donnent une raie dissymétrique large de quelques gauss (GLAUNSINGER<sup>212,213</sup>, DAMAY<sup>214</sup>, CHAN<sup>215</sup>, CATTERALL<sup>216</sup>). La conductivité et la fréquence de mesure sont alors telles qu'on ne peut pas négliger l'effet de peau dans l'échantillon. Les signaux obtenus sont interprétés dans le cadre de l'analyse dysonienne. Ce formalisme a surtout été appliqué pour corriger l'effet d'asymétrie en vue d'une meilleure précision sur le temps de relaxation spin réseau et sur le déplacement de  $g$ . En effet dans ce domaine de concentration, l'asymétrie observée montre que l'on se trouve dans le cas limite de DYSON où le temps de diffusion des électrons à travers l'épaisseur de peau est long devant le temps de relaxation. La relaxation est dominée par le mécanisme spin réseau, comme c'est généralement le cas pour les métaux.

**3/ En solutions intermédiaires (de 0.5 à 10 MPM).**

Il existe peu de mesures systématiques en fonction de la concentration et de la température qui permettent d'approcher la transition entre les

régimes électrolytique et métallique. La littérature<sup>8(p.171),215-217</sup> précise que, dans ce domaine, la dissymétrie du signal est observée pour des concentrations bien inférieures à celles de la région métallique; en effet la raie est très dissymétrique à 1MPM où  $\sigma = 0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , bien loin de 5 MPM où est atteinte la valeur de la conductivité métallique minimale définie par MOTT ( $200 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). La littérature reste imprécise quant à la justification de ce décalage; néanmoins, l'analyse des raies a toujours été faite selon le formalisme dysonien jusqu'à 1 MPM comme si le système était métallique entre 1 et 5 MPM.

La première étude systématique de la zone de concentration intermédiaire en fonction de la température visant une meilleure approche de la transition non métal-métal est due à DAMAY, LELIEUR et DEVOLDER<sup>218</sup>. Les conclusions de ce travail montrent des effets de température et de concentration particulièrement importants et signalent la difficulté d'obtenir une bonne reproductibilité des enregistrements notamment pour en extraire des coefficients de température précis. Ces auteurs concluent à la nécessité d'une nouvelle série de mesures ayant pour objet de préciser les résultats obtenus avant d'envisager une analyse fine des paramètres physiques. Cette première approche de la transition non métal-métal par RPE nous a aidé à définir le protocole expérimental et les précautions nécessaires à l'obtention de mesures significatives.

## II. - RESONANCE PARAMAGNETIQUE ELECTRONIQUE DANS LES METAUX

### a) *Relaxation paramagnétique des électrons de conduction*

Au spin de chaque électron de conduction est associé un moment magnétique  $\mu_B$ , magnéton de Bohr. Lorsque l'échantillon métallique est placé dans un champ magnétique statique  $H_0$ , les moments magnétiques de spin précessent autour de la direction du champ soit parallèlement soit antiparallèlement. Les niveaux d'énergie Zeeman de l'électron sont alors séparés de

$$\Delta E = \hbar \omega_0 = \gamma \hbar H_0 = g \mu_B H_0 \quad (\text{II.1})$$

où  $\omega_0$  est la fréquence de Larmor

$\gamma$  le rapport gyromagnétique de l'électron

$g$  le facteur de Landé électronique (pour l'électron libre  $g = 2.0023$ ).

Les transitions entre les niveaux d'énergie Zeeman s'observent en perturbant le système par un champ magnétique alternatif  $H_1$  perpendiculaire

à  $H_0$ , de faible intensité, tournant autour de  $H_0$  à la vitesse angulaire  $\omega$ . La perturbation due à  $H_1$  est négligeable sauf à la fréquence de résonance  $\omega = \omega_0$  où les spins peuvent changer d'orientation. Ceci se traduit par une absorption à la fréquence de Larmor  $\omega_0$ .

D'un point de vue macroscopique, l'application du champ magnétique  $H_0$  donne lieu à une magnétisation de l'échantillon dont le temps caractéristique d'établissement est le temps de relaxation longitudinal  $T_1$  ou temps de relaxation spin réseau. En coupant le champ  $H_0$  on observe une décroissance exponentielle de la magnétisation en  $T_1$  qui correspond au retour à l'équilibre thermique entre le système de spins et le réseau de cations environnant.

De même, l'établissement ou la coupure du champ  $H_1$  perpendiculaire à  $H_0$  s'accompagne d'une relation caractérisée par un temps  $T_2$ , temps de relaxation transverse ou spin-spin. Le retour à l'équilibre se fait alors, non plus par échange d'énergie thermique mais par échange de magnétisation.

Dans un échantillon métallique la mobilité des électrons fait que l'on observe un seul temps de relaxation ( $T_1 = T_2$ ) caractérisé par l'interaction des électrons de conduction avec les nuages électroniques environnants.

L'étude des propriétés de la résonance dans les milieux conducteurs a tout d'abord été traitée par DYSON<sup>203</sup>. KAPLAN<sup>219</sup> a repris ce travail en utilisant un formalisme plus simple. Nous nous bornerons ici à préciser les principales étapes du calcul :

1/ On suppose que le mouvement des électrons de conduction porteurs de la magnétisation peut être décrit par une équation de diffusion classique. Si  $F(\vec{r}, t)$  est la fonction de distribution donnant la probabilité de trouver un électron à la position  $\vec{r}$  au temps  $t$ ,  $v$  la vitesse de diffusion des électrons et  $l$  leur libre parcours moyen :

$$\frac{\partial F}{\partial t} = \frac{v}{3} \nabla^2 F = D \nabla^2 F \quad (\text{II.2})$$

$D$  étant le coefficient de diffusion.

L'hypothèse de diffusion classique est valable si le temps moyen inter-collision  $\tau = l/v$  est petit devant le temps de relaxation du spin excité. Cette hypothèse est justifiée puisque le rapport  $\tau/T_2$  est toujours inférieur à  $10^{-5}$  indiquant qu'en moyenne on observe une inversion de spin toutes les  $10^5$  collisions.

La variation de la magnétisation électronique  $\vec{M}$  est alors décrite par l'équation de Bloch modifiée :

$$\frac{\partial \vec{M}}{\partial t} = \gamma (\vec{H}_0 + \vec{H}_1(t)) \times \vec{M} + D \nabla^2 \vec{M} + \frac{\vec{M}}{T_2} \quad (\text{II.3})$$

avec  $\vec{M}_0 = \chi_s \vec{H}_0$ ,  $\chi_s$  étant la susceptibilité magnétique statique.

2/ La variation dans l'espace et dans le temps des champs électrique, magnétique et de la magnétisation est décrite par les équations de Maxwell, complétées par la loi d'Ohm (voir par exemple WINTER<sup>220</sup>)

$$\vec{J} = \sigma \vec{E}$$

avec  $\sigma$  la conductivité électrique du milieu.

En utilisant le système d'unités gaussien, on écrit :

$$\begin{aligned} \nabla \times \vec{E} &= -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\mu \vec{H}) = \frac{1}{c} \frac{\partial}{\partial t} (\vec{H} + 4\pi \vec{M}) \\ \nabla \times \vec{H} &= \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \vec{E} \end{aligned} \quad (\text{II.4})$$

avec  $\epsilon$  la perméabilité électrique du milieu

$\mu$  la perméabilité magnétique ( $\mu = 1 + 4\pi (\chi' - i\chi'')$ ),  $\chi'$  et  $\chi''$  étant respectivement les parties réelle et imaginaire de la susceptibilité magnétique des électrons.

Considérons un échantillon de surface infinie positionnée suivant le plan  $xOy$ . Le champ statique  $\vec{H}_0$  est dirigé suivant l'axe  $Oz$  et le champ  $\vec{H}_1$  tourne dans le plan  $xOy$ . Les composantes transverses  $M_x$  et  $M_y$  de la magnétisation sont petites devant  $M_z$  (puisque  $\vec{H}_1$  est de faible intensité par rapport à  $\vec{H}_0$ ). On peut donc supposer que le champ excitateur et la magnétisation varient de la façon suivante :

$$\begin{aligned} H(z,t) &= \exp i (\vec{kz} - \omega t) \\ M(z,t) &= \exp i (\vec{kz} - \omega t) \end{aligned} \quad (\text{II.5})$$

Les équations de Maxwell permettent d'écrire :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial E_x}{\partial z} = -\frac{1}{c} \left( \frac{\partial H_y}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial M_y}{\partial t} \right) \\ \frac{\partial E_y}{\partial z} = \frac{1}{c} \left( \frac{\partial H_x}{\partial t} + 4\pi \frac{\partial M_x}{\partial t} \right) \end{array} \right. \quad (\text{II.6})$$

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial H_x}{\partial z} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial E_y}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} E_y \\ \frac{\partial H_y}{\partial z} = -\frac{\epsilon}{c} \frac{\partial E_x}{\partial t} - \frac{4\pi\sigma}{c} E_x \end{array} \right.$$

ce qui donne en posant

$$\begin{aligned} E &= E_x + i E_y \\ M &= M_x + i M_y \\ H &= H_x + i H_y \end{aligned}$$

$$k^2 H = \left( i \frac{4\pi\sigma\omega}{c^2} + \frac{\epsilon\omega^2}{c^2} \right) (H + 4\pi M) \quad (\text{II.7})$$

Dans cette équation on peut négliger  $M$  devant  $H$  (ce qui revient à négliger  $\chi$  ( $10^{-5}$ ) devant 1); on obtient alors une expression simplifiée dont la résolution donne un vecteur d'onde  $\vec{k}$  complexe,  $k = a + ib$  (cf JACKSON<sup>221</sup>)

$$k^2 = \frac{\epsilon\omega^2}{c^2} \left( 1 + i \frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon} \right) \quad (\text{II.8})$$

La partie réelle de  $k^2$  correspond au courant de déplacement (terme en  $\partial E/\partial t$ ), la partie imaginaire au courant de conduction (terme en  $\sigma E$ ). Dans les métaux le courant de conduction est prépondérant ( $4\pi\sigma/\omega\epsilon \gg 1$ ) et, en négligeant le courant de déplacement, on retrouve l'expression simplifiée des équations de Maxwell qui a servi de base à l'étude de Dyson. En milieu

bon conducteur on a donc :

$$k = (1 + i) \frac{\sqrt{2 \pi \omega \sigma}}{c} = \frac{1 + i}{\delta} \quad (\text{II.9})$$

Les champs se propageant dans le milieu conducteur subissent une atténuation de l'ordre de  $e$  sur une distance  $\delta = c/\sqrt{2\pi\omega\sigma}$  appelée épaisseur de peau

$$E = E e^{-b \vec{n} \cdot \vec{z}} e^{i (a \vec{n} \cdot \vec{x} - \omega t)} \quad (\text{II.10})$$

$$H = H e^{-b \vec{n} \cdot \vec{z}} e^{i (a \vec{n} \cdot \vec{x} - \omega t)}$$

$$\vec{k} = \vec{n} (a + ib)$$

Soulignons ici l'importance du paramètre  $\delta$  puisque c'est le seul facteur qui influence le nombre d'électrons subissant le champ radiofréquence. Le raisonnement ci-dessus est valable dans le cas "d'effet de peau classique" c'est à dire lorsque  $\delta$  est très grand devant le libre parcours moyen  $l$  de l'électron. Il n'est en effet plus possible d'écrire la loi d'Ohm  $J = \sigma E$  lorsque  $\delta$  est inférieur à  $l$  (effet de peau anormal) et il faut alors tenir compte d'une dépendance plus compliquée entre  $J(r)$  et  $E(r)$ .

Pour obtenir l'équation de la ligne RPE due aux électrons de conduction il faut résoudre le système d'équations de Bloch et de Maxwell (équations 3 et 7)

$$\left\{ \begin{array}{l} k^2 H = \frac{2i}{\delta^2} (H + 4\pi M) \\ -i\omega M = i\gamma (M_z H - H_0 M) - (k^2 D + \frac{1}{T_2}) M \end{array} \right. \quad (\text{II.11})$$

La première équation est obtenue en négligeant le courant de déplacement dans l'écriture des équations de Maxwell. La seconde traduit la variation de la magnétisation dans l'épaisseur de l'échantillon en fonction du temps.

En écrivant

$$\gamma H_0 = \omega_0$$

$$M_z = M_0 = \chi_s H_0$$

on obtient

$$\left\{ \begin{array}{l} (i \frac{k^2 \delta^2}{2} + 1) H = -4\pi M \\ i \omega_0 \chi_s H = (-i(\omega - \omega_0) + k^2 D + \frac{1}{T_2}) M \end{array} \right. \quad (\text{II.12})$$

En éliminant  $H$  et  $M$  dans ce système d'équations, on obtient une équation du second degré en  $k^2$  dont les deux racines  $k_1^2$  et  $k_2^2$  définissent deux longueurs caractéristiques.

$$i 8\pi \omega_0 \chi_s = (i(\omega - \omega_0) - k^2 D - 1/T_2) (2 + i k^2 \delta^2) \quad (\text{II.13})$$

La racine  $k_1$  est dans le voisinage de  $\sqrt{2}/\delta$  alors que la racine  $k_2$  est de l'ordre de  $1/\sqrt{DT_2}$ . La longueur  $\sqrt{DT_2}$  est la distance parcourue par un électron durant le temps de vie du spin.

Sans pousser le calcul plus à fond, nous venons de montrer que le signal RPE observé dépend non seulement du temps de relaxation  $T_2$  mais aussi du temps de diffusion d'un électron à travers l'épaisseur de peau  $T_D$ . Suivant l'équation de diffusion écrite pour les électrons on définit  $T_D$  :

$$\begin{aligned} \delta^2 &= 2 D T_D \\ \text{d'où} \quad T_D &= \frac{3 \delta^2}{2v\ell} \end{aligned} \quad (\text{II.14})$$

b) *Forme de la raie de résonance - Formalisme de Dyson*

L'équation RPE est obtenue en écrivant la puissance absorbée à partir de l'impédance de surface  $Z$  :

$$P = \frac{c}{4\pi} R_e (\vec{E} \times \vec{H}^*) = \left(\frac{c}{4\pi}\right)^2 H_0^2 (R_e Z) \quad (\text{II.15})$$

où  $H_0$  est le champ magnétique à la surface de l'échantillon.

L'expression de l'impédance de surface  $Z$  est donnée par Dyson dans le cas d'échantillon plat en fonction de 2 paramètres :

- $\theta/\delta$  rapport de l'épaisseur d'échantillon sur épaisseur de peau
- $R = \sqrt{T_D/T_2}$ , racine carrée du rapport des 2 temps (ou longueurs) caractéristiques soit :

$$Z = \frac{2}{\sigma\theta} \left\{ F + \frac{1}{2} \pi \omega_0 \chi_s \frac{\theta^2}{\delta^2} R^2 T_2 F^2 [G(T_2 (\omega - \omega_0)) - G(T_2 (\omega + \omega_0))] \right\} \quad (\text{II.16})$$

avec  $F = -u \operatorname{tg} u$

$$G(x) = \frac{i}{(w^2 - u^2)^2} \left[ 2 u^2 \frac{\cot w}{w} + (w^2 - 3 u^2) \frac{\cot u}{u} + (w^2 - u^2) \operatorname{cosec}^2 u \right]$$

(II.17)

$$x = (\omega - \omega_0) T_2 \quad \text{ou} \quad (\omega + \omega_0) T_2$$

en donnant l'expression des variables définies par Dyson en fonction des paramètres que nous avons utilisés ci-dessus :

$$u = \frac{1}{2} \frac{\theta}{\delta} (1 + i) = \frac{k\theta}{2}$$

$$w = \frac{1}{2} \frac{\theta}{\delta} R (\xi + i\eta)$$

où

$$\xi = (\operatorname{sign} x) \left[ (1 + x^2)^{\frac{1}{2}} - 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$\eta = \left[ (1 + x^2)^{\frac{1}{2}} + 1 \right]^{\frac{1}{2}}$$

on a donc 
$$w^2 = \frac{1}{2} \frac{\theta^2}{\delta^2} R^2 (ix - 1)$$

Dans le cas d'un échantillon "plat et épais" c'est à dire lorsque l'épaisseur de l'échantillon est au moins 4 fois supérieure à l'épaisseur de peau, les approximations suivantes sont justifiées :

$$\cot w = \cot u = - i$$

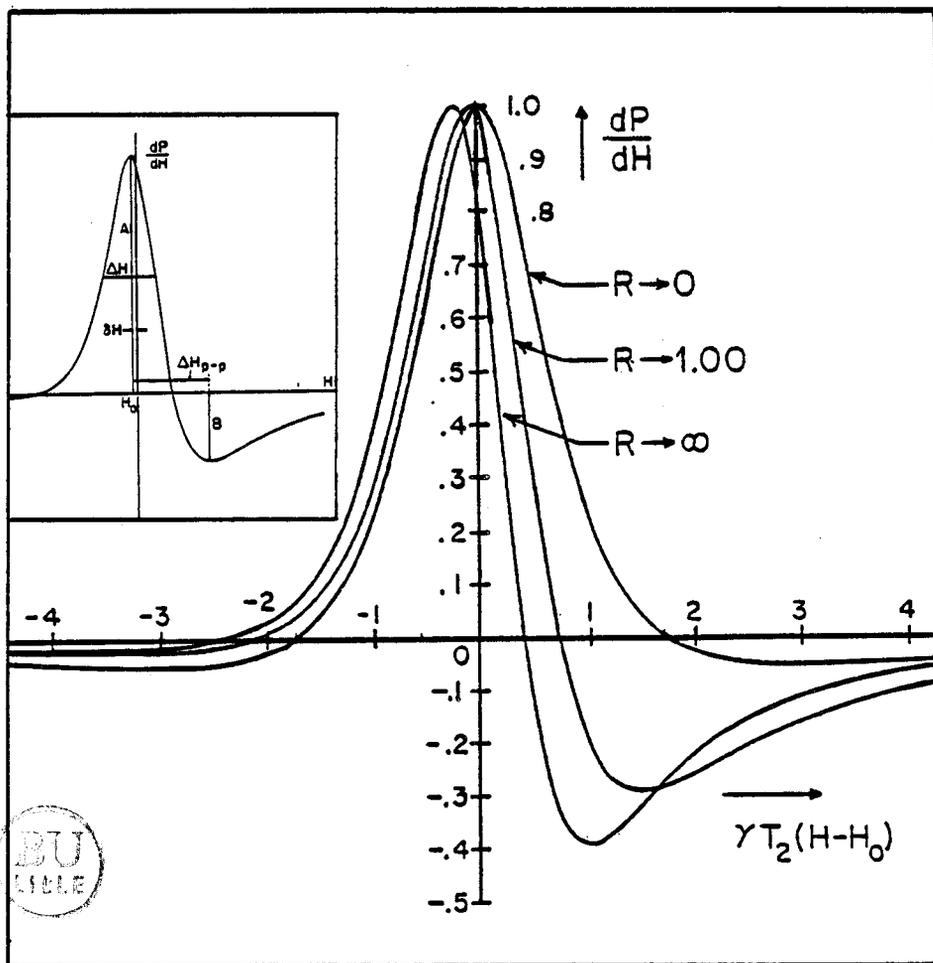
On retrouve alors à partir des équations 15, 16 et 17 l'expression dérivée pour la puissance absorbée par FEHER et KIP<sup>222</sup>

$$P = \frac{\omega H_0^2 \delta A}{8 \pi} \left[ 1 + \pi \omega_0 X_0 T_2 R^2 \left\{ \frac{R^4 (x^2 - 1) + 1 - 2 R^2 x}{[(R^2 x - 1)^2 + R^4]^2} \right. \right. \\ \left. \left. \left( \frac{2 \xi}{R (x^2 + 1)^{3/2}} + R^2 (x + 1) - 3 \right) + 2 \frac{R^2 (1 - R^2 x)}{[(R^2 x - 1)^2 + R^4]^2} \right. \right. \\ \left. \left. \left( \frac{2 \eta}{R (x^2 + 1)^{3/2}} + R^2 (x - 1) - 3 \right) \right\} \right] \quad (II.18)$$

A étant la surface de l'échantillon.

Cette expression n'est pas une fonction paire de la variable x. La raie RPE obtenue sera donc dissymétrique, la dissymétrie observée dépendant de la valeur du rapport  $R = \sqrt{T_D/T_2}$ . FEHER et KIP ont étudié la forme de la raie d'absorption et du signal dérivée en fonction de la valeur de R par calcul numérique (GLAUNSINGER<sup>223</sup> a étendu cette étude à la dérivée seconde).

La figure II.2 donne l'allure de la dérivée de l'absorption dP/dH pour  $R = 1$  et pour les cas limites  $R \rightarrow 0$  et  $R \rightarrow \infty$ . On remarque qu'à la fois la largeur du signal  $\Delta H_{1/2}$ , l'écart entre la fréquence de résonance et l'abscisse du maximum,  $\delta H$ , le rapport des hauteurs de 2 branches bas et haut champ A/B ainsi que la largeur pic à pic de ces 2 branches  $\Delta H_{pp}$  dépendent de la valeur du rapport R.



**FIGURE II.2 :** Forme de la première dérivée du signal RPE pour différentes valeurs du paramètre  $R = \sqrt{T_D/T_2}$  défini par DYSON. La figure en encart définit les paramètres géométriques de la raie ( $A/B$ ,  $\Delta H_{1/2}$ ,  $\Delta H_{pp}$ ,  $\delta H$ ).

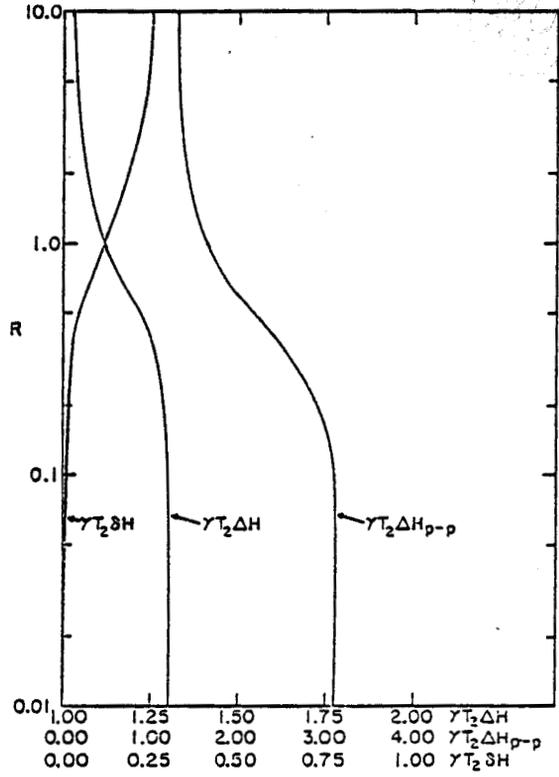
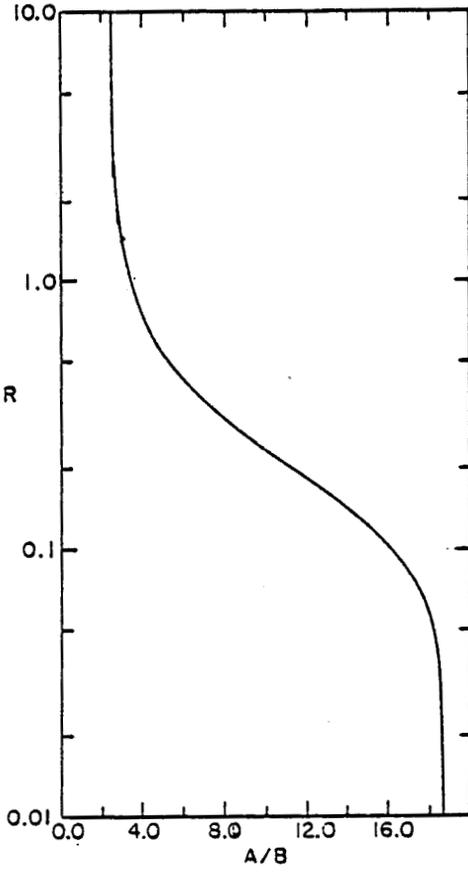


FIGURE II.3 : Variation des paramètres géométriques du signal ( $A/B$ ,  $\Delta H_{1/2}$ ,  $\delta H$ ,  $\Delta H_{pp}$ ) en fonction du paramètre  $R = \sqrt{T_D/T_2}$ .

La figure II.3 présente la variation de ces différents paramètres en fonction de la valeur de R.

Remarquons notamment que lorsque R tend vers 0 c'est-à-dire lorsque le coefficient de diffusion D tend vers l'infini (cas de très bons métaux à basse température) on obtient un signal dérivé  $dP/dH$  constitué d'une seule branche centrée à la fréquence de résonance. La longueur caractéristique du système est alors essentiellement  $\sqrt{DT_D}$ .

On constate que l'intensité relative de la branche haut champ augmente avec R; le paramètre d'asymétrie est fortement influencé par la valeur relative des 2 longueurs caractéristiques  $\sqrt{DT_2}$  et  $\sqrt{DT_D}$ . Ce paramètre A/B atteint une valeur limite de 2.55 pour R supérieur à 1. L'équation du signal obtenu est alors indépendante de  $T_D$  :

$$P = \frac{\omega H_0^2}{4\pi} A \delta \left\{ 1 - \pi \omega_0 X_0 T_2 \frac{1-x}{1+x^2} \right\} \quad (\text{II.19})$$

ou, en séparant dans cette équation la partie correspondant à une absorption pure d'énergie  $\chi''$  et la partie correspondant à la dispersion en fréquence  $\chi'$

$$P = \frac{\omega H_0^2}{4\pi} A \delta \left\{ 1 + 2 (\chi' - \chi'') \right\} \quad (\text{II.20})$$

avec  $\chi(\omega) = \chi'(\omega) - i \chi''(\omega)$ , la susceptibilité magnétique complexe

$$\left\{ \begin{array}{l} \chi'(\omega) = \frac{1}{2} \omega_0 X_0 T_2 \frac{x}{1+x^2} \\ \chi''(\omega) = \frac{1}{2} \omega_0 X_0 T_2 \frac{1}{1+x^2} \end{array} \right. \quad (\text{II.21})$$

Le signal obtenu pour  $T_D \gg T_2$  est alors un mélange d'absorption et de dispersion dans un rapport 1, ce qui est un résultat bien connu en RMN en absence de phénomène de diffusion<sup>224</sup>.

c) *Analyse des spectres expérimentaux selon le formalisme Dysonien (échantillon épais).*

Le paramètre d'asymétrie expérimental le plus facilement accessible est le rapport A/B. On peut alors déterminer R en utilisant l'abaque fig.2.a. Connaissant R, la seconde série d'abaques permet de déterminer les valeurs  $\gamma T_2 \delta H$ ,  $\gamma T_2 \Delta H_{1/2}$ , (ou  $\Delta H_{pp}$ ). La mesure des paramètres expérimentaux  $\Delta H_{1/2}$ , (ou  $\Delta H_{pp}$ ) permet alors d'accéder au temps de relaxation spin orbite  $T_2$ , au temps de diffusion  $T_D$  de l'électron à travers l'épaisseur de peau ( $R = \sqrt{T_D/T_2}$ ) et au "g shift". L'interprétation des spectres expérimentaux à l'aide des abaques obtenues par dérivation numérique de l'équation de Dyson est quelque peu imprécise notamment pour étudier des effets très fins dans les zones où R est supérieur à 1 ainsi que dans la région où R est inférieur à 0.1 (la pente  $dR/d(A/B) \rightarrow \infty$ ).

L'étude de la transition non métal métal par RPE suppose que l'on puisse quantifier précisément des variations faibles de la forme du signal. Notre objectif est en effet d'apprécier par exemple les variations du coefficient de diffusion D pour 2 échantillons de concentrations voisines ou encore les effets de la température pour un échantillon donné.

Pour atteindre la précision nécessaire à notre étude nous avons donc été amenés à calculer les expressions analytiques des dérivées première et seconde de la puissance absorbée. Les résultats de ce calcul sont donnés en Annexe I. A partir de ces expressions analytiques nous avons pu mettre au point un programme de traitement qui permet d'obtenir directement les paramètres physiques  $T_2$ ,  $T_D$  et le "g shift" à partir des paramètres géométriques de la forme de raie A, B,  $\Delta H_{1/2}$ ,  $\Delta H_{pp}$  et de la position de la raie par rapport à la fréquence de résonance du DPPH utilisée comme référence (on obtient 2 couples de valeurs  $T_D$  et  $T_2$ , l'un à partir du  $\Delta H_{1/2}$ , l'autre à partir du  $\Delta H_{pp}$ , ce qui permet de vérifier la cohérence des résultats). Enfin le programme permet de calculer la forme de raie "dysonienne, échantillon épais" à partir des paramètres physiques extraits et de la tracer à la même échelle que le spectre expérimental; il est ainsi possible de comparer directement le signal réel et la forme de raie théorique.

### III. - METHODES EXPERIMENTALES

#### a) *Préparation et dosage des échantillons*

L'étude a porté sur 18 solutions avec un échantillonnage serré en concentration dans la zone de transition non métal métal (14 concentrations entre 0.5 et 5 MPM). Les cellules de mesure utilisées sont des tubes de

quartz de 3 mm de diamètre intérieur (l'utilisation de cellules en pyrex ou d'échantillons trop épais provoquerait une baisse du coefficient de qualité de la cavité due à l'absorption importante des dipôles du verre ou de l'ammoniac). La hauteur de solution dans les cellules est d'environ 4 à 5 cm. Les tubes de quartz sont lavés à l'acide nitrique, soigneusement rincés à l'eau distillée et séchés afin de limiter les risques de décomposition des solutions.

Nous avons utilisé deux méthodes différentes de préparation des échantillons :

- pour les échantillons les plus concentrés ( $x > 2.5$  MPM) les solutions sont préparées directement dans les cellules de mesure. Le lithium est découpé, puis introduit dans les cellules en boîte à gants sous argon. La masse de lithium est déterminée par différence entre la masse des cellules vides + air et la masse des cellules + lithium + argon (moyenne sur 10 pesées au 1/10<sup>e</sup> de mg). Les cellules sont connectées à la ligne à vide et la quantité d'ammoniac, déterminée par volumétrie à l'état gazeux, est condensée.
- pour les échantillons les plus dilués, les solutions sont préparées dans un grand volume annexe; la quantité désirée est ensuite basculée dans la cellule de mesure. La précision sur la concentration devrait être meilleure puisque les masses de lithium et d'ammoniac mises en jeu sont plus importantes. Néanmoins il subsiste un risque d'erreur dû à la possibilité de distillation d'ammoniac d'un compartiment à un autre en scellant le tube.

La connaissance précise des concentrations est primordiale pour notre étude; or comme nous venons de le voir les risques d'erreurs durant la préparation sont importants : pesée de masse faible de lithium (2 mg pour certains échantillons), corrections de masse air/argon... Après enregistrement des spectres RPE, nous avons donc dosé les différents échantillons de la façon suivante : les solutions sont d'abord gelées à l'azote liquide et les tubes scellés sont cassés dans une solution d'acide chlorhydrique titrée; la somme  $\text{NH}_4\text{OH} + \text{LiOH}$  est dosée en retour par une solution de soude et le lithium est dosé par absorption atomique.

Les résultats de ce dosage ont permis de confirmer que la préparation par basculement était en général plus précise. On a en effet dans ce cas un rapport systématique de 1.05 entre la concentration visée et le résultat du dosage. L'erreur sur les échantillons préparés directement est plus

aléatoire et plus grande (rapport variant de 1.07 à 1.16).

*b) Appareillage utilisé*

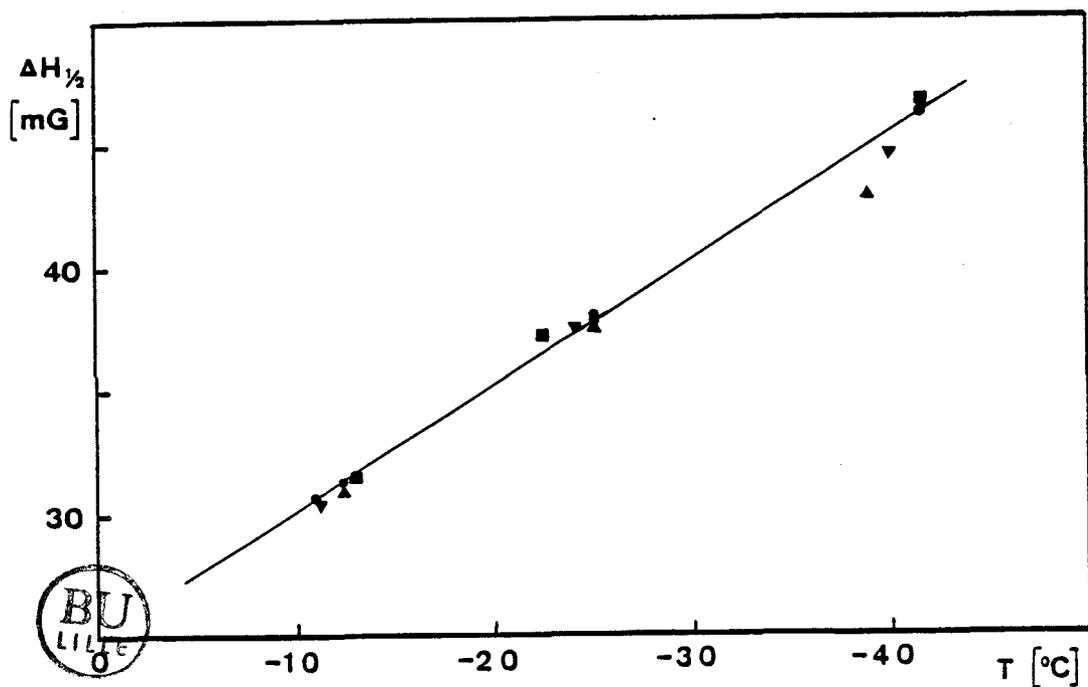
Les expériences ont été réalisées sur le spectromètre Varian E 109 (Bande X) du centre commun de mesures de l'Université des Sciences et Techniques de Lille. Le balayage du champ est calé sur la résonance du DPPH par l'intermédiaire de l'unité "Varian Fiedlock". Ce procédé permet d'obtenir un balayage extrêmement stable; ceci est important pour notre travail puisque les raies observées sont relativement étroites (de 20 à 800 mG). Le signal obtenu pour les solutions métal-ammoniac est intense ce qui nous a permis de travailler dans des conditions de temps de réponse et de modulation d'amplitude particulièrement favorables. La modulation d'amplitude a toujours été inférieure au dixième de la largeur de raie, condition permettant d'assurer que la forme de la dérivée n'est pas perturbée. Nous avons généralement utilisé une constante de temps de 4/1000 de seconde, ce qui permettait l'obtention d'un spectre en deux minutes. Le rapport signal/bruit a toujours été inférieur au pour cent. Ces conditions expérimentales favorables nous ont permis de multiplier les spectres afin de vérifier la bonne reproductibilité de la forme de raie.

La stabilisation en température est assurée par un flux gazeux d'azote refroidi via l'unité de contrôle de température Varian. La stabilité en température et le gradient sur la hauteur d'échantillon sont de l'ordre du degré.

*c) Déroulement d'une expérience type*

Les cellules sont stockées dans l'azote liquide. Durant l'heure précédant l'expérience, elles sont progressivement réchauffées jusqu'à la température ambiante et agitées soigneusement pour éviter toute inhomogénéité des solutions (précaution rendue nécessaire par l'étroitesse des cellules).

Le problème majeur rencontré lors des premiers travaux de RPE sur les solutions métal-ammoniac dans cette zone de concentration a été celui de la reproductibilité des spectres et la difficulté d'extraire des coefficients de température fiables. C'est pourquoi, plutôt que d'enregistrer les spectres tous les 5 degrés lors de la descente en température depuis la température ambiante jusqu'à  $-60^{\circ}\text{C}$  nous avons préféré définir trois températures de travail :  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $-35^{\circ}\text{C}$  et  $-50^{\circ}\text{C}$  environ; la température inférieure a été choisie suffisamment au dessus de la température de démixtion critique ( $-63^{\circ}\text{C}$  pour  $\text{Li-NH}_3$ ) de façon à éviter les problèmes de gradient de concentration dans la hauteur de la solution à l'approche de la



**FIGURE II.4 :** Effet de température sur la largeur de raie  $\Delta H_{1/2}$  pour un échantillon de 0.5 MPM. Les résultats obtenus pour différents cycles en température permettent de s'assurer de la reproductibilité des mesures.

séparation de phases. Pour chaque échantillon, nous avons fait au minimum trois cycles en température, en enregistrant lors des montées ou descentes les spectres aux environs des températures choisies.

A titre d'exemple, la figure II.4 présente l'effet de température sur la largeur du signal pour un échantillon de 0.5 MPM. Les différents points figurent les résultats obtenus pour 4 cycles de température.

#### IV. - PRESENTATION DES RESULTATS - DISCUSSION SUR LE FORMALISME UTILISE

Nous présenterons d'abord les variations enregistrées pour le signal en fonction de la température et de la concentration à partir des paramètres géométriques de la raie : largeur à mi-hauteur  $\Delta H_{1/2}$  et coefficient d'asymétrie A/B.

Dans une seconde partie nous examinerons la possibilité d'interpréter ces spectres asymétriques par le formalisme de Dyson dans le cas d'échantillons épais. L'accès aux paramètres physiques  $T_2$ , "g shift" et  $T_D$  ne sera plus détaillé ici puisque ce traitement est déjà donné dans l'article publié au "Journal of Physical Chemistry"<sup>225</sup> joint en annexe I. L'analyse critique de ces résultats, notamment en ce qui concerne la valeur du coefficient de diffusion D des électrons de conduction, montrera que l'analyse dysonienne, habituellement appliquée à l'étude des signaux dissymétriques en milieu conducteur, n'est pas valable dans notre cas. Nous présenterons un nouveau formalisme tenant compte de la relaxation diélectrique du milieu. Soulignons que ce développement n'apportera pas de variations importantes aux valeurs de  $T_2$  et du g shift puisque ces paramètres physiques ne subissent qu'une faible correction dans l'analyse suivant Dyson. Par contre la dissymétrie de la raie RPE est interprétée, non plus en termes de diffusion électronique, mais par l'existence d'un courant de déplacement (négligé par Dyson dans le cas d'échantillons métalliques).

##### a) Paramètres géométriques du signal

Les principales caractéristiques des variations de la forme de raie ont déjà été publiées<sup>225</sup>. Nous reprenons ici cette étude car une analyse plus fine des spectres aux différentes températures nous a permis d'affirmer une précision des mesures bien supérieure à celle initialement supposée. En particulier, le comportement de 2 échantillons entre 3 et 4 MPM pour lesquels le degré d'asymétrie A/B pouvait sembler singulier, a été jugé significatif.

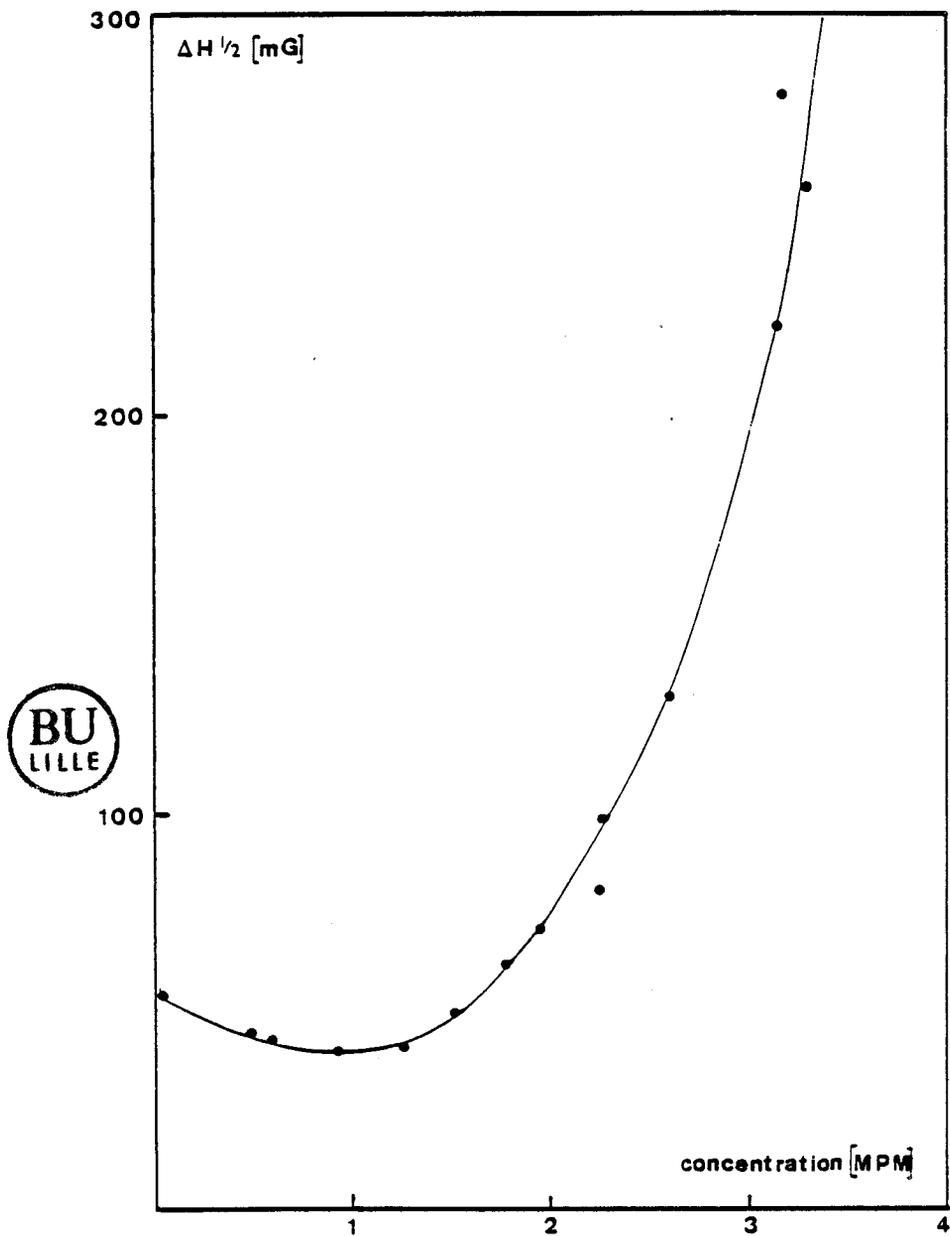


FIGURE II.5 : Variation de la largeur de raie  $\Delta H_{1/2}$  en fonction de la concentration à  $-35^\circ\text{C}$ .

## 1/ Largeur de raie

La figure II.5 donne la variation de la largeur à mi-hauteur  $\Delta H_{1/2}$  en fonction de la concentration à  $-35^{\circ}\text{C}$ . Pour des concentrations inférieures à 1.6 MPM la largeur de raie demeure quasiment constante, bien que l'allure du signal subisse des modifications importantes dans cette zone de concentration (passage d'une raie presque symétrique à un signal très dissymétrique).

Au dessus de 2MPM la largeur de raie augmente fortement pour atteindre 800 mG à 5 MPM et 3.8G à 20 MPM.

L'effet de température sur la largeur de raie est illustré par la figure II.6. Nous avons choisi de représenter le coefficient de température renormalisé par la largeur de raie  $1/\Delta H_{1/2} \text{ d } \Delta H_{1/2}/\text{dT}$  à  $-35^{\circ}\text{C}$ . Cette courbe présente un maximum à 2.5 MPM comme c'est le cas du coefficient de température de la conductivité et du pouvoir thermoélectrique. On remarque que ce coefficient est négatif pour des concentrations inférieures à 1.4MPM ainsi que pour les solutions concentrées. L'essai à 13MPM donne un coefficient de température nul.

## 2/ Coefficient d'Asymétrie

Nous avons représenté sur la figure II.7 les valeurs expérimentales du rapport de hauteur des branches haut champ et bas champ du signal en fonction de la concentration aux trois températures choisies  $-10$ ,  $-35$  et  $-50^{\circ}\text{C}$ .

Pour des concentrations supérieures à 4MPM, le rapport A/B tend vers la valeur limite 2.55 indiquant que le temps de diffusion  $T_D$  est beaucoup plus grand que le temps de relaxation  $T_2$ ; le coefficient de température  $B/A \text{ d } (A/B)/\text{dT}$  tend alors vers 0 par valeurs positives.

Lorsque la concentration devient inférieure à 0.6MPM, le rapport d'asymétrie A/B est inférieur à la limite de 2.55, ce qui montre que le modèle dysonien n'est plus applicable. Dans la zone de concentration intermédiaire on obtient 2 pics, l'un centré à environ 1.5MPM, le second à 3.2 MPM. La pertinence de ce second maximum a été difficile à évaluer. Pourtant une analyse fine de la reproductibilité des résultats entre 2.5 et 3.5 MPM a montré que les variations de A/B ne pouvaient pas s'expliquer par une imprécision de la mesure .

La figure II.7 indique que le signe du coefficient de température s'inverse au voisinage de 1.5 MPM; il redevient légèrement positif au-

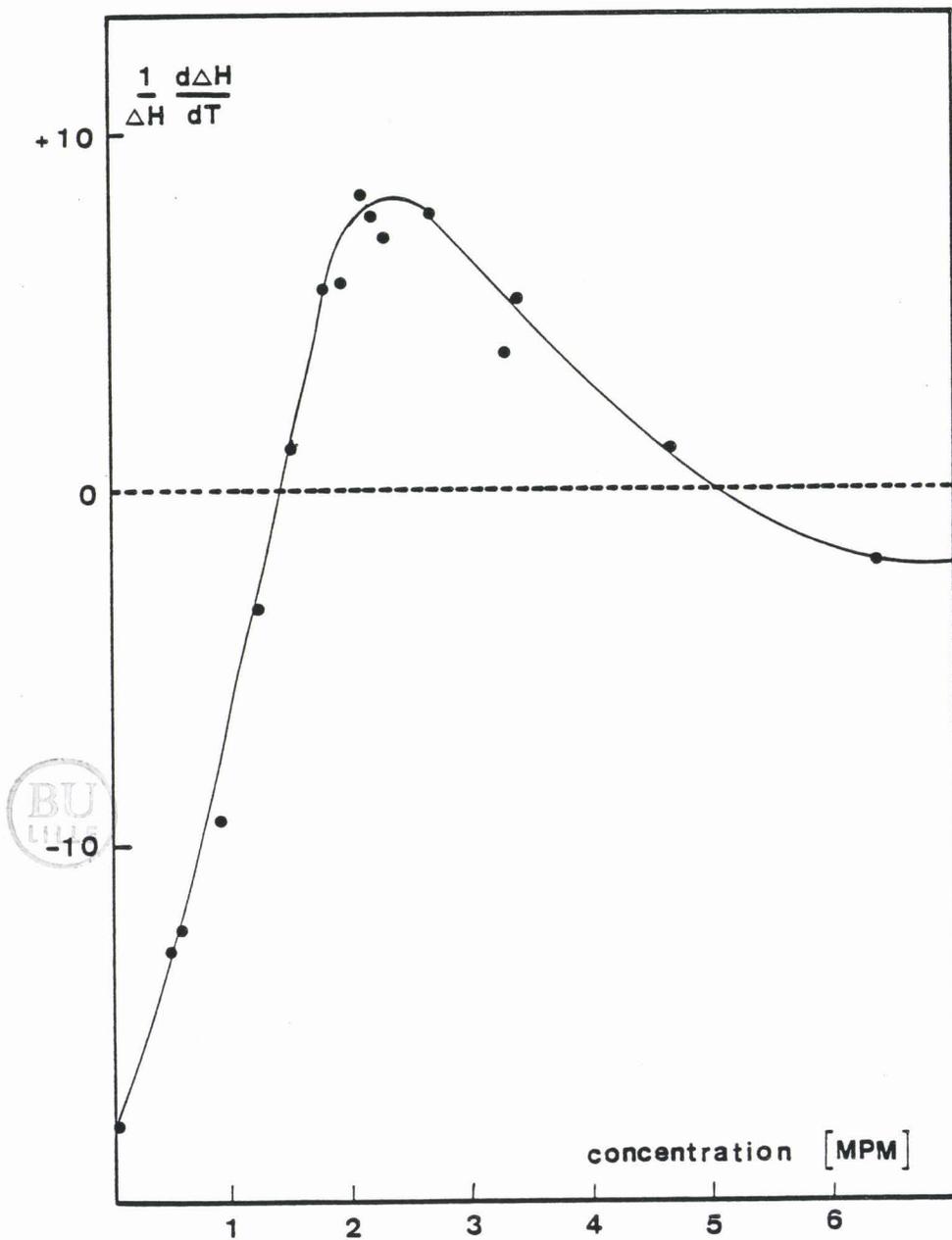


FIGURE II.6 : Coefficient de température de la largeur de raie en fonction de la concentration (-35°C).

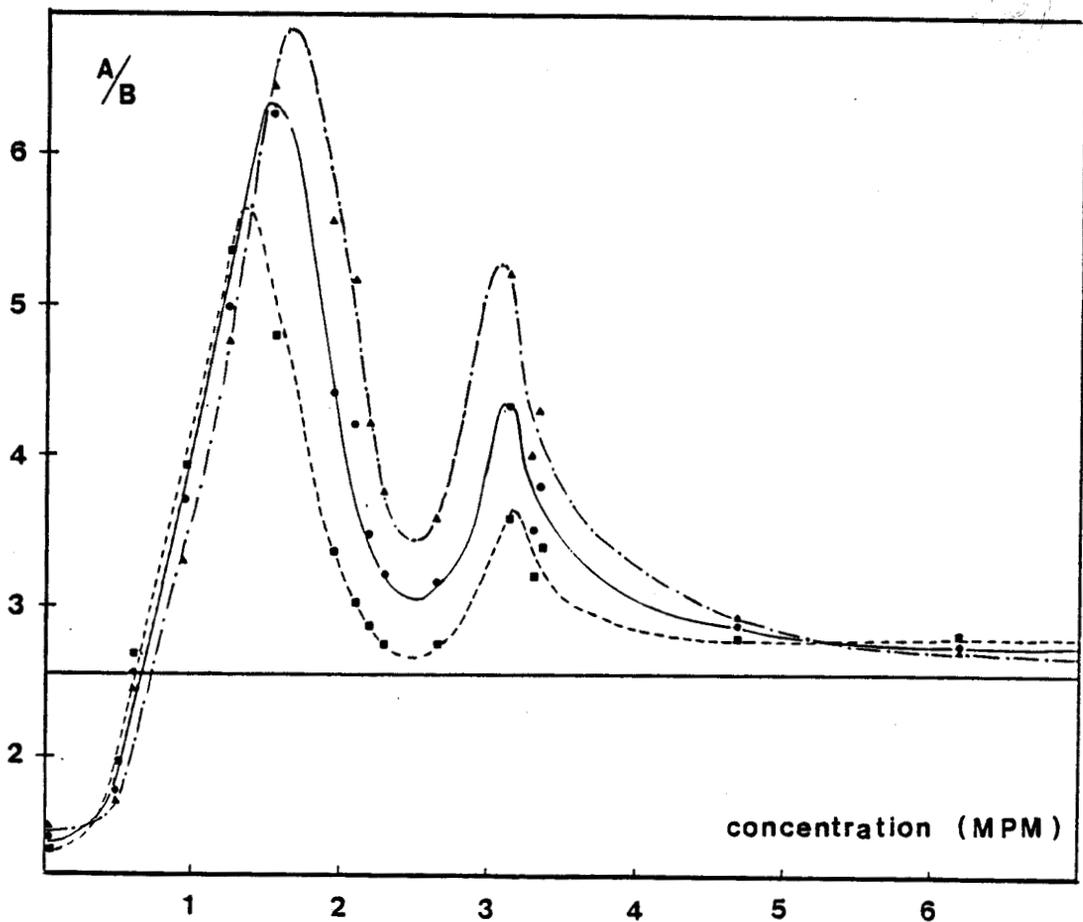


FIGURE II.7 : Coefficient d'asymétrie du signal A/B en fonction de la concentration aux trois températures :  $-10^{\circ}\text{C}$  (■),  $-35^{\circ}\text{C}$  (●) et  $-50^{\circ}\text{C}$  (▲).

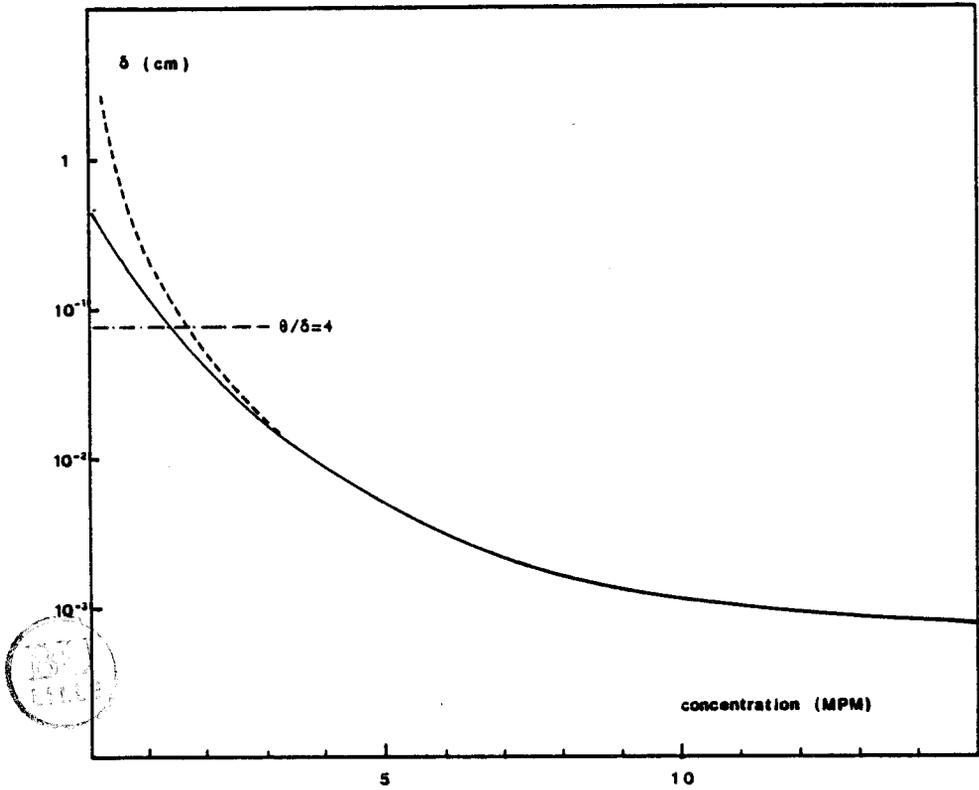


FIGURE II.8 : Variation de l'épaisseur de peau  $\delta$  dans la zone de concentration étudiée. (La courbe en traits pointillés tient compte de la relaxation diélectrique dans le milieu<sup>227-228</sup>.)

dessus de 5.2 MPM.

b) *Analyse des données suivant le formalisme de Dyson (échantillon épais).*

Avant d'utiliser le développement de DYSON pour extraire les valeurs des paramètres physiques à partir des mesures, nous allons examiner les zones d'utilisation du modèle (notamment la restriction "échantillon épais") et vérifier l'allure dysonienne des spectres obtenus.

### 1/ Effet de peau

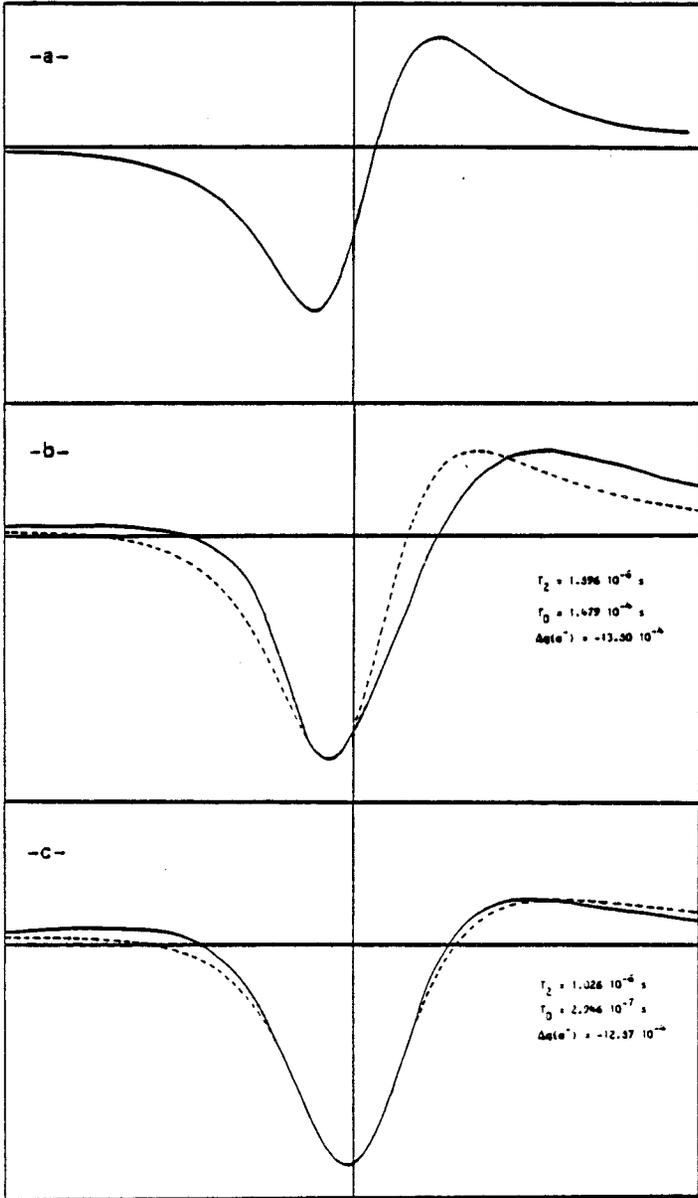
Dyson donne comme limite du cas d'échantillon plat et épais une valeur minimale de 4 pour le rapport  $\theta/\delta$ . En effet (cf. § II.a et équations 10) l'épaisseur d'échantillon devient alors une variable peu significative puisque sur une distance de  $4\delta$  l'atténuation des champs se propageant dans le milieu est de exponentielle 4 ce qui correspond à une absorption de 98.17%.

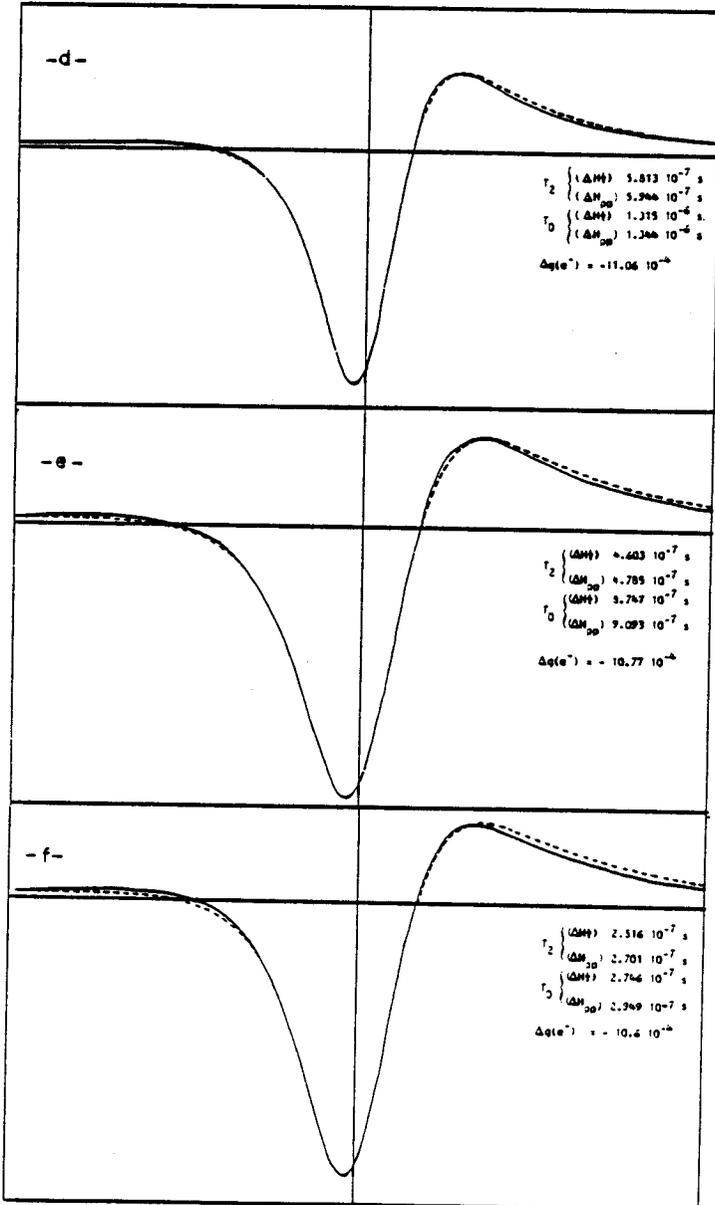
La figure II.8 donne la variation de l'épaisseur de peau dans la zone de concentration étudiée. Pour des concentrations inférieures à 2.5MPM on a fait figurer deux représentations différentes. La courbe en trait plein a été calculée en utilisant la valeur de l'épaisseur de peau calculée d'après l'équation 9 tandis que la courbe en pointillés tient compte du courant de déplacement (on remarque que, dans le cas des solutions métal-ammoniac, ce terme apporte une contribution significative en dessous de 1.8 MPM).

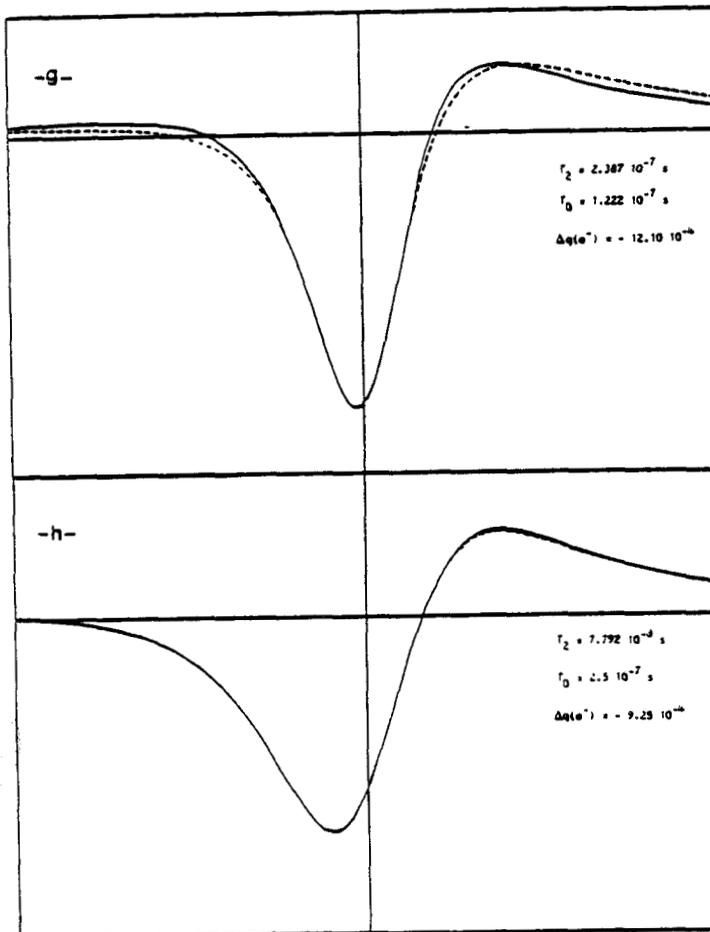
On a représenté sur cette figure la valeur limite où  $\delta/d = 4$ ,  $d$  étant le diamètre intérieur de notre cellule de mesure. Il est évident que lorsque l'épaisseur de peau est petite devant le diamètre de la cellule les calculs pour une géométrie d'échantillon cylindrique ou plane donnent le même résultat. On peut raisonnablement supposer une erreur négligeable tant que le rayon de courbure reste de l'ordre du double de l'épaisseur de peau, et donc appliquer l'équation 18 pour des concentrations supérieures à 1.8 MPM.

### 2/ Comparaison entre courbes expérimentales et courbes calculées.

La figure II.9 permet de comparer l'enregistrement de la première dérivée de l'absorption avec la forme calculée de la raie dysonienne. Nous avons sélectionné, à titre d'exemple, 8 spectres pour des échantillons répartis dans la zone de concentration étudiée; pour chacun de ces spectres, on a reporté en encart les valeurs des paramètres  $T_2$ ,  $T_D$  et du  $g$







**FIGURE II.9 :** Comparaison entre spectres expérimentaux et formes de raies recalculées selon DYSON dans la zone de concentration étudiée :

- a) 0.05 MPM,  $T = -38.6^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 1.46$
- b) 0.50 MPM,  $T = -14.4^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 2.65$
- c) 1.93 MPM,  $T = -44.6^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 5.03$
- d) 2.30 MPM,  $T = -24.9^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 2.96$
- e) 2.63 MPM,  $T = -28.5^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 3.03$
- f) 3.30 MPM,  $T = -39.2^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 3.37$
- g) 3.35 MPM,  $T = -39^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 4.12$
- h) 4.70 MPM,  $T = -23^{\circ}\text{C}$ ,  $A/B = 2.49$

shift obtenues par analyse suivant DYSON.

En milieu très dilué (figure II.9 spectre a) on observe un signal presque symétrique hors du cadre du traitement Dysonien. Le spectre b obtenu pour une concentration de 0.5 MPM, bien que présentant un rapport d'asymétrie de 2.65 (dans les limites du modèle) présente une forme très différente de l'allure dysonienne, ce qui est justifié puisque la condition d'épaisseur d'échantillon n'est pas satisfaite (dans ce cas, on a  $\theta/\delta \approx 0.6 \ll 4$ ). Considérons maintenant successivement les spectres notés de c à h obtenus pour des concentrations croissantes en métal pour lesquels l'épaisseur d'échantillon n'est plus restrictive : à 1.9 MPM la correspondance entre signal expérimental et raie théorique n'est pas parfaite; on note en particulier un écart significatif pour la branche bas champ. Entre 2.1 et 3 MPM l'adéquation des 2 signaux devient satisfaisante. On note néanmoins des différences plus importantes dans la zone 3.1 - 3.4 MPM (cet effet inattendu est faible mais significatif). A partir de 4.5 MPM les courbes expérimentale et dysonienne sont totalement confondues. Nous n'avons commenté ici que quelques spectres mais le comportement décrit est caractéristique de l'ensemble des échantillons étudiés.

De façon générale la correspondance entre expérience et théorie est légèrement moins bonne lorsque A/B s'écarte beaucoup de la valeur limite de 2.55, notamment dans les zones de concentrations où l'on observe des maxima dans les valeurs du degré d'asymétrie (1.5 et 3.2 MPM).

Les paramètres physiques  $T_2$ , g shift et  $T_D$  obtenus à partir de cette analyse, ainsi que les coefficients de température de ces grandeurs sont présentés dans l'article en annexe 1. Le temps de relaxation  $T_2$  et le g shift sont peu influencés par l'interprétation dysonienne (cf. allure des abaques dans les zones de A/B (ou de R) qui nous concernent) alors que la valeur de  $T_D$  est entièrement contenue dans la dissymétrie du signe.

Les petites différences de forme entre raies théoriques et expérimentales constatées pour les grandes valeurs de A/B ainsi que l'analyse critique de la signification de  $T_D$  en terme de coefficient de diffusion nous amèneront à conclure que le phénomène de diffusion des spins à travers l'épaisseur de peau  $\delta$  ne peut expliquer de façon satisfaisante la dissymétrie des raies RPE.

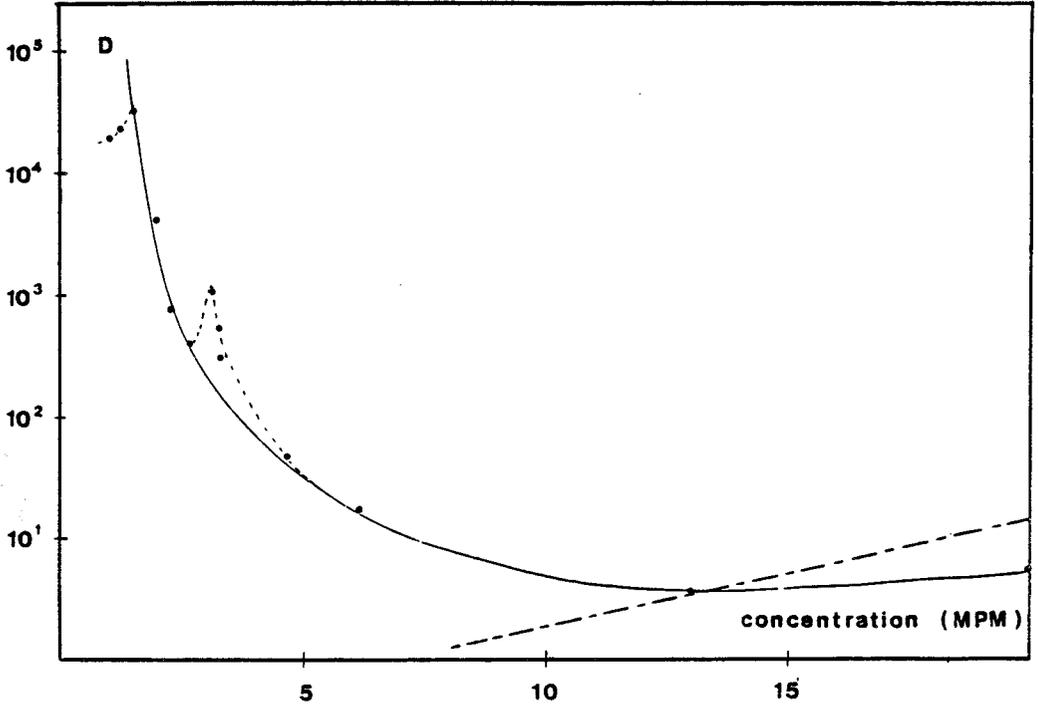


FIGURE II.10 : Coefficient de diffusion  $D$  obtenu à partir des spectres interprétés selon DYSON (-) et calculé à partir du modèle de DRUDE (-.-.).

### 3/ Discussion des valeurs de $T_D$ en terme de coefficient de diffusion D

Nous avons vu au paragraphe II.a que l'hypothèse de diffusion classique des électrons de conduction se justifiait puisque le libre parcours moyen est petit devant  $\delta$ , longueur caractéristique du phénomène. On peut donc écrire pour une diffusion classique (équation II.14) :

$$\delta^2 = 2 D T_D$$

La figure II.10 donne la variation du coefficient de diffusion D calculé à partir des valeurs de  $T_D$  et de l'épaisseur de peau aux diverses concentrations (figure n° 7). Ces valeurs du coefficient D sont aberrantes du point de vue physique; en effet, on constate une augmentation très importante du coefficient de diffusion lorsque le caractère métallique du milieu décroît ( $D = 1 \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$  à 20MPM,  $D = 10^5 \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$  à 1MPM !). Pour fixer les idées nous allons donner des ordres de grandeur acceptables de D dans différents cas :

- en solution très diluée on peut s'attendre à une valeur environ 10 fois supérieure à celle du coefficient de diffusion habituellement admise dans les électrolytes (les solutions d'électrons solvatés conduisent 7 fois mieux que le proton en solution aqueuse d'acide fort<sup>226</sup>); la valeur de D ne peut donc être supérieure à  $10^{-4} \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$  dans cette zone de concentration.
- la valeur typique du coefficient de diffusion dans les métaux est de l'ordre de un à quelques dizaines de  $\text{cm}^2.\text{sec}^{-1}$ .

On ne peut donc retenir raisonnablement que les valeurs de D obtenues en solution métallique (zone de concentration de 15 à 20MPM où l'on obtient D de l'ordre de  $5 \text{ cm}^2.\text{sec}^{-1}$ ). Ceci démontre sans équivoque que le formalisme Dysonien ne peut pas être appliqué pour les solutions métal ammoniac pour des concentrations en métal inférieures à 13MPM. Contrairement à ce qui était généralement admis<sup>215-218</sup>, la dissymétrie de la raie RPE observée dans la zone de transition non métal-métal ne peut donc pas se justifier par la diffusion des électrons de conduction dans l'épaisseur de peau. Le fait que ce mécanisme, qui a servi de base aux travaux antérieurs sur ce système dans la zone de transition non métal-métal, n'ait pas été réfuté auparavant peut s'expliquer en remarquant que, faute d'avoir suffisamment de précision sur  $T_D$ , le formalisme dysonien était alors seulement une méthode de correction pour les valeurs de  $T_2$  et du "g shift". Notre série de mesures est la première, à notre connaissance, qui permette d'extraire  $T_D$  avec la précision requise pour atteindre un

paramètre physique tel que le coefficient de diffusion. Ceci a été rendu possible à cause, d'une part des améliorations d'appareillage, d'autre part d'expériences antérieures<sup>218</sup> qui ont permis de définir un protocole expérimental : effets très fins en concentration, vérification de la reproductibilité des enregistrements et des effets de température, analyse des données plus précise utilisant une formulation analytique de la forme du signal dérivée, comparaison soigneuse des allures théorique et expérimentale des spectres.

En conclusion de ce paragraphe, nous soulignons donc que le formalisme dysonian ne peut s'appliquer qu'en solution très métallique (concentrations supérieures à 15MPM) et qu'il faut reconsidérer complètement le traitement du signal RPE dissymétrique dans la zone de concentration étudiée. Nous vérifierons notamment qu'on ne peut plus négliger le courant de déplacement dans notre milieu et le développement théorique sera repris en tenant compte de la relaxation diélectrique dans les solutions métal-ammoniac.

*c) Analyse tenant compte de la relaxation diélectrique dans les milieux moyennement conducteurs.*

En faisant varier la concentration en métal dans l'ammoniac de 0 à 15MPM, on passe de l'ammoniac pur, milieu purement diélectrique, aux solutions électrolytiques, puis enfin aux solutions concentrées qui présentent une conductivité métallique.

Dans un milieu purement diélectrique le seul phénomène à prendre en considération est la polarisation des dipôles du solvant puisqu'il n'existe aucune diffusion électronique ou ionique. Ce phénomène est caractérisé par la constante diélectrique complexe que nous notons  $\hat{\epsilon}$

$$\hat{\epsilon}(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (\text{II.22})$$

La partie réelle  $\epsilon'$  donne la dépendance en fréquence de la polarisation; la partie imaginaire tient compte du retard dû à la relaxation diélectrique (déphasage de la polarisation par rapport à la fréquence de mesure). Le terme lié au courant de déplacement s'écrit donc :

$$\frac{\partial \vec{D}}{\partial t} = \hat{\epsilon} \frac{\partial \vec{E}}{\partial t} = -i\hat{\epsilon} \omega \vec{E} = -\omega \vec{E} (i\epsilon' + \epsilon'') \quad (\text{II.23})$$

Dans les milieux électrolytiques, l'expression du rotationnel de H(cf équation II.4) prend en compte, en plus du courant de déplacement lié au

comportement diélectrique, un terme de conduction qui traduit les phénomènes de diffusion ionique ou électronique; on écrit en milieu conducteur<sup>221</sup>

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\vec{E}}{c} (4\pi\sigma_0 - \omega\epsilon'' - i\omega\epsilon'') \quad (\text{II.24})$$

$\sigma_0$  étant la conductivité à fréquence nulle ou conductivité statique. Définissons  $\sigma(\omega)$  loin des fréquences de plasma comme :

$$\sigma(\omega) = \sigma_0 - \frac{\omega\epsilon''}{4\pi} \quad (\text{II.25})$$

et la conductivité complexe notée  $\hat{\sigma}(\omega)$

$$\hat{\sigma}(\omega) = \sigma(\omega) - \frac{i\epsilon'\omega}{4\pi} \quad (\text{II.26})$$

En utilisant l'une ou l'autre de ces notations (23 ou 26), on peut choisir de mettre arbitrairement la dépendance en fréquence soit sur la constante diélectrique, soit sur la conductivité complexe.

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\vec{E}}{c} (4\pi\sigma_0 - i\omega\hat{\epsilon}) \equiv \frac{\vec{E}}{c} 4\pi\hat{\sigma} \quad (\text{II.27})$$

La résolution des équations de Maxwell donne :

$$k^2 = \frac{\epsilon'\omega^2}{c^2} \left( 1 + i \frac{4\pi\sigma(\omega)}{\omega\epsilon'} \right) = \frac{\epsilon'\omega^2}{c^2} + i \frac{2}{\delta^2} \quad (\text{II.28})$$

avec

$$\delta = \frac{c}{\sqrt{2\pi\sigma(\omega)\omega}} = \frac{c}{\sqrt{2\pi\omega \left( \sigma_0 - \frac{\omega\epsilon''}{4\pi} \right)}} \quad (\text{II.29})$$

On obtient ainsi l'expression du module du vecteur de propagation

$$k = a + ib$$

avec

$$a = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2}} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{4\pi\sigma_0 - \epsilon''\omega}{\epsilon'\omega} \right)^2} + 1 \right)^{\frac{1}{2}}$$

(II.30)

$$b = \frac{\omega}{c} \sqrt{\frac{\epsilon'}{2}} \left( \sqrt{1 + \left( \frac{4\pi\sigma_0 - \epsilon''\omega}{\epsilon'\omega} \right)^2} - 1 \right)^{\frac{1}{2}}$$

On peut également définir  $b/a = \text{tg } \phi$ , avec  $\phi$  déphasage entre H et E dans le milieu conducteur.

Dans les solutions plus concentrées, comme dans le cas des métaux, la conduction électronique l'emporte sur le courant de déplacement. Dans le formalisme développé pour les bons conducteurs, Dyson a donc adopté l'expression simplifiée du vecteur de propagation (cf. § II.a et b) :

$$k = \frac{1 + i}{\delta} \quad \text{puisque} \quad \frac{4\pi\sigma}{\omega\epsilon'} \gg 1$$

Le tableau ci-dessous présente quelques valeurs numériques des parties réelle et imaginaire de  $k$  obtenues à partir des données de  $\epsilon'$  et  $\epsilon''$  trouvées dans la littérature<sup>227,228</sup> pour le système Na-NH<sub>3</sub> à une fréquence de mesure de 10<sup>10</sup> Hz.

Concentration MPM	Réf.	T °K	$\epsilon'$ unités gaussiennes	$\epsilon''$ unités gaussiennes	$\Omega^{-1} \sigma_0$ cm <sup>-1</sup>	a cm <sup>-1</sup>	b cm <sup>-1</sup>	a/b	$\phi$ degré
0.7	227	233	26.0	6.6	0.17	1.85	0.72	0.39	21.32
1.2			26.7	8.9	0.38	2.18	1.33	0.61	31.39
1.2	228	228	38.6	$\epsilon''=?$	0.34	2.48	1.37	0.55	28.92
2.17			100		1.46	4.60	3.17	0.69	34.59
2.34			0		2.01	4.48	4.48	1	45
2.7			-100		4.81	7.35	6.55	0.89	41.69

En milieu métallique on a  $b/a = 1$  donc un déphasage de  $\pi/4$ ; de 0 à 3 MPM, on remarque que la relaxation diélectrique apporte un terme de déphasage supplémentaire non négligeable.

1/ Equations tenant compte de la relaxation diélectrique.

La façon la plus simple de tenir compte de cet effet est de reprendre le développement de Dyson en remplaçant  $\sigma$  par  $\hat{\sigma}$  et en introduisant l'expression du vecteur de propagation avec  $a \neq b$ ; pour cela on exprime la variable  $u$  (équation 17) définie par Dyson en fonction de  $k$  soit  $u = \theta k/2$ .

On peut également écrire  $k^2$  de la façon suivante :

$$k^2 = \frac{i\omega}{c^2} (-i\omega\epsilon' + 4\pi\sigma(\omega)) = i \frac{\omega}{c^2} \cdot 4\pi\hat{\sigma}(\omega) \quad (\text{II.31})$$

d'où

$$\hat{\sigma}(\omega) = i \frac{k^2 c^2}{4\pi\omega} = -i \frac{u^2 c^2}{4\pi\omega\theta^2} \quad (\text{II.32})$$

En utilisant les équations 16 et 17, on obtient l'équation générale pour un échantillon plat :

$$P = \frac{\omega H_0^2 \theta}{4\pi} \operatorname{Re} \left( -\frac{i \operatorname{tgu}}{u} - \frac{1}{2} \pi \chi_0 \omega_0 \frac{\theta^2}{2} \frac{1}{(\omega^2 - u^2)^2} \right. \\ \left. \left( \frac{2u^2 \operatorname{tg}^2 u}{w \operatorname{tg} w} + (\omega^2 - 3u^2) \frac{\operatorname{tgu}}{u} + (\omega^2 - u^2) (\operatorname{tg}^2 u + 1) \right) \right) \quad (\text{II.33})$$

avec  $u = \frac{(a+ib)\theta}{2}$

$$\omega^2 = \frac{\omega_0 \chi_0 \theta^2}{8D} \frac{1}{\chi'' + i\chi'}$$

en faisant apparaître dans  $\omega^2$  la partie absorption pure  $\chi''$  et la partie dispersion  $\chi'$ .

On s'aperçoit ainsi que cette expression générale contient trois causes de dissymétrie de la raie RPE :

- le coefficient de diffusion D
- le rapport d'épaisseur d'échantillon sur l'épaisseur de peau  $\theta/\delta$
- le terme de déphasage dû à la relaxation diélectrique  $b/a$ .

L'équation obtenue n'est pas transparente puisque on ne peut pas exprimer simplement les variables u et w en fonction d'une combinaison linéaire de ces différents paramètres. Le traitement des 3 effets simultanément serait compliqué et aurait peu d'application pratique. La seule approche quantitative intéressante est l'étude de cas limites judicieusement choisis pour leur intérêt physique.

Le formalisme dysonien traite de façon approfondie l'effet du coefficient de diffusion D sur la forme de la raie d'absorption dans les métaux ( $a/b = 1$ ), pour des échantillons épais ( $\theta/\delta > 4$ )

Il faut également citer CHAPMAN et SEYMOUR<sup>224</sup> qui ont étudié l'effet du rapport  $\theta/\delta$  (ainsi que celui de la géométrie d'échantillon) pour des milieux conducteurs ( $a/b = 1$ ) en absence de phénomène de diffusion ( $D = 0$ ). Ce travail s'applique plus particulièrement à la raie RMN mais convient également à la RPE des métaux pour lesquels  $T_D/T_2$  est infini. En effet, en utilisant dans l'équation 33 les conditions suivantes :

$$D = 0 \quad w^2 \gg u^2$$

$$\cot w = -i$$

on obtient

$$P = \frac{\omega H_0^2 \theta}{4 \pi} \operatorname{Re} \left( -i \frac{\operatorname{tg} u}{u} + 2 \pi (\chi'' + i \chi') \left( \frac{\operatorname{tg} u}{u} + \operatorname{tg}^2 u + 1 \right) \right) \quad (\text{II.34})$$

(équation utilisée pour CHAPMAN et SEYMOUR).

Pour un échantillon épais,  $\operatorname{tg} u \rightarrow i$

$$P = \frac{\omega H_0^2}{4 \pi} \{ 1 + 2 \pi (\chi'' - \chi') \} \quad (\text{II.35})$$

Nous allons maintenant aborder le cas où la relaxation diélectrique est cause de la dissymétrie en se limitant au cas "échantillon épais". Nous

justifions l'application de ce formalisme aux solutions métal-ammoniac dans la région de concentrations intermédiaires. Dans la zone de concentration de 0 à 10 MPM nous montrons par un calcul simple de  $T_D$  utilisant la théorie de Drude que l'effet de diffusion est négligeable devant l'effet de relaxation diélectrique.

En utilisant

$$T_D \text{ (Drude)} = \frac{3}{2} \frac{\delta^2}{v_F \ell}$$

avec  $v_F$  la vitesse de Fermi,

1 le libre parcours électronique recalculé selon Drude

à 1MPM,  $\delta \approx 0.2$  cm,  $v_F = 2.22 \cdot 10^7$  cm/s,  $\ell = 6.62 \cdot 10^{-11}$  cm

$T_D \text{ Drude} \approx 4 \cdot 10^2$  s,  $T_2 \approx 1.6 \cdot 10^{-6}$ ,  $R \rightarrow \infty$

à 4MPM,  $T_D \text{ Drude} = 5.04 \cdot 10^{-4}$  s,  $T_2 = 10^{-7}$ ,  $R \rightarrow \infty$

à 10MPM,  $T_D \text{ Drude} = 4.27 \cdot 10^{-7}$  s,  $T_2 = 2.10^{-8}$ ,  $R = 4.6$ .

Ainsi à toute concentration inférieure à 10 MPM, la théorie de DYSON appliquée avec des coefficients de diffusion acceptables prédit des raies dont le paramètre d'asymétrie ne peut pas s'écarter de la valeur limite de 2.55. Dans le calcul qui suit, l'approximation  $D = 0$  est donc largement justifiée.

Nous avons vu lors de l'étude d'effet de peau que l'approximation échantillon épais était valable pour une concentration supérieure à 1.8 MPM (ce formalisme est encore applicable sous cette valeur mais avec une imprécision croissante).

L'hypothèse d'échantillon épais impose :

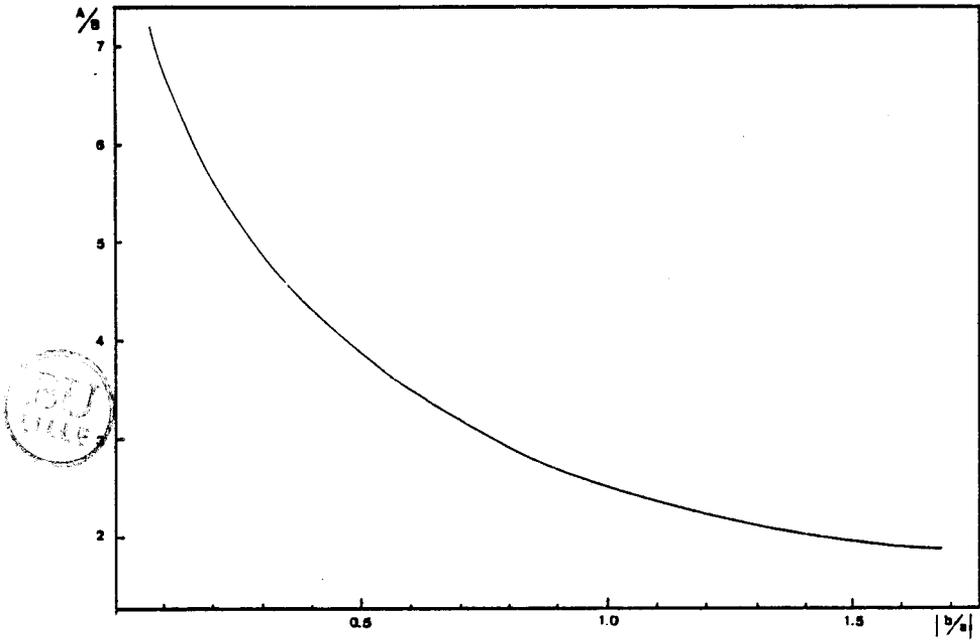
$$\cot w = \cot u = -i, \operatorname{cosec}^2 u = 0$$

$$G(\alpha) = \frac{1}{(w^2 - u^2)^2} \left( \frac{2u^2}{w} + \frac{w^2 - 3u^2}{u} \right)$$

et

$$z = \frac{4\pi\omega}{c^2} \left( \frac{a - ib}{a^2 + b^2} - \pi\omega_0 x_0 D T_2^2 \frac{1 + i x + D T_2 (a^2 - b^2 - 2iab)}{[1 + x^2 + 2D T_2 (a^2 - b^2 - abx) + (D T_2)^2 (a^2 + b^2)]^2} \right. \\ \left. \left[ \sqrt{2D T_2} \frac{a\xi + b\eta + i(b\xi - a\eta)}{(1 + x^2)^{1/2}} + \frac{1}{D T_2} \frac{2abx - a^2 + b^2 + i x (a^2 + b^2) + 2ab}{(a^2 + b^2)^2} - 3 \right] \right)$$

(II.36)



**FIGURE II.11** : Coefficient d'asymétrie  $A/B$  en fonction du rapport  $b/a$  caractéristique du déphasage dû à la relaxation diélectrique du milieu.

Lorsque D est petit, le terme d'ordre 0 en D l'emporte sur les autres et :

$$Z = \frac{4\pi\omega}{c} \left( \frac{a}{a^2+b^2} - \pi\omega_0\chi_0 T_2 \frac{ax-b}{(1+x^2)(a^2+b^2)} \right) \quad (\text{II.37})$$

on obtient immédiatement :

$$P = \frac{\omega H_0^2}{4\pi} \frac{a}{a^2+b^2} \left\{ 1 + 2\pi \left( \frac{b}{a} \chi'' - \chi' \right) \right\} \quad (\text{II.38})$$

L'équation donnant la puissance absorbée fait alors apparaître une combinaison de courbes de dispersion et d'absorption dans le rapport b/a.

Il reste maintenant à établir les correspondances entre la valeur du déphasage b/a dû à la relaxation diélectrique et les paramètres géométriques du signal dérivé.

### 2/ Abaques tenant compte de la relaxation diélectrique.

La figure II.11 donne le paramètre d'asymétrie A/B en fonction du terme de relaxation diélectrique (+) b/a. Cette abaque a été construite par calcul numérique pour différentes valeurs de l'angle de déphasage  $\phi = \tan^{-1} b/a$  de  $0^\circ$  à  $60^\circ$ . On remarque que pour  $b/a = 1$  on retrouve la limite de DYSON  $A/B = 2.55$  obtenue pour  $R = (T_D/T_2)^{1/2} \rightarrow 0$  alors que, lorsque la partie réelle du vecteur de propagation est très supérieure à la partie imaginaire, le signal obtenu est très dissymétrique. Les figures II.12 et II.13 présentent les variations de  $\gamma T_2 \Delta H_{1/2}$  et de  $\gamma T_2 \delta H$  en fonction du paramètre géométrique A/B. Dans le domaine de A/B qui nous intéresse (environ 2.5 à 7) on note que  $T_2$  varie peu avec A/B puisque l'on a  $0.97 < \gamma T_2 \Delta H_{1/2} < 1.02$  (soit  $\pm 2.5\%$ ) alors que  $\gamma T_2 \delta H$  varie de 0 à 0.25 indiquant que les corrections sur le g shift seront plus importantes.

### 3/ Comparaison entre courbes expérimentales et théoriques.

A ce stade de l'interprétation il faut vérifier que la forme des courbes expérimentales est correctement décrite par le mécanisme de relaxation diélectrique du milieu. Pour cela la figure II.14 permet la comparaison entre spectres expérimentaux et recalculés pour 6 essais dans le domaine de concentration de 0 à 4 MPM. (Cette figure est l'analogue de

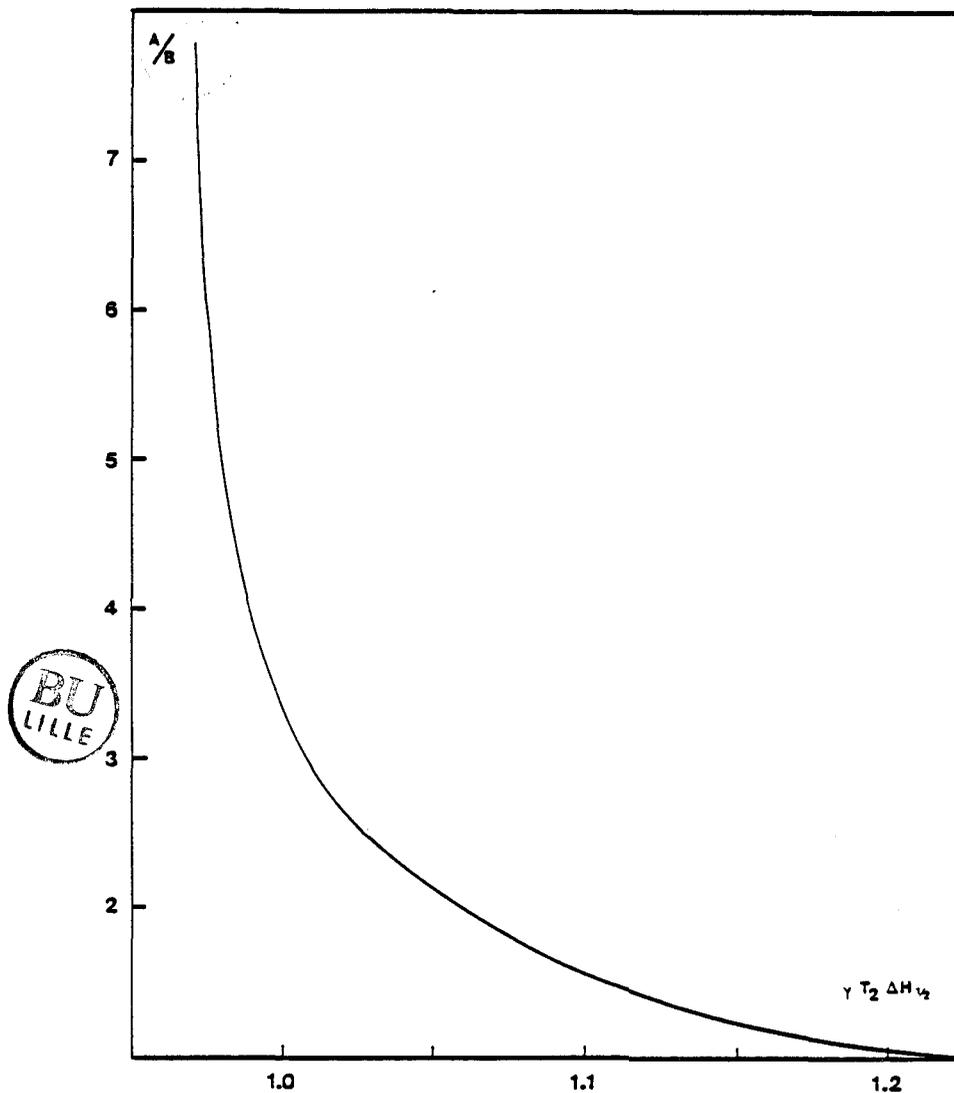


FIGURE II.12 : Variation de  $\gamma T_2 \Delta H_{1/2}$  en fonction de  $A/B$  dans le cas où l'asymétrie du signal est interprétée en termes de relaxation diélectrique du milieu.

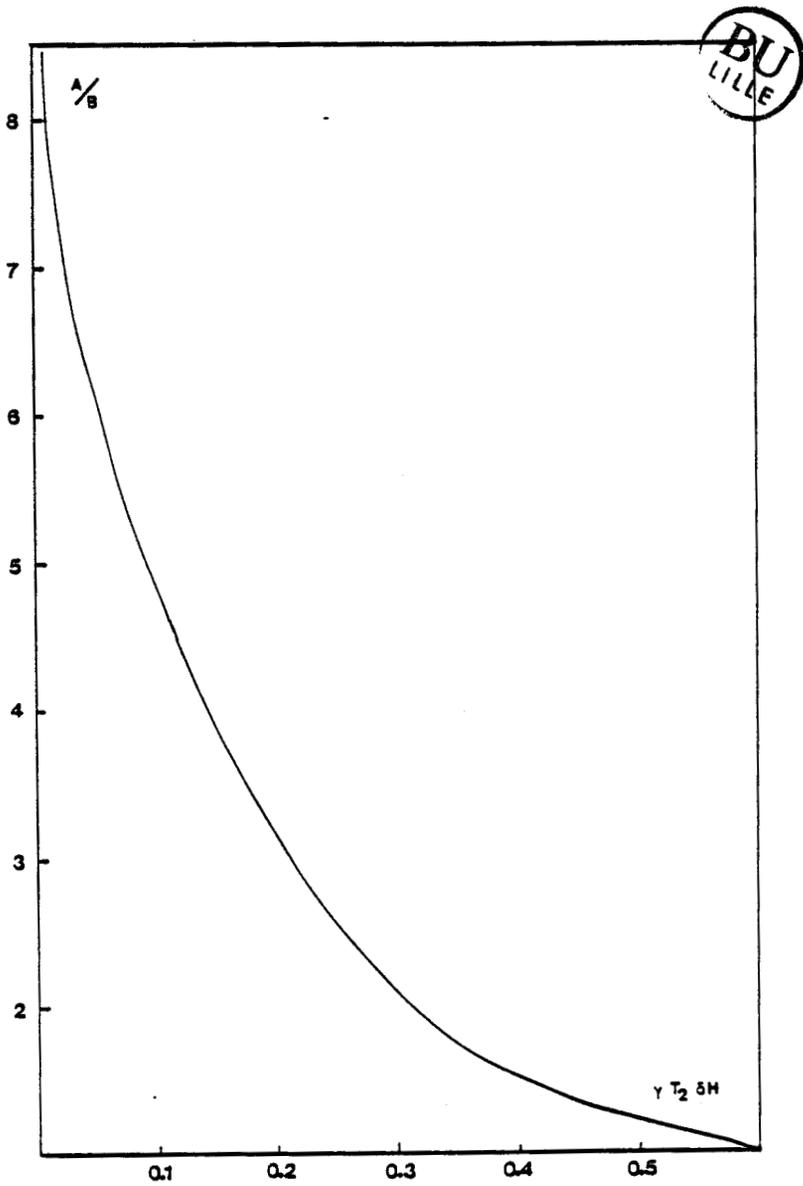
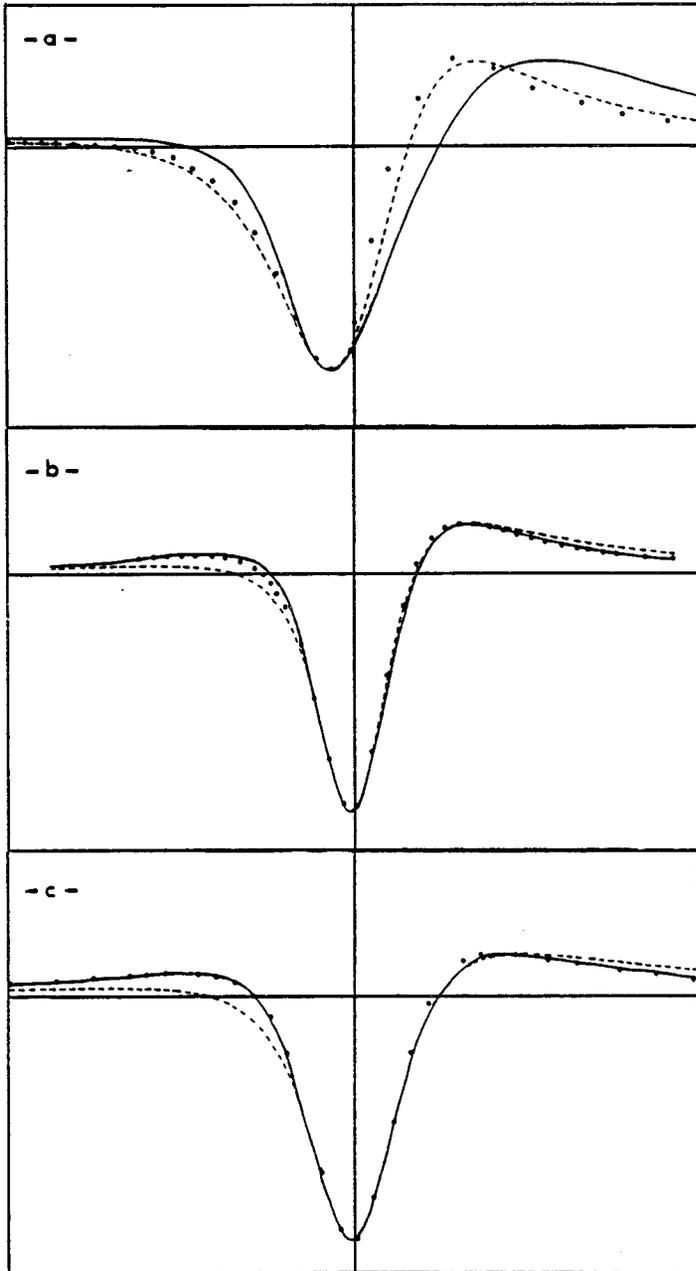
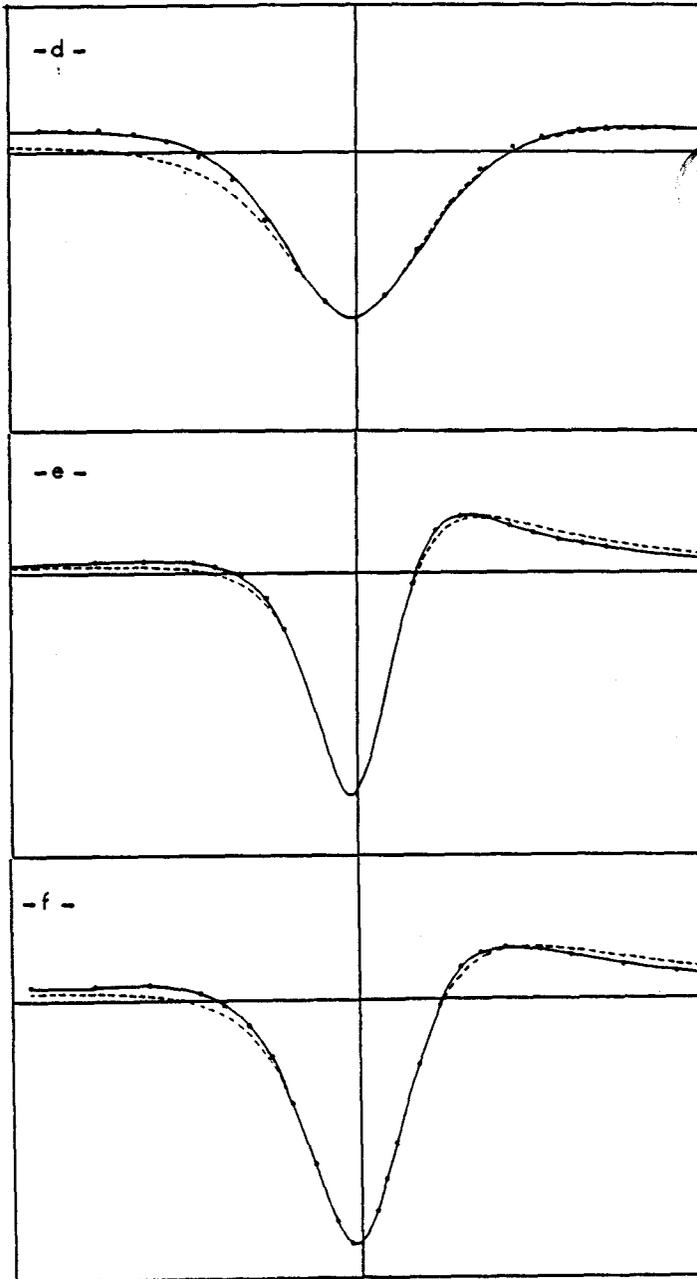


FIGURE II.13 : Variation de  $\gamma T_2 \delta H$  en fonction de  $A/B$  dans le cas où l'asymétrie du signal est interprétée par la relaxation diélectrique du milieu.





**FIGURE II.14 :** Comparaison entre spectres expérimentaux et formes de raies calculées en tenant compte du courant de déplacement dans le milieu (a - 0.6 MPM, b - 1.25 MPM, c - 1.5 MPM, d - 1.93 MPM, e - 3.15 MPM, f - 3.35 MPM).

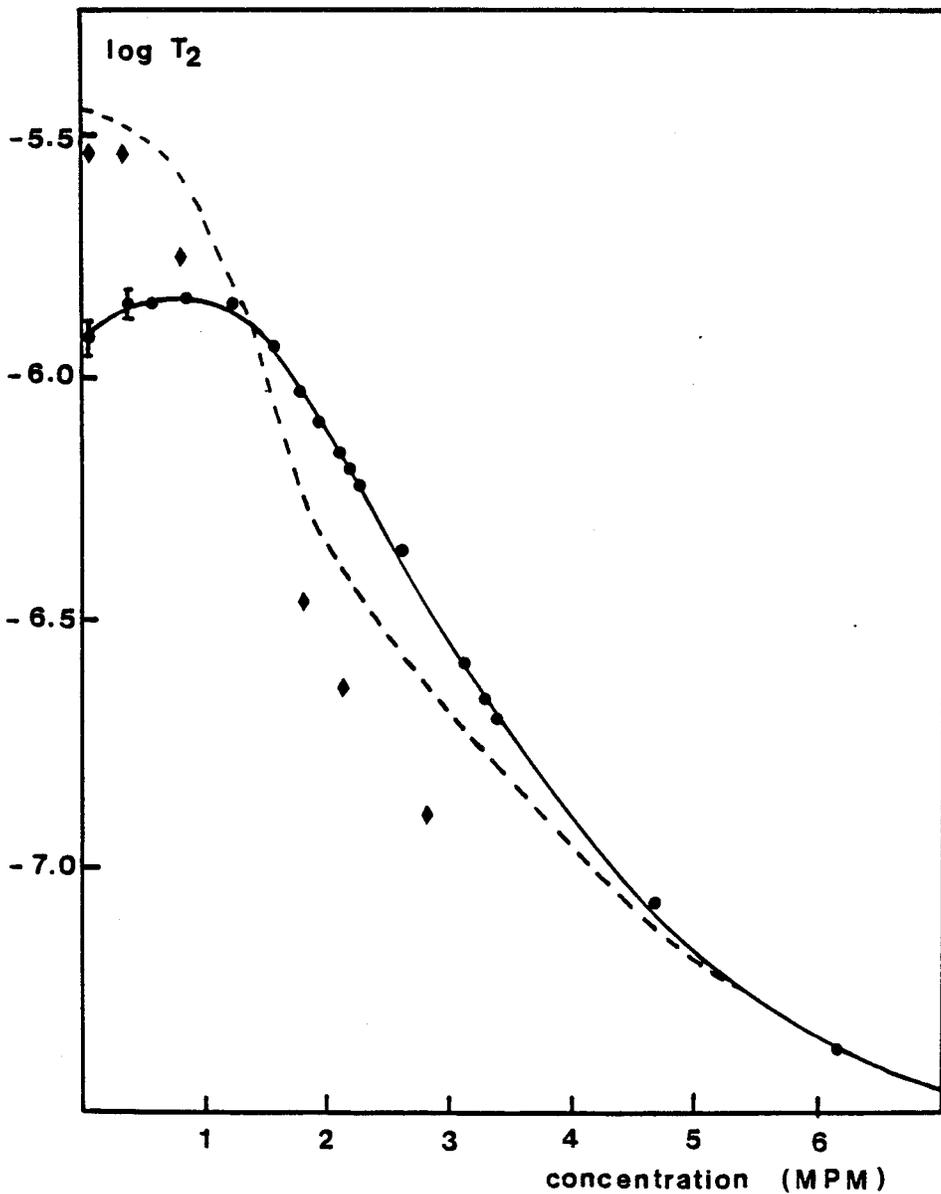


FIGURE II.15 : Temps de relaxation spin orbite  $T_2$  en fonction de la concentration (● 238 K; ---- courbe recalculée à 300 K; ◆, valeurs de O'REILLY à 300K.)

la figure II.9 pour les courbes dysonniennes). Le calcul de la forme théorique de la raie utilise l'équation 38; la valeur de  $b/a$  est déduite du paramètre d'asymétrie expérimental  $A/B$  à l'aide de la figure II.11. Seul l'essai à 0.6 MPM (fig. 14a) montre un écart important, imputable à la faible épaisseur d'échantillon. L'interprétation dans cette zone de concentration nécessite un formalisme compliqué qui associe effet d'épaisseur et de géométrie d'échantillon (selon CHAPMAN et SEYMOUR<sup>224</sup>) et relaxation diélectrique. Par contre, au dessus de 1.2 MPM la dissymétrie des signaux est parfaitement retracée par le calcul et l'adéquation des formes de raie est bien meilleure qu'en utilisant l'analyse dysonienne, notamment en ce qui concerne les ailes du signal. Or les phénomènes de déphasage se rapportent surtout sur cette partie du spectre mais ont un effet moindre sur la branche principale (surtout caractéristique de  $T_2$ ).

En particulier ce nouveau formalisme rend beaucoup mieux compte de la forme des courbes dans la région de 3.2 MPM que l'analyse dysonienne (cf. § IV.B.2).

Ainsi, le formalisme de relaxation diélectrique que nous avons développé permet de décrire l'asymétrie des signaux enregistrés. Il reste maintenant à extraire les paramètres physiques  $T_2$ ,  $g$  shift et constante diélectrique complexe.

## V. - CALCUL DES PARAMETRES PHYSIQUES

### a) Temps de relaxation spin réseau $T_2$

La figure II.15 présente la variation du temps de relaxation spin orbite à  $-35^\circ\text{C}$  en fonction de la concentration. On retrouve une variation inverse de celle de la largeur à mi-hauteur du signal puisque la correction par l'abbaque figure II.12 est légère. Les valeurs correctes que nous reportons ici diffèrent d'un facteur allant jusqu'à 25% des valeurs extraites selon le formalisme dysonien (cf. Annexe 1). Ces courbes, représentées selon une échelle logarithmique, conservent néanmoins la même allure générale. La précision sur les valeurs de  $T_2$  obtenues pour des concentrations inférieures à 1.2 MPM, est moins bonne puisque le formalisme utilisé ne tient pas compte de la géométrie d'échantillon. La figure II.15 reporte également la courbe calculée à  $300^\circ\text{K}$  obtenue en utilisant le coefficient de température de  $\Delta H_{1/2}$  (cf. figure II.6). Ces résultats sont en bon accord avec les valeurs obtenues par O'REILLY en RPE bas champ à cette même température<sup>208</sup>. On confirme notamment la disparition à haute température du maximum de la courbe  $T_2 = f(c)$  (ou minimum de  $\Delta H_{1/2} = f(c)$ ) localisé vers 1 MPM à  $-35^\circ\text{C}$ .

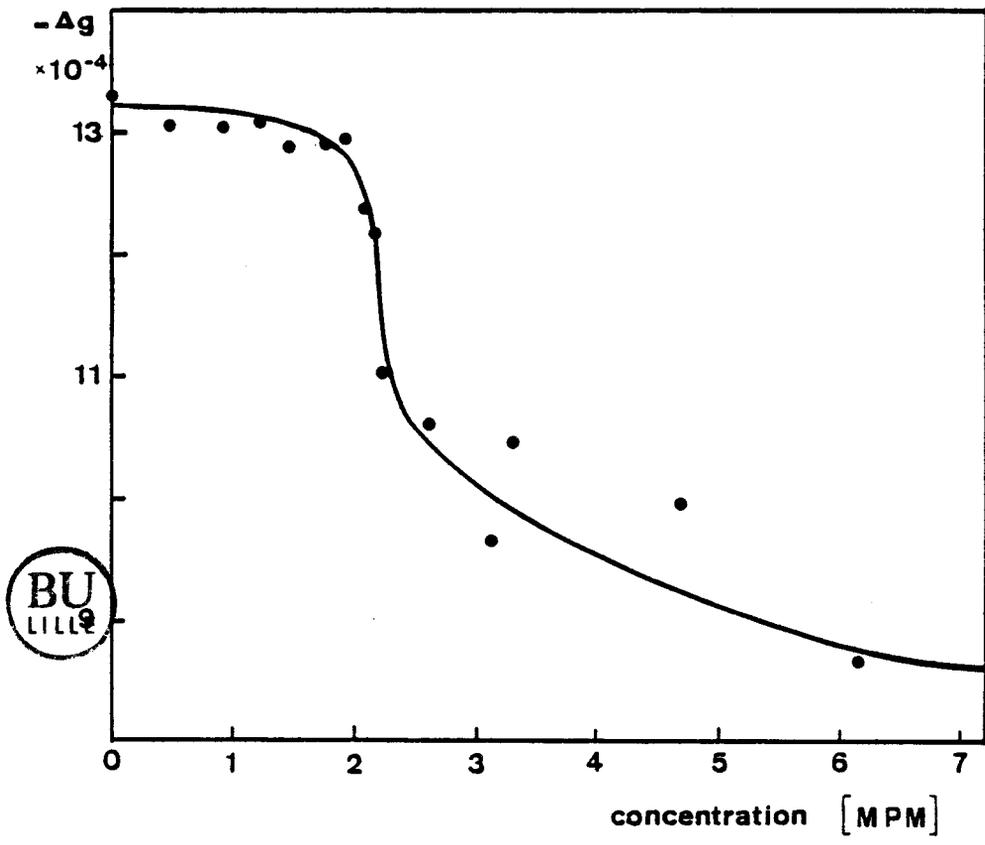


FIGURE II.16 : Variation du g shift avec la concentration (T = -35°C).

La décroissance rapide du  $T_2$  à partir de 1.5 MPM ainsi que le maximum du coefficient de température vers 2.4 MPM est une bonne localisation de la transition non métal-métal et rappelle les comportements analogues du pouvoir thermo-électrique et de la conductivité (cf. figures I.3 et 4).

b) *Déplacement du g par rapport à l'électron libre*

La figure II.16 présente la variation du g shift avec la concentration à  $-35^\circ\text{C}$  (par rapport au g de l'électron libre, 2.0023). La différence des valeurs présentées ici avec celles extraites du formalisme dysonien (cf. annexe I) est surtout sensible aux fortes concentrations pour lesquelles le temps  $T_2$  est plus faible ( $\gamma T_2 \delta H$  varie de 0 à 0.25). La principale caractéristique de cette courbe est la chute abrupte du  $\Delta g$  de  $-13 \cdot 10^{-4}$  à  $-10.5 \cdot 10^{-4}$  dans une zone de concentration étroite située entre 2.0 à 2.6 MPM ce qui traduit une variation rapide de l'environnement électronique.

Le coefficient de température du g shift est présenté figure II.17; il n'est pas décelable pour les solutions diluées (concentrations inférieures à 1.5 MPM) et pour les solutions concentrées (supérieures à 4.5 MPM) alors qu'on observe dans la région de concentration intermédiaire un pic centré vers 2.6 MPM.

Ces deux observations semblent être les premières à permettre de localiser aussi précisément la transition non métal-métal dans un domaine étroit de concentration centré à 2.3 MPM.

c) *Partie réelle  $\epsilon'$  de la constante diélectrique.*

La figure II.18 présente le déphasage  $b/a = \text{tg } \phi$  en fonction de la concentration aux trois températures  $-10$ ,  $-35$  et  $-50^\circ\text{C}$ . La valeur de  $b/a$  est obtenue au signe près à partir du paramètre géométrique A/B de la raie et de l'abaque donnée en figure II.11. On rappelle que pour des concentrations inférieures à 1.2 MPM le terme de déphasage est principalement dû à la géométrie d'échantillon (échantillon cylindrique, rapport d'épaisseur sur épaisseur de peau<sup>224</sup>) et que dans la zone 1.2 à 1.8 MPM il ne faut pas exclure un petit terme correctif dû à cet effet.

On note sur cette figure le retour progressif au déphasage de  $45^\circ$  (caractéristique de l'état métallique où  $a = b = 1/\delta$ ) pour des concentrations en lithium supérieures à 4.5 - 5MPM. Soulignons également le pic aigu centré à 2.5 MPM qui donne une valeur  $b/a$  proche de l'unité et qui

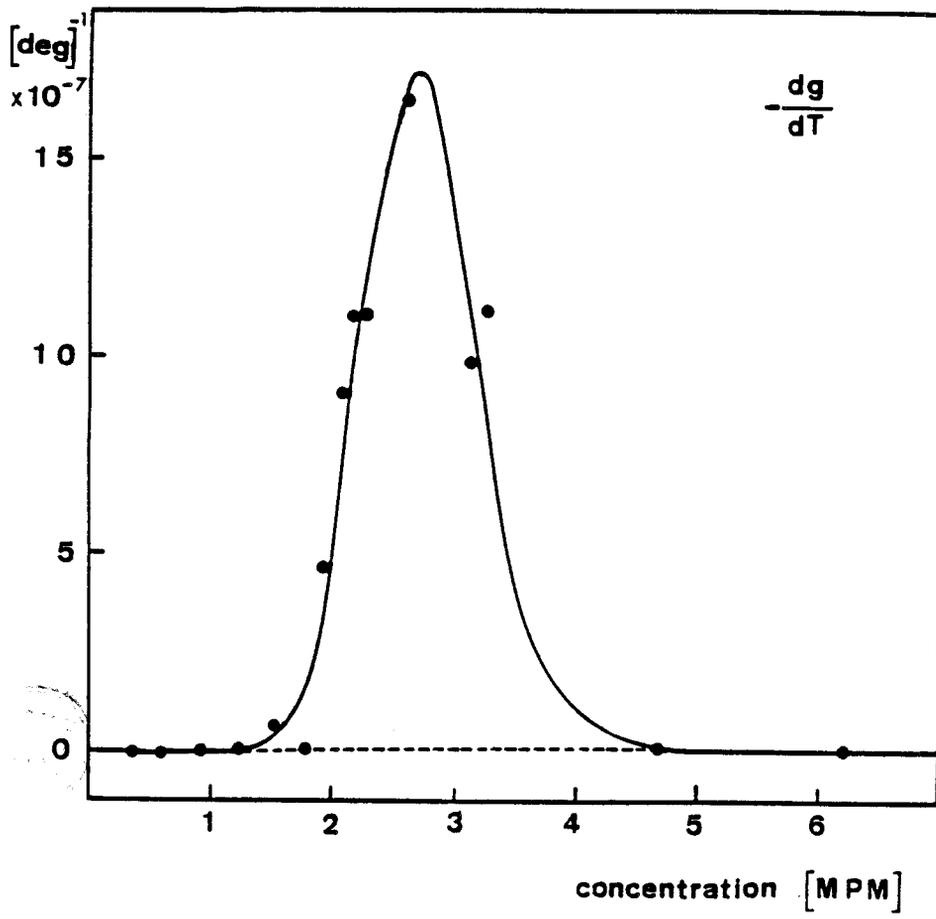


FIGURE II.17 : Coefficient de température du g shift en fonction de la concentration.

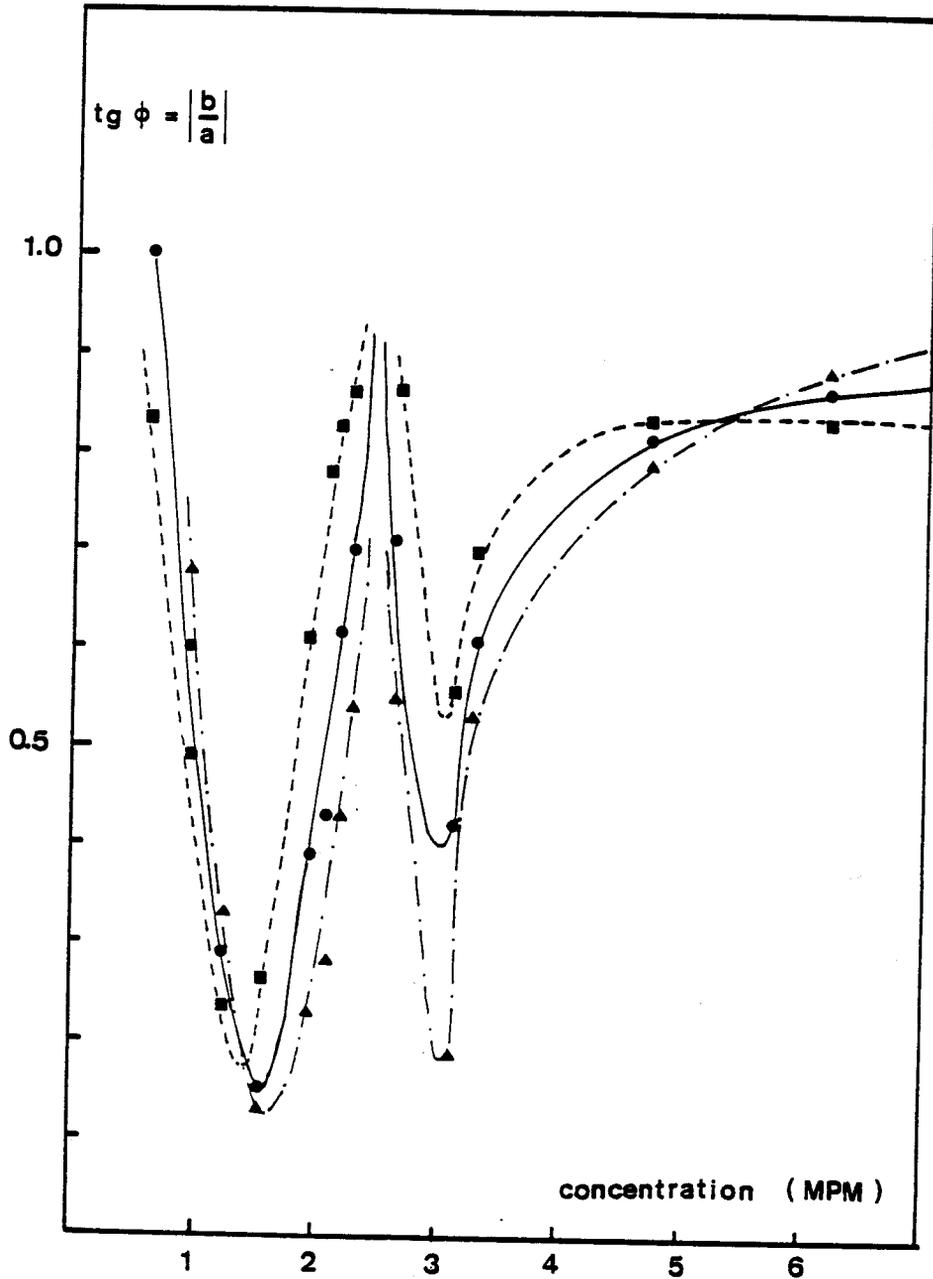


FIGURE II.18 : Déphasage  $b/a = \text{tg } \phi$  en fonction de la concentration (■,  $-10^\circ\text{C}$ ; ●,  $-35^\circ\text{C}$ ; ▲,  $-50^\circ\text{C}$ ).

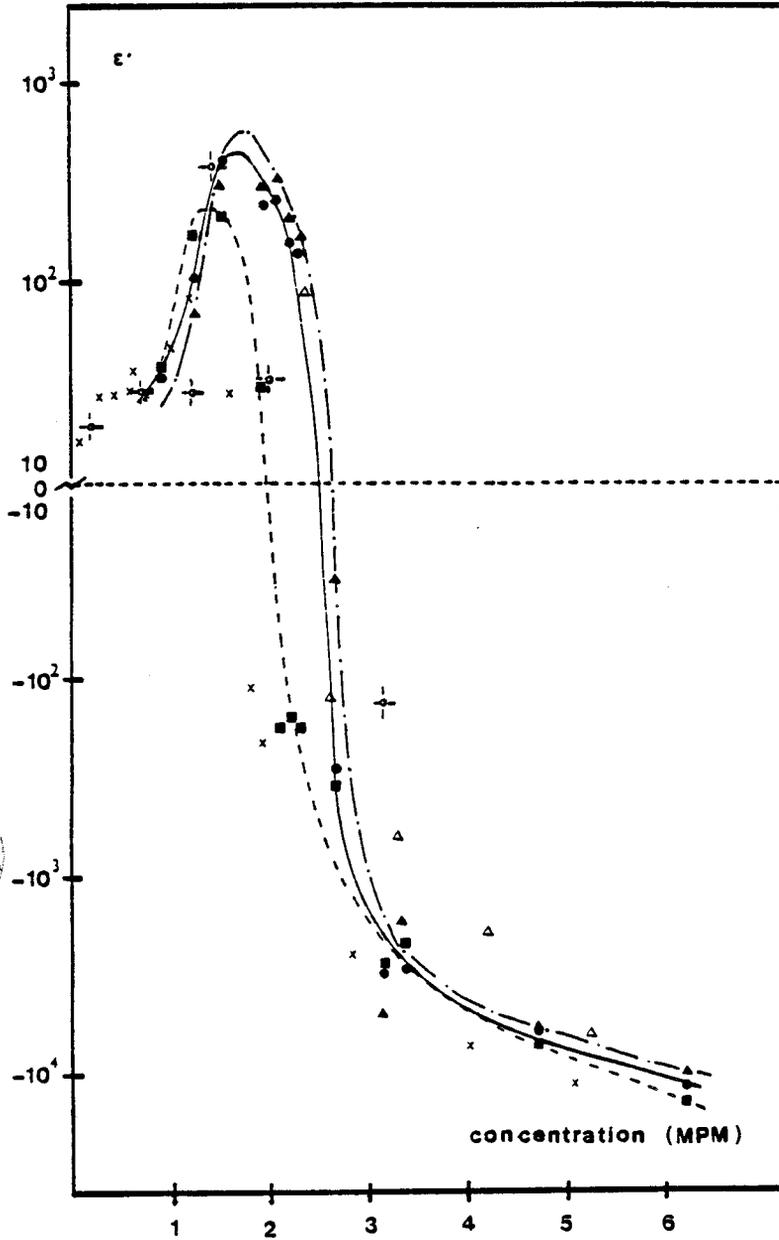


FIGURE II.19 : Partie réelle de la constante diélectrique  $\epsilon'$  en fonction de la concentration :

- notre étude,  $\text{Li-NH}_3$  à 10 GHz ( ■ ,  $-10^\circ\text{C}$ ; ● ,  $-35^\circ\text{C}$ ; ▲ ,  $-50^\circ\text{C}$ )
- données de MAHAFFEY et JERDE<sup>228</sup>,  $\text{Na-NH}_3$  à 10 GHz ( △ ,  $-45^\circ\text{C}$ ; x ,  $+25^\circ\text{C}$ )
- données de BREITSCHWERDT<sup>227</sup>,  $\text{Na-NH}_3$  à 6 GHz ( — · — ,  $-40^\circ\text{C}$ ).

traduit (cf. le tableau présenté § IV.c) le changement de signe de  $\epsilon'$ .

On peut en effet écrire d'après l'équation 30 :

$$\left(\frac{b}{a}\right)^2 = \frac{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi\sigma_0 - \epsilon''\omega}{\epsilon'\omega}\right)^2} - 1}{\sqrt{1 + \left(\frac{4\pi\sigma_0 - \epsilon''\omega}{\epsilon'\omega}\right)^2} + 1} \quad (\text{II.39})$$

On retrouve bien  $b/a = 1$  soit quand  $\epsilon' = 0$ , soit dans le cas de conduction métallique où  $(4\pi\sigma_0 - \epsilon''\omega)/\epsilon'\omega \gg 1$ .

L'équation 39 permet le calcul de  $\epsilon'$  dans la région de concentration où  $\epsilon''$  est négligeable devant  $4\pi\sigma_0/\omega$  c'est à dire pour des concentrations supérieures à 1.2 MPM. En effet  $\sigma_0$  1.2MPM =  $0.345 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 9 \cdot 10^{11} \times 0.345$  stat  $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$  à  $\nu = 10^{10}$  Hz,  $4\pi\sigma_0/2\pi\nu = 180 \sigma_0 (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) = 62.1$  alors qu'à cette concentration on peut estimer  $\epsilon''$  à environ 9 d'après les valeurs de la littérature<sup>227</sup>. Donc négliger  $\epsilon''$  devant le terme de conductivité revient à faire une erreur maximale de 15%. Lorsque la concentration augmente,  $\sigma_0$  croît très rapidement et l'approximation devient alors pleinement justifiée.

L'équation 39 se réduit à

$$\frac{4\pi\sigma_0}{\epsilon'\omega} - \frac{\epsilon''}{\epsilon'} = 2 \frac{b/a}{1 - b^2/a^2} \quad (\text{II.40})$$

$$\text{si } \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \ll \frac{4\pi\sigma_0}{\epsilon'\omega} \quad \text{on a} \quad \epsilon' = \frac{2\pi\sigma_0}{\omega} \frac{1 - b^2/a^2}{b/a}$$

Pour la fréquence de travail,  $\nu = 9.33 \cdot 10^9$  Hz :

$$\epsilon' = 96.45 \quad \sigma_0 \frac{1 - b^2/a^2}{b/a}$$

où  $\sigma_0$  est en  $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

Nous avons reporté figure II.19 les résultats de ce calcul pour chacune des températures choisies. Nous y avons également fait figurer les résultats de mesure de relaxation diélectrique de MAHAFFEY et JERDE<sup>228</sup> pour le système sodium ammoniac obtenus à 10 GHz, pour deux températures  $-45^\circ\text{C}$  et  $+25^\circ\text{C}$ .

L'allure générale des courbes  $\epsilon' = f(c)$  est en bon accord avec des données très contestées de la littérature à savoir un pic vers 2 MPM suivi d'une décroissance très abrupte de  $\epsilon'$  (variation  $+100$  à  $-1000$  sur une plage de concentration de 0.4 MPM) puis d'une variation plus lente en fonction de la concentration. La dispersion très faible des points expérimentaux montre que cette mesure de  $\epsilon'$  par RPE est très sensible; cette remarque est particulièrement valable pour des concentrations supérieures à 1.5 MPM pour lesquelles la conductivité du milieu rend les mesures classiques de relaxation diélectrique difficiles. D'après les résultats de la littérature<sup>228</sup>, on peut en effet, estimer que dans le cas des mesures classiques l'erreur relative sur  $\epsilon'$  est de l'ordre de 10% lorsque  $\sigma_0 = 0.15 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$  et d'environ 50% pour  $\sigma_0 = 1.5 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . La mesure par RPE donne une précision de 10% pour des conductivités allant jusqu'à  $200 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$  (5 MPM).

Cette nouvelle façon de déterminer la partie réelle de la constante diélectrique par étude du signal RPE n'est donc pas une alternative aux mesures classiques, mais plutôt une extension dans des régions de conductivité où ces dernières posent un problème.

Il faut également souligner l'effet de température important entre  $-10$  et  $-35^\circ\text{C}$  qui s'atténue fortement entre  $-35$  et  $-50^\circ\text{C}$ .

Comme nous l'avons signalé pour la variation du g shift en fonction de la concentration on retrouve un changement très abrupt de  $\epsilon'$  dans une zone étroite de concentration : de 2.2 à 2.8 MPM à  $-35^\circ\text{C}$ . Les grandes valeurs négatives de  $\epsilon'$  trouvées pour les concentrations supérieures à 2.8 MPM sont caractéristiques du comportement métallique<sup>227-d</sup> et on peut supposer que la rupture de pente à 2.8 MPM dans la courbe  $\epsilon' = f(c)$  est caractéristique de

la mise en place progressive d'une conduction métallique, pour laquelle l'effet de température devient presque négligeable.

## VI. - DISCUSSION

Dans ce paragraphe nous préciserons d'abord quel mécanisme, relaxation diélectrique ou diffusion des électrons de conduction, permet d'interpréter l'allure dissymétrique de la raie RPE suivant les différents domaines de concentration en métal. Nous discuterons ensuite les résultats de cette expérience et leur apport quant à la localisation et au mécanisme de la transition non métal-métal.

D'après ce qui a été vu précédemment nous pouvons définir trois domaines de concentration :

- 1/ pour les solutions de concentration en lithium inférieures à 5.5 MPM, nous avons démontré que l'asymétrie du signal était due exclusivement à la relaxation diélectrique. (La limite de 5.5 MPM est déduite notamment de la figure II.18 puisque pour cette concentration on tend vers un rapport  $b/a = \tan \phi$  égal à 1).
- 2/ pour les concentrations supérieures à 13 MPM, les spectres expérimentaux peuvent être interprétés par le formalisme de Dyson, le coefficient de diffusion  $D$  des électrons de conduction extrait de l'analyse du signal (cf. figure n° II.10) est alors du même ordre de grandeur que celui correspondant à une conduction métallique (on retrouve d'ailleurs une bonne adéquation avec les valeurs calculées en supposant un modèle d'électrons libres de Drude).
- 3/ pour les solutions de concentration intermédiaire ( $5.5 \text{ MPM} < x_{\text{Li}} < 13 \text{ MPM}$ ), on passe de façon continue d'un mécanisme à l'autre. Dans cette zone de concentration le paramètre d'asymétrie est très proche de la valeur limite de 2.55 qui correspond à une superposition d'une courbe d'absorption et d'une courbe de dispersion ( $\chi' + \chi''$ ) et le signal ne fournit que peu de précision en faveur de l'un ou l'autre des mécanismes :
  - l'analyse dysonienne donne dans ce cas  $R = \sqrt{T_D/T_2} \rightarrow \infty$  et  $T_D$ , très grand devant  $T_2$ , est déterminé avec peu de sensibilité, cette imprécision se reportant sur le coefficient de diffusion électronique.
  - l'analyse basée sur le phénomène de relaxation diélectrique donne alors  $b/a \rightarrow 1$ , limite métallique.

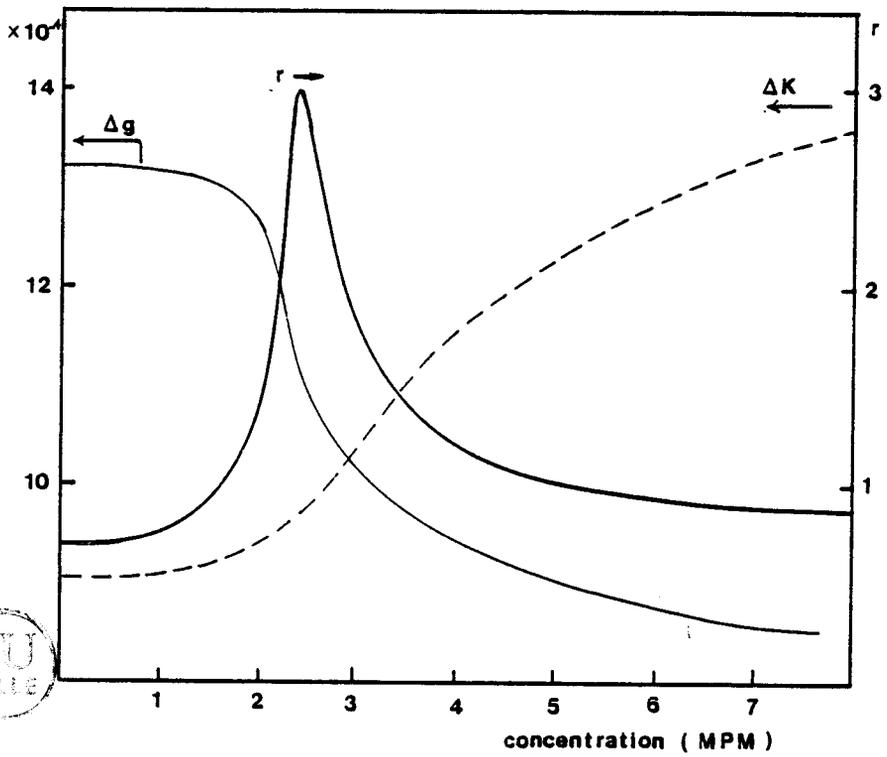


FIGURE II.20 Rapport du g-shift (nos mesures) sur le déplacement de Knight (NAKAMURA) pour les solutions de lithium dans l'ammoniac à  $-35^{\circ}\text{C}$ .

Dans cette zone de concentration il semble logique de supposer l'addition de 2 faibles contributions :

- un très léger déphasage traduisant le fait que  $\omega\epsilon'$  n'est pas complètement négligeable devant  $4\pi\sigma_0$ . Par exemple à 6 MPM,  $\epsilon' = -10^4$ ,  $\sigma_0 = 400 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1} = 9.33 \cdot 10^9 \text{ Hz}$  : on obtient donc  $4\pi\sigma_0/\omega\epsilon' = 7.72$ , valeur devant laquelle 1 n'est pas encore négligeable.

- une faible contribution de la diffusion électronique. Par exemple à 6 MPM,  $T_2 = 4.3 \cdot 10^{-8}$  ; l'interprétation dysonienne ne donnera des valeurs de  $T_D$  fiables que pour  $T_D$  inférieur à  $4 \cdot 10^{-6}$ s soit D de l'ordre de  $0.8 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Néanmoins comme nous l'avons vu précédemment, l'utilisation de l'un ou l'autre de ces formalismes n'amène que peu de variation sur le  $T_2$  et le "g shift" et la détermination de ces grandeurs reste valable dans cette zone de concentration.

Après avoir résumé les principales informations apportées par les expériences de RPE nous discuterons plus en détail l'anomalie diélectrique mise en évidence entre 1 et 4 MPM.

Le temps de relaxation spin orbite reste quasiment constant jusqu'à une concentration en lithium de 1.5 MPM, diminue ensuite assez rapidement avec la concentration jusqu'à 4.5 MPM environ, puis plus lentement en solutions concentrées ; son coefficient de température est positif en solution diluée, s'annule à 1.5 MPM et présente un minimum à 2.4 MPM. L'analogie des courbes donnant la variation du g shift et de la partie réelle  $\epsilon'$  de la constante diélectrique en fonction de la concentration, se caractérise par une variation rapide de ces grandeurs dans un domaine étroit de concentration (de 2.2 à 2.8 MPM) avec un fort coefficient de température entre 1.5 à 4.5 MPM présentant un maximum à 2.4 MPM.

A ce propos, il est intéressant de comparer la variation du g shift et du Knight shift avec la concentration. La figure II.20 représente le rapport du g shift (nos mesures) sur le Knight-shift obtenu par Nakamura<sup>229</sup> en

fonction de la concentration en lithium.

$$\text{soit } r(x_{\text{Li}}) = \frac{g(x_{\text{Li}} \rightarrow 0) - g(x_{\text{Li}})}{K(x_{\text{Li}}) - K(x_{\text{Li}} \rightarrow 0)}$$

On remarque que ce rapport tend vers une valeur constante pour des concentrations inférieures à 1.6 MPM et supérieures à 4 MPM alors qu'il présente un maximum à 2.45 MPM. Cette courbe montre que la transition est beaucoup plus abrupte pour le g shift (sensible à l'environnement local des électrons) que le Knight-shift du lithium qui traduit une variation moyennée sur le milieu (en solution diluée les électrons interagissent peu avec les cations  $\text{Li}^+$  et le cation ne ressent pas les effets microscopiques du changement de régime).

Intéressons nous maintenant à la variation importante de  $\epsilon'$  dans la région de transition. Dès 1927, HERZFIELD<sup>230</sup> prédisait que la transition non métal-métal s'accompagnait d'une catastrophe diélectrique ( $\epsilon' \rightarrow \infty$ ). L'argumentation peut se présenter très simplement : la constante diélectrique est positive pour les milieux non métalliques et négative pour les métaux (DRUDE). La relation de CLAUSIUS-MOSOTTI relie le comportement de la constante diélectrique à la réfractivité molaire des molécules à l'état gazeux ( $R = \frac{4}{3} N\pi\alpha$ ,  $\alpha$  étant la polarisabilité de la molécule) et au volume molaire  $V$  à l'état condensé :

$$\frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} = \frac{R}{V} \quad (\text{II.41})$$

Si la réfractivité  $R$  est prise comme constante, il est possible d'obtenir la transition vers l'état métallique par compression;  $R/V$  étant inférieur à l'unité en milieu métallique et supérieur à 1 pour les métaux. La catastrophe diélectrique se produit pour  $R/V = 1$ , condition obtenue à partir de l'équation 41 si  $\epsilon$  tend vers l'infini.

La prédiction de la catastrophe diélectrique a donné lieu à discussion et le problème s'est posé de savoir si la relation de CLAUSIUS MOSOTTI pouvait s'appliquer valablement pour des valeurs de  $R/V$  proches de 1.

D'un point de vue expérimental, c'est sur les solutions de sodium dans

l'ammoniac qu'une croissance rapide de  $\epsilon'$  à l'approche de la transition non métal-métal a été détectée pour la première fois par MAHAFFEY et JERDE<sup>228</sup>. Depuis, des résultats identiques ont été obtenus pour les semi-conducteurs dopés<sup>231</sup> et pour les métaux expansés<sup>232</sup>. L'étude de la transition non métal-métal était, depuis MOTT<sup>104</sup>, surtout orientée sur l'analyse des interactions électron-électron et en conséquence la zone de transition a donné lieu à de nombreuses études (RMN, pouvoir thermoélectrique, effet Hall) ; ce n'est que récemment que ce phénomène a été abordé en terme d'anomalie diélectrique<sup>233</sup> à l'approche de la transition. La divergence de la constante diélectrique peut se mettre sous la forme habituelle de divergence critique à partir de la relation 41. En effet si on définit  $n_c$  comme la concentration où  $R/V = 1$  on peut écrire :

$$\epsilon = (1 + 2 n/n_c) (1 - n/n_c)^{-\lambda} \quad (\text{II.42})$$

l'indice critique  $\lambda$  étant égal à 1.

D'un point de vue théorique l'anomalie diélectrique a été étudiée récemment par Mc MILLAN<sup>234</sup> dans son traitement de la transition métal isolant par la méthode du groupe de renormalisation (lois d'échelle). Dans un milieu désordonné près de la concentration critique  $n_c$ , la constante diélectrique ne dépend que d'une longueur caractéristique du phénomène ou longueur de corrélation (qui devient infinie lorsque la concentration est égale à  $n_c$ ). La longueur de corrélation diverge en  $(n - n_c)^{-\gamma}$ . La valeur de  $\gamma$  n'est pas complètement prévue par les théories : Mc MILLAN<sup>234</sup> propose  $\gamma = 1.0$ , alors que GREY et LEE<sup>235,236</sup> proposent  $\gamma = 0.5$  ; dans le traitement de GEFEN et IMRY<sup>237</sup> la valeur de  $\gamma$  n'est pas déterminée, mais on suppose que  $\gamma$  est proportionnel au carré de la longueur de corrélation ( $\lambda = 2\gamma$  d'après 42).

L'analyse des données (cf. figure II.19) ne permet pas de proposer une valeur précise de l'indice critique  $\lambda$  (cf. relation 42) : la valeur de  $n_c$  est difficile à évaluer, et il faut tenir compte de l'imprécision sur  $\epsilon'$  dans cette zone de concentration. Néanmoins à partir de nos résultats on peut produire une valeur de  $\lambda$  nettement supérieure à 1 (entre 1.5 et 2). Ceci nous amène, d'après les résultats de GEFEN ( $\lambda = 2\gamma$ ) à proposer pour

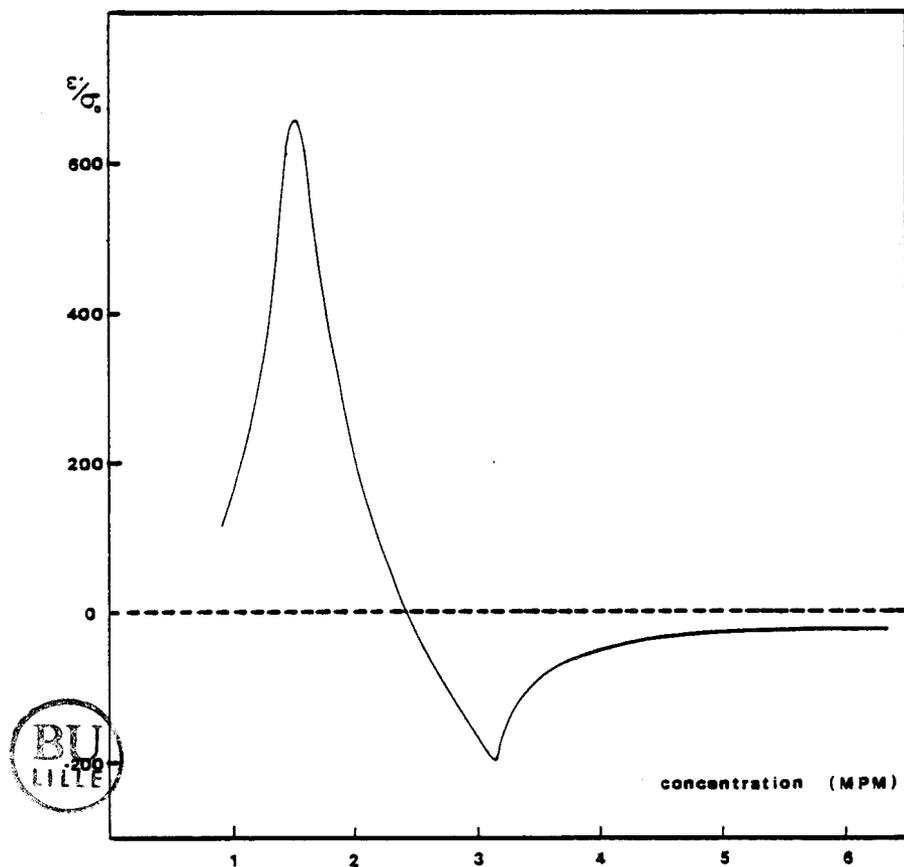


FIGURE II.21 Rapport de la partie réelle de la constante diélectrique  $\epsilon'$  sur la conductivité électrique statique  $\sigma_0$  pour les solutions de lithium dans l'ammoniac ( $-35^\circ\text{C}$ ). Ce rapport est directement responsable du déphasage de l'onde électromagnétique en solution diluée ( $\theta = 0$  pour  $\sigma_0 \rightarrow 0$  et  $\phi = 45^\circ$  pour  $\epsilon'/\sigma_0 \rightarrow \infty$ ).

$\gamma$  une valeur proche de 1 comme indiqué par Mc MILLAN (alors que la relation de CLAUSIUS prévoit  $\gamma = 0.5$ ). La valeur de  $\lambda$  évaluée par CASTNER pour le Si:P est de 1.4, avec certainement la même imprécision expérimentale.

Au delà du maximum de  $\epsilon'$ , le régime métallique s'établit et les résultats dépendent fortement de la fréquence (lorsque la fréquence diminue, on s'attend à une décroissance de  $\epsilon'$  d'autant plus abrupte). Pour notre fréquence de travail le régime de conduction métallique est complètement établi lorsque le déphasage de l'onde électromagnétique est de l'ordre de 45 degrés ( $\text{tg}\theta \rightarrow 1$ , cf. figure II.18) c'est-à-dire pour  $x > 5$  MPM ainsi que l'indique la figure II.21 sur laquelle on a représenté, en fonction de la concentration, le rapport  $\frac{\epsilon'}{\sigma_0}$  (en régime métallique  $\epsilon' / \sigma_0 \rightarrow 0$ ).

Il faut insister sur l'effet de température très important détecté sur l'anomalie diélectrique (cf. figure II.19). Le maximum de  $\epsilon'$  passe de 1.70 à 1.30 MPM lorsque la température croît de  $-50$  à  $-10^\circ\text{C}$ , confirmant que l'effet d'activation ( $kT$ ) est prépondérant dans l'interprétation de la transition non métal-métal. Ce résultat est cohérent avec les observations précédentes de l'effet de température sur la conductivité<sup>238</sup>, le g shift, le knight shift et le pouvoir thermoélectrique.

Nous avons montré dans ce chapitre que la transition non métal-métal était localisée dans une région de concentration très étroite les expériences de RPE donnant accès à une grandeur physique particulièrement pertinente dans l'étude de ce phénomène, à savoir la constante diélectrique du milieu  $\epsilon'$ . Les expériences futures auront pour objet d'analyser très en détail les propriétés du milieu entre 1.5 et 3 MPM autour de la concentration critique  $n_c$  et d'étudier la dépendance de  $n_c$  avec la température (étude de la divergence de  $\epsilon'$  sur un isochore en fonction de la température).



### CHAPITRE III

ETUDE DE LA REGION CRITIQUE PAR DIFFUSION CENTRALE DE NEUTRONS POUR LE  
SYSTEME SODIUM AMMONIAC  
CHANGEMENT DE REGIME CHAMP MOYEN - CHAMP CRITIQUE  
MESURE DES LONGUEURS DE CORRELATION DES FLUCTUATIONS  
DE CONCENTRATION SUR LA COURBE DE COEXISTENCE

#### RESUME

*Ce chapitre est consacré à l'étude de la région critique de séparation de phases liquide-liquide des solutions de sodium dans l'ammoniac par diffusion de neutrons aux petits angles.*

*Le premier paragraphe est une introduction générale aux transitions de phases et aux phénomènes critiques qui précise le vocabulaire utilisé dans les chapitres III et IV. Le comportement critique est discuté de point de vue de la thermodynamique et du point de vue de la structure du système. On définit les principales trajectoires d'approche du point critique et les différents indices qui régissent le comportement critique. On montre enfin*

comment le facteur de structure déterminé par une expérience de diffusion centrale de neutrons et extrapolé à angle de diffusion nul permet d'atteindre la thermodynamique du système.

Dans une seconde partie, après avoir passé en revue les travaux préliminaires effectués sur le système Me-NH<sub>3</sub> par diffusion centrale de neutrons, nous définissons les objectifs de notre étude.

Le troisième paragraphe est consacré à la mise en évidence d'un changement de régime en champ moyen - régime critique par mesure de la longueur de corrélation des fluctuations de concentration le long de l'isochore critique. Le domaine de température  $T-T_c$  étudié s'étendant sur 30 degrés, il a fallu adapter le traitement de données habituellement utilisé pour la diffusion de la lumière (prise en compte des termes de second ordre habituellement négligés). Ceci nous a permis d'accéder à l'indice critique  $\nu$  avec une précision suffisante pour déterminer l'existence d'un changement de régime champ moyen ( $\nu = 0.50$ ) - régime critique ( $\nu = 0.60$ ) à l'approche de la température critique. Ce travail établit donc définitivement l'existence d'un crossover dans un domaine de température  $T-T_c$  de l'ordre de 2 degrés pour les solutions métal-ammoniac.

Dans le quatrième paragraphe nous présentons les résultats d'une seconde série d'expériences pour laquelle on a restreint les mesures à la région très proche du point critique ( $-1 < T-T_c < 2^\circ$ ). Nous avons alors mesuré la longueur de corrélation des fluctuations de concentration non seulement lors de la descente en température sur l'isochore critique mais également pour des températures inférieures à  $T_c$  dans chacune des phases liquides en équilibre donc le long de la courbe de coexistence. Cette expérience nous a permis de confirmer la valeur théorique de l'indice  $\nu$  en régime critique ( $\nu = 0.63$ ) et d'étudier l'influence de l'asymétrie de la courbe de coexistence du système Me-NH<sub>3</sub> sur le comportement critique. Nous avons pu mettre en évidence des longueurs de corrélation différentes dans chacune des deux phases liquides en équilibre à une même température. Ceci nous a amené à discuter l'équation de la courbe de coexistence dans les systèmes dissymétriques.

## I. - TRANSITIONS DE PHASES - PHENOMENES CRITIQUES

Nous avons vu précédemment (Chapitre I) que l'une des propriétés caractéristiques des solutions de métaux dans l'ammoniac liquide est de donner lieu à une démixtion critique entre 2 phases liquides pour des concentrations en métal de l'ordre de 4 MPM. Après séparation des 2 phases on observe une phase inférieure de couleur bleue, caractéristique des solutions diluées, et une phase supérieure bronze ayant une conductivité métallique.

Dans ce paragraphe nous abordons la séparation de phases liquide-liquide dans le cadre plus général des transitions de phases. Nous nous bornerons ici à définir brièvement les grandeurs et paramètres physiques nécessaires à notre étude, de nombreux ouvrages ou articles de revue ayant été consacrés ces quinze dernières années à la compréhension des phénomènes critiques (citons pour exemple les références 301 à 303).

Après quelques définitions générales, nous introduisons la notion de fluctuations des grandeurs thermodynamiques à l'approche du point critique. Nous abordons ensuite les phénomènes critiques en terme de structure (ordre local) du système et montrons qu'une expérience de diffusion élastique de neutrons aux petits angles permet d'atteindre à la fois la structure et la thermodynamique du système. Enfin dans une dernière partie nous nous limitons plus particulièrement aux systèmes binaires et définissons les trajectoires remarquables d'approche du point critique dans le plan composition température ainsi que les principaux indices critiques décrivant le comportement du système sur une trajectoire donnée.

### a) *Aspects thermodynamiques*

#### 1. Transitions de phases - quelques définitions

La figure 3.1 présente deux exemples de transition critique : une transition liquide-gaz et une transition ferromagnétique.

La transition de phase est caractérisée par le fait qu'à l'approche du

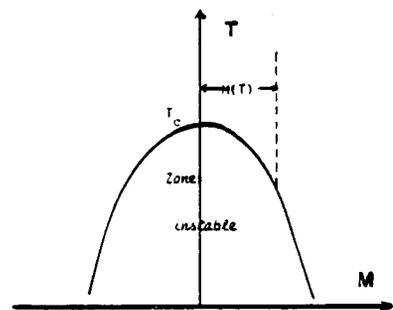
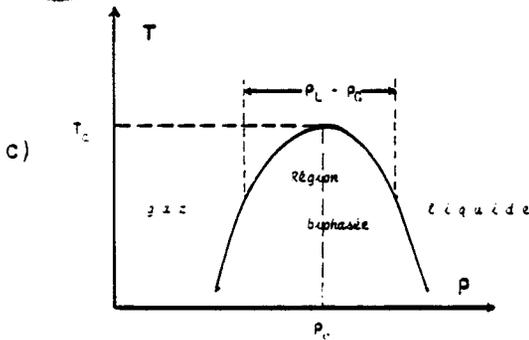
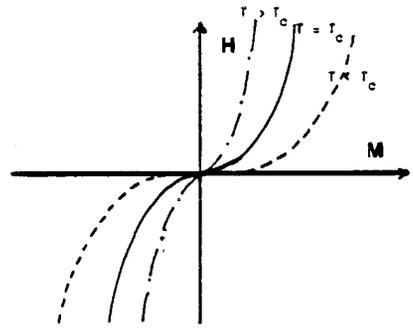
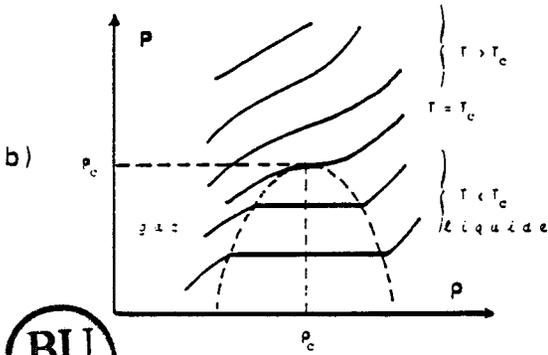
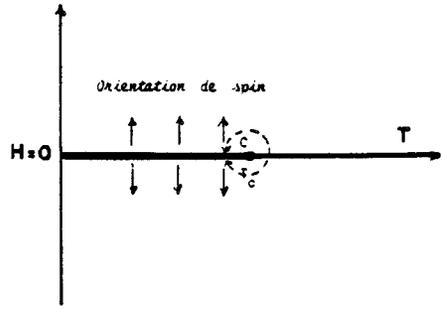
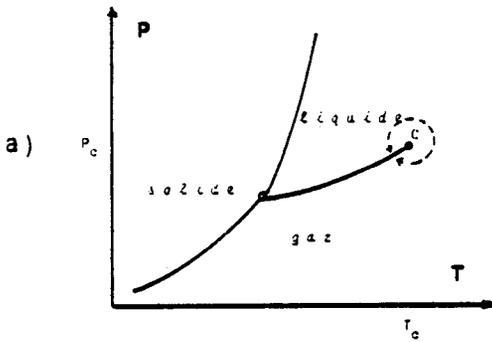


Figure III.1 Différentes représentations de deux exemples de transitions critiques : une transition liquide gaz et une transition ferromagnétique : a) diagramme champ-champ ; b) diagramme champ-densité ; c) courbe de coexistence des 2 phases dans le plan température-composition.

point critique une petite variation de la pression, de la température ou du champ magnétique déclenche une modification spectaculaire du système (figure 1.a). Il est intéressant de classer les variables thermodynamiques caractérisant le système en "champs" ou "densités" au sens de GRIFFITHS et WHEELER<sup>304</sup>. Lorsqu'il y a séparation de phases on peut distinguer les variables qui gardent la même valeur dans chacune des phases existantes (ou champs) des variables dont la valeur est différente selon la phase considérée (les densités). Ainsi un système à n variables indépendantes est caractérisé par n+1 champs ( $h_0, \dots, h_n$ ), l'un d'entre eux s'exprimant en fonction des n autres champs indépendants. On définit ainsi un potentiel  $\phi$  tel que :

$$h_0 = \phi(h_1, \dots, h_n)$$

et n densités pour le système ou variables extensives

$$\rho_1 = \frac{\partial \phi}{\partial h_1} \quad \rho_n = \frac{\partial \phi}{\partial h_n} \quad (\text{III.1})$$

Dans le cas de l'équilibre liquide vapeur on a 2 variables indépendantes dans le système monophasé. Si on choisit pour les 3 champs la pression P, la température T et le potentiel chimique  $\mu$ ,  $\mu = f(T, P)$ , on définit les densités

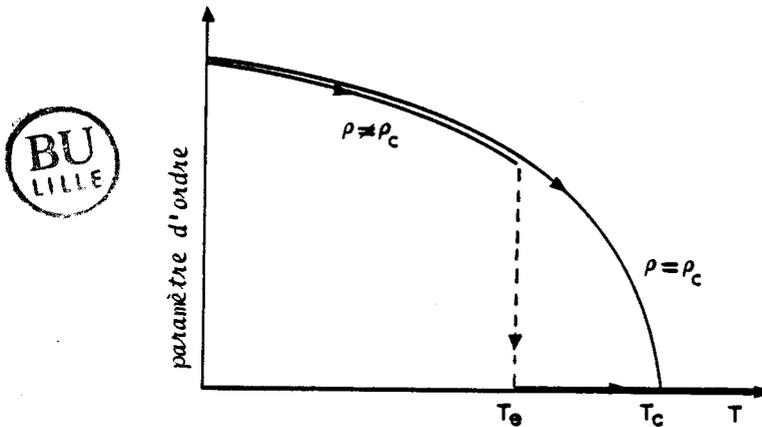
$$v = \left( \frac{\partial \mu}{\partial P} \right)_T \quad \text{ou volume molaire} \\ s = - \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_P \quad \text{ou entropie molaire} \quad (\text{III.2})$$

La figure 3.1 donne trois représentations différentes de la transition liquide-gaz. Le schéma "a" est un diagramme champ-champ, la coexistence des 2 phases étant représentée par une ligne du plan (P,T). La représentation "b" donne la variation du potentiel chimique dans le plan champ-densité ( $P, \rho = \frac{1}{V}$ ); l'allure de la courbe de coexistence est obtenue en reliant les paires de points du diagramme pour lesquelles les champs ont même valeur. Enfin le schéma "c" représente la courbe de coexistence dans le plan température densité ; c'est la représentation plus généralement utilisée lors de l'étude des phénomènes critiques.

Dans le cas de transition magnétique on retrouve des représentations analogues, les champs indépendants étant par exemple le champ magnétique  $H$  et la température, les densités, l'entropie  $s = \left(\frac{\partial \phi}{\partial T}\right)_H$  et la magnétisation  $M = \left(\frac{\partial \phi}{\partial H}\right)_T$ .

On pourrait de même représenter une transition de type supraconducteur où, sous la température critique, on a à la fois des électrons "normaux" et des électrons "supraconducteurs" ou une démixtion dans un système binaire (par exemple la séparation de phases liquide liquide eau-acide isobutyrique).

L'étude des phénomènes critiques est principalement caractérisée par la notion de "distance" au point critique. C'est ainsi que dans un plan température-densité nous sommes amenés à définir la température réduite  $t = \frac{T - T_c}{T}$  et le paramètre d'ordre<sup>305</sup> de la transition en fonction de la densité. Le paramètre d'ordre est une grandeur qui a une valeur finie pour  $T < T_c$ , s'annule au point critique et reste nulle pour  $T > T_c$ . Sur l'isochore critique le paramètre d'ordre décroît de façon continue lorsqu'on approche la température critique (transition du second ordre). Sur un autre isochore la variation du paramètre d'ordre en fonction de la température s'accompagne d'un saut lorsqu'on croise la courbe de coexistence (transition du premier ordre).



D'après cette définition le choix du paramètre d'ordre n'est pas unique. Dans le cas des transitions liquide-gaz le paramètre d'ordre peut être par exemple la différence de densité entre les 2 phases coexistantes,  $\rho_{\text{liq}} - \rho_{\text{gaz}}$  ou la différence entre la densité de l'une des phases et la densité critique  $\rho_{\text{liq}} - \rho_c$  ou  $\rho_{\text{gaz}} - \rho_c$ . La liberté de choix d'une définition du paramètre d'ordre sera notamment exploitée dans le chapitre 4 où nous montrerons qu'un changement approprié du paramètre d'ordre permet de symétriser les fonctions thermodynamiques des systèmes réels à l'approche du point critique. Dans la suite de ce chapitre nous utiliserons comme paramètre d'ordre la densité  $\rho$  (extension de la définition  $\rho - \rho_c$ )

La principale caractéristique de la région critique, phase homogène située au dessus du point critique, est que la dérivée du potentiel thermodynamique par rapport à la densité tend à s'annuler à l'approche du point critique ( $T_c, \rho_c$ ) ainsi que l'indique la représentation "b" de la figure III-1. Il est alors thermodynamiquement possible d'observer des fluctuations de densité plus importantes et corrélées sur une distance d'autant plus grande que l'on est proche de  $T_c$ . Les fluctuations de densité et leur longueur de corrélation divergent au point critique où l'on a  $\frac{\partial \mu}{\partial \rho} = 0$

## 2. Fluctuations de densité dans un système à un seul composant<sup>306-307</sup>

Les grandeurs thermodynamiques caractérisant un système macroscopique à l'équilibre sont presque toujours égales à leurs valeurs moyennes et leurs fluctuations autour de ces valeurs sont généralement négligeables. Il est néanmoins impossible de négliger les fluctuations des grandeurs thermodynamiques si le système considéré n'est pas assez grand (impossibilité de définir une valeur moyenne). On se ramène au cas précédent lorsqu'on désire atteindre la structure microscopique du système (l'échelle à laquelle on veut faire la mesure est du même ordre de grandeur que la distance sur laquelle fluctue la grandeur thermodynamique) ou à l'approche d'un point critique puisque certaines grandeurs thermodynamiques divergent.

La probabilité  $p$  pour qu'une grandeur s'éloigne de sa valeur moyenne est calculée à partir d'une loi de distribution de BOLTZMAN faisant intervenir le travail minimum requis pour obtenir la fluctuation<sup>306</sup>. Considérons

un grand système isolé et regardons les fluctuations des grandeurs thermodynamiques dans une petite partie de ce système. Les grandeurs thermodynamiques du sous-système fluctuent autour des valeurs moyennes du système total.

La probabilité  $p$  d'avoir une fluctuation dans le sous système est alors :

$$p = p_0 \exp \frac{\Delta S_t}{k_B} = p_0 \exp \frac{-R_{\min}}{k_B T} \quad (\text{III.3})$$

avec  $\Delta S_t$  la variation d'entropie du système total due à la fluctuation  $R_{\min}$  le travail minimum nécessaire pour une transformation réversible correspondant à la fluctuation:

$$R_{\min} = \Delta F + S \Delta T + P \Delta V - \mu \Delta N \quad (\text{III.4})$$

avec  $\Delta F$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta V$ ,  $\Delta N$  les variations en énergie, température, volume et nombre de particules du sous-système.

En développant  $\Delta F$  jusqu'au deuxième ordre en  $\Delta V$ ,  $\Delta T$ ,  $\Delta N$  on obtient :

$$p = p_0 \exp \left( \frac{1}{2k_B T} (\Delta P \Delta V - \Delta T \Delta S - \Delta \mu \Delta N) \right) \quad (\text{III.5})$$

A partir de cette expression il faut préciser à quelle grandeur thermodynamique on appliquera le calcul des fluctuations et donc quelles sont les variables indépendantes. On se limite ici au cas des fluctuations de densité :  $\langle (\Delta \rho)^2 \rangle = \langle (\rho - \langle \rho \rangle)^2 \rangle = \langle \rho^2 \rangle - \langle \rho \rangle^2$  avec  $\rho = N/V$

Si on considère les fluctuations de température et de densité en supposant le volume du sous système constant ( $\Delta V = 0$ ) ; on choisit parmi  $T$ ,  $S$ ,  $\mu$ ,  $N$  la température et le nombre de particules comme variables indépendantes. On a alors :

$$\Delta S = \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta T + \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} \Delta N \quad (\text{III.6})$$

$$\Delta \mu = \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \Delta T + \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T} \Delta N$$

soit

$$p = p_0 \exp \frac{1}{2k_B T} \left\{ - \frac{C_V}{T} \Delta T^2 - \left[ \left( \frac{\partial S}{\partial N} \right)_{V,T} + \left( \frac{\partial \mu}{\partial T} \right)_{V,N} \right] \Delta N \Delta T - \left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T} \Delta N^2 \right\} \quad (\text{III.7})$$

La forme de la distribution est une gaussienne que l'on peut mettre sous la forme normalisée :

$$p = \left( \frac{1}{2\pi \langle x^2 \rangle} \right)^{\frac{1}{2}} \exp \left( - \frac{1}{2} \frac{x^2}{\langle x^2 \rangle} \right) \quad (\text{III.8})$$

pour obtenir la fluctuation quadratique moyenne  $\langle x^2 \rangle$  sur la grandeur considérée.

On obtient ainsi :

$$\langle \Delta T^2 \rangle = \langle T^2 \rangle - \langle T \rangle^2 = \frac{k_B T^2}{C_V} \quad (\text{III.9})$$

$$\langle \Delta T \cdot \Delta N \rangle = 0 \text{ car } \left( \frac{\partial \rho}{\partial N} \right)_{V,T} = \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_{V,N} \quad (\text{III.10})$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2 = k_B T \left( \frac{\partial N}{\partial \mu} \right)_{V,T} = \rho N k_B T \beta_T \quad (\text{III.11})$$

avec  $\beta_T$  la compressibilité isotherme.

Le fait qu'il n'y ait pas de terme croisé  $\Delta T \cdot \Delta N$  indique que les fluctuations de température et de densité sont statistiquement indépendantes.

Cette loi, appelée théorème de compressibilité, démontre que les fluctuations de densité deviennent infinies au point critique puisque :

$$\left( \frac{\partial \mu}{\partial N} \right)_{V,T_c} \xrightarrow{\rho \rightarrow \rho_c} 0$$

### 3. Fluctuations de densité et de concentration dans un système binaire

Dans ce paragraphe nous allons généraliser le calcul précédent au cas des systèmes binaires puisqu'il a été démontré que la thermodynamique des solutions métal ammoniac est correctement décrite par un mélange binaire d'ammoniac et d'ions ammoniés (appelés respectivement espèces 1 et 2)<sup>308</sup>

Un système binaire est caractérisé par 3 champs indépendants ; si nous choisissons la température T, la pression P et la différence des potentiels chimiques des deux espèces  $\Delta : \mu_2 - \mu_1$  comme champs indépendants, le potentiel thermodynamique s'écrit  $\mu_2 = f(T, P, \Delta)$ . Les densités sont dans ce cas le volume molaire  $v_2 = \left(\frac{\partial \mu_2}{\partial P}\right)_{T, \Delta}$ , l'entropie molaire  $s_2 = -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial T}\right)_{P, \Delta}$  et la fraction molaire  $x_2 = -\left(\frac{\partial \mu_2}{\partial \Delta}\right)_{P, T}$

On a alors pour N molécules de mélange,  $N = N_1 + N_2$  avec  $N_1$  molécules de l'espèce 1,  $N_2$  molécules de l'espèce 2,  $x_2 = N_2/N$  et  $x_1 = 1 - x_2 = N_1/N$ .

Dans la suite nous oublierons l'indice 2 et définirons  $x = x_2$  comme étant la fraction molaire de métal dans l'ammoniac.

Dans le cas de systèmes binaires, il faut distinguer molécules de solvant et molécules de soluté et les calculs de fluctuations de densité feront évidemment apparaître 3 expressions différentes  $\langle \Delta N_1^2 \rangle$ ,  $\langle \Delta N_1 \cdot \Delta N_2 \rangle$ ,  $\langle \Delta N_2^2 \rangle$  si  $\Delta N_1$  et  $\Delta N_2$  représentent l'écart aux valeurs moyennes.

D'après T.L. HILL<sup>309</sup> la probabilité des fluctuations est donnée par :

$$P = P_0 \exp - \sum_{ij} \frac{1}{2k_B T} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{V, T} \Delta N_i \Delta N_j \quad (\text{III.12})$$

$$\text{avec } \left( \frac{\partial^2 F}{\partial N_i \partial N_j} \right)_{V, T} = \left( \frac{\partial \mu_j}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_i} = \left( \frac{\partial \mu_i}{\partial N_j} \right)_{T, V, N_j} \quad (\text{III.13})$$

$$\mu_i = \left( \frac{\partial F}{\partial N_i} \right)_{T, V, N_j} = \left( \frac{\partial G}{\partial N_i} \right)_{T, P, N_j} \quad (\text{III.14})$$

F et G étant respectivement les énergies libres de Helmholtz et de Gibbs.

En effectuant un changement de variable qui permet de passer de  $N_1, N_2$  aux variables  $N$  et  $x$ , BHATIA et THORNTON<sup>310</sup> ont calculé les 3 termes :

$\langle \Delta x^2 \rangle$  ou fluctuations de concentration

$\langle \Delta N^2 \rangle$  ou fluctuations de densité

$\langle \Delta x \cdot \Delta N \rangle$  terme croisé non nul dans le cas où les volumes partiels moléculaires des espèces 1 et 2 sont différents

On obtient :

$$\langle \Delta x^2 \rangle = k_B T / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P,N} \quad (\text{III.15})$$

$$\langle \Delta N^2 \rangle = \frac{N^2}{V} k_B T \left\{ \beta_T + \frac{N^2}{V} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2)^2 / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P,N} \right\} \quad (\text{III.16})$$

$$\langle \Delta x \cdot \Delta N \rangle = - \frac{N^2}{V} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) k_B T / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P,N} \quad (\text{III.17})$$

avec  $\beta_T$  la compressibilité isotherme  $\beta_T = - \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T$

A partir de ces expressions on remarque que les fluctuations de concentrations  $\langle \Delta x^2 \rangle$  divergent à l'approche du point critique puisque

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P,N} \rightarrow 0$$

Les fluctuations  $\langle \Delta N^2 \rangle$  divergent à cause de ce même terme ; en effet dans une démixtion critique liquide liquide le terme en  $\beta_T$  varie beaucoup plus lentement que le second terme dans l'expression 16. Le terme croisé  $\langle \Delta x \cdot \Delta N \rangle$  s'exprime également en fonction de  $\langle \Delta x^2 \rangle$ .

Après avoir présenté la région critique en termes de fluctuation des grandeurs thermodynamiques caractérisant le système et démontré la divergence des fluctuations de certaines de ces grandeurs au point critique nous abordons maintenant l'aspect structural (ordre local en solution) et voyons comment une mesure de diffusion aux petits angles renseigne à la fois sur la structure locale et la thermodynamique de la région critique.

b) Aspect structural

1. Ordre local dans un système à un composant

La structure et la dynamique d'un milieu est décrite par les fonctions de corrélations généralisées de Van Howe<sup>311</sup>

$$G(\vec{r}, \vec{r}', t) = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r}' + \vec{r}, t) \cdot \rho(\vec{r}', 0) \rangle \quad (\text{III.18})$$

avec  $\rho(\vec{r}, t)$  la fonction densité définie par

$$\rho(\vec{r}, t) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i(t)) \quad (\text{III.19})$$

$\vec{r}_i(t)$  étant le vecteur position au temps  $t$  de la particule  $i$  du système à  $N$  particules.

$G(\vec{r}, \vec{r}', t)$  décrit la probabilité pour que, étant donnée une particule en  $\vec{r}'$  au temps 0 il y ait une particule en  $\vec{r}' + \vec{r}$  au temps  $t$ .

La fonction  $G(\vec{r}, \vec{r}', t)$  permet également d'étudier la structure du milieu, on intègre alors sur le temps ce qui revient à déterminer la valeur moyenne des positions des particules du système.

Dans une mesure de structure on définit :

$$G(\vec{r}, \vec{r}') = \int_0^{\infty} G(\vec{r}, \vec{r}', t) dt \equiv \langle G(\vec{r}, \vec{r}', t) \rangle_t \quad (\text{III.20})$$

on a alors  $G(\vec{r}, \vec{r}') = \frac{1}{N} \langle \rho(\vec{r} + \vec{r}') \cdot \rho(\vec{r}') \rangle$

avec  $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$  (III.21)

$\vec{r}_i$  désignant la position de la particule  $i$  moyennée sur le temps.

On peut s'affranchir du choix de l'origine des vecteurs de position en intégrant une fois sur l'espace (invariance en translation).

$$G(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, \vec{r}') d\vec{r}' \quad (\text{III.22})$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \int \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_j) \cdot \delta(\vec{r} - \vec{r}_i) d\vec{r}' \right\rangle$$

En utilisant les propriétés de la fonction  $\delta$

$$\begin{aligned} G(\vec{r}) &= \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \\ &= \delta(\vec{r}) + \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i \neq j} \delta(\vec{r} + \vec{r}_i - \vec{r}_j) \right\rangle \\ &= \delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r}) \end{aligned} \quad (\text{III.23})$$

en définissant  $g(\vec{r})$  comme la fonction de corrélation de paire qui donne la probabilité d'avoir 2 particules distantes de  $\vec{r}$

$\rho g(\vec{r})$  mesure la fluctuation locale de densité autour de la valeur moyenne  $\rho = \frac{\langle N \rangle}{V}$

En effet :

$$\lim_{r \rightarrow \infty} G(\vec{r}) = \rho$$

$$\lim_{r \rightarrow \infty} g(\vec{r}) = 1$$

Ainsi l'écart à la densité moyenne sera donnée par :

$$G(\vec{r}) - \rho = \delta(\vec{r}) + \rho (g(\vec{r}) - 1) \quad (\text{III.24})$$

et on atteint les fluctuations de densité en intégrant cette fonction sur tout l'espace.

La condition de normalisation de la fonction de corrélation de paire  $g(\vec{r})$  impose<sup>307</sup> :

$$\rho^2 v \int g(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\langle N! \rangle}{(N-2)!} = \langle N^2 \rangle - \langle N \rangle$$

soit  $\rho \int g(\vec{r}) d\vec{r} = \frac{\langle N^2 \rangle}{\langle N \rangle} - 1$

On peut donc écrire :

$$\begin{aligned} \int (G(\vec{r}) - \rho) d\vec{r} &= 1 + \rho \int (g(\vec{r}) - 1) d\vec{r} \\ &= \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{\langle N \rangle} = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{\langle N \rangle} \end{aligned} \quad (\text{III.25})$$

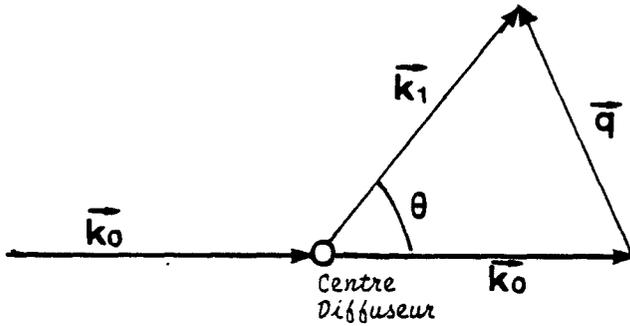
D'après le théorème de la compressibilité donné en III.11 pour un système à un composant on obtient :

$$\int (G(\vec{r}) - \rho) d\vec{r} = \rho k_B T \beta_T \quad (\text{III.26})$$

Il apparaît ainsi que pour les mélanges liquides, la structure et la thermodynamique sont intimement liées.

2. Mesure de  $G(\vec{r})$  par une expérience de diffusion. Définition du facteur de structure  $S(\vec{q})$ <sup>312</sup>

Considérons un système de  $N$  particules identiques irradié par un faisceau monochromatique de  $RX$ , de neutrons ou de lumière. Si l'énergie du faisceau incident est très différente des énergies d'excitations du système on peut considérer que la diffusion est élastique.



Si  $\vec{k}_0$  et  $\vec{k}_1$  sont respectivement les vecteurs d'onde associés au faisceau incident et diffusé on définit le vecteur de transfert  $\vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$  avec  $|\vec{k}_1| = |\vec{k}_0|$  pour une diffusion élastique ( $|\vec{q}| = 2 k_0 \sin \frac{\theta}{2}$ )

L'intensité diffusée dans la direction définie par  $\theta$  s'écrit :

$$I(\vec{q}) = \left\langle \sum_{i=1}^N [a_i(\vec{q})]^2 \right\rangle \quad (\text{III.27})$$

$a_i(q)$  étant l'amplitude résultante pour la diffusion par la particule  $i$ .

Si les particules sont identiques, les amplitudes ne diffèrent que par un facteur de phase :

$$a_j(\vec{q}) = a_i(\vec{q}) e^{-iq(\vec{r}_j - \vec{r}_i)} \quad (\text{III.28})$$

$$\text{et } I(\vec{q}) = |a(\vec{q})|^2 \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-iq(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (\text{III.29})$$

En normalisant l'intensité  $I(\vec{q})$  par l'intensité  $I_0(\vec{q})$  diffusée par  $N$  diffuseurs non corrélés :

$$I_0(\vec{q}) = N |a(\vec{q})|^2$$

on écrit :

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N e^{-i\vec{q}(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \right\rangle \quad (\text{III.30})$$

En utilisant la propriété de la fonction  $\delta$ , on peut écrire cette expression en fonction de  $G(\vec{r})$  (eq 23)

$$\frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} = \int G(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = S(\vec{q}) \quad (\text{III.31})$$

$S(\vec{q})$  est un facteur de structure, transformée de Fourier de la fonction de distribution  $G(\vec{r})$

$$\begin{aligned} S(\vec{q}) &= \int (\delta(\vec{r}) + \rho g(\vec{r})) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \\ &= 1 + \int \rho g(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \end{aligned} \quad (\text{III.32})$$

La valeur de la fonction  $g(\vec{r})$  oscille autour de 1. Il est préférable de la scinder en 2 parties : une constante égale à 1 dont la transformée de Fourier est une fonction  $\delta$  et une fonction  $h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$  qui reflète les écarts locaux à la densité moyenne.

Ainsi :

$$S(\vec{q}) = 1 + \rho \int h(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} + (2\pi)^3 \rho \delta(\vec{q}) \quad (\text{III.33})$$

Le dernier terme en  $\delta(\vec{q})$  ne peut pas être observé expérimentalement puisque confondu avec le faisceau non diffusé et il est généralement enlevé de l'expression du facteur de structure.

### 3. Limite thermodynamique du facteur de structure - Extension aux solutions binaires

La limite thermodynamique  $S(\vec{q} \rightarrow 0)$  peut être reliée directement aux

fluctuations de densité.

Ainsi pour un système à un composant :

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q} \rightarrow 0) &= 1 + \rho \int h(\vec{r}) d\vec{r} \\
 &= 1 + \rho h(\vec{q} \rightarrow 0) = \frac{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2}{N} = \rho k_B T \beta_T \quad (\text{III.34})
 \end{aligned}$$

Cette expression montre qu'une mesure de diffusion aux petits angles permet d'étudier la structure et d'atteindre la thermodynamique du système.

Dans le cas des systèmes binaires on peut décomposer le facteur de structure  $S(\vec{q})$  en une combinaison linéaire de 3 facteurs de structure partiels qui correspondent respectivement aux fluctuations de densité, de concentration et à un terme croisé de fluctuations de densité-concentration.

$$S(\vec{q}) = k_{NN} S_{NN}(\vec{q}) + k_{CC} S_{CC}(\vec{q}) + k_{NC} S_{NC}(\vec{q}) \quad (\text{III.35})$$

$k_{NN}$ ,  $k_{CC}$  et  $k_{NC}$  étant des constantes dépendant de l'expérience de diffusion.

\* Note : il faut bien noter que la signification physique de  $S(\vec{q})$  dans les systèmes binaires n'est pas immédiate (contrairement aux systèmes à un seul composant). La valeur de  $S(\vec{q})$  observée dépend à la fois des facteurs de structure partiels et des constantes  $k_{NN}$ ,  $k_{CC}$  et  $k_{NC}$  qui sont fonction de la méthode expérimentale choisie ; seuls les partiels ont une signification structurale et trois expériences différentes sont nécessaires pour résoudre complètement le système (par exemple en variant la composition isotopique dans le cas de la diffusion de neutrons).

Ces partiels sont obtenus par un calcul analogue à celui effectué au paragraphe précédent en faisant intervenir les fonctions de corrélation de paire  $g_{11}(\vec{r})$ ,  $g_{22}(\vec{r})$ ,  $g_{12}(\vec{r})$  en différenciant les espèces 1 et 2 du solvant et du soluté. En effectuant le changement de variables de  $(N_1, N_2)$

à  $(N, x)$ , BHATIA et THORNTON<sup>310</sup> ont défini  $S_{NN}(\vec{q})$ ,  $S_{CC}(\vec{q})$ ,  $S_{NC}(\vec{q})$ . Ils démontrent qu'à la limite thermodynamique ( $\vec{q} \rightarrow 0$ ), on obtient d'après les équations 15 à 17 :

$$S_{CC}(0) = N \langle \Delta x^2 \rangle = N k_B T / \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{T,P,N} \quad (\text{III.36})$$

$$S_{NN}(0) = \frac{\langle \Delta N^2 \rangle}{N} = \frac{N}{V} k_B T \beta_T + \delta^2 S_{CC}(0) \quad (\text{III.37})$$

$$S_{NC}(0) = -\delta S_{CC}(0) \quad (\text{III.38})$$

$$\text{avec } \delta = \frac{N}{V} (\bar{v}_1 - \bar{v}_2) \quad (\text{III.39})$$

L'analogie de l'équation 34 peut donc, dans le cas d'un système binaire, s'écrire sous la forme :

$$S(\vec{q} \rightarrow 0) = A \beta_T + B S_{CC}(0) \quad (\text{III.40})$$

où à l'approche du point critique  $\beta_T$  a une valeur finie alors que  $S_{CC}(0) = f(1/(\partial^2 G/\partial x^2)_{T,P,N})$  diverge.

#### 4. Facteur de structure aux petits angles. Loi de ORNSTEIN-ZERNIKE<sup>313</sup>

Nous avons jusqu'à présent relié la limite à  $q = 0$  du facteur de structure  $S(\vec{q})$  à la thermodynamique du système. La loi de ORNSTEIN et ZERNIKE permet de traiter le cas des faibles valeurs de  $q$  (on peut ainsi analyser les fluctuations des grandeurs thermodynamiques par une expérience de diffusion aux petits angles). ORNSTEIN et ZERNIKE supposent que les fluctuations décroissent exponentiellement suivant une loi pour  $h(\vec{r}) = g(\vec{r}) - 1$  du type :

$$h(\vec{r}) = \frac{C}{r} e^{-\kappa r} \quad (\text{III.41})$$

ou  $\kappa = \frac{1}{\xi}$  est l'inverse de la longueur  $\xi$  sur laquelle les fluctuations sont corrélées.

Le comportement de  $S(\vec{q})$  aux petits angles est ainsi obtenu à partir de

la transformée de Fourier de  $h(\vec{r})$

$$\begin{aligned}
 S(\vec{q}) &= 1 + \rho \int h(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} \\
 &= 1 + C \rho \int \frac{e^{-r(\vec{\kappa} + i\vec{q})}}{r} d\vec{r} \\
 &= 1 + 4\pi C \rho \frac{1}{\kappa^2 + q^2}
 \end{aligned} \tag{III.42}$$

La constante C peut être évaluée à partir de l'expression du facteur de structure à  $q = 0$

$$S(0) = 1 + 4\pi C \rho \xi^2$$

d'où 
$$C = \frac{S(0) - 1}{4\pi \rho \xi^2} \tag{III.43}$$

L'expression du facteur de structure aux petits angles s'écrit alors :

$$S(q) = 1 + \frac{S(0) - 1}{1 + q^2 \xi^2} \tag{III.44}$$

Note :

Très près du point critique la loi de Ornstein Kernike devient moins exacte et on utilise l'expression proposée par Fisher<sup>302</sup>

$$h(r) = C \frac{e^{-\kappa \cdot r}}{r^{d-2+\eta}} \tag{III.45}$$

où d est la dimensionnalité du système ( $d = 3$ )

$\eta$  est un exposant critique (cf. § I-c-2) ( $\eta = 0.05$ )

Le facteur de structure total s'écrit dans ce cas :

$$S(q) = 1 + \frac{S(0) - 1}{(1 + q^2 \xi^2)^{1-\eta/2}} \tag{III.46}$$

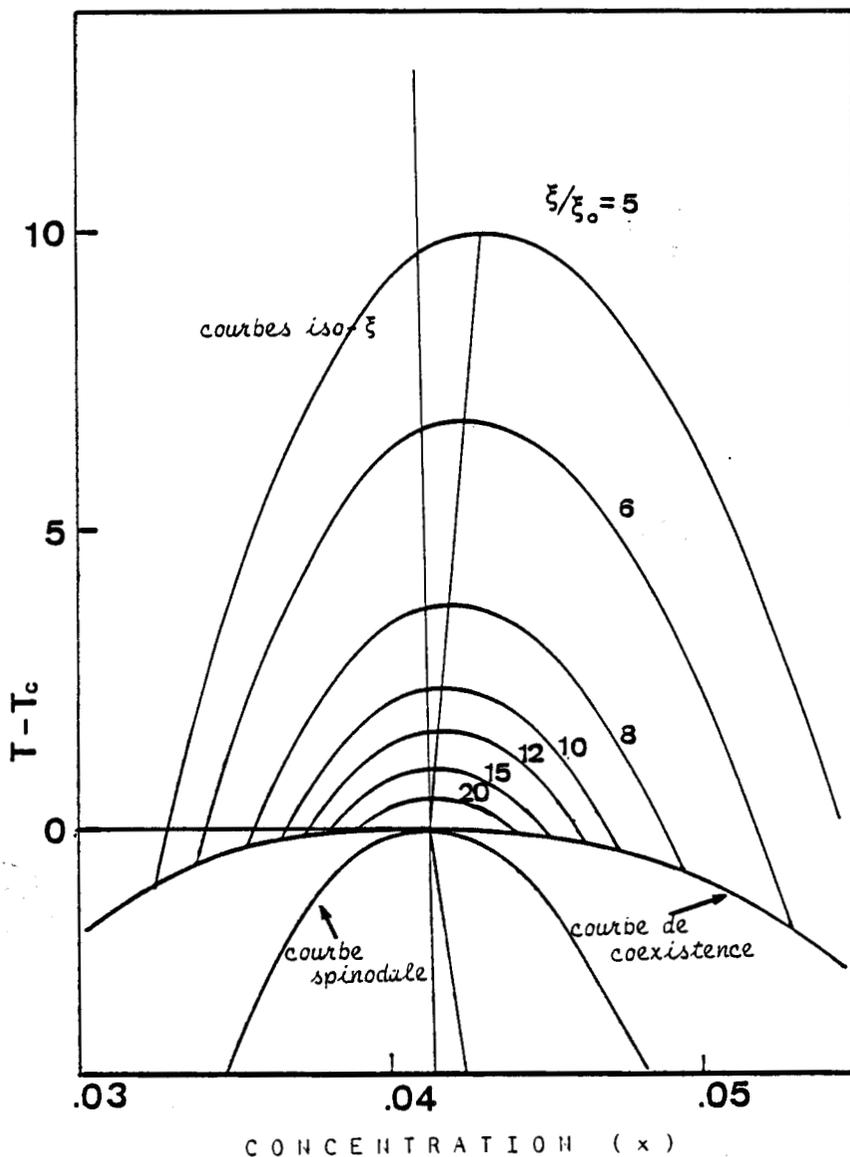


Figure III.2 Représentation de la région critique pour un mélange binaire dans le plan composition-température. Les principales trajectoires d'approche du point critique sont représentées : courbe de coexistence, courbe spinodale, différentes courbes iso  $\xi$ . La dissymétrie du système  $\text{Na-NH}_3$  choisi comme exemple est mise en évidence par le fait que les diamètres rectilignes des courbes spinodale et de coexistence ainsi que la droite reliant les sommets des iso  $\xi$  ne sont pas confondus avec l'isochore critique.

c) Phénomènes critiques dans les solutions binaires

Dans ce paragraphe nous traiterons plus particulièrement le cas des systèmes binaires directement applicable à la séparation de phases liquide-liquide survenant dans les solutions métal-ammoniac. Nous allons d'abord définir les trajectoires remarquables dans le plan composition température, puis les indices critiques qui régissent le comportement des grandeurs thermodynamiques sur l'une ou l'autre de ces trajectoires à l'approche du point critique.

1. Trajectoires remarquables dans le plan température-composition

On a fait figurer les différentes trajectoires d'approche du point critique sur la figure III.2 :

- l'isochore critique qui est la trajectoire la plus facilement accessible expérimentalement si la concentration critique est connue avec suffisamment de précision.

- l'isotherme critique.

- la courbe de coexistence ou lieu des points où les potentiels chimiques de chacune des espèces 1 ou 2 sont égaux dans chacune des phases à une température donnée  $\mu_1' = \mu_1''$ ,  $\mu_2' = \mu_2''$ , les indices ' et '' se rapportant respectivement à l'une ou l'autre des phases.

On peut également écrire :

$$\mu_2' - \mu_1' = \Delta' = \Delta'' = \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_{x_e', T} = \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_{x_e'', T} \quad (\text{III.47})$$

$x_e'$  et  $x_e''$  désignant les abscisses des points de la courbe de coexistence à la température T.

- la courbe spinodale ou lieu des points où la dérivée seconde de l'énergie libre de Gibbs par rapport à la concentration est nulle :

$$\left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{x_s, T} = 0$$

La spinodale n'est pas accessible expérimentalement puisqu'elle s'inscrit complètement à l'intérieur de la lacune de miscibilité (elle sépare la zone d'instabilité de la zone métastable).

La spinodale est tangente à la courbe de coexistence au point critique :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_{x_c, T_c} = 0, \quad \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_{x_c, T_c} = 0 \quad (\text{III.48})$$

La définition des fluctuations de concentration fait intervenir l'inverse de  $\partial^2 G / \partial x^2$  (cf. équation 36) et la spinodale peut être définie comme le lieu des points où les fluctuations de concentration (ou de densité) sont infinies.

## 2. Champ moyen et Régime critique - Indices critiques<sup>314-315</sup>

Sur ces trajectoires, les fonctions thermodynamiques et la longueur de corrélation varient à l'approche du point critique selon une loi de puissance définie par un indice critique. Lorsque les fluctuations de concentration sont faibles (soit  $\langle \Delta x^2 \rangle \ll x^2$ ) les fonctions thermodynamiques se développent en série autour d'un point dans le plan (x,T) ; la théorie du "champ moyen" définie par LANDAU<sup>306</sup> s'applique et les indices critiques sont des nombres entiers ou fractionnaires. Lorsqu'on approche du point critique les fluctuations deviennent importantes et le développement n'est plus possible. Les indices critiques mesurés ne sont plus des entiers et le système entre alors dans le "régime critique". Tous les développements récents obtenus depuis une vingtaine d'années sur les phénomènes critiques sont basés sur l'hypothèse des lois d'échelle introduites par B. WIDOM<sup>316</sup>. La partie singulière des fonctions thermodynamiques (c'est-à-dire la partie qui diverge au point critique) est supposée être une fonction homogène. Cette hypothèse ne permet pas de calculer les indices mais de les classer et de trouver les lois d'addition vérifiées expérimentalement ; plus récemment la méthode du groupe de renormalisation a permis de calculer les

indices critiques et d'ajouter à la vérification expérimentale un fondement théorique à l'hypothèse des lois d'échelle.

Le comportement d'une grandeur thermodynamique est étudié sur une trajectoire donnée :

- sur l'isochore critique, la distance au point critique s'exprime en fonction de la température réduite  $t = \frac{T - T_c}{T_c}$

La loi critique s'écrit :

$$a = a_0 t^\lambda$$

$a$ , amplitude de la grandeur considérée,  $a_0$  constante caractéristique et  $n$  indice critique relatif à la grandeur  $a$  définie par

$$\lambda = \lim_{T \rightarrow T_c} \frac{\ln a/a_0}{\ln t} \quad (\text{III.49})$$

A titre d'exemple on écrit, sur cette trajectoire, les lois critiques suivantes :

$$\begin{aligned} \text{i) } C_p &= C_{p0} t^{-\alpha} && \text{pour la capacité calorifique} && (\text{III.50}) \\ \alpha &= 0 && \text{en champ moyen} \\ \alpha &= 0.125 && \text{en champ critique} \end{aligned}$$

ii)  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$  pour la longueur de corrélation des fluctuations de concentration

$$\begin{aligned} \nu &= \frac{1}{2} && \text{en champ moyen} \\ \nu &= 0.63 && \text{en champ critique} && (\text{III.51}) \end{aligned}$$

iii)  $S_{cc}(0) = S_{cc}(0)_0 t^{-\gamma}$  pour le facteur de structure relatif aux fluctuations de concentration

$$\begin{aligned} \gamma &= 1 && \text{en champ moyen} \\ \gamma &= 1.24 && \text{en champ critique} && (\text{III.52}) \end{aligned}$$

- Sur l'isotherme critique, la distance au point critique s'exprime en fonction du paramètre d'ordre de la transition,  $(x-x_c)$ . La loi critique est alors :

$$b = b_0 (x - x_c)^m$$

avec  $m$  exposant critique relatif à la grandeur  $b$ .

Sur cette trajectoire on définit l'indice  $\delta$  relatif au potentiel chimique :

$$\mu - \mu_c = d (x - x_c)^{\delta} \quad (\text{III.53})$$

$$\delta = 3 \text{ champ moyen}$$

$$\delta = 4.5 \text{ champ critique}$$

- Dans le plan composition température on définit l'indice critique caractéristique de la variation du paramètre d'ordre sur la courbe de coexistence :

$$T_e - T_c = \Delta T_e = A |x_e - x_c|^{1/\beta} \quad (\text{III.54})$$

l'indice  $e$  se rapportant à la coordonnée de la courbe de coexistence.

$A$  étant une constante relative à l'étalement de cette courbe

$\beta = 0.5$  en champ moyen (courbe de coexistence parabolique)

$\beta = 0.33$  en régime critique

Si on désire maintenant exprimer la distance au point critique d'un point quelconque du plan  $x, T$  (sans se limiter à l'isotherme et l'isochore critiques) la longueur de corrélation des fluctuations de concentration peut être choisie comme grandeur caractéristique.

On définit ainsi dans le plan  $x, T$  une famille de courbes de même longueur de corrélation (cf. figure III-2) ou iso  $\xi$  paramétrées par la valeur de  $\xi$ .

Selon DAMAY et CHIEUX<sup>317</sup> on peut écrire l'équation des iso  $\xi$  en loi d'échelle. Le paramètre réel est en fait  $1/\xi$  puisque  $1/\xi \xrightarrow{T \rightarrow T_c} 0$ . A l'ap-

proche du point critique on peut écrire l'inverse de  $\xi$  comme la somme de deux contributions résultant de déplacements infinitésimaux sur l'isotherme et l'isochore critique :

- Sur l'isochore critique on obtient d'après l'équation 51 :

$$\left(\frac{1}{\xi}\right)_{x_c} = \left(\frac{1}{\xi_0}\right) T_c^{-\nu} (T - T_c)^\nu \quad (\text{III.55})$$

- Sur l'isotherme critique on a

$$S_{cc}(0) = \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)^{-1} = \frac{\partial \mu}{\partial x} = (x - x_c)^{\delta-1} \quad (\text{III.56})$$

d'après les équations 36 et 53.

Or, d'après l'équation 45,  $S_{cc}(0) = k \xi^{2-\eta}$

$$\xi = (x - x_c)^{(\delta-1)/(2-\eta)} \quad (\text{III.57})$$

Les lois d'échelle permettent d'écrire les égalités entre exposants critiques

$$\gamma = \beta (\delta - 1) = \nu (2 - \eta)$$

On a donc, sur l'isotherme critique :

$$\left(\frac{1}{\xi}\right)_{T_c} = (x - x_c)^{\nu/\beta} \quad (\text{III.58})$$

A l'approche du point critique à partir d'un point quelconque du plan  $x, T$

$$\frac{1}{\xi} = \text{Cte} (x - x_c)^{\nu/\beta} + \frac{1}{\xi_0} T_c^{-\nu} (T - T_c)^\nu$$

$$\text{donc } \Delta T_{iso} \xi = T_\xi - T_c = \left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)^{-1/\nu} + B (x_\xi - x_c)^{1/\beta} \quad (\text{III.59})$$

Cette expression est l'équation générale des courbes iso  $\xi$ .

L'équation de la spinodale peut être obtenue à partir de l'équation 59 en faisant tendre  $\xi$  vers l'infini.

$$(T - T_s) = B (x_g - x_c)^{1/\beta} \quad (\text{III.60})$$

où les indices "s" se rapportent aux coordonnées d'un point de la spinodale. On remarque ainsi que le même indice critique  $\beta$  régit le comportement de la spinodale et de la courbe de coexistence, les équations de ces 2 trajectoires remarquables ne différant que par les constantes d'étalement A et B.

## II. - ETUDE DE LA REGION CRITIQUE DES SOLUTIONS Me-NH<sub>3</sub> PAR DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

Nous avons présenté ci-dessus les phénomènes critiques d'une façon générale, puis considéré le cas des systèmes binaires. Nous avons également montré comment une mesure de type structural à savoir une expérience de diffusion aux petits angles (R.X, lumière, neutrons) permettait d'étudier les phénomènes critiques.

L'étude de la région critique dans les solutions métal ammoniac présente un intérêt particulier : la courbe de coexistence déterminée à partir de la mesure des propriétés physiques ou thermodynamiques dans la région de démixtion présente un comportement champ moyen<sup>109-110</sup> ( $\beta = 0.50$  - forme parabolique). Ce comportement semble être unique puisque les autres systèmes binaires (par exemple : métal-sel fondu<sup>318</sup>, eau-acide isobutyrique<sup>319</sup>) présentent un indice  $\beta$  proche de la valeur critique 0.33.

Par des mesures de conductivité électrique près du point critique CHIEUX<sup>111</sup> a suggéré la possibilité d'un comportement cubique de la courbe de coexistence dans un domaine de température ( $\Delta T \leq 2^\circ\text{C}$ ) et de concentration ( $\Delta x \leq 1$  MPM) proche du point critique. La question de l'existence d'un changement de régime champ moyen-champ critique à l'approche du point critique et de sa mise en évidence expérimentale était depuis lors posée.

La diffusion de neutrons aux petits angles est une technique expéri-

mentale particulièrement bien adaptée à l'étude de ce phénomène dans les solutions métal-ammoniac pour les trois raisons suivantes :

- la diffusion de neutrons permet l'étude des systèmes opaques que sont les solutions métal-ammoniac dans la région de transition NMe-Me.

- DAMAY et CHIEUX<sup>320</sup> ont montré l'intérêt de cette technique pour l'élucidation du problème posé. La diffusion centrale de neutrons permet d'accéder à un domaine de  $q$ ,  $\xi$  plus vaste que celui d'une expérience de diffusion de la lumière. En pratique, suivant le choix des conditions expérimentales, on peut détecter des longueurs de corrélation de 10 à 3000 Å, ce qui correspond à un domaine de température  $T = T - T_c = 20^\circ\text{C}$ , sur l'isochore critique. Il est ainsi possible d'étudier la dépendance en température de  $\xi$  sur l'isochore critique et de détecter une variation éventuelle de l'indice critique  $\nu$  à l'approche du point critique.

- le terme de contraste B (différence des sections efficaces des espèces responsables de la diffusion) intervenant dans l'équation 40 a une valeur élevée : une expérience de diffusion de neutrons dans les systèmes Me-NH<sub>3</sub> donne ainsi des signaux intenses (voir en §III-b, l'évaluation de B).

Des travaux antérieurs<sup>321</sup> par diffusion centrale de neutrons sur le système Li-ND<sub>3</sub> entre 2 et 9 MPM ont permis de mettre en évidence des longueurs de corrélation  $\xi$  jusque 30 Å. Ces études ont montré que le formalisme de ORNSTEIN et ZERNICKE<sup>313</sup> pouvait être appliqué et précisent un comportement champ moyen pour  $T - T_c > 5^\circ\text{K}$ .

A partir de ces premiers résultats, nous avons pu définir une première série d'expériences ayant pour objectif la mesure de la longueur de corrélation  $\xi$  lors d'une descente en température sur l'isochore critique. Pour mettre en évidence un éventuel changement de régime à l'approche du point critique un soin particulier a été apporté à la mesure et à la régulation de température. Cette première série d'expériences nous a permis d'établir l'existence d'un cross over à l'approche de la température critique. Cela a nécessité la mise au point d'une méthode d'analyse de données adaptée aux

domaines étendus de températures et d'angles de diffusion étudiés.

A partir de ces mesures une seconde série d'expériences a été réalisée avec pour objectif d'étudier l'influence de la dissymétrie des fonctions thermodynamiques sur le comportement critique des systèmes binaires réels. En effet les théories modernes de lois d'échelle et de renormalisation qui traitent du comportement critique supposent que les systèmes obéissent à des critères de symétrie stricts (par exemple la courbe de coexistence, la spinodale et les iso  $\xi$  doivent admettre l'isochore critique comme axe de symétrie). Or cette symétrie n'est jamais acquise pour les solutions réelles ; en particulier les solutions métal ammoniac présentent une courbe de coexistence particulièrement dissymétrique. Le travail de réflexion mené sur le problème de la symétrisation des fonctions thermodynamiques au voisinage du point critique est présenté dans le chapitre IV de ce mémoire ; il nous a permis de prédire que la dissymétrie du système Me-NH<sub>3</sub> se traduisait par des  $\xi$  différents dans les 2 phases liquides en équilibre à la même température.

Lors de cette nouvelle expérience nous avons donc mesuré la longueur de corrélation non seulement dans la phase homogène lors de la descente en température le long de l'isochore critique mais nous avons poursuivi la mesure dans chacune des phases en équilibre sous la température critique. La décroissance des  $\xi$  le long de la courbe de coexistence étant très rapide, il a fallu mettre au point une régulation de température au millièème de degré. Ce dispositif expérimental nous a permis de mettre en évidence l'effet de dissymétrie prédit sur les valeurs de  $\xi$ .

### III. - CHANGEMENT DE REGIME CHAMP MOYEN-CHAMP CRITIQUE DANS LES SOLUTIONS SODIUM-AMMONIAC DEUTERE

Les résultats de ce travail ont donné lieu à la publication d'un article au "Journal of Physical Chemistry"<sup>322</sup> joint en annexe II. Nous n'en reprendrons ici que les points principaux en insistant surtout sur la méthode d'analyse de données qui a permis d'obtenir les valeurs de l'indice  $\nu$  avec la précision requise par la discussion du changement de régime moyen-champ critique.

### a) Conditions expérimentales

Le détail des conditions expérimentales est donné dans l'article joint en annexe II (préparation des échantillons, cellules utilisées, conditions de réglage des spectromètres, système de régulation de température).

Nous donnons ici les principales caractéristiques des deux expériences réalisées à l'Institut Laue Langevin (GRENOBLE) :

- L'une sur le spectromètre petits angles D11, avec des conditions expérimentales (cf. article en annexe 2) donnant accès à des valeurs du vecteur de transfert  $q$  variant de  $2.47 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $1.32 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (expérience notée 1). La régulation de température au centième de degré permet de supposer que le gradient de température dans la hauteur de l'échantillon n'excède pas  $0.02 \text{ K/cm}$ . Il a été vérifié que cette régulation de température au centième de degré était cohérente avec la précision statistique des mesures de diffusion en vérifiant la reproductibilité des signaux obtenus pour  $\xi$  de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$  lors de cycles différents en température. La stabilisation en température est vérifiée par l'absence d'évolution dans le temps du signal. La concentration de l'échantillon utilisé est de l'ordre de  $3.9 \text{ MPM}$  (la concentration critique pour le système  $\text{Na ND}_3$  étant donnée à  $4.1 \text{ MPM}$ ).

- L'autre sur le spectromètre D17 avec un domaine de  $q$  de  $1.13 \cdot 10^{-2}$  à  $6.88 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Le gradient de température dans l'échantillon est estimé à  $0.05 \text{ K/cm}$  de solution et la régulation de température est à  $5 \cdot 10^{-3}$  degré. Deux séries de mesures différentes ont été effectuées avec un échantillon de concentration  $4.1 \text{ MPM}$  notées respectivement expériences 2 et 3.

### b) Formalisme

Nous avons démontré en §I-b-2 qu'une mesure de diffusion de neutrons donnait accès au facteur de structure  $S(q)$  fonction isotrope de  $q$  dans le cas d'un liquide. Dans les conditions expérimentales utilisées, les corrections de diffusions inélastique et multiple sont négligeables.

### a) Conditions expérimentales

Le détail des conditions expérimentales est donné dans l'article joint en annexe II (préparation des échantillons, cellules utilisées, conditions de réglage des spectromètres, système de régulation de température).

Nous donnons ici les principales caractéristiques des deux expériences réalisées à l'Institut Laue Langevin (GRENOBLE) :

- L'une sur le spectromètre petits angles D11, avec des conditions expérimentales (cf. article en annexe 2) donnant accès à des valeurs du vecteur de transfert  $q$  variant de  $2.47 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  à  $1.32 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  (expérience notée 1). La régulation de température au centième de degré permet de supposer que le gradient de température dans la hauteur de l'échantillon n'excède pas  $0.02 \text{ K/cm}$ . Il a été vérifié que cette régulation de température au centième de degré était cohérente avec la précision statistique des mesures de diffusion en vérifiant la reproductibilité des signaux obtenus pour  $\xi$  de l'ordre de  $100 \text{ \AA}$  lors de cycles différents en température. La stabilisation en température est vérifiée par l'absence d'évolution dans le temps du signal. La concentration de l'échantillon utilisé est de l'ordre de  $3.9 \text{ MPM}$  (la concentration critique pour le système Na ND<sub>3</sub> étant donnée à  $4.1 \text{ MPM}$ ).

- L'autre sur le spectromètre D17 avec un domaine de  $q$  de  $1.13 \cdot 10^{-2}$  à  $6.88 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ . Le gradient de température dans l'échantillon est estimé à  $0.05 \text{ K/cm}$  de solution et la régulation de température est à  $5 \cdot 10^{-3}$  degré. Deux séries de mesures différentes ont été effectuées avec un échantillon de concentration  $4.1 \text{ MPM}$  notées respectivement expériences 2 et 3.

### b) Formalisme

Nous avons démontré en §I-b-2 qu'une mesure de diffusion de neutrons donnait accès au facteur de structure  $S(q)$  fonction isotrope de  $q$  dans le cas d'un liquide. Dans les conditions expérimentales utilisées, les corrections de diffusions inélastique et multiple sont négligeables.

D'après l'équation 31 on définit l'intensité de diffusion cohérente en fonction de  $q$  ou section efficace cohérente de diffusion par unité d'angle solide

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)^{\text{coh}} = I_{\text{coh}}(q) = N \langle b^2 \rangle S(q) \quad (\text{III.61})$$

$I_{\text{coh}}(q)$  est l'intensité corrigée pour la diffusion incohérente et multiple,  $N$  est le nombre d'atomes diffuseurs dans le faisceau de neutrons.

En faisant intervenir dans l'équation 35 les longueurs de diffusion cohérentes des deux espèces (ammoniac et ions métalliques solvatés) notées respectivement 1 et 2 on obtient, aux petites valeurs de  $q$  :

$$\langle b^2 \rangle S(q) = \langle b \rangle^2 S_{\text{NN}}(q) + \langle \Delta b \rangle^2 S_{\text{CC}}(q) + 2 \langle b \rangle \langle \Delta b \rangle S_{\text{NC}}(q)$$

avec  $\langle b \rangle = (1-x)b_1^2 + x b_2^2$

$$\langle b^2 \rangle = (1-x) b_1^2 + x b_2^2$$

$$\langle \Delta b \rangle = b_1 - b_2 \quad (\text{III.62})$$

D'après les équations 36 à 39 donnant la limite à  $q = 0$  des facteurs de structure partiels on obtient :

$$\langle b^2 \rangle S(0) = \frac{N}{V} k_B T \beta_T + S_{\text{CC}}(0) \left( \delta^2 \langle b \rangle^2 - 2 \langle \Delta b \rangle \langle b \rangle \delta + \langle \Delta b \rangle^2 \right) \quad (\text{III.63})$$

ce qui est une autre façon d'écrire l'équation 40 :

$$S(0) = A \beta_T + B S_{\text{CC}}(0)$$

en définissant  $A$  et  $B$  :

$$A = \frac{\langle b \rangle^2}{\langle b^2 \rangle} \frac{N}{V} k_B T$$

$$B = \left(\frac{N}{V}\right)^2 \frac{(\bar{v}_1 b_2 - \bar{v}_2 b_1)^2}{\langle b^2 \rangle} \quad (\text{III.64})$$

$N$  étant le nombre d'espèces 1 et 2 dans un volume  $V$   
 $B$  est le terme de contraste pour la diffusion de neutron

Pour les solutions Na-ND<sub>3</sub><sup>308</sup>, aux températures et concentrations critiques :

$$N\bar{v}_1 = 24.5 \text{ cm}^3$$

$N\bar{v}_2 = 215 \text{ cm}^3$  pour une mole de métal (Na) solvatée par 6 molécules de NH<sub>3</sub>

A partir des valeurs des longueurs de diffusion :

$$b_1 = 2.884 \cdot 10^{-12} \text{ cm}, \quad b_2 = 1.765 \cdot 10^{-11} \text{ cm}$$

on peut évaluer le terme de contraste normalisé  $B$  à 3.25.

On rappelle que pour des systèmes binaires liquides la compressibilité et les volumes partiels molaires varient peu avec la température. Seul le terme  $S_{cc}(0)$  ou  $(\partial^2 G / \partial x^2)$  diverge lorsqu'on approche la température critique et c'est ce terme de fluctuation de concentration qui prédomine dans le signal de diffusion centrale de neutrons.

Le facteur de structure total  $S(q)$  s'écrit selon FISHER<sup>301</sup> (d'après l'équation 46)

$$S(q) = 1 + \frac{A \beta_T + B S_{cc}(0) - 1}{(1 + q^2 \xi^2)^{1-\eta/2}} \quad (\text{III.65})$$

en tenant compte de la correction par l'indice  $\eta = 0.05$  de la loi de ORNSTEIN et ZERNIKE<sup>313</sup>.

En fait on utilise habituellement pour des expériences de diffusion de la lumière, une expression simplifiée :

$$S(q) \approx \frac{B S_{cc}(0)}{(1 + q^2 \xi^2)^{1-n/2}} \quad (\text{III.66})$$

dans laquelle on considère que  $B S_{cc}(0)$  est très grand devant  $(A \beta_T - 1)$ , ce qui se justifie dans le cas où l'expérience mesure des longueurs de corrélation très grandes près du point critique ( $S_{cc}(0)$  diverge).

Néanmoins, comme nous l'avons vu précédemment (§ II) une expérience de diffusion de neutrons permet d'accéder à un domaine étendu de vecteurs de transfert  $q$ , donc de mesurer des longueurs de corrélation inférieures à celles détectées dans une expérience de diffusion de lumière. DAMAY et CHIEUX<sup>323</sup> ont montré que pour des températures supérieures à  $T_c$  d'environ 7.5K,  $S_{cc}(0)$  était égal à environ 1.5 à la fois à partir de données thermodynamiques et des mesures préliminaires de diffusion de neutrons<sup>321</sup>. Dans cette expérience on enregistre le signal de diffusion centrale à partir de  $T_c + 20^\circ\text{C}$  en approchant  $T_c$ . Il est évident que pour la gamme des hautes températures  $T - T_c > 5 \text{ K}$  l'approximation  $B S_{cc}(0) \gg 1$  ne se justifie pas et le traitement de données doit être fait en utilisant l'équation complète 65. La seule simplification apportée à cette équation sera de négliger  $n/2$  devant 1. En effet étant donné la faible valeur de cet indice critique ( $n = 0.05$ ) son effet est sensible seulement pour des très petites valeurs de  $q$ ; le domaine de  $q$  et  $t = \frac{T - T_c}{T_c}$  étudié ne permet pas de sentir cet effet.

L'analyse des données utilisera donc l'équation suivante obtenue en appliquant simplement la loi de ORNSTEIN et ZERNIQUE

$$S(q) = 1 + \frac{A \beta_T + B S_{cc}(0) - 1}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{III.67})$$

### c) Analyse des données

Dans une expérience de diffusion de neutrons, on mesure à chaque température  $T$  le nombre de neutrons diffusés dans l'angle solide élémentaire  $d\Omega$  défini par le vecteur  $q$  :

$$I(q)_T = I_0 S(q) + I_B(q) \quad (\text{III.68})$$

-  $I_0$  étant un facteur de normalisation dépendant du flux incident de neutrons et du pouvoir diffusant de l'échantillon. Ce terme peut varier lentement avec la température, comme la densité de l'échantillon par exemple (nombre de diffuseurs dans le volume  $V$ ).

-  $I_B(q)$  est un terme de ligne de base qui tient compte de la diffusion de la cellule en quartz du cryostat ainsi que de la diffusion incohérente due à l'échantillon. La détermination de  $I_B(q)$  n'est pas directe ; on peut l'évaluer en corrigeant l'intensité diffusée par une cellule vide placée dans le cryostat pour l'absorption et la diffusion incohérente de l'échantillon. Mais cette méthode génère des erreurs systématiques et il est préférable de prendre comme ligne de base un signal obtenu à haute température, loin de  $T_c$  où les valeurs de la limite thermodynamique  $S_{cc}(0)$  et de la longueur de corrélation  $\xi$  sont petites, donc négligeables.

Dans le cas des solutions métal ammoniac, cette méthode n'est pas précise puisqu'il est impossible de faire une mesure à une température suffisamment élevée pour qu'il ne subsiste aucune contribution critique à la diffusion, ceci à cause de la nature même de l'échantillon (effets de pression, risque de décomposition). De plus cette méthode suppose l'invariance en température de  $I_B(q)$  et de  $I_0$  sur une plage de température importante.

Le problème de détermination correcte du terme  $I_B(q)$  est crucial lorsqu'on désire étudier la variation des intensités de diffusion en fonction de la température dans un grand domaine de température (donc de  $\xi$ ) et de vecteur de transfert  $q$ .

Dans le cas d'expérience de diffusion de lumière le traitement de données se fait à partir de l'équation simplifiée 66 avec  $\eta = 0$ .

En traçant l'inverse de l'intensité  $I(q)$  corrigée par le terme  $I_B$ , on obtient, selon l'équation :

$$I(q)_T - I_B(q) \quad -1 = \frac{1 + q^2 \xi^2}{I_0 B S_{CC}(0)} = \frac{1 + q^2 \xi^2}{I_0 B' \xi^2} \quad (\text{III.69})$$

avec  $S_{CC}(0) = (k/\xi_0^2) \xi^2$ ,  $B' = B (k/\xi_0^2)$  d'après 57.

soit un faisceau de droites parallèles de pente  $1/I_0 B'$  et d'ordonnée à l'origine  $1/I_0 B' \xi^2$  ; la valeur de  $\xi$  à chaque température est obtenue en prenant la racine carrée de la pente divisée par l'ordonnée à l'origine.

Dans le cas de diffusion de neutrons où la gamme de  $q$  et  $\xi$  est plus étendue nous avons vu précédemment qu'il fallait utiliser la formule complète 67 ; en réduisant au même dénominateur :

$$S(q)_T = \frac{I(q)_T - I_B(q)}{I_0} = \frac{A \beta_T + B' \xi^2 + q^2 \xi^2}{1 + q^2 \xi^2} \quad (\text{III.70})$$

Si on trace l'inverse de l'intensité  $(I(q)_T - I_B)$  en fonction de  $q^2$  on obtient ainsi une famille de courbes d'ordonnée à l'origine  $y_0$  qui dans une première approximation varie en  $1/\xi^2$  :

$$y_0 = \frac{1}{I_0 (A \beta_T + B' \xi^2)} \quad (\text{III.71})$$

et 
$$\left[ I(q)_T - I_B(q) \right]^{-1} = y_0 \frac{1 + q^2 \xi^2}{1 + y_0 q^2 \xi^2} \quad (\text{III.72})$$

On peut atteindre l'allure des courbes obtenues pour chaque température en écrivant cette équation sous forme d'un développement en  $q^2$  :

$$\left[ I(q)_T - I_B(q) \right]^{-1} = y_0 + y_0 \xi^2 (1 - y_0) q^2 - y_0^2 \xi^4 (1 - y_0) q^4 + \epsilon (q^6) \quad (\text{III.73})$$

Commentons cette équation selon les domaines de  $q$  et de  $\xi$  considérés :

\* Aux petits  $q$ , on ne prend en compte que le premier terme en  $q^2$ . Pour  $T \rightarrow T_C$

on peut négliger  $y_0$  devant 1 et on retrouve en traçant l'inverse de  $I(q) - I_B(q)$  en fonction de  $q$  une famille de droite d'ordonnée à l'origine  $y_0$  et de pente  $y_0 \xi^2$ . En s'éloignant de la température critique  $y_0$  n'est plus négligeable devant l'unité : on note ainsi un changement de pente des droites au fur et à mesure qu'on s'éloigne  $T_c$ .

\* Si on désire étudier un grand domaine de  $q$ , il peut arriver qu'il faille prendre en compte le terme en  $q^4$  qui donne un écart à la linéarité.

Cette équation souligne l'importance d'une bonne détermination de la ligne de base sur tout le domaine de  $q$  étudié. Pour les petits  $q$  ce terme est surtout important pour déterminer correctement la pente à chaque température. De plus une mauvaise évaluation de  $I_B(q)$  peut amener des erreurs systématiques aux hautes températures ou aux grands  $q$ , cas où l'intensité du signal peut être comparable à l'intensité de la ligne de base.

Pour s'affranchir de ce problème nous avons choisi de traiter les données en faisant la différence entre deux signaux de diffusion l'un à la température  $T_1$ , l'autre à la température  $T_2$  pas ( $T_2$  pas trop éloignée de  $T_1$ ) . On peut supposer que dans la plage de température  $T_1, T_2$  les termes qui dépendent faiblement de la température comme  $I_0$  ou  $A \beta_T$  sont constants. Cette façon de traiter les données est donc nettement préférable à l'utilisation d'un signal obtenu à haute température comme ligne de base et la validité de cette méthode sera vérifiée en comparant les résultats obtenus en utilisant différents couples  $T_1, T_2$ .

A partir de l'équation 67 on écrit ainsi :

$$S(q)_{T_1} - S(q)_{T_2} = \frac{A \beta_T + B' \xi_1^2 - 1}{1 + q^2 \xi_1^2} - \frac{A \beta_T + B' \xi_2^2 - 1}{1 + q^2 \xi_2^2} \quad (\text{III.74})$$

avec  $B' = \frac{S_{cc}(0)_0}{\xi_0^2} B$

$\xi_1$  et  $\xi_2$  étant respectivement les longueurs de corrélation des fluctuations de concentration aux températures  $T_1, T_2$ .

Cette écriture suppose que les paramètres  $B'$ ,  $A$ ,  $\beta_T$ ,  $I_B(q)$  varient peu dans le domaine de température  $T_1, T_2$ .

En passant aux intensités de diffusion :

$$I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2} = \frac{I_0 (\xi_1^2 - \xi_2^2) [B' + q^2 (1 - A\beta_T)]}{(1 + q^2 \xi_1^2) (1 + q^2 \xi_2^2)} \quad (\text{III.75})$$

ou

$$\left[ I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2} \right]^{-1} = \frac{1}{I_0 B' (\xi_1^2 - \xi_2^2)} \frac{1 + q^2 \xi_1^2 + q^2 \xi_2^2 + q^4 \xi_1^2 \xi_2^2}{1 + \ell q^2}$$

avec  $\ell = \frac{1 - A\beta_T}{B'}$  (III.76)

Si on développe en série le dénominateur  $(1 + \ell q^2)$

$$\begin{aligned} \left[ I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2} \right]^{-1} &= \frac{1}{I_0 B' (\xi_1^2 - \xi_2^2)} (1 + q^2 \xi_1^2 + q^2 \xi_2^2 + q^4 \xi_1^2 \xi_2^2) (1 - \ell q^2 + \ell^2 q^4 - \dots) \\ &= A [1 + Bq^2 + Cq^4 + Dq^6 + \dots] \\ A &= \frac{1}{I_0 B' (\xi_1^2 - \xi_2^2)} \\ B &= \xi_1^2 + \xi_2^2 - \ell \\ C &= \xi_1^2 \xi_2^2 - \xi_1^2 \ell - \xi_2^2 \ell + \ell^2 = (\xi_1^2 - \ell) (\xi_2^2 - \ell) \\ D &= -\ell \xi_1^2 \xi_2^2 + \ell^2 \xi_1^2 + \ell^2 \xi_2^2 - \ell^3 = -\ell C \\ E &= +\ell^2 C \end{aligned} \quad (\text{III.77})$$

Nous obtenons

$$\left[ I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2} \right]^{-1} = A [1 + Bq^2 + Cq^4 (1 - \ell q^2 + \ell^2 q^4 - 3q^6 \dots)]$$

$$A \left[ 1 + Bq^2 + \frac{Cq^4}{1 + \ell q^2} \right] \quad (\text{III.78})$$

Une façon élégante d'analyser les données serait alors de choisir une référence de température  $T_2$  particulière telle que  $\xi_2^2 = \ell$  ce qui annule le coefficient  $C$  dans l'équation.

Dans ce cas les courbes donnant  $I(q)_{T_1} - I(q)_{T_0}^{-1}$  en fonction de  $q^2$  seront des droites avec :

$$A = \frac{1}{I_0 B' (\xi_1^2 - \ell)}$$

$$B = \xi_1^2$$

Dans le cas où la température  $T_2$  est supérieure ou inférieure à la température de référence  $T_0$  le coefficient  $C$  n'est pas nul et on observe respectivement une courbure vers le bas ou vers le haut des représentations de l'inverse des différences des intensités obtenues à  $T_1$  et  $T_2$ .

Cet effet est observé expérimentalement comme l'indique la figure III-3. Néanmoins la détermination exacte de la température  $T_0$  suppose une première analyse des données ; l'obtention de l'intensité  $I(q)_{T_0}$  diffusée à la température de référence doit être évaluée par extrapolation ou interpolation entre deux signaux expérimentaux obtenus à des températures encadrant  $T_0$ . Cette procédure est quelque peu délicate et peut apporter des erreurs systématiques sur l'ensemble du traitement de données. nous utiliserons donc plutôt l'effet d'inversion de courbure pour encadrer la valeur du paramètre  $\ell$ . L'analyse des données consiste donc à déterminer la valeur des quatre paramètres de l'équation générale 78 écrite sous la forme :

$$\left[ I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2} \right]^{-1} = A \left[ 1 + q^2 (\xi_1^2 + \xi_2^2 - \ell) + q^4 \frac{(\xi_1^2 - \ell)(\xi_2^2 - \ell)}{1 + \ell q^2} \right] \quad (\text{III.79})$$

La détermination de ces paramètres se fait à l'aide d'un programme itératif de moindre carré en imposant une hiérarchie entre les quatre paramètres : on régresse d'abord sur la valeur de  $\ell$ , ensuite sur celle de

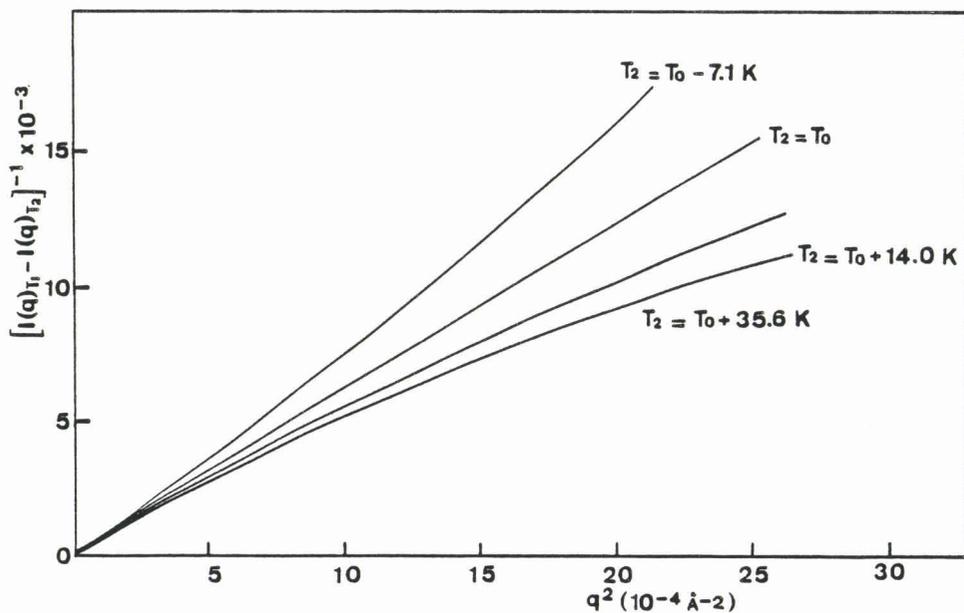


Figure III.3 Inverse de la différence d'intensité obtenue pour 2 expériences de diffusion, l'une à la température  $T_1$  proche de  $T_c$ , l'autre à une température de référence variable  $T_2$ . Pour la température de référence particulière  $T_0$ , on obtient la variation linéaire prévue par ORNSTEIN-ZERNIKE. Pour  $T_2$  différent de  $T_0$ , les courbes présentent une courbure soit négative ( $T_2 > T_0$ ), soit positive ( $T_2 < T_0$ )

$\xi_2$  et finalement on détermine  $A$  et  $\xi_1$ , paramètres que l'on veut obtenir avec le plus de précision.

### 1) Détermination de $\ell$

La valeur de  $\ell$  est déterminée à partir de l'équation 79 dans laquelle on introduit  $\xi_2 = 0$  et on remplace  $I(q)_{T_2}$  par une valeur estimée d'un signal à très haute température. Une autre façon de faire est de résoudre l'équation 79 en utilisant une valeur de  $\xi_2$  estimée en prenant en compte le signal  $I(q)_{T_2}$  pour les faibles valeurs de  $q$  (comportement linéaire en fonction de  $q^2$ ). Quelle que soit la méthode utilisée on trouve que  $\ell$  est pratiquement indépendant de  $\xi_2$  et  $\xi_1$ . On vérifie également que  $\xi_2 = \ell$  si  $T_2 = T_0$ . Le calcul permet ainsi de déterminer  $\ell$  avec une incertitude n'excédant pas 1.5%.

### 2) Détermination de $\xi_1$ et $\xi_2$

Pour chacune des expériences 1,2,3 on choisit comme température  $T_2$  la plus haute des températures des différentes séries (selon l'expérience, ces températures sont dans la gamme  $T_2 - T_c$  de 20 à 40 °C). A ces températures, les valeurs de  $\xi_2$  sont petites et on est suffisamment proche de  $T_c$  pour négliger la variation avec la température de  $A\beta_T$  et  $I_0(q)$ . On détermine une série de valeurs de  $\xi_2$  en faisant le calcul à partir des paires  $I(q)_{T_2}$ ,  $I(q)_{T_1}$ , avec une série de valeurs  $T_1$  telle que  $T_2 > T_1 > T_c$ . On fixe ensuite la valeur de  $\xi_2$  à la moyenne des différentes valeurs calculées. Enfin on détermine précisément les couples  $A$  et  $\xi_1$  pour toutes les températures.

### 3) Résultats des calculs

Le tableau III-1 ci-dessous présente les valeurs de  $\ell$  et  $\xi_2$  obtenues pour les trois expériences 1,2,3 à partir de différents choix de la température  $T_2$

Expé- rience	Nombre de températures étudiées	concentration en sodium (MPM)	$\frac{\xi_2}{\text{Å}^2}$	$\frac{t_2}{T_2 - T_c}$	$\xi_2$ (Å)
1	33	3.9	109.5+0.5	1.21 10 <sup>-1</sup> 9.54 10 <sup>-2</sup> 7.33 10 <sup>-2</sup>	14.08+0.20 15.77+0.20 17.87+0.22
2	13	4.1	252.8+3.7	2.23 10 <sup>-1</sup> 1.33 10 <sup>-1</sup> 7.56 10 <sup>-2</sup>	11.55+0.37 11.55+0.37 18.95+0.38
3	13	4.1  2	245.3+2.9	1.73 10 <sup>-1</sup>	13.24+0.51

L'analyse des expériences antérieures de diffusion critique aux petits angles sur une grande gamme de température a toujours été rendue difficile par les trois difficultés évoquées ci-dessus à savoir :

- la difficulté d'obtenir un terme correct de ligne de base.
- la courbure des représentations de  $\left[ I(q) - I_B(q) \right]^{-1} = f(q^2)$  aux grandes valeurs de  $q$ .
- la dépendance en température de la valeur des pentes dans la zone de comportement linéaire (faibles  $q$ ).

La méthode d'analyse des données que nous avons développée ici à partir de l'équation complète 79 permet de résoudre ces trois problèmes et permet une interprétation cohérente des représentations analytiques de l'intensité de diffusion.

Il faut insister sur le fait que nous ne proposons pas ici un nouveau formalisme d'exploitation d'expérience de diffusion critique mais que nous démontrons que les termes généralement négligés dans des expériences de diffusion de lumière, interviennent encore dans certains domaines de  $q$  et  $\xi$  accessibles par diffusion de neutrons aux petits angles.

#### d) Résultats

##### 1) Précision sur les valeurs de $\xi$

Pour l'analyse des données des expériences 1 et 2 nous disposons d'un choix possible de 3 hautes températures  $T_2$ , associées chacune à une valeur de  $\xi_2$ . Ceci nous a permis de faire trois traitements de données indépendants (si on néglige le couplage de ces trois séries par la valeur commune du paramètre  $\lambda$ ) pour ces 2 expériences ; la comparaison des résultats obtenus est un test critique de la méthode d'analyse utilisée. Le traitement des 33 signaux de l'expérience 1 et des 13 signaux de l'expérience 2, donne chaque fois 3 valeurs de  $\xi_1$ , ne différant l'une de l'autre que par des valeurs compatibles avec le domaine d'incertitude statistique. Ceci confirme la validité de la hiérarchie imposée au cours de la détermination des différents paramètres. L'incertitude sur les valeurs de  $\xi_1$  est dominée par la précision statistique de la mesure à  $T_1$  et non par la précision de la détermination des paramètres  $\xi_2$  et  $\lambda$  qui n'ont qu'un effet de second ordre.

Pour l'expérience 3, on ne dispose que d'une seule série de valeurs de  $\xi_1$  ; ces mesures ayant été faites sur le même échantillon que pour l'expérience 2, les valeurs de  $\xi_1$  obtenues à partir de ces deux expériences seront traitées ensemble.

La précision  $\frac{\Delta\xi}{\xi}$  sur la valeur de la longueur de corrélation des fluctuations de concentration obtenue à partir du calcul de régression multiple est donnée en figure III.4 en fonction de  $\xi$  pour les expériences 2 et 3. On remarque que la précision est maximale (1 à 1.5%) pour les valeurs de  $\xi$  de l'ordre de 25 à 100 Å. Ceci est en bon accord avec les prévisions faites à priori lors de la préparation l'expérience : nos condi-

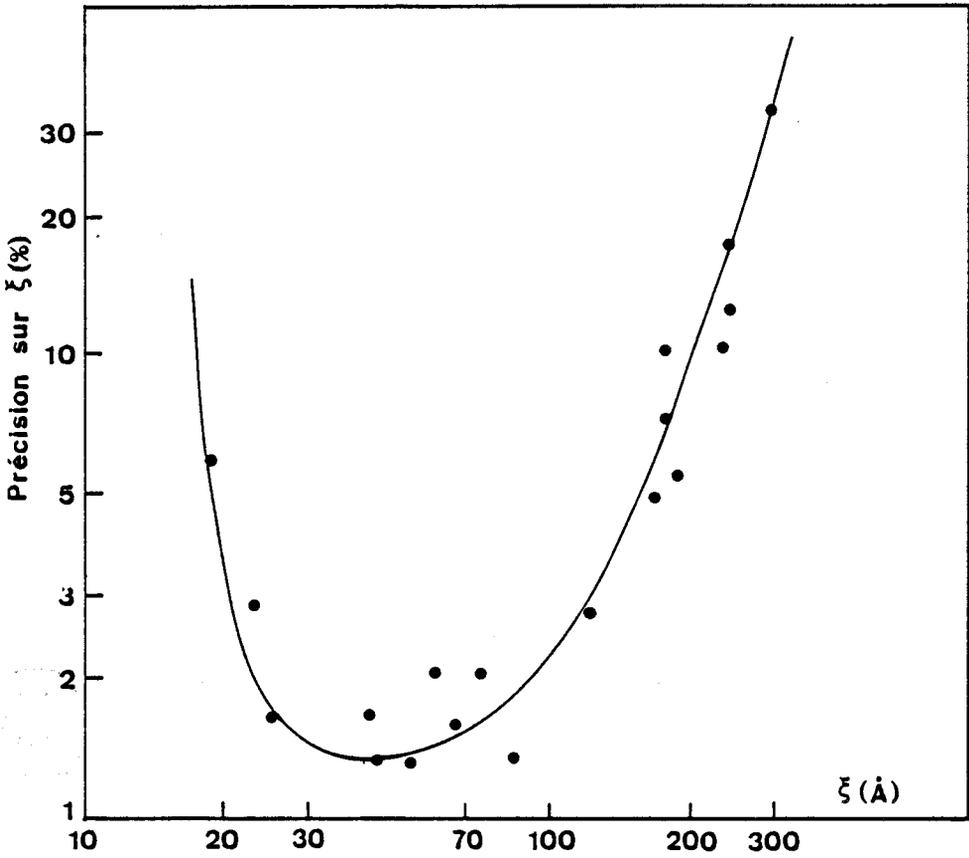


Figure III.4 Précision de la mesure de la longueur de corrélation  $\xi$  en fonction de la valeur de  $\xi$ . L'erreur est minimale pour  $30 \text{ \AA} < \xi < 100 \text{ \AA}$ .

tions expérimentales (choix de la longueur d'onde et de la distance entre l'échantillon et le détecteur) permettait de mesurer des  $\xi$  variant de 10 à 350 Å, avec une meilleure sensibilité à 70 Å.

L'obtention des valeurs précises de  $\xi_1$  permet d'atteindre les valeurs de l'indice critique  $\nu$  et de la longueur caractéristique  $\xi_0$  d'après la loi de puissance (eq. 51) :

$$\xi = \xi_0 \left[ \frac{T - T_c}{T_c} \right]^{-\nu}$$

## 2) Détermination approchée de la valeur de la température $T_c$

La détermination de  $\nu$  suppose que l'on connaisse précisément la température critique. Cette donnée n'est pas accessible directement puisque l'expérience met en oeuvre une variation discrète de la température et il est nécessaire d'extrapoler les données. Ainsi que l'indique la figure 2 on remarque que si la concentration de l'échantillon étudié est un peu différente de la concentration critique, il faut remplacer dans l'équation 51 la température critique  $T_c$  par la température de la spinodale  $T_s$  sur l'isochore considéré. Dans ce cas, lors de la descente en température on n'atteint jamais  $T_s$  puisqu'on observe la démixtion dès  $T_e$  lorsqu'on croise la courbe de coexistence.

Dans tous les cas, on peut estimer la valeur de  $T_c$  en traçant  $I(q=0)^{-1}$  ou  $1/\xi^2$  en fonction de la température, l'une ou l'autre de ces quantités s'annulant pour  $T_c$  ou  $T_s$ . La figure III.5 donne la variation de  $1/\xi^2$  en fonction de la température ; l'intersection avec l'axe donne une première estimation de  $T_s$  ou  $T_c$ . Pour l'expérience 1, on remarque que les mesures ne permettent pas d'atteindre  $T_c$  (à 240.5 K la valeur de  $1/\xi^2$  croit de nouveau, prouvant ainsi que la démixtion a déjà eu lieu et que l'on se déplace sur la courbe de coexistence) mais donne  $T_s$  égal à 240.25 K ; on en déduit que lors de cette expérience l'échantillon n'était pas exactement à la concentration critique. Sur cette représentation la hauteur des rectangles utilisés donne une idée de l'effet du choix de la température de référence  $T_2$ .

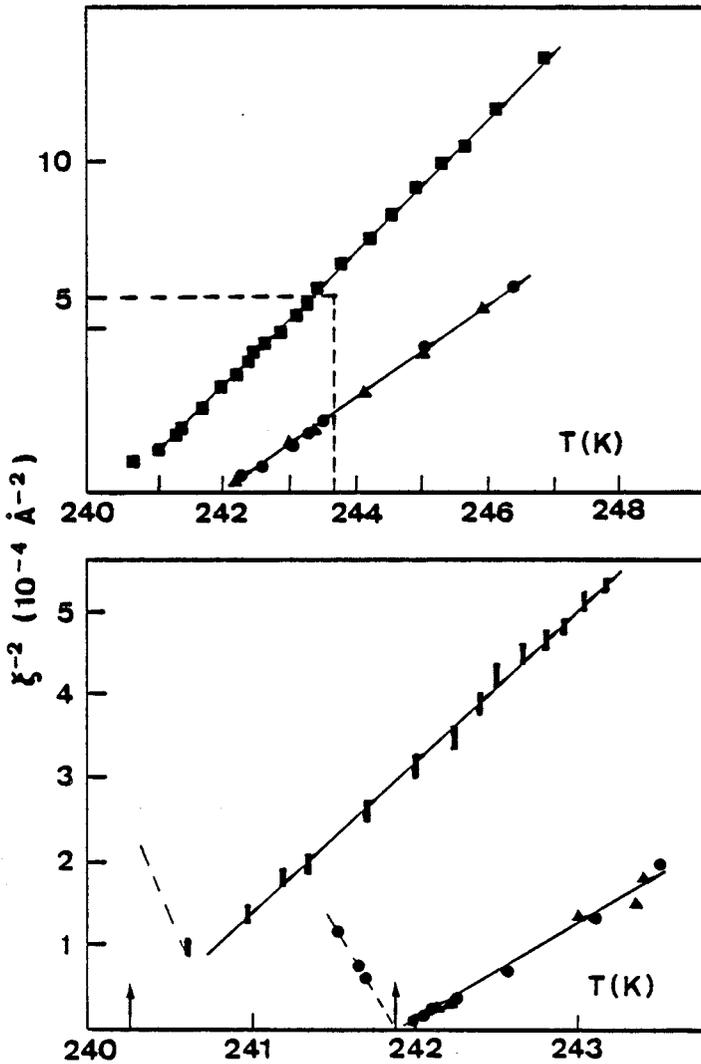


Figure III.5 a) Inverse de  $\xi^2$  en fonction de la température (■ expérience 1, ▲ expérience 2, ● expérience 3).

b) représentation de la région critique ; la hauteur des rectangles d'erreur traduit l'effet du choix de différentes températures de référence pour l'expérience 1. Cette représentation agrandie permet de mieux déterminer une première valeur de  $T_c$  ou de  $T_g$ .

En ce qui concerne l'expérience 2 et 3, la descente en température s'est faite sur un isochore très peu éloigné de l'isochore critique et on trouve  $T_c = 241.84$  K.

Il y a un écart systématique entre les échelles de température des expériences 1 d'une part, et 2 et 3 d'autre part, du à la différence d'environnement d'échantillon et au fait que l'étalonnage de la résistance de platine, permettant la mesure de température dans l'expérience 1 n'avait pas été fait avec la même précision que dans les expériences 2 et 3.

### 3) Détermination simultanée de $\xi_0$ , $\nu$ , $T_c$ . Mise en évidence du crossover

La détermination de  $T_c$  telle que nous venons de la commenter n'est évidemment pas utilisable dans notre cas, en effet une extrapolation linéaire de  $1/\xi^2$  en fonction de  $T$  revient à imposer un indice  $\nu = 0.5$  et dans une gamme de température la plus importante puisque proche du point critique. L'objectif de ces expériences étant de rechercher un changement de régime champ moyen - régime critique il faut donc utiliser une méthode de calcul par régression multiple à la fois sur les paramètres  $\nu$ ,  $\xi_0$  et  $T_c$ . Un calcul de moindres carrés non linéaires sur la loi critique demande que l'on considère suffisamment de couples  $(T, \xi)$  pour avoir une précision suffisante sur les paramètres à déterminer. Pourtant, si l'on veut mettre en évidence un changement qualitatif de l'indice  $\nu$  à l'approche du point critique on ne peut pas prendre en compte l'ensemble des couples  $(\xi, T)$  obtenus dans tout le domaine des mesures. De plus une loi critique est une loi limite et la valeur exacte de l'indice critique ne peut être évalué qu'en considérant les données les plus proches du point critique.

TABLEAU III-2

## Expérience 1

T limite supé- rieure (K)	T Limite infé- rieure (K)	$\xi_0$	$\nu$	$T_s$	$t_{supérieure} \frac{T-T_s}{T_s}$
257.81	241.00	4.41+0.09	0.507+0.008	240.44+0.09	6.98 $10^{-2}$
251.98	241.00	3.84+0.07	0.553+0.007	240.12+0.06	4.56 $10^{-2}$
247.96	241.00	3.73+0.15	0.563+0.013	240.07+0.08	2.89 $10^{-2}$
244.25	241.00	3.335+0.44	0.592+0.036	239.98+0.015	1.35 $10^{-2}$
242.90	241.00	3.138+1.193	0.6089+0.85	239.95+0.03	7.88 $10^{-3}$



## Expériences 2 et 3

T Limite supé- rieure (k)	T Limite infé- rieure (k)	$\xi_0$	$\nu$	$T_c$	$t_{supérieure} = \frac{T-T_c}{T_c}$
260.87	241.93	4.82+0.27	0.536+0.022	241.88+0.16	7.85 $10^{-2}$
254.02	241.93	4.46+0.22	0.556+0.016	241.84+0.09	5.04 $10^{-2}$
245.03	241.93	3.90+0.335	0.586+0.020	241.82+0.03	1.33 $10^{-2}$
244.15	241.93	3.44+0.57	0.612+0.036	241.79+0.05	9.76 $10^{-3}$
243.34	241.93	3.087+1.15	0.636+0.078	241.77+0.08	6.49 $10^{-3}$

Le calcul est donc effectué de la façon suivante :

- On fait d'abord un premier calcul en prenant en considération seulement les valeurs les plus proches de  $T_c$  donc entre  $T_c$  et une limite supérieure de température.

- Ensuite on étend progressivement la limite supérieure vers les températures plus élevées.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau III.2.

On remarque que la valeur de  $\nu$  varie de façon significative selon le domaine de température. Si on considère seulement les valeurs de  $\xi$  obtenues près de  $T_c$  on obtient pour les expériences 1 ou 2 et 3 des valeurs de  $\nu$  de 0.60 à 0.63 alors qu'en considérant l'ensemble des points on retrouve une valeur proche de celle du champ moyen soit 0.50 à 0.53.

Ceci permet d'affirmer que dans le domaine de température considéré on peut mettre en évidence sans ambiguïté un "crossover" ou changement de régime, champ moyen - régime critique. Ce phénomène complique bien évidemment le traitement de données puisqu'il faut trouver un compromis entre le fait de considérer seulement les mesures près de  $T_c$  ce qui donne les valeurs critiques des paramètres mais avec une précision faible, ou de prendre en compte plus de données ce qui permet d'améliorer la précision mais donne des valeurs intermédiaires entre champs moyen et critique.

La figure III.6 donne les valeurs de  $\nu$  obtenues entre une limite supérieure en température ( $t = 1.88 \cdot 10^{-2}$ ) et une limite inférieure, choisie initialement de manière à prendre en compte 10 points de mesure au minimum, puis abaissée progressivement en ajoutant au fur et à mesure des données près du point critique. La figure met en évidence la variation de la valeur de l'indice  $\nu$  et la précision accrue lorsque le nombre de points augmente.

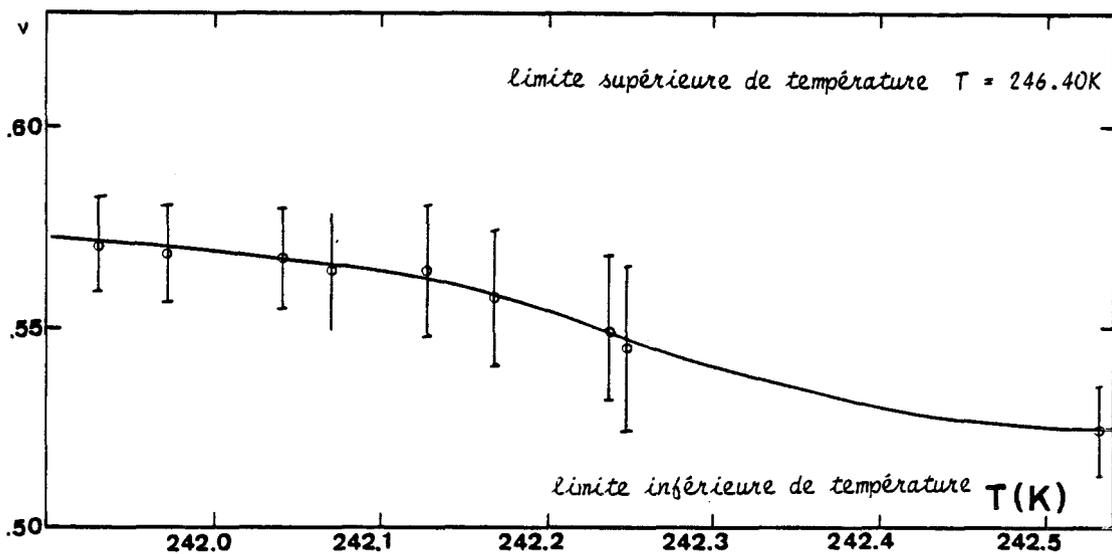


Figure III.6 Valeurs de l'indice critique  $\nu$  obtenues en traitant différentes séries de points compris entre une limite supérieure  $T = 246.40\text{ K}$  ( $\tau = 1.88 \cdot 10^{-2}$ ) et une limite inférieure variable portée en abscisse. La valeur de  $\nu$  change selon le domaine de température étudié, première indication du phénomène crossover

Une autre façon d'aborder ce calcul a été de travailler avec un nombre constant de données de façon à pouvoir comparer de façon significative les valeurs de  $\nu$  obtenues près ou loin du point critique en l'affranchissant du problème de précision. La façon la plus simple de procéder est alors de prendre en compte l'ensemble des points sur tout le domaine de température en utilisant un facteur de poids de la forme  $\xi^n$ . Ainsi les valeurs positives de  $n$  accordent une plus grande importance aux grandes longueurs de corrélation c'est-à-dire au régime critique alors que pour les valeurs négatives de  $n$ , la prédominance est donnée aux résultats obtenus loin de  $T_C$ . La figure III.7 donne les valeurs de l'exposant  $\nu$  pour les expériences 2 et 3 en fonction de la valeur du facteur de poids  $n$ . On note que lorsque l'on utilise des valeurs de  $n$  positives ou négatives trop grandes en valeur absolue, la précision diminue, puisqu'on se ramène artificiellement au cas précédent où le calcul prend seulement en compte un petit nombre de données. On retrouve pour cette représentation une valeur de  $\nu$  de 0.53 loin de  $T_C$  et de 0.63 près de  $T_C$ .

A partir de ces résultats on peut se demander si le "crossover" est un phénomène abrupt et si on peut déterminer une température de changement de régime. Des éléments de réponse à cette question sont amenés par la méthode de calcul consistant à fixer une limite inférieure ou supérieure de température et à enregistrer les variations lorsqu'on ajoute progressivement des données d'un côté ou d'un autre de cette limite. Nous avons remarqué que la valeur de  $\nu$  variait de façon appréciable à environ 2 ou 3 K de la température critique. La figure 6 donne un exemple de cet effet ainsi qu'une information qualitative sur la zone de température où la valeur de  $\nu$  est intermédiaire.

#### e) Discussion

En rappelant la définition de l'indice critique (cf. équation 49) :

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t}$$

$$f(t) \text{ pouvant s'écrire : } f(t) = At^\lambda(1 + B t^\lambda + \dots) \quad (\text{III.80})$$

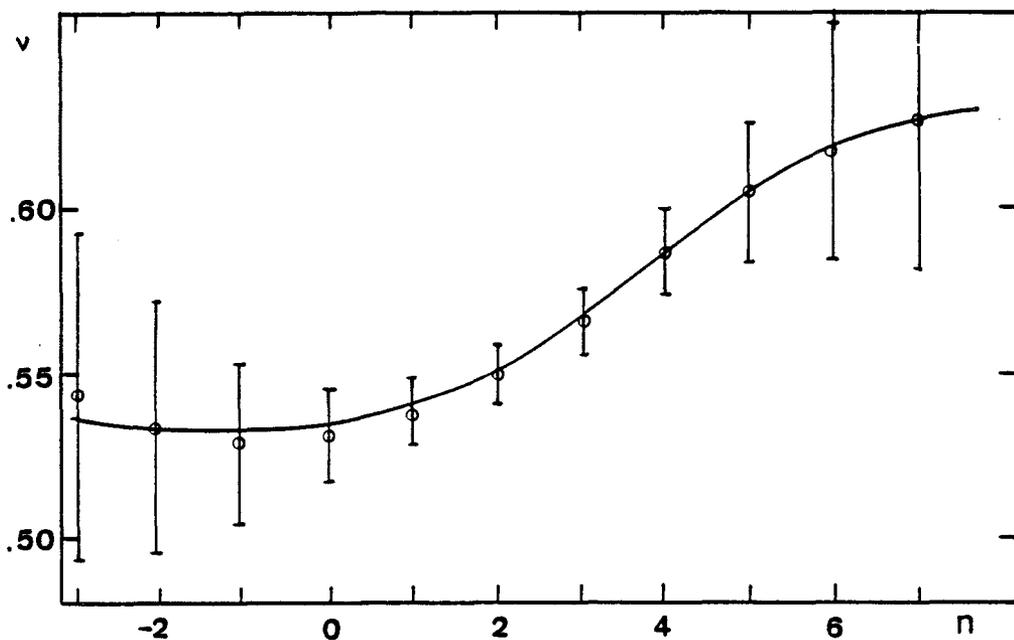


Figure III.7 Valeurs de l'indice critique  $\nu$  obtenues par un calcul de régression non linéaire sur la loi  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$  en utilisant l'ensemble des valeurs de  $\xi$  arbitrairement pondérées par un facteur  $\xi^n$ ,  $n$  étant porté en abscisse (une valeur positive importante de  $n$  donne plus d'importance aux valeurs de  $\xi$  obtenues près de  $T_c$ ).

nous devons nous assurer que la variation trouvée pour l'indice critique ne peut être due au terme supérieur du développement en  $t$  de la fonction  $f(t)$  (c'est-à-dire à l'indice  $\lambda'$  apparaissant dans l'équation 80). Pour donner lieu à des représentations sigmoïdales telles que celles données en figures 6 et 7 le terme  $Bt^{\lambda'}$  doit satisfaire aux conditions suivantes :

\*  $Bt \ll 1$  pour les petites valeurs de  $t$  ; l'expression de  $f(t)$  est dans ce cas :  $f(t) \approx A t^{\lambda}$ .

\*  $Bt \gg 1$  pour les grandes valeurs de  $t$  ; l'expression de  $f(t)$  est alors :  $f(t) \approx A B t^{\lambda+\lambda'}$

Si on calcule les valeurs de  $A, B, \lambda$  et  $\lambda'$  à partir des données présentées dans le tableau II, on obtient pour les petits  $t$  :  $\lambda = -0.63$ ,  $A = 3.08$  et pour les grandes valeurs de  $t$  :  $\lambda' = 0.10$ ,  $B = 1.57$ . Il est évident qu'en utilisant ces valeurs dans l'équation 80, le comportement sigmoïdal typique des figures 6 et 7 ne peut être reproduit puisque le terme  $Bt$  varie de 0.75 à  $t = 6.5 \cdot 10^{-4}$  à 1.20 à  $t = 7.8 \cdot 10^{-2}$ . Un développement de ce type en  $t$  ne peut justifier qu'une variation progressive de l'indice critique et non d'un changement aussi abrupt que celui observé.

C'est donc bien un phénomène de changement de régime qui est observé se produisant dans une gamme de température de 1 à 2 K à environ 2 degrés au-dessus de  $T_c$ . Ces résultats permettent de confirmer l'effet de cross over supposé pour l'indice  $\beta$ <sup>111</sup>. Ils sont également en bon accord avec la valeur donnée par le critère de Ginzburg appliqué au système métal-ammoniac (cf. Chap. IV, IV)<sup>324</sup>.

Le traitement de données utilisé donne des valeurs de  $\xi$  comprises entre 10 et 300 Å avec une précision d'environ 1.5% pour les valeurs de  $\xi$  moyennes soit  $25 \text{ Å} < \xi < 100 \text{ Å}$ . Cette précision permet l'étude du comportement critique des valeurs obtenues pour l'indice critique  $\nu$  et la longueur caractéristique  $\xi_0$  pour les différentes expériences sont en très bon accord, ainsi que l'indique l'examen du tableau II. Le grand domaine de température étudié et l'exploitation des mesures avec un formalisme adapté

à nos conditions expérimentales, a permis de mettre en évidence un changement de régime champ moyen-régime critique à environ deux degrés de la température critique.

#### IV. - MESURE DE LA LONGUEUR DE CORRELATION SUR L'ISOCHORE CRITIQUE ET SUR LA COURBE DE COEXISTENCE DANS LA REGION CRITIQUE<sup>325-326</sup>

Dans cette partie nous présentons les résultats d'une nouvelle expérience de diffusion centrale de neutrons dans un domaine de température très restreint autour de  $T_c$  : cette expérience a été menée avec les deux objectifs suivants :

i) Les expériences précédentes ayant confirmé l'existence du changement d'indice champ moyen - régime critique à environ 2 degrés au-dessus de  $T_c$ , des mesures sur l'isochore critique très près de  $T_c$  doivent permettre d'atteindre la valeur purement critique des indices.

ii) Les mesures de  $\xi$  ont été poursuivies pour des températures inférieures à la température de démixtion ; la trajectoire suivie est alors la courbe de coexistence. A chaque température, on mesure  $\xi$  dans chacune des phases liquides en équilibre (donc sur chacune des 2 branches de la courbe de coexistence). Ceci constitue une approche expérimentale de l'influence de la dissymétrie du système métal-ammoniac sur son comportement critique.

La réalisation de cette expérience a d'abord nécessité des améliorations sensibles du dispositif de régulation et de stabilisation de la température. Il fallait, en effet, pouvoir réaliser un nombre suffisant de mesures dans un domaine d'environ 2 degrés au-dessus et en-dessous de la température critique. La maîtrise d'une régulation précise en température était cruciale pour les mesures effectuées sur les branches de la courbe de coexistence : en s'éloignant de  $T_c$  par valeur inférieure on observe, sur cette trajectoire, une décroissance deux fois plus rapide de  $\xi$  que sur l'isochore critique.

Nous insisterons donc sur les conditions expérimentales particulières de cette mesure avant de présenter et de discuter les résultats obtenus.

### a) Conditions expérimentales

Cette expérience a été réalisée sur le spectromètre D<sub>11</sub> de l'Institut Laue Langevin (GRENOBLE), en utilisant une longueur d'onde de  $7 \text{ \AA}$  ; le multidétecteur a été positionné à une distance de 5.6 m de l'échantillon. Ces conditions définissent un domaine de vecteurs de transfert  $q$  de  $7 \cdot 10^{-3}$  à  $4 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$  (angles de diffusion environ 3 fois plus faibles que lors des expériences décrites en § III).

Afin d'assurer une régulation de température compatible avec les objectifs de l'étude, nous avons adapté un troisième étage de contrôle de température au "cryostat orange" standard de l'ILL. La figure III.8 donne le schéma de cet étage supplémentaire. Ce dispositif s'adapte sur la canne du cryostat dans l'enceinte porte échantillon dont la température est stabilisée au  $1/100^\circ$  de degré par le matériel standard. Cet étage est constitué d'un bloc porte échantillon à proprement parlé réalisé en aluminium dans lequel est placé le tube de quartz (8 mm de diamètre) contenant la solution préparée de façon habituelle (Na distillé plusieurs fois sous vide - ND<sub>3</sub> 99.9%). On adapte sur le bloc échantillon deux écrans thermiques cylindriques concentriques en aluminium, de 5 mm d'épaisseur.

L'ensemble écrans thermiques + bloc porte échantillon est percé de fenêtres dont la géométrie de secteur cylindrique permet l'entrée du faisceau incident et l'analyse du faisceau diffusé. Ces fenêtres sont recouvertes de fines feuilles de matériaux transparents aux neutrons qui conservent les qualités d'écrans thermiques.

Le bloc porte échantillon est recouvert d'une feuille de cuivre (99.99% de pureté, 0.5 mm d'épaisseur)<sup>327</sup> alors que le premier écran est recouvert d'une feuille d'aluminium (0.2 mm d'épaisseur, Qualité aluminium électrolytique). Des essais préliminaires ont permis de vérifier que dans ces conditions d'épaisseur et de qualité, le cuivre et l'aluminium ne donnaient pas d'absorption importante et que le signal de diffusion aux petits angles est faible dans le domaine de  $q$  étudié.

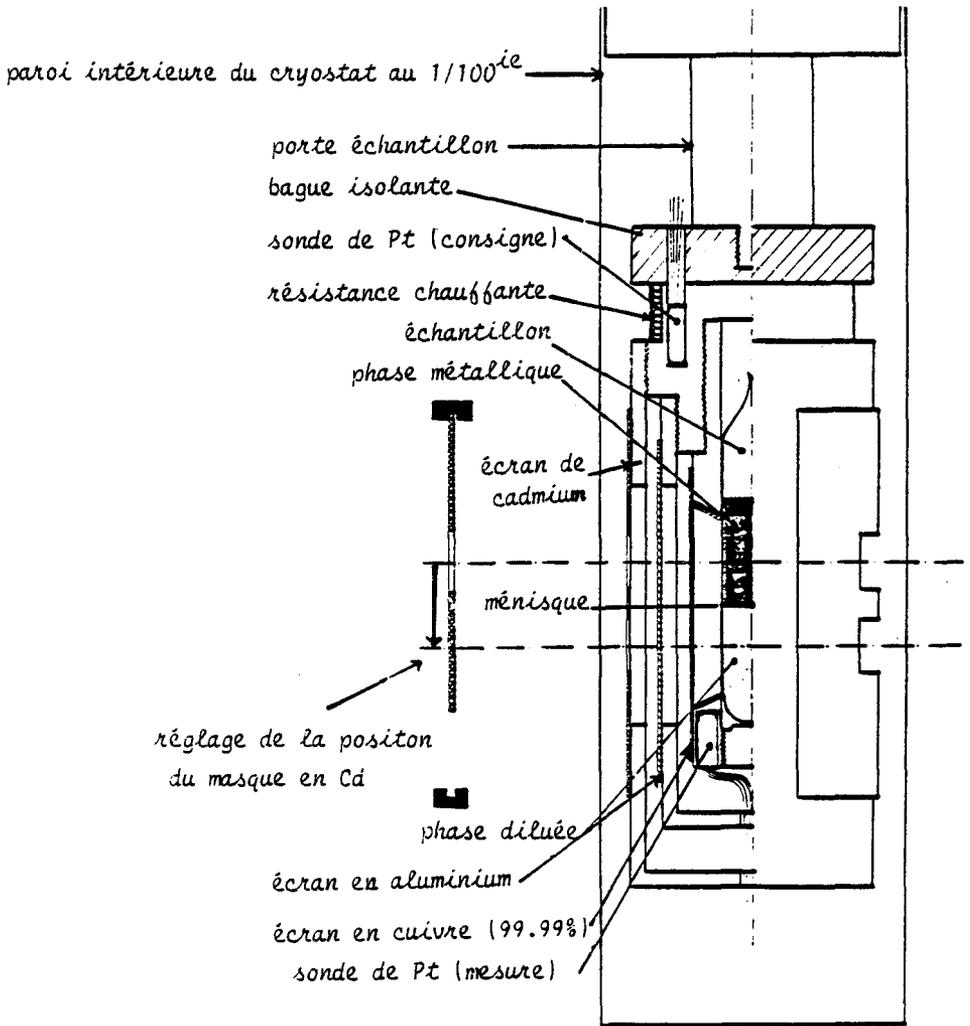


Figure III.8 Schéma de l'étage supplémentaire de régulation de température adapté sur le cryostat orange de l'ILL lui-même régulé au 1/100 de degré. Ce dispositif permet une stabilisation de la température d'échantillon de l'ordre de  $5 \cdot 10^{-4}$  K et réduit les gradients de température sur la hauteur d'échantillon à environ  $1.5 \cdot 10^{-3}$  K.

La surface d'échantillon soumise au flux de neutrons est délimitée par une feuille de cadmium appliquée sur le dernier écran thermique et percée de 2 fenêtres de 6 mm de hauteur, espacées de 3.5 mm. Ce dispositif permet ainsi de viser successivement, à une même température, la partie supérieure et la partie inférieure de la solution, pour l'étude des 2 phases en équilibre (pour  $T < T_c$ ). Le cache de 3.5 mm en cadmium permet d'occulter la région du ménisque et donne un petit degré de liberté sur le positionnement en hauteur de l'échantillon.

La sélection position haute - position basse de la fenêtre d'étude est assurée par un cache en cadmium placé à l'extérieur du cryostat sur le trajet du faisceau incident.

L'étage supplémentaire est isolé thermiquement de la canne pour une pastille de 1 cm d'épaisseur de matériel isolant. La boucle de régulation en température de cet étage utilise une sonde de platine calibrée (de contrôle), une résistance de chauffage de  $50 \Omega$  bobinée autour de la partie supérieure du bloc et un pont en courant alternatif (ASL, F16). La température de l'échantillon est mesurée par une sonde de platine calibrée (mesure) placée dans l'environnement immédiat de l'échantillon.

Les tests de régulation en température utilisant l'ensemble cryostat ILL avec sa régulation au  $1/100^\circ$  plus étage et régulation supplémentaires, nous ont permis d'assurer une stabilisation de température de  $5 \cdot 10^{-4}$  degré et un gradient de température sur la hauteur d'échantillon (comprise entre le haut de la fenêtre supérieure et le bas de la fenêtre inférieure) de l'ordre de  $1.5 \cdot 10^{-3} K$ .

Lors de l'expérience de diffusion proprement dite, nous avons pu vérifier que le gradient de température en hauteur n'affectait pas les mesures : même pour les mesures effectuées en phase homogène le long de l'isochore critique les deux fenêtres supérieures et inférieures ont été successivement visées. Nous avons ainsi pu vérifier la qualité de l'environnement de l'échantillon par l'obtention de signaux identiques dans les deux configurations pour  $T > T_c$  à la précision statistique près.

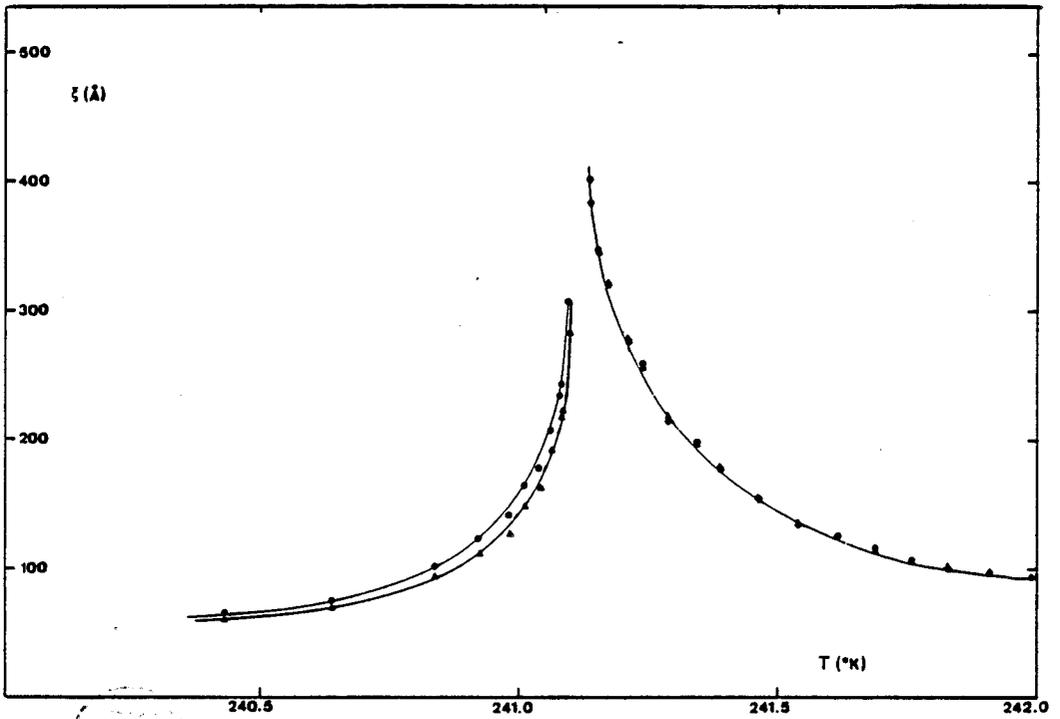


Figure III.9 Valeurs de  $\xi$  en fonction de la température. On remarque que les séries  $\xi^{+,s}$  et  $\xi^{+,i}$  obtenues en approchant  $T_c$  sur l'isochore critique sont identiques alors que les séries  $\xi^{-,s}$  et  $\xi^{-,i}$  obtenues pour  $T < T_c$  sur chacune des branches de la courbe de coexistence se différencient l'une de l'autre.

## b) Résultats

Les signaux de diffusion obtenus sont traités suivant la méthode d'analyse présentée paragraphe III (équations de 68 à 79). Après avoir déterminé le centre de la figure de diffusion et vérifié la centrosymétrie du signal (c.à d. l'isotropie du milieu) on intègre pour obtenir, à chaque température, l'intensité en fonction de l'angle de diffusion. La valeur de la longueur de corrélation est ensuite obtenue en utilisant la loi de Ornstein-Zernike et un programme de régression multiple permet d'accéder à la valeur des 3 paramètres  $\xi_{0,\nu}$ , et  $T_c$  de l'équation (51).

$$\xi = \xi_0 t^{-\nu} = \xi_0 \left[ \frac{T - T_c}{T_c} \right]^{-\nu}$$

On traite de façon indépendante les 4 séries de résultats obtenues respectivement pour la fenêtre supérieure (indice : s), pour la fenêtre inférieure (indice : i), pour  $T > T_c$  le long de l'isochore critique (indice : +), pour  $T < T_c$ , le long de la courbe de coexistence indice : -).

La figure III.9 présente les valeurs de  $\xi^{+,s}$  et  $\xi^{+,i}$  obtenues à partir des mesures le long de l'isochore critique et de  $\xi^{-,s}$  et  $\xi^{-,i}$  sur chacune des 2 branches de la courbe de coexistence en fonction de la température dans un domaine de 2 degrés autour de la température critique. Cette figure illustre la divergence de la longueur de corrélation au voisinage du point critique et la décroissance rapide des valeurs de  $\xi$  le long de la courbe de coexistence. L'incertitude sur les valeurs de  $\xi$  est inférieure à 1% pour  $70 \text{ \AA} < \xi_0 < 200 \text{ \AA}$  mais peut atteindre 4% pour les valeurs de de l'ordre de  $400 \text{ \AA}$  obtenues très près du point critique.

Le tableau III.3 présente les valeurs des paramètres  $\xi_{0,\nu}$  et  $T_c$  calculées à partir de 4 séries de longueurs de corrélation  $\xi^{+,s}$ ,  $\xi^{+,i}$ ,  $\xi^{-,s}$  et  $\xi^{-,i}$ .

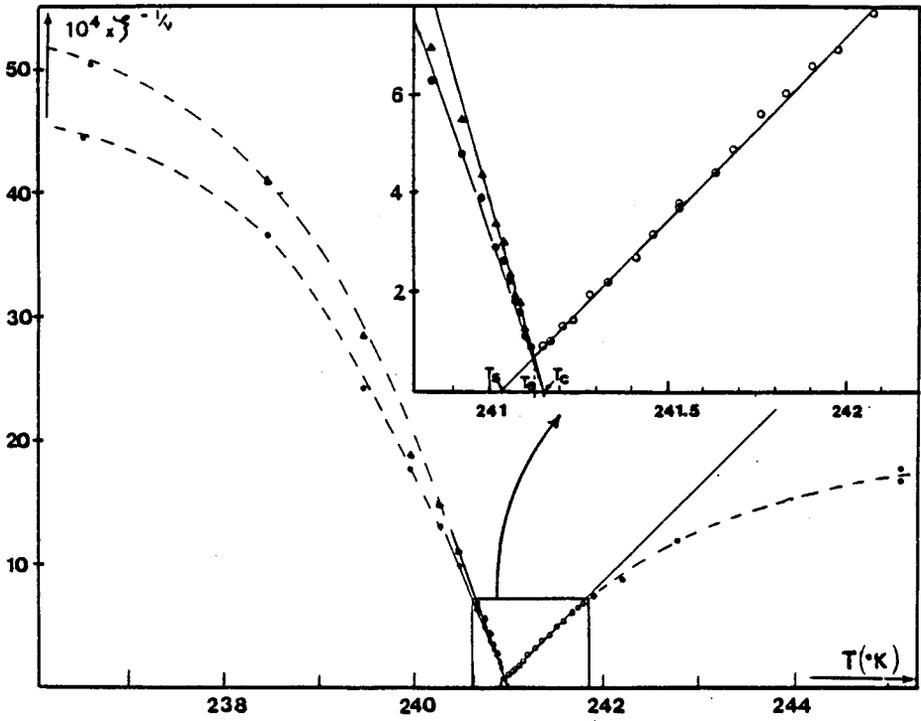


Figure III.10 Valeurs de  $\xi^{-1/0.63}$  en fonction de la température, en approchant  $T_c$  sur l'isochore critique o, et sur chacune des branches de la courbe de coexistence dissymétrique  $\bullet$  et  $\blacktriangle$ . Un agrandissement du domaine critique permet de déterminer les températures  $T_g$ ,  $T_c$  et  $T_e$ .

TABLEAU III.3

Paramètres Série de données	$\xi_0$ (Å)	$T_c$ (ou $T_g$ )	$\nu$
$\xi^+, s$	$2.94 + 0.3$	241.03 <sub>1</sub>	0.63 <sub>4</sub>
$\xi^+, i$	$2.93 + 0.3$	241.03 <sub>3</sub>	0.63 <sub>1</sub>
$\xi^-, s$	$1.49_2 + 0.2$	241.16 <sub>7</sub>	0.63 <sub>0</sub>
$\xi^-, i$	$1.60_8 + 0.2$	241.16 <sub>2</sub>	0.63 <sub>4</sub>

La première information donnée par ce tableau est l'obtention de la valeur purement critique de l'indice ( $\nu = 0.63$ ) tant sur l'isochore critique que sur chacune des branches de la courbe de coexistence ( $\nu^+ \equiv \nu^-$ ). Cette expérience apporte donc une confirmation claire du phénomène de cross over déjà présenté en paragraphe III. Les mesures ayant été effectuées dans un domaine de température très limité au voisinage de  $T_c$  ( $-0.40^\circ < T - T_c < 1^\circ$ ) la détection de la valeur critique de l'indice est directe et ne suppose plus l'introduction de paramètres de pondération donnant plus d'importance aux mesures près de  $T_c$  ainsi qu'il a fallu le faire pour exploiter les expériences précédentes (cf. § III).

Deux valeurs différentes de  $T_c$  sont obtenues suivant que l'on traite les valeurs de  $\xi$  obtenues au-dessus ou au-dessous de la température critique ; ceci indique que la solution étudiée n'est pas exactement à la concentration critique. Ceci s'explique par le fait que la concentration critique est connue avec peu de précision ( $\pm 2\%$ ) et enfin par la méthode même de préparation des solutions (difficulté d'évaluer précisément les pertes en sodium lors de la purification par distillations successives sous vide).

La figure III.10 donne les valeurs de  $\xi^{-1/\nu}$  en fonction de la tempéra-

ture (analogue en régime critique de la figure III.5 tracée pour  $\nu$  champ moyen = 0.5).

Cette figure confirme que la concentration de notre échantillon était légèrement différente de la concentration critique et permet de déterminer la température spinodale à la concentration de l'échantillon (intersection de la droite pour  $T > T_c$  avec l'axe des  $x$ ). L'intersection des courbes obtenues pour  $T < T_c$  avec l'axe permet de déterminer la température critique. Le point de contact des 2 courbes  $T < T_c$  et  $T > T_c$  donne la température de démixtion  $T_e$  à la concentration étudiée ; la différence  $T_c - T_e$  est de l'ordre de 0.033 degré.

Notons enfin que la figure III.9.a qui représente  $\xi^{-1/0.63}$  en fonction de la température met clairement en évidence le domaine de température où le régime critique s'applique (partie linéaire des courbes). Lorsqu'on s'éloigne de la température critique, l'écart au comportement linéaire traduit le phénomène de crossover et  $\nu$  tend vers la valeur champ moyen de 0.5.

Enfin, la remarque principale au sujet des résultats obtenus est l'observation de deux valeurs différentes de la longueur de corrélation  $\xi$  pour une température donnée  $T < T_c$  selon que l'on étudie la phase inférieure ou la phase supérieure de la solution démixtée. Cet effet est très net et l'écart entre les deux valeurs  $\xi^{-,i}$  et  $\xi^{-,s}$  ne peut s'interpréter que comme mise en évidence expérimentale de l'asymétrie de la courbe de coexistence des solutions métal-ammoniac. En effet les deux séries de valeur obtenues par la solution homogène  $\xi^{+,i}$  et  $\xi^{+,s}$  sont identiques, à la précision près des mesures et cela nous permet d'affirmer que le gradient de température dans la cellule est suffisamment petit pour ne pas affecter les mesures.

Dans la phase homogène on trouve un rapport 1 entre  $\xi^{+,i}$  et  $\xi^{+,s}$ :

$$\xi^{+,i} / \xi^{+,s} = 0.997 \pm 0.007$$

alors que le rapport correspondant pour  $T < T_C$  s'écarte de façon significative de l'unité :

$$\xi^{-,i}/\xi^{-,s} = 1.0765 \pm 0.0065$$

La valeur de ce rapport est indépendante de la valeur de  $\xi$  (donc de  $t$ ) et est la même pour les 17 mesures différentes.

La valeur de l'indice critique  $\nu$  étant la même dans les deux phases, les différences de  $\xi$  s'expliquent par des valeurs différentes de  $\xi_0$  ainsi que l'indique le tableau III.3. On obtient  $\xi_0^{-,i}/\xi_0^{-,s} = 1.0777$ . D'après nos résultats expérimentaux on peut donc écrire :

$$\xi^{-,i} - \xi^{-,s} = (\xi_0^{-,i} - \xi_0^{-,s}) t^{-\nu} \quad (\text{III.81})$$

Notons enfin que les rapports  $\xi_0^{+,i}/\xi_0^{-,i}$  et  $\xi_0^{+,s}/\xi_0^{-,s}$  sont respectivement égaux à 1.82 et 1.97 alors que la valeur théorique<sup>315</sup> est de 1.96 (modèle 3d ISING).

L'application stricte des lois d'échelle aux phénomènes critiques suppose que le système soit idéalement symétrique c'est-à-dire que les longueurs de corrélation mesurées dans chacune des 2 phases coexistantes pour  $T < T_C$  soient identiques. La mesure de la longueur de corrélation sur la courbe de coexistence est donc une méthode expérimentale très sensible pour étudier la dissymétrie des systèmes réels. Dans ce cas on observe à l'approche du point critique une divergence de la différence des  $\xi$  mesurés sur chacune des branches de la courbe de coexistence selon l'indice  $\nu$ .

### c) Discussion

L'équation de la courbe de coexistence pour un système idéalement symétrique est donnée par la formule 54 :

$$x_c - x'_e = x''_e - x_c = a (T_c - T)^\beta$$

$x'_e$  et  $x''_e$  étant les deux abscisses de la courbe de coexistence à la température  $T$ ,  $a$  étant une constante relative à l'étalement de la courbe (amplitude).

Les fonctions thermodynamiques décrivant un système réel ne sont généralement pas des fonctions paires ou impaires du paramètre d'ordre  $x - x_c$  (cf. critères de symétrie, chap. IV) ; notamment pour les solutions métal-ammoniac la courbe de coexistence n'admet pas l'isochore critique comme axe de symétrie.

Depuis les travaux de WIDOM<sup>316-b,328</sup> sur des modèles de transitions de phase, il est généralement admis que l'on peut écrire l'équation de la courbe de coexistence des systèmes autour d'un diamètre rectiligne

$$x_d = x_c + g (T_c - T)^\lambda = \frac{x''_e + x'_e}{2}$$

$$\text{soit} \quad x_c - x'_e = a (T_c - T)^\beta - g (T_c - T)^\lambda \quad (\text{III.82})$$

$$x''_e - x_c = a (T_c - T)^\beta + g (T_c - T)^\lambda$$

La dissymétrie du système est alors contenue dans le terme  $g (T - T_c)^\lambda$  avec  $\lambda > \beta$ . Cette écriture permet de retrouver la loi d'échelle classique en utilisant  $x''_e - x'_e$  comme paramètre d'ordre :

$$x''_e - x'_e = 2 a (T_c - T)^\beta \quad (\text{III.83})$$

Néanmoins il n'y a aucune justification théorique à l'égalité des amplitudes sur les 2 branches de la courbe de coexistence (cf. revue de R.L. SCOTT<sup>328</sup> et BUCKINGHAM<sup>329</sup>). La détermination expérimentale des longueurs de corrélation  $\xi^i$  et  $\xi^s$  sur la courbe de coexistence devrait fournir les indications les plus précises sur la dissymétrie du système et permettre de tester la proposition de WIDOM.

Pour cela nous allons écrire  $\xi_i$  et  $\xi_s$  en fonction de la température.

Nous choisissons ici de mettre l'équation de la courbe de coexistence

sous la forme plus générale :

$$\begin{aligned} x_c - x_{e'} &= a_1 (T_c - T)^\beta + g_1 (T_c - T)^\lambda \\ x_e'' - x_c &= a_2 (T_c - T)^\beta + g_2 (T_c - T)^\lambda \end{aligned} \quad (\text{III.84})$$

la dissymétrie pouvant se traduire soit par des différences d'amplitude dans le terme principal  $(T_c - T)^\beta$  ( $a_1 \neq a_2$ ), soit par un terme d'ordre supérieur en  $(T_c - T)^\lambda, \lambda > \beta$ .

S'il existe une ligne de symétrie on obtient la formule 82 en posant  $a_1 = a_2 = a$  et  $g_1 = -g_2 = g$ . Dans ce cas, pour  $\lambda = 1$ , on retrouve la notion de diamètre rectiligne. Plusieurs auteurs<sup>328</sup> ont montré que la valeur de  $\lambda$  était égale à  $1-\alpha$  ; la valeur de  $\alpha$  étant faible, l'écart de la linéarité n'est vérifiable expérimentalement que très près du point critique. Enfin, par calcul sur des modèles non symétriques, un indice  $\alpha = 28$  a été mis en évidence lorsqu'on étend le domaine de température étudié. Pour la suite de la démonstration il n'est pas nécessaire de préciser la valeur de  $\lambda$ .

On écrit de la même façon, d'après la formule 60, l'équation de la courbe spinodale pour un système non symétrique :

$$\begin{aligned} x_c - x'_s &= b_1 (T_c - T)^\beta + h_1 (T_c - T)^\lambda \\ x_s'' - x_c &= b_2 (T_c - T)^\beta + h_2 (T_c - T)^\lambda \end{aligned} \quad (\text{III.85})$$

$x'_s$  et  $x_s''$  étant les abscisses de la spinodale à la température T

On a montré (cf. § I-c) que les courbes iso  $\xi$  étaient isomorphes de la spinodale ; d'après l'équation 84 on écrit :

$$\begin{aligned} x_\xi - x' &= b_1 (T_\xi - T)^\beta + h_1 (T_\xi - T)^\lambda \\ x'' - x_\xi &= b_2 (T_\xi - T)^\beta + h_2 (T_\xi - T)^\lambda \end{aligned} \quad (\text{III.86})$$

$x'$  et  $x''$  étant les 2 abscisses de la courbe de même longueur de

corrélation  $\xi$  à la température  $T$  ;  $x_\xi$  et  $T_\xi$  sont les coordonnées du maximum de l'iso  $\xi$  considéré. On a supposé en première approximation que les "diamètres" des courbes de coexistence spinodale et iso  $\xi$  sont régis par le même indice  $\lambda$ <sup>330</sup>.

A partir des équations 84 et 86 nous allons écrire qu'à une température donnée sur la courbe de coexistence on obtient deux longueurs de corrélation différentes. La démonstration est faite pour la branche droite de la courbe de coexistence.

On pose dans l'équation 86 :

$$T_\xi - T = (T_\xi - T_c) + (T_c - T)$$

avec  $T_\xi - T_c = \left(\frac{\xi}{\xi_0}\right)^{-1/\nu}$  d'après la loi critique 51,  $\xi_0$  étant mesuré sur l'isochore critique.

$$x'' - x_\xi = (x'' - x_c) + (x_c - x_\xi)$$

avec  $x'' - x_c = a_2 (T_c - T)^\beta + g (T_c - T)^\lambda$  d'après 84

et  $x_c - x_\xi = f (T_\xi - T_c)^\lambda$

la dernière équation traduisant le glissement du maximum des iso  $\xi$  par rapport à l'isochore critique dans un système réel<sup>330</sup>.

On obtient ainsi :

$$a_2 (T_c - T)^\beta + g_2 (T_c - T)^\lambda + f_2 (T_\xi - T_c)^\lambda = b_2 (T_\xi - T_c + T_c - T)^\beta + h_2 (T_\xi - T_c + T_c - T)^\lambda$$

Dans le cas symétrique on a  $g = f = k = 0$

$$a_1 = a_2 = a$$

$$b_1 = b_2 = b$$

soit  $a (T_c - T)^\beta = b (T_\xi - T_c + T_c - T)^\beta$

$$(T_\xi - T_c) = \frac{a^{1/\beta} - b^{1/\beta}}{b^{1/\beta}} (T_c - T) = K (T_c - T)$$

Puisque nous limitons l'étude de la dissymétrie au terme d'ordre  $\lambda$  ( $T_\xi - T_c$ ) est remplacé par sa valeur symétrique dans les termes de second ordre c'est-à-dire lorsque  $T_\xi - T_c$  est multiplié par l'un des facteurs  $f, g$  ou  $h$ .

On obtient ainsi :

$$a_2 (T_c - T)^\beta \left[ 1 + K' (T_c - T)^{\lambda-\beta} \right] = b_2 \left[ (T_c - T) + \left( \frac{\xi^s}{\xi_0} \right)^{1/\nu} \right]^\beta$$

avec  $K' = g_2 + f_2 K - h_2 (K+1)$

En prenant la racine  $\beta$  ième on obtient :

$$\left( \frac{\xi^s}{\xi_0} \right)^{-1/\nu} = \frac{a_2^{1/\beta} - b_2^{1/\beta}}{b_2^{1/\beta}} (T_c - T) \left[ 1 + \frac{K'}{\beta (a_2^{1/\beta} - b_2^{1/\beta})} (T_c - T)^{\lambda-\beta} \right]$$

ce qui donne :

$$\frac{\xi^s}{\xi_0} = \left( \frac{a_2^{1/\beta} - b_2^{1/\beta}}{b_2^{1/\beta}} \right)^{-\nu} (T_c - T)^{-\nu} \left[ 1 + \frac{\nu}{\beta} \frac{K'}{a_2^{1/\beta} - b_2^{1/\beta}} (T_c - T)^{\lambda-\beta} \right]$$

soit  $\frac{\xi^s}{\xi_0} = A_2 (T_c - T)^{-\nu} (1 + B_2 (T_c - T)^{\lambda-\beta})$

avec  $A_2 = \left( \frac{a_2^{1/\beta} - b_2^{1/\beta}}{b_2^{1/\beta}} \right)^{-\nu}$

$$\text{et } B_2 = A_2 \frac{\nu}{\beta} \frac{1}{a_2^{1/\beta} - b_2^{1/\beta}} (\xi_2 + f_2 K^\lambda - h_2 (K + 1)^\lambda)$$

De même, sur la branche gauche de la courbe de coexistence :

$$\frac{\xi^i}{\xi_0} = A_1 (T_c - T)^{-\nu} (1 + B_1 (T_c - T)^{\lambda-\beta})$$

L'expression de la différence de longueur de corrélation est donc :

$$\frac{\xi^s - \xi^i}{\xi_0} = (A_2 - A_1) (T_c - T)^{-\nu} + (B_2 - B_1) (T_c - T)^{\lambda-\beta-\nu} \quad (\text{III.86})$$

L'existence d'une ligne de symétrie (WIDOM,  $a_1 = a_2$ ) impose  $b_1 = b_2$  et  $A_1 = A_2$ . Dans ce cas la différence de  $\xi$  doit diverger suivant l'indice critique  $\lambda - \beta - \nu$ . Pour  $\lambda = 1 - \alpha$  par exemple la valeur de l'indice critique doit être de -0.065.

Expérimentalement on trouve d'après l'équation 81 que la différence des  $\xi$  mesurés sur la courbe de coexistence diverge avec la puissance  $-\nu$  (-0.63) prouvant ainsi que près du point critique l'approximation  $A_2 = A_1$  n'est pas valable et qu'il faut utiliser une équation identique à 84 pour décrire la courbe de coexistence des systèmes dissymétriques près du point critique.

La mesure des longueurs de corrélation des fluctuations de concentration sur la courbe de coexistence par diffusion de neutrons aux petits angles nous semble constituer l'approche expérimentale la plus précise de la forme de cette courbe. En effet, l'étude de la courbe de coexistence fait généralement intervenir des mesures sur des échantillons de concentrations différentes encadrant la concentration critique. Notre expérience donne des renseignements sur toute la région critique à partir d'un seul échantillon : on s'affranchit donc ainsi des problèmes d'erreurs sur la calibration relative de différentes concentrations et de renormalisation absolue de la température pour différents échantillons.

L'un des principaux objectifs des expérimentalistes<sup>328-331</sup> travaillant actuellement sur les phénomènes critiques est de déterminer l'indice régissant l'allure du "diamètre rectiligne"  $x_d = \frac{x_e'' + x_e' - 2x_c}{2}$  (cf. équation 82) en vue de retrouver près du point critique l'exposant  $1-\alpha$  prédit par la théorie. Nos résultats indiquent que l'éventuelle divergence en  $1-\alpha$  sera masquée par un terme prépondérant en  $(T_c - T)^\beta$  du à l'inégalité des amplitudes  $a_1$  et  $a_2$  à gauche et à droite du point critique

$$\text{soit } x_d = \frac{x_e'' + x_e' - 2x_c}{2} = \frac{a_2 - a_1}{2} (T_c - T)^\beta + o \left[ (T - T_c)^\lambda \right]$$

avec  $\lambda > 8$ .



## CHAPITRE IV

### LA SYMETRIE DES FONCTIONS THERMODYNAMIQUES A L'APPROCHE DU POINT

### CRITIQUE DANS LES MELANGES BINAIRES. CHOIX DU PARAMETRE D'ORDRE

#### RESUME

*Les fonctions thermodynamiques des systèmes binaires présentent toujours un manque de symétrie dans la région critique, ce qui empêche en principe l'application des lois d'échelle. Nous présentons une méthode qui symétrise exactement les propriétés thermodynamiques sur l'isotherme critique en faisant un changement de variable non linéaire sur le paramètre d'ordre. Les résultats sont appliqués au cas du champ moyen (théorie de Landau) et à la région critique proprement dite (lois d'échelle).<sup>401</sup>*



La théorie des lois d'échelle part de l'hypothèse que la partie divergente des fonctions thermodynamiques près du point critique est une fonction homogène. Pour entrer dans ce cadre mathématique, les fonctions thermodynamiques doivent répondre à des critères de symétrie très stricts. Dans le cas des mélanges binaires, les conditions de symétrie imposent que le point critique soit situé à  $x_c = 0.50$  et que toutes les courbes dans le plan température - composition soient exactement symétriques (par exemple l'énergie libre) ou antisymétriques (le potentiel chimique) par rapport à l'isochore critique.

En pratique, aucun système réel ne possède les caractères de symétrie nécessaires à l'application des lois d'échelle. De nombreux articles ont été consacrés à ce problème ; nous ne citons ici que la revue très complète de SCOTT<sup>328</sup>. La discussion a surtout porté sur la forme de la courbe de coexistence et sur la définition de la divergence du diamètre rectiligne<sup>402,403</sup>. Le problème du manque de symétrie se pose de manière particulièrement cruciale sur l'isotherme critique ; l'indice relatif à la divergence de  $\Delta = (\mu_2 - \mu_1) - (\mu_{2c} - \mu_{1c})$  étant de l'ordre de 5, la dissymétrie s'en trouve élevée à cette puissance.

La difficulté peut être surmontée de deux façons :

- soit en recherchant une ligne de symétrie autre que l'isochore critique (WIDOM<sup>402</sup>) ; les lois d'échelle sont alors écrites autour de cette ligne. Le diamètre rectiligne est la seule ligne de symétrie exacte dans les systèmes binaires ( $x_d = \frac{x' + x''}{2}$ ), les paires conjuguées correspondantes  $x'$  et  $x''$  se situant sur la courbe de coexistence ; par rapport à cette ligne l'équation de la courbe de coexistence est une fonction homogène

$$x'_e - x''_e = Bt^\beta \quad (\text{IV.1})$$

- soit en recherchant un nouveau paramètre d'ordre qui améliore la symétrie des fonctions thermodynamiques autour de l'isochore critique. La définition du paramètre d'ordre est en effet suffisamment peu restrictive pour qu'un grand nombre de grandeurs physiques puisse être utilisé (fractions molaire, volumique ou massique, indice de réfraction, conductibilité électrique, densité, volume molaire...).

Dans les systèmes binaires, il a été montré (voir notamment SCOTT<sup>401</sup>), qu'il était possible d'utiliser un paramètre d'ordre plus arbitraire obtenu en faisant un changement de variable non linéaire sur l'un des paramètres d'ordre "physique". Par exemple, si  $x$  est la fraction molaire, Scott a montré que le nouveau paramètre  $z = fy/[1 + (f-1)y]$ , où  $f$  est compris entre 0 et 1, permet de décrire correctement le système. Un changement de variable du même type a également été utilisé pour réaliser une symétrisation numérique de systèmes présentant des lacunes de miscibilité délimitées par une courbe de coexistence fermée<sup>404</sup>.

Le but de notre travail est de justifier de façon formelle l'utilisation d'un tel changement de variable et de montrer son intérêt pour symétriser exactement les fonctions thermodynamiques à l'approche du point critique.

Dans la première partie, nous définissons les propriétés des solutions régulières sur différentes trajectoires aboutissant au point critique ; le modèle des solutions régulières peut en effet être utilisé comme le système de référence pour les solutions binaires. La seconde partie est consacrée à la définition d'un nouveau paramètre d'ordre qui permette de symétriser les grandeurs thermodynamiques à l'approche du point critique ; en particulier, toutes les fonctions thermodynamiques utilisées par la suite sont écrites dans le nouveau référentiel densité-température.

Dans la troisième partie, l'étude de la symétrisation du potentiel chimique sur l'isotherme critique est abordée ; on définit un paramètre de symétrie qui donne une indication quantitative sur la dissymétrie. La symétrisation est menée de façon analytique dans le cas du champ moyen (application aux mélanges qui suivent la loi de HILDEBRAND) et étendu au cas général des lois d'échelle. Enfin dans la dernière partie les résultats sont appliqués au calcul du critère de GINZBURG qui indique à quelle distance du point critique la théorie du champ moyen ne peut plus être utilisée.

## 1. - LES SOLUTIONS REGULIERES. UN MODELE SYMETRIQUE DE REFERENCE

Dans les solutions binaires, toute la thermodynamique est contenue dans l'expression de l'énergie libre ; pour une mole de mélange on écrit :

$$dg = -sdT + vdP + \Delta dx \quad (\text{IV.2})$$

où  $s$  et  $v$  sont l'entropie et le volume molaire,  $x$  est la fraction molaire et  $\Delta = \mu_2 - \mu_1$  est la différence du potentiel chimique de chaque espèce (cf. Chap.III § I-a-1).

Nous définissons les caractères des systèmes idéalement symétriques sur les différentes trajectoires (cf. Chap.III § I-c-1 et fig.III.2) qui conduisent au point critique. Le modèle des solutions régulières en champ moyen et le modèle d'Ising en régime critique sont deux bons exemples de symétrie parfaite. Considérons le modèle des solutions régulières qui nous servira de référence pour la suite de ce travail. L'énergie libre molaire du mélange s'écrit :

$$g = g_0 + RT \left[ x \ln x + (1-x) \ln (1-x) \right] + C x (1-x) \quad (\text{IV.3})$$

La symétrie ou l'antisymétrie de toutes les fonctions thermodynamiques est assurée par le fait que l'énergie libre molaire garde la même forme par une transformation de  $x$  en  $1-x$ ; l'isochore critique à  $x_c = 0.5$  est un axe de symétrie pour toutes les propriétés dans le plan température - composition. En particulier on peut écrire sur la courbe de coexistence à chaque température

$$\left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_{x_e'}^T = \left( \frac{\partial g}{\partial x} \right)_{x_e''}^T = \mu_2 - \mu_1 = 0 \quad (\text{IV.4})$$

où  $x_e'$  et  $x_e''$  sont les concentrations des deux phases en équilibre. Il est à noter que le diamètre rectiligne est confondu avec l'isochore critique. De la même façon, la courbe spinodale et les courbes de même longueur de corrélation des fluctuations de concentrations (iso  $\xi$ ) sont définies par

$$\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x'_s}^T = \left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x''_s}^T = 0 \quad (\text{IV.5})$$

$$\text{et} \quad \frac{RT}{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x'_\xi}} = \frac{RT}{\left( \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right)_{x''_\xi}} = \text{constante} \quad (\text{IV.6})$$

en particulier sur l'isotherme critique deux points équidistants de part et d'autre du point critique appartiennent à la même iso  $\xi$ .

Pour un système réel le travail de symétrisation consistera à retrouver chacun des éléments de symétrie du système de référence sur chacune des trajectoires remarquables que nous venons de définir (isotherme critique, courbe de coexistence, courbe spinodale et iso  $\xi$ ) et éventuellement à relocaliser la concentration critique à  $x_c = 0.5$ . Nous nous limiterons dans ce mémoire à la symétrisation des fonctions thermodynamiques sur l'isotherme critique puisque c'est la trajectoire qui présente le plus de difficultés et le plus d'implications théoriques.

## 2. - DEFINITION D'UNE NOUVELLE ECHELLE DE CONCENTRATION.

### LE CHANGEMENT DE VARIABLES.

La recherche de lignes de symétrie<sup>402</sup> est une approche satisfaisante d'un point de vue théorique mais qui ne peut malheureusement s'appliquer que pour interpréter la courbe de coexistence ; le problème des autres trajectoires et en particulier de l'isotherme critique, le plus important à notre sens, reste entier.

La symétrisation exacte ne peut être obtenue qu'en utilisant un changement de variable avec un paramètre ajustable tel que l'a proposé SCOTT, toutes les recherches d'un paramètre d'ordre plus physique comme la frac-

tion volumique ou massique ne peuvent donner que des résultats approchés. En fait, que le paramètre d'ordre utilisé ait une réalité physique ou non, importe peu ; il suffit que la variable utilisée conserve les grandeurs intégrales et mesurables qui doivent être sauvegardées.

A partir de ces observations, il est possible de définir une échelle de concentration purement formelle qui permette d'obtenir une symétrie exacte des fonctions thermodynamiques au voisinage du point critique. Sans s'occuper d'une éventuelle signification microscopique, il est permis de choisir, par exemple, un modèle d'association qui rende les calculs les plus simples possibles. En partant d'un système binaire constitué de deux espèces "analytiques" A et B, on peut supposer qu'il existe dans un nouveau référentiel associé deux espèces du type A et  $A_pB_q$ . La valeur de  $q = 1$  correspondrait à la "solvatation" de l'espèce B par  $p$  molécules de l'espèce A ; la valeur  $p = 0$  correspond à l'association de l'espèce B, l'espèce A restant inchangée. C'est sur ce dernier modèle que nous effectuons le changement de variable. On posera comme condition la conservation des grandeurs intégrales comme le volume, la masse et l'énergie libre. On doit, de plus, vérifier que toutes les grandeurs mesurables qui ne dépendent pas de la structure microscopique ne sont pas affectées par le changement de variable. Cette vérification est simple pour de nombreuses grandeurs mesurables. A titre d'exemple on démontre en annexe III que la mesure de l'intensité obtenue par diffusion de neutrons aux petits angles reste la même dans les deux référentiels. Il s'agit d'une grandeur particulièrement importante qui permet de déterminer l'amplitude et la longueur de corrélation des fluctuations de concentration près du point critique. Cette grandeur est sensible à la structure du mélange à moyenne distance (c'est-à-dire de l'ordre de la longueur de corrélation qui est grande devant la distance interatomique mais très petite devant la taille des échantillons).

On applique ici le changement de variable (mélange de deux espèces A et B devenant A et  $B_q$ ) au développement de l'énergie libre autour d'un point sur une courbe isotherme - isobare. En appliquant les résultats sur l'isotherme - isobare critique, il sera possible d'étudier la symétrisation de la fonction  $\Delta - \Delta_c = (\mu_2 - \mu_1) - (\mu_{2c} - \mu_{1c})$  autour du point critique.

Toutes les grandeurs appartenant au référentiel associé A et Bq sont marquées d'un indice "prime" exceptée la fraction molaire x qui deviendra X dans le référentiel associé. Soit un système binaire constitué de  $n_1$  molécules de l'espèce A et  $n_2$  molécules de l'espèce B. Le nombre total de molécules est égal à  $n_1 + n_2 = N$ . Dans le référentiel associé  $n_1' = n_1$  et  $n_2' = \frac{n_2}{q}$  ce qui donne  $N' = n_1' + n_2' = n_1 + n_2/q$ . On définit les fractions molaires :

$$x = \frac{n_2}{N}, \quad 1 - x = \frac{n_1}{N}, \quad X = \frac{n_2'}{N'} = \frac{n_2/q}{n_1 + n_2/q} = \frac{x}{q(1-x) + x} \quad (\text{IV.7})$$

La dépendance de X avec x n'est pas linéaire. La nouvelle échelle de concentration se trouvera élargie d'un côté de la concentration critique et rétrécie de l'autre. De même  $N' = N \frac{q+(1-q)x}{q}$

Sur un isotherme - isobar nous développons l'énergie libre de Gibbs en fonction de N et x. Ainsi :

$$G(x, N) = G(x_0, N_0) + \frac{\partial G}{\partial x} (x - x_0) + \frac{\partial G}{\partial N} (N - N_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} (x - x_0)^2 + \frac{\partial^2 G}{\partial x \partial N} (x - x_0) (N - N_0) + \dots \quad (\text{IV.8})$$

Toutes les dérivées d'ordre supérieur à l'unité par rapport à la variable extensive N sont nulles. En remarquant que  $\frac{\partial G}{\partial N} = \frac{G(x_0, N_0)}{N}$

on peut séparer les deux variables N et x :

$$G(x, N) = \left( 1 + \frac{N - N_0}{N} \right) \left\{ G(x_0, N_0) + \frac{\partial G}{\partial x} (x - x_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} (x - x_0)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^3 G}{\partial x^3} (x - x_0)^3 + \dots \right\} \quad (\text{IV.9})$$

Dans le nouveau référentiel, on peut écrire de la même façon

$$G(X, N') = \left( 1 + \frac{N' - N'_0}{N'_0} \right) \left\{ G(X_0, N'_0) + \frac{\partial G}{\partial X_{N'}} (X - X_0) + \frac{1}{2} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2_{N'}} (X - X_0)^2 \dots \right\} \quad (\text{IV.10})$$

La conservation de l'énergie libre totale  $G$  implique que  $G(X_0, N'_0) = G(x_0, N_0)$ . On remarque également que  $\frac{\Delta N}{N} = \frac{\Delta N'}{N'}$ . Pour effectuer le changement de variable, il faut exprimer les différentes dérivées de l'énergie libre dans le référentiel associé en fonction des dérivées obtenues dans l'ancien référentiel. Ainsi :

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial G}{\partial X} \right)_{N'} &= \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_N \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_{N'} + \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_x \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_{N'} \\ \left( \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} \right)_{N'} &= \frac{\partial}{\partial x} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_N \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_{N'} + \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_x \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_{N'} \right] \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_{N'} \\ &+ \frac{\partial}{\partial N} \left[ \left( \frac{\partial G}{\partial x} \right)_N \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_{N'} + \left( \frac{\partial G}{\partial N} \right)_x \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_{N'} \right] \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_{N'} \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

et ainsi de suite.

Avec le changement de variable particulier qui a été choisi, on utilise

$$\begin{aligned} \left( \frac{\partial x}{\partial X} \right)_{N'} &= \left( \frac{N'}{N} \right)^2 q \\ \left( \frac{\partial N}{\partial X} \right)_{N'} &= N' (1-q) \\ \text{et} \quad \left( \frac{\partial N'}{\partial x} \right)_N &= N \frac{1-q}{q} \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

Sur l'isotherme - isobare critique, les dérivées seconde et troisième de l'énergie libre par rapport à la fraction molaire s'annulent au point critique ; les premiers termes pairs et impairs suivants sont les dérivées quatrième et cinquième. Le développement doit donc être effectué au moins jusqu'au cinquième ordre. A partir des relations 8 à 11 on trouve

$$\begin{aligned}
 \left(\frac{\partial G}{\partial X}\right)_{N'} &= \left(\frac{\partial G}{\partial x}\right)_N N \frac{(1-q)}{q} + G(x_0, N_0) \frac{N'}{N} (1-q) \\
 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial X^2}\right)_{N'} &= \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^4 q^2 \\
 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial X^3}\right)_{N'} &= \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^6 q^3 + 3 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^5 (1-q) q^2 \\
 \left(\frac{\partial^4 G}{\partial X^4}\right)_{N'} &= \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^8 q^4 + 8 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^7 (1-q) q^3 \\
 &\quad + 12 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^6 (1-q)^2 q^2 \\
 \left(\frac{\partial^5 G}{\partial X^5}\right)_{N'} &= \left(\frac{\partial^5 G}{\partial x^5}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^{10} q^5 + 15 \left(\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^9 (1-q) q^4 \\
 &\quad + 60 \left(\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^8 (1-q)^2 q^3 + 60 \left(\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}\right)_N \left(\frac{N'}{N}\right)^7 (1-q)^3 q^2 \quad (IV.13)
 \end{aligned}$$

Il est important de noter, avant d'étudier la symétrisation dans le paragraphe suivant, que les relations entre les dérivées d'ordre supérieur à deux dans le nouveau et l'ancien référentiel ne sont pas linéaires. Le.

manque de linéarité fait que le passage d'un référentiel à l'autre sur chacune des dérivées autre que la dérivée seconde n'est pas un simple changement d'échelle ; c'est grâce à cette propriété que la symétrisation des dérivées autour du point critique est rendue possible.

### 3.- SYMETRISATION DE LA FONCTION $\Delta - \Delta_c = (\mu_2 - \mu_1) - (\mu_{2c} - \mu_{1c})$ SUR L'ISOTHERME - ISOBARE CRITIQUE.

Le problème posé par le manque de symétrie est surtout sensible sur l'isotherme - isobare critique. Sur cette ligne la divergence de la fonction  $\Delta$  s'écrit

$$\Delta - \Delta_c = (\mu_2 - \mu_1) - (\mu_{2c} - \mu_{1c}) = A (x - x_c)^\delta \quad (\text{IV.14})$$

avec l'indice critique  $\delta$  égal à 3 en champ moyen et 4 à 5 pour les mélanges réels. Ainsi lorsque le système ne présente pas de symétrie par rapport à l'isochore critique, la dissymétrie sur le paramètre d'ordre entre les valeurs de  $x$  supérieures et inférieures à  $x_c$  est-elle portée à une puissance de 3 à 5 sur la fonction  $\Delta$ . Pour  $x > x_c$  on trouve ainsi que la relation symétrique 14 est remplacée par

$$\Delta_+ - \Delta_c = A_+ (x - x_c)^{\delta_+} \quad (\text{IV.15})$$

de même pour  $x < x_c$

$$\Delta_- - \Delta_c = A_- (x_c - x)^{\delta_-} \quad (\text{IV.16})$$

#### a) Cas du champ moyen. Définition d'un paramètre de symétrie

Le changement de variable effectué au chapitre précédent permet d'étudier de façon analytique la symétrisation de  $\Delta$  dans le cadre de la théorie du champ moyen puisque toutes les grandeurs thermodynamiques peuvent y être développées en série autour du point critique. Les résultats sont appliqués pour démonstration au modèle de solution défini par J.H. HILDEBRAND<sup>405</sup>. Dans ce modèle l'énergie libre d'excès s'écrit

$$G_m, \text{excès} = \frac{A_{12} \bar{V}_1 \bar{V}_2 x (1-x)}{\bar{V}_1 + x (\bar{V}_2 - \bar{V}_1)} \quad (\text{IV.17})$$

Ou  $A_{12}$  est un coefficient d'interaction binaire positif et  $V_1, V_2$  les volumes partiels molaires des deux espèces. On simplifie le modèle en prenant  $\bar{V}_1$  et  $\bar{V}_2$  indépendants de la concentration et de la température. Ce modèle se réduit à la solution régulière si  $\bar{V}_1 = \bar{V}_2$ .

Sur l'isotherme - isobare critique la solution régulière qui sert de référence de symétrie est caractérisée par les deux propriétés suivantes  $x_c = 0.5$

$$\text{et } \Delta - \Delta_c = f(x'' - x_c) x'' > x_c = \Delta_c - \Delta = f(x_c - x') x' < x_c$$

Nous considérons successivement la symétrisation sous ces deux aspects.

#### 1) Symétrisation de la position du point critique à $X_c = 0.5$

En utilisant la relation 7, la condition de symétrie est simplement de choisir  $q = \frac{x_c}{1-x_c}$  pour obtenir  $X_c = 0.5$ . Appliquons ce résultat pour les solutions de HILDEBRAND. Sur la figure IV.1.a on a représenté la fonction  $(\Delta - \Delta_c)$  pour  $x^+ > x_c$  et  $x^- < x_c$  en choisissant  $V_1 = 5 \text{ cm}^3$  et  $V_2 = 12 \text{ cm}^3$ . La dissymétrie entre la branche positive et la branche négative est très importante (amplitude et indice critique différents). Sur la figure IV.1.b la même fonction est représentée dans le nouveau référentiel, c'est-à-dire  $\Delta^\pm - \Delta_c = f(X^\pm - X_c)$  avec  $q = \frac{x_c}{1-x_c}$ . La nouvelle représentation est plus symétrique que la précédente, c'est-à-dire que le domaine en  $x$  symétrique autour du point critique semble plus étendu.

Il faut rendre cette notion de domaine symétrique plus quantitative en analysant la contribution de chacune des dérivées du potentiel chimique à la symétrie. On peut développer la fonction  $\Delta$  autour du point critique

$$\begin{aligned}
\Delta - \Delta_c &= (\mu_2 - \mu_{2c}) - (\mu_1 - \mu_{1c}) = \frac{1}{N} \frac{\partial^2 G}{\partial x^2} (x - x_c) \\
&+ \frac{1}{2} \frac{\partial^3 G}{\partial x^3} (x - x_c)^2 + \frac{1}{6} \frac{\partial^4 G}{\partial x^4} (x - x_c)^3 + \\
&\frac{1}{24} \frac{\partial^5 G}{\partial x^5} (x - x_c)^4 \dots
\end{aligned} \tag{IV.18}$$

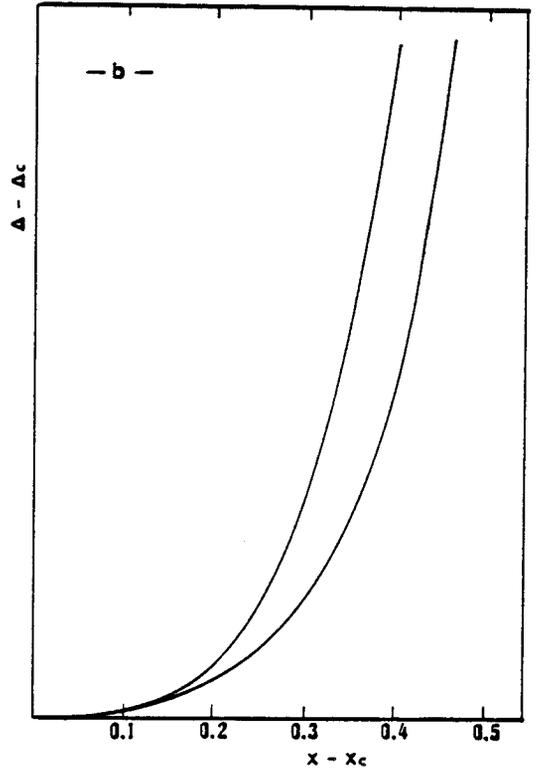
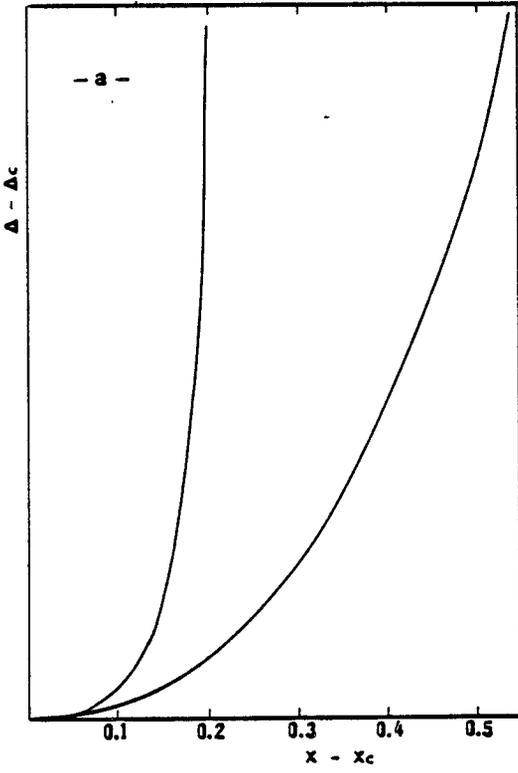
Au point critique les deux premiers termes sont nuls, le troisième terme apporte la première contribution antisymétrique à l'expansion et le quatrième terme, la première contribution symétrique. Dans la solution régulière toutes les dérivées impaires sont nulles, l'énergie libre est ainsi symétrique par rapport au point critique et la fonction  $\Delta$  antisymétrique. Définissons une grandeur "s" appelée paramètre de symétrie comme le rapport de la dérivée cinquième de G sur la dérivée quatrième

$$s = \frac{1}{4} \left( \frac{\partial^5 G}{\partial x^5} \right)_{x_c} \tag{IV.19}$$

Ce paramètre donne une idée précise du degré de symétrie ; lorsque s est nul, l'énergie est symétrique jusqu'au 7ème ordre sur l'isotherme-isobar critique et la fonction  $\Delta$  antisymétrique jusqu'au sixième ordre.

Dans un intervalle donné  $x = x_c + \delta x$ , le produit  $s \delta x$  donne la fraction de la partie non antisymétrique dans  $\Delta$ . Pour le modèle de solution choisi avec  $V_1 = 5 \text{ cm}^3$  et  $V_2 = 12 \text{ cm}^3$  on trouve  $s = 4.70$  dans le premier référentiel. D'un point de vue pratique, si l'on s'accorde par exemple un pour cent de caractère dissymétrique, il ne faut retenir dans l'analyse des données que les résultats obtenus très près du point critique compris dans l'intervalle :

$$x - x_c = 0.01 / 4.70 = 2.1 \cdot 10^{-3}$$



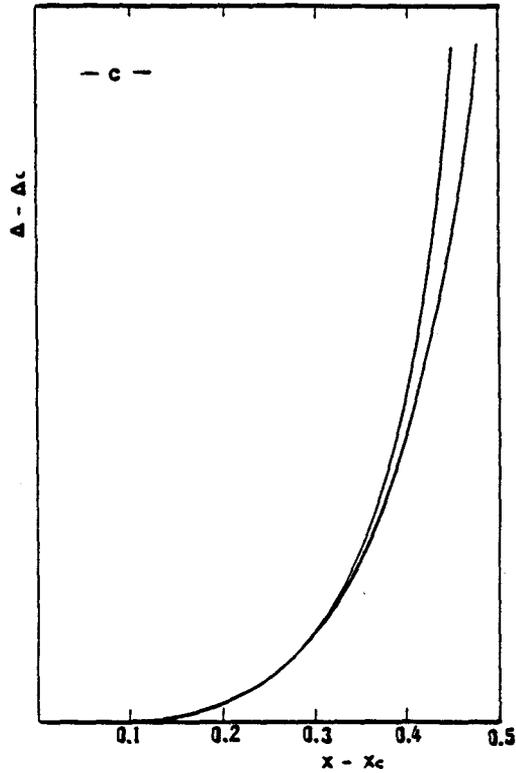


FIGURE IV.1

Représentation des deux branches de la fonction  $A - \Delta_c$  pour le modèle de Hildebrand avec  $V_1 = 5 \text{ cm}^3$  et  $V_2 = 12 \text{ cm}^3$ .

a) Le paramètre d'ordre est la fraction molaire analytique. Le paramètre de symétrie est dans ce cas égal à 4.70 et  $x_c = 0.22$

b) Le paramètre d'ordre est renormalisé de telle façon que  $X_c = 0.5$ . Le paramètre de symétrie  $s'$  est alors égal à 0.90.

c) Le paramètre d'ordre est la fraction molaire renormalisée pour que  $s'$  s'annule. Dans ce cas  $X_c = 0.44$ .

Dans le référentiel associé, la paramètre de symétrie  $s$  s'écrit

$$s' = \frac{1}{4} \frac{\frac{\partial^5 G}{\partial X^5}}{\frac{\partial^4 G}{\partial X^4}} = \frac{1}{4} \frac{\frac{\partial^5 G}{\partial x^5} \left(\frac{N'}{N}\right)^2 q + 15 \frac{\partial^4 G}{\partial x^4} \frac{N'}{N} (1-q)}{\frac{\partial^4 G}{\partial x^4}}$$

puisque  $\frac{\partial^3 G}{\partial x^3}$  et  $\frac{\partial^2 G}{\partial x^2}$  sont nuls sur l'isotherme - isobare critique

$$s' = s \left(\frac{N'}{N}\right)^2 q + \frac{15}{4} \frac{N'}{N} (1-q) \quad (\text{IV.20})$$

Pour l'exemple choisi ( $q = \frac{1-x_c}{x_c}$ ,  $X_c = 0.5$ ), on trouve immédiatement  $s' = 0.90$  ce qui élargit beaucoup la plage de concentration exploitable :

$$x - x_c = 0.01 / 0.9 = 1.11 \cdot 10^{-2}$$

## 2. Symétrisation de la fonction $\Delta$ .

Il apparaît que le choix de la symétrisation ( $X_c = 0.5$ ) n'est pas le meilleur sur l'isotherme - isobare critique ; la meilleure symétrie sera obtenue pour la valeur de  $q$  qui annule  $s'$ .

La seule racine physique de l'équation (20) est

$$q_{s=0} = \frac{1 + 4/15 s x_c}{1 - 4/15 s (1-x_c)} \quad (\text{IV.21})$$

Pour l'exemple choisi on trouve  $q = 0.365$  et  $X_c = 0.445$ . Ce dernier calcul revient à chercher la valeur de  $q$  qui annule la dérivée cinquième de l'énergie libre par rapport à  $X$  ; la valeur correspondante de la fonction  $\Delta - \Delta_c$  est reportée sur la figure IV.1.c. La légère dissymétrie qui subsiste provient du terme impair suivant qui ne s'annule pas,  $\frac{\partial^7 G}{\partial X^7}$ . La symétrie est alors presque parfaite et le domaine symétrique pour une incertitude accordée de 1% s'étend à  $X - X_c = 0.22$ .

Ainsi le changement de variable permet-il de trouver une échelle de concentration arbitraire pour laquelle la propriété thermodynamique particulière  $\Delta$  peut être considérée comme exactement symétrique dans le voisinage du point critique grâce à l'annulation du premier terme asymétrique. On doit cependant noter que la symétrie obtenue n'est pas parfaite lorsque l'on s'éloigne du point critique et il faut surtout insister sur le fait que l'on n'a pas retrouvé en même temps tous les caractères de symétrie de la solution régulière à savoir obtenir  $X_c = 0.5$  et  $\Delta$  exactement antisymétrique sur l'isotherme critique.

b) Application au cas général (lois d'échelle).

On peut généraliser l'équation 18 dans le cas où la théorie du champ moyen ne s'applique plus :

$$\begin{aligned} \Delta - \Delta_c &= (\mu_2 - \mu_{2,c}) - (\mu_1 - \mu_{1,c}) \\ &= a |x - x_c|^{\delta_1} (1 + \operatorname{sgn}(x - x_c) s |x - x_c|^{\delta_2}) \end{aligned} \quad (\text{IV.22a})$$

$$\text{et } \Delta - \Delta'_c = (\mu_2' - \mu_{2',c}) - (\mu_1' - \mu_{1',c})$$

$$= a' |X - X_c|^{\delta_1} \left| 1 + \operatorname{sgn}(X - X_c) s' |X - X_c|^{\delta_2} \right| \quad (\text{IV.22b})$$

En champ moyen,  $a = 1/6 \frac{\partial^4 G}{\partial x^4}$ ,  $\delta_1 = 3$ ,  $\delta_2 = 1$  et la relation 22 se réduit à l'équation 18.

Puisque, dans le cas général, il n'est plus possible de développer  $\Delta$  en série autour du point critique, il faut maintenant analyser les données expérimentales et ajuster les valeurs des coefficients  $a$ ,  $s$  et  $\delta$  par un moindre carré non linéaire sur chacune des deux branches (positive et négative) de l'isotherme - isobar critique. Le calcul est répété en faisant varier la valeur du paramètre  $q$  jusqu'à trouver la valeur qui annule le paramètre de symétrie  $s'$ .

En pratique, l'analyse des données doit être compliquée si l'on considère les lois d'échelle généralisées (extended scaling). Pour les systèmes symétriques on aurait :

$$\Delta - \Delta_c = a |x - x_c|^{\delta_1} \left[ 1 + b |x - x_c|^{\lambda_1} + c |x - x_c|^{\lambda_2} \right] \quad (\text{IV.23})$$

Les second et troisième termes, contrairement à ceux de l'équation 22 sont symétriques par rapport à l'isochore critique. L'expression réelle pour les systèmes dissymétriques est donc un mélange de relations 22 et 23. De ce mélange le traitement de données aura pour but d'extraire la relation symétrique 23 en annulant  $s'$ . Ainsi les éléments parasites de 22 qui n'ont pas d'intérêt physique peuvent être retirés proprement des données expérimentales.

Comme on vient de le voir l'importance d'une symétrisation précise devient surtout apparente lorsque l'on considère les lois d'échelle généralisées; les termes non symétriques de 22 sont en effet le plus souvent beaucoup plus importants que les termes de puissance  $\lambda_2$  ou  $\lambda_3$  dans l'équation 23. Ce point a déjà été abordé par SCOTT<sup>401</sup> dans son analyse du diamètre de la courbe de coexistence; il est montré que la dissymétrie introduit un coefficient parasite de puissance  $2\beta$  ( 0.66) qui masque l'éventuelle divergence en  $(1 - \alpha)$  du diamètre rectiligne.

L'application aux données de la littérature n'est pas facile et finalement peu gratifiante. La première cause en est certainement qu'un tel traitement numérique doit se faire sur des données brutes plutôt que sur des données publiées qui ont déjà été traitées. De plus le nombre de mesures suffisamment précises est certainement très limité car les causes d'incertitudes dans l'étude de l'isotherme critique sont nombreuses ; la variable étant la concentration, les mesures sont collectées à partir d'expériences différentes et il est difficile de reproduire avec précision la température, le taux d'impuretés... Nous avons appliqué notre méthode de

symétrisation aux résultats obtenus sur le système  $\text{CH}_4 - \text{CF}_4$  par M. SIMON et al.<sup>406</sup>. Les auteurs ont trouvé une meilleure symétrie de la fonction  $\Delta$  en utilisant la fraction volumique comme paramètre d'ordre au lieu de la fraction molaire. Il ne s'agit pas exactement de la fraction volumique puisqu'il a été supposé que le volume d'excès était nul. Notre méthode donne essentiellement les mêmes résultats sans faire d'hypothèses sur les volumes de mélange. Malheureusement les données publiées sur cette expérience ne permettent pas d'étudier le système en lois d'échelle généralisées comme indiqué à partir des relations 22 et 23. Insistons simplement sur le fait que cette nouvelle méthode utilisée pour symétriser  $\Delta$  est beaucoup plus satisfaisante d'un point de vue théorique, beaucoup plus précise d'un point de vue pratique et plus facile à mettre en oeuvre. De plus elle s'applique dans tous les cas alors que l'existence d'un bon paramètre d'ordre apparemment moins arbitraire reste certainement quelque peu fortuit.

Nous avons choisi d'appliquer la méthode pour calculer un paramètre très important pour l'étude des phénomènes critiques qui est le critère de GINZBURG<sup>407</sup>. A l'approche du point critique, il n'est plus possible de développer les fonctions thermodynamiques en fonction du paramètre d'ordre car lorsque l'amplitude des fluctuations du paramètre d'ordre n'est plus négligeable devant le paramètre lui-même, le développement ne converge plus et le système passe du régime de champ moyen au régime critique proprement dit. Le critère de GINZBURG permet d'évaluer le domaine de validité de la théorie du champ moyen (LANDAU).

#### 4. - APPLICATION A L'ETUDE DU CRITERE DE GINZBURG<sup>407</sup>

Pour que la théorie de LANDAU (champ moyen) soit applicable, il faut que les fluctuations du paramètre d'ordre soient petites dans un volume de l'ordre du cube de la longueur de corrélation des fluctuations de concentration  $\xi^3$ . Soit  $p(\vec{r})$  le paramètre d'ordre à une distance  $\vec{r}$  de l'origine, la condition est

$$\left[ p(\vec{r}) - \langle p \rangle \right] \left[ p(\vec{r}') - \langle p \rangle \right]_{r-r'=\xi} \ll \langle p \rangle^2 \quad (\text{IV.24})$$

GINZBURG<sup>407</sup> et A.P. LEVANYUK<sup>408</sup> ont montré que cette condition était vérifiée pour des valeurs de  $t = \frac{T-T_c}{T_c}$  plus grandes qu'une valeur critique  $t_c$  définie par

$$t_c = \frac{1}{32\pi^2} \left( \frac{Nk}{\Delta C^2 \xi_0^3} \right)^2 \quad (\text{IV.25})$$

ou  $k$  est la constante de Boltzman,  $\xi_0$  est une longueur caractéristique de la divergence de la longueur de corrélation près du point critique  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$ ;  $\Delta C$  est le saut de capacité calorifique (en calories par  $\text{cm}^3$ ) obtenu par la théorie de LANDAU. La théorie du champ moyen prévoit en effet un saut de capacité calorifique alors que la loi d'échelle prévoit une divergence en  $-\alpha$ .

Dans la théorie de LANDAU, la valeur de  $\Delta C$  est obtenue à partir des dérivées du potentiel chimique près du point critique où il est possible d'écrire

$$\mu = \mu_c + \frac{\partial \mu}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial^2 \mu}{\partial T \partial x} \Delta T \Delta x + \frac{\partial^3 \mu}{\partial x^3} (\Delta x)^3 \dots \quad (\text{IV.26})$$

Le saut de capacité calorifique est égal à

$$\Delta C = \frac{T_c}{2} \left( \frac{\partial^2 \mu_{1,2}}{\partial x \partial T} \right)^2 \frac{\partial^3 \mu_{1,2}}{\partial x^3} \quad (\text{IV.27})$$

Lorsque le système n'est pas symétrique la définition de  $\Delta C$  n'est pas univoque puisque l'on trouve des résultats différents selon que les dérivées sont faites sur  $\mu_1$  ou sur  $\mu_2$ .

Nous avons été confrontés à cette difficulté dans notre étude du comportement critique des solutions de sodium dans l'ammoniac liquide (chap.III). Les expériences de diffusion centrale de neutrons ont permis de mettre en évidence un changement de régime (crossover) entre le régime de champ moyen et le régime critique à environ 1 degré du point critique sur

l'isochore critique. il semblait donc fort intéressant de comparer cette valeur à celle de  $t_c$  obtenue par le critère de GINZBURG. Le système étudié est malheureusement très dissymétrique ( $x_c = 0.041$  soit  $s = 23$ ). La valeur de  $t_c$  calculée à partir de  $\mu_2$  est 280 fois plus grande que celle calculée à partir de  $\mu_1$ <sup>409</sup>.

La condition de symétrie pour obtenir une seule valeur de  $C$  est que le point critique soit situé à  $X_c = 0.5$  (soit  $q = 0.043$ ). On obtient dans ce cas un seul  $\Delta C$  égal à  $0.0142 \text{ R/cm}^3$ . En utilisant la valeur expérimentale de  $\xi_0 = 3.2 \text{ \AA}$ , on trouve  $t_0 = 0.040$  soit  $\Delta T_c = 9.7$  degrés. Le critère de GINZBURG indique que pour  $T_c < 9.7 \text{ K}$  la convergence des fonctions thermodynamiques n'est plus correctement assurée. Un facteur 10 entre la valeur prédite par ce critère et le cross over effectivement observé est donc acceptable.

## CONCLUSION

La méthode utilisée pour symétriser les fonctions thermodynamiques sur l'isotherme critique n'est certainement pas complètement originale puisque de nombreux auteurs, et particulièrement SCOTT ont fait des approches un peu similaires en comparant les qualités des différents paramètres d'ordre, à la recherche du "bon paramètre d'ordre". Il nous semble pourtant que notre méthode permet de mieux quantifier la dissymétrie des systèmes réels en introduisant la notion de paramètre de symétrie et de domaine à l'intérieur duquel le système peut être considéré comme suffisamment symétrique ; cette dernière notion est très importante pour l'analyse des données expérimentales. Enfin cette méthode, parce qu'elle est plus précise que les précédentes, devrait permettre d'étudier pour la première fois les lois d'échelle généralisées (extended scaling) sur l'isotherme critique.

Cette étude a mis à jour une difficulté qui pourrait s'avérer très gênante à savoir que l'on ne retrouve pas le même "bon paramètre d'ordre" pour symétriser en même temps toutes les propriétés à symétriser (ici l'isotherme critique et la position du point critique). Les implications théoriques de cet état de fait qui nous semble général restent à étudier.



## CHAPITRE V

### STRUCTURE ET DYNAMIQUE DU COMPOSE SOLIDE $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$

#### ETUDE PAR DIFFRACTION ET DIFFUSION INCOHERENTE DE NEUTRONS

#### RESUME

L'ammoniac présente la propriété remarquable de former des composés stoechiométriques avec le lithium, les alcalino-terreux et certaines terres rares. Ces composés constituent une classe particulière de matériaux ; il s'agit de métaux expansés, juste à la frontière métallique de la transition non métal-métal, de métaux moléculaires dans lesquels l'environnement des molécules d'ammoniac est tout à fait particulier. Contrairement aux cas des complexes de type  $\text{Me}^{2+}(\text{NH}_3)_n, 2\text{X}^-$ , les liaisons locales sont faibles, la cohérence de l'édifice étant assurée par la liaison métallique non locale.

L'environnement de la molécule d'ammoniac laisse présager des propriétés spectroscopiques particulières ; nous avons ainsi entrepris des études de la dynamique des protons par diffusion inélastique de neutrons qui nous ont amenés à reprendre l'étude de la structure par diffraction de neutrons.

Les expériences de diffusion inélastique de neutrons aux faibles transferts d'énergie (0 à 4 meV) permettent d'étudier les mouvements rotationnels des protons ; nous avons mis en évidence une rotation diffusionnelle au-dessus de 40 K et des transitions quantiques (1.5 - 30 K) qui

pourraient s'interpréter soit par un mécanisme de rotation par effet tunnel, soit par des états de libration de l'édifice octaédrique  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ .

L'existence de mouvements moléculaires importants à basse température nous a montré que les propriétés du composé ne pouvaient être complètement élucidées qu'en menant de pair les mesures de dynamique et de structure.

Les premiers résultats obtenus par diffraction de neutrons indiquent que le système reste cubique jusqu'à 4 K, les molécules d'ammoniac étant gelées de façon désordonnée (verre moléculaire); la phase plastique détectée par diffusion inélastique est confirmée au-dessus de 40 K (à 160 K, le meilleur raffinement de la structure est obtenu en distribuant de façon presque uniforme les molécules d'ammoniac sur une sphère centrée sur l'atome de calcium). Enfin, les résultats de cette dernière expérience sont en contradiction avec le modèle contesté d'ammoniac plat proposé par le groupe d'Arizona.

## I . LES COMPOSES SOLIDES $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$ : UNE CLASSE PARTICULIERE DE MATERIAUX ?

Malgré de grandes difficultés expérimentales (réactivité des constituants, difficulté d'obtenir des alcalino-terreux de grande pureté, effets d'hystérésis sur les cycles thermiques) un grand nombre de propriétés physiques classiques des composés  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$  sont maintenant établies. Nous avons présenté dans le premier chapitre (cf.§.IV) les revues<sup>118-124</sup> qui discutent de façon détaillée les résultats acquis, nous ne rappelons ici que les résultats marquants pour  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  qui ont motivé notre étude.

La conductivité électrique mesurée par Mc DONALD, THOMPSON et BOWEN<sup>501</sup> indique une transition de phase vers 40 K, les variations de pentes de la courbe  $\sigma = f(T)$  à l'approche de cette température, laissant présager une transition du second ordre. Cette transition est confirmée par les mesures plus récentes de capacité calorifique de D. JACOB et al<sup>502</sup> (changement de pente de la courbe  $C_p = f(T)$  près de 40 K) et les effets observés sur la largeur de raie RMN entre 25 et 70 K par K.B. RAWLINGS et Al<sup>503</sup>.

Les mesures de structure effectuées par le groupe d'Arizona (R.B. VON DREELE et al<sup>504</sup>) et les premières mesures de diffusion incohérente de neutrons effectuées par notre laboratoire en collaboration avec le groupe d'Arizona ont plus spécialement alimenté la discussion ces dernières années.

La structure du composé  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  a tout d'abord été déterminée par HOLLAND et CAGLE<sup>505</sup> par diffraction de rayons X. Les RX permettent de positionner correctement les atomes de calcium et les atomes d'azote mais ne donnent aucune information sur la position des hydrogènes. VON DREELE et GLAUNSINGER<sup>504</sup> ont répété l'expérience par diffraction de neutrons afin de déterminer la position des protons. Les expériences ont été faites sur des poudres (avec quelques problèmes de monocristallites) à la température de liquéfaction de l'azote.

Le composé cristallise dans le système cubique (bcc,  $\text{Im}\bar{3}m$ ) avec deux molécules de  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  par maille. L'arête de la maille est de  $9.01 \text{ \AA}$ . Les molécules d'ammoniac sont situées sur les axes du cube en formant un octaè-

dre autour de l'atome de calcium (12e). La distance calcium-azote est d'environ  $2.8 \overset{\circ}{\text{Å}}$ .<sup>404,405</sup>.

VON DREELE ET GLAUNTSINGER<sup>504</sup> ont trouvé quelques difficultés à obtenir un raffinement correct de leurs données permettant de positionner sans ambiguïté les protons des molécules d'ammoniac. Ces auteurs n'ont obtenu un résidu acceptable (0.10) pour l'ajustement des spectres qu'au prix d'une distorsion très importante du groupement  $-\text{NH}_3$ . Ils proposent ainsi une géométrie presque plate de l'ammoniac définie par les paramètres suivants :

- deux longues liaisons N-H ( $1.40 \overset{\circ}{\text{Å}}$ )
- une courte distance N-H pour le troisième proton ( $0.94 \overset{\circ}{\text{Å}}$ )
- un angle Ca-N-H d'environ  $88^\circ$

Du point de vue du physicochimiste, ce modèle d'ammoniac plat et déformé semble assez invraisemblable. En effet dans ce composé métallique les liaisons locales sont faibles, la cohésion de l'édifice cristallin étant assurée par la liaison métallique non locale (champ cristallin faible, pas de liaison hydrogène) ; il est difficile d'imaginer quel type de contrainte pourrait provoquer un tel écart à la géométrie pyramidale habituelle de la molécule d'ammoniac. De plus les premières expériences de diffusion inélastique de neutrons dans le domaine de l'infrarouge<sup>506</sup> complétées par de nouvelles expériences dans l'infrarouge lointain<sup>125</sup> ne sont pas en faveur d'une telle géométrie.

Ce chapitre présente les résultats d'expériences de diffusion inélastique de neutrons, limitées aux faibles transferts d'énergie (0 - 8 meV). Le fait le plus marquant déduit de cette étude est que les mouvements de diffusion des protons sont très importants au-dessus de 40 K (cf. article en annexe 4)<sup>513</sup>. Ce résultat indique nettement l'impossibilité de fixer les atomes d'hydrogène dans des positions figées au-dessus de cette température et explique les difficultés rencontrées dans les procédures de raffinement des spectres obtenus à  $77^\circ\text{K}$  par le groupe d'Arizona.

Cette remise en cause des données de la littérature concernant la géométrie de l'ammoniac ainsi que la nécessité de disposer d'une structure précise à basse température pour interpréter les pics inélastiques observés

en diffusion incohérente de neutrons pour des températures inférieures à 30 K, nous ont conduits à entreprendre de nouvelles mesures de diffraction de neutrons sur ce composé.

## II - ETUDE DE LA DYNAMIQUE DES PROTONS PAR DIFFUSION INCOHERENTE DE NEUTRONS LIMITEE AUX FAIBLES TRANSFERTS D'ENERGIE

### a) La diffusion incohérente de neutrons

La dynamique des atomes est décrite dans le référentiel distance-temps par la fonction de corrélation de Van Hove  $G(\vec{r}, \vec{r}', t)$  (cf. chap. III § I-b, équations 18 à 23), soit

$$G(\vec{r}, t) = \int G(\vec{r}, \vec{r}', t) d\vec{r}'$$

$$= \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_i \sum_j \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(0)) d\vec{r}' \right\rangle \quad (V.1)$$

On peut séparer  $G(\vec{r}, t)$  en une combinaison des 2 fonctions :

- la fonction d'auto-corrélation (self) qui donne la probabilité pour que la particule située en  $r'$  au temps  $t=0$  se trouve en  $\vec{r} + \vec{r}'$  au temps  $t$ .

$$G_s(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_i \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_i(t)) \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(0)) d\vec{r}' \right\rangle \quad (V.2)$$

- la fonction de corrélation distincte qui donne la probabilité pour que étant donnée une particule  $i$  en  $\vec{r}'$  au temps 0, il y ait une particule  $j$ , ( $j \neq i$ ) en  $\vec{r} + \vec{r}'$  au temps  $t$ .

$$G_d(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \left\langle \int \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(\vec{r} + \vec{r}' - \vec{r}_j(t)) \cdot \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(0)) d\vec{r}' \right\rangle \quad (V.3)$$

La fonction  $G_s(\vec{r}, t)$  décrit plus particulièrement le mouvement des particules alors que  $G_d(\vec{r}, t)$  donne des renseignements sur les positions relatives, donc sur la structure.

Dans le cas de la diffusion élastique, on considère seulement la position des particules, pour cela on utilise l'équation de Van Hove inté-

grée sur le temps :

$$G(\vec{r}) = \int G(\vec{r}, t) dt$$

Le résultat de la mesure est le facteur de structure :

$$S(\vec{q}) = \int G(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\vec{r}} d\vec{r} = \frac{I(\vec{q})}{I_0(\vec{q})} \quad (\text{selon III.31})$$

Dans une expérience de diffusion inélastique on observe les échanges d'énergie entre neutron et échantillon :

$$\text{échange de moment} : \vec{q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0 \quad (|\vec{k}_1| \neq |\vec{k}_0|)$$

$$\text{échange d'énergie} : \Delta E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_0^2 - k_1^2)$$

Le facteur de structure inélastique  $S(q, \omega)$  est obtenu par transformée de Fourier de la fonction généralisée de Van Howe  $\Gamma(\vec{r}, t)$  qui s'obtient à partir de  $G(\vec{r}, t)$  en moyennant sur les compositions isotopiques et les états des spins des noyaux (la longueur de diffusion caractéristique d'un élément dépend à la fois de l'état de spin du noyau et varie suivant l'isotope considéré).

$$\Gamma(\vec{r}, t) = \langle\langle \sum_i \sum_j \int \delta(\vec{r}' - \vec{r}_i(0)) \cdot \delta(\vec{r}' + \vec{r} - \vec{r}_j(t)) d\vec{r}' \rangle\rangle$$

Le double symbole  $\langle\rangle$  signifiant la moyenne sur les états de spins et sur la distribution isotopique on obtient ainsi :

$$\begin{aligned} \Gamma(\vec{r}, t) &= \langle b \rangle^2 G_d(\vec{r}, t) + \langle b^2 \rangle G_s(\vec{r}, t) \\ &= \langle b \rangle^2 G(\vec{r}, t) + (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2) G_s(\vec{r}, t) \end{aligned}$$

D'un point de vue microscopique, la section efficace différentielle de diffusion peut s'écrire de façon générale :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE} = \frac{k_1}{k_0} \sum_{\{o\}} \sum_{\{l\}} p_o \sum_i \sum_j \langle 0 | b_i e^{-i\vec{q}\vec{r}_i} | 1 \rangle \langle 1 | b_j e^{-i\vec{q}\vec{r}_j} | 0 \rangle \cdot \delta(E_0 - E_1 - \hbar\omega) \quad (\text{V.5})$$

où 0 et 1 représentent respectivement l'état du système avant et après diffusion,

$p_0$  est la probabilité d'occupation de l'état 0,

$b_1$  la longueur de diffusion de l'atome i,

$\delta (E_0 - E_1 - \hbar\omega)$  est le terme de la conservation d'énergie

Cette équation 5 peut être écrite comme la double transformée de Fourier de la loi généralisée de Van Howe  $\Gamma(\vec{r}, t)$  (équation 4) en faisant apparaître la diffusion cohérente et la diffusion incohérente

$$\frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} = \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}} + \left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{inc}} \quad (\text{V.6})$$

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{coh}} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} \sigma_{\text{coh}} S_{\text{coh}}(\vec{q}, \omega)$$

$$\text{avec } \sigma_{\text{coh}} = 4\pi \langle b \rangle^2$$

$$S_{\text{coh}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} G(\vec{r}, t) d\vec{r} dt$$

$$\left( \frac{d^2 \sigma}{d\Omega dE} \right)_{\text{inc}} = \frac{1}{4\pi} \frac{k_1}{k_0} \sigma_{\text{inc}} S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega)$$

$$\text{avec } \sigma_{\text{inc}} = 4\pi (\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2)$$

$$S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{i(\vec{q}\vec{r} - \omega t)} G_s(\vec{r}, t) d\vec{r} dt$$

Pour étudier les mouvements moléculaires on s'intéresse seulement à la partie incohérente du signal de diffusion. La section incohérente des protons étant bien supérieure à celle des autres atomes, le signal de diffusion incohérente est presque exclusivement caractéristique des mouvements des atomes d'hydrogène (cf. valeurs de section de diffusion données dans le paragraphe III de ce chapitre).

La position d'un proton dans la molécule est caractérisée par le vecteur  $\vec{r}(t)$  que l'on peut décomposer suivant :

$$\vec{r}(t) = \vec{d}(t) + \vec{\rho}(t) + \vec{u}(t)$$

$\vec{d}(t)$  étant relatif à la position du centre de gravité de la molécule.

$\vec{\rho}(t)$  caractérisant la position moyenne du proton par rapport au centre de gravité.

$\vec{u}(t)$  relatif à la position instantanée d'un proton autour de sa position d'équilibre.

Ainsi, en supposant que les mouvements de translation (paramètre  $d$ ), de rotation ( $\vec{\rho}$ ) et de vibrations ( $\vec{u}$ ) ne sont pas couplés on peut écrire  $S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega)$  comme la convolution de trois termes indépendants :

$$S_{\text{inc}}(\vec{q}, \omega) = S_{\text{inc}}^{\text{trans}}(\vec{q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\vec{q}, \omega) \otimes S_{\text{inc}}^{\text{vib}}(\vec{q}, \omega) \quad (\text{V.7})$$

L'expérience décrite dans ce chapitre est limitée aux faibles échanges d'énergie qui peuvent s'interpréter de deux manières :

- la diffusion quasiélastique caractérisée par une distribution continue d'énergies autour de l'énergie du neutron incident. Le pic quasiélastique centré en  $\omega = 0$  est interprété en termes de mouvements de diffusion (translation ou rotation diffusionnelles -réponse linéaire du système à la perturbation).

- la diffusion inélastique qui donne des pics autour d'une fréquence propre. Dans la gamme des faibles échanges d'énergie qui nous intéresse, on peut observer des mouvements de librations, éventuellement éclatés en cas d'effet tunnel et des phonons.

Dans le paragraphe suivant nous allons montrer pour quelques exemples très simples comment les spectres expérimentaux traduisent l'expression de ces mouvements<sup>510,511</sup>.

## 1) Diffusion translationnelle

Dans le cas simple de la translation diffusionnelle isotrope on peut obtenir la fonction de corrélation  $G_S(\vec{r}, t)$  à partir de la loi de diffusion de Fick :

$$\frac{\partial G_S(\vec{d}', \vec{d}, t)}{\partial t} = D_t \nabla_d^2 G_S(\vec{d}, \vec{d}', t)$$

$D_t$  étant le coefficient de diffusion translationnelle. En faisant la double transformée de Fourier de la solution de cette équation différentielle on obtient :

$$G_{\text{inc}}^{\text{strans}}(\vec{q}, \omega) = \frac{1}{\pi} \frac{D_t q^2}{D_t^2 q^4 + \omega^2} \quad (\text{V.8})$$

Un mouvement de diffusion translationnelle donnera un pic quasiélastique lorentzien ayant une largeur à mi hauteur variant en fonction de l'angle ( $\Delta\omega_{1/2} = 2D_t q^2$ )

## 2) Diffusion rotationnelle

On considère par exemple un mouvement de rotation diffusionnelle d'un proton sur une sphère de rayon R. En résolvant la loi de Fick :

$$\frac{\partial G_S(\Omega', \Omega, t)}{\partial t} = D_r \nabla^2 G_S(\Omega', \Omega, t)$$

avec  $D_r$  le coefficient de diffusion et  $\Omega'$  et  $\Omega$  les orientations respectives du proton à  $t$  et  $t = 0$

On obtient

$$G_S(\Omega', \Omega, t) = 4\pi \sum_{\ell=0}^{\infty} \exp(-D_r \ell(\ell+1)t) \sum_{m=-\ell}^{\ell} Y_{\ell}^m(\Omega) \cdot Y_{\ell}^m(\Omega')$$

et par transformée de Fourier :

$$S_{inc}^{rot}(\vec{q}, \omega) = j_0^2(qR) \delta(\omega) + \frac{1}{\pi} \sum_{\ell=1}^{\infty} (2\ell+1) j_{\ell}^2(qR) \frac{D_T \ell(\ell+1)}{[D_T \ell(\ell+1)]^2 + \omega^2} \quad (V.9)$$

Le spectre obtenu est alors composé d'un pic de largeur nulle (fonction  $\delta(\omega)$ ) et d'un massif quasiélastique dû à la superposition de plusieurs lignes lorentziennes dont la largeur à mi hauteur est de quelques  $D_T$  et indépendante de  $q$ . Le pic élastique indique que la fonction de corrélation  $G_g(\vec{r}, t)$  contient un terme constant (fonction delta par transformée de Fourier) qui traduit la localisation du proton sur la sphère.

Pour des modèles de rotation diffusive plus compliqués (cf. modèles dans le paragraphe II-d) ces caractéristiques, à savoir un pic élastique dont l'amplitude est une fonction de  $q$  et une composante quasiélastique large indépendante de  $q$ , sont conservées. Dans le cas général on peut ainsi écrire :

$$S_{inc}^{rot}(\vec{q}, \omega) = A_0(\vec{q}) \delta(\omega) + S_{inc}^{quasi}(\vec{q}, \omega) \quad (V.10)$$

Expérimentalement  $A_0(q) \delta(\omega)$  est un pic élastique dont la largeur est donnée par la résolution de l'appareil ; l'intensité normalisée  $A_0(q)$  est ainsi un facteur de structure élastique incohérent qui caractérise la distribution moyenne des positions des protons.

La mesure de ce facteur de structure (EISF, "elastic incoherent structure factor") permet d'étudier les paramètres des mouvements des protons : rayon de giration du proton autour de l'axe de rotation, orientation de l'axe, périodicité de la barrière de potentiel à la rotation.

La détermination de l'EISF à partir des spectres expérimentaux suppose une séparation des composantes élastique et quasiélastique du signal. D'après la condition de normalisation :

$$\int_{-\infty}^{\infty} S_{inc}^{rot}(\vec{q}, \omega) d\omega = I_{el} + I_{quasi} = 1$$

on obtient l'expression de l'EISF :

$$A_0(\vec{q}) = \frac{I_{el}(\vec{q})}{I_{el}(\vec{q}) + I_{quasi}(\vec{q})} = \frac{I_{el}(\vec{q})}{I_{el}(\vec{q}=0)} \quad (V.11)$$

avec  $I_{e1}$  et  $I_{quasi}$  les intensités des pics élastique et quasiélastique (surface sous les pics).

Il est ainsi possible de comparer l'EISF expérimental avec celui obtenu sur des modèles.

### 3. Rotations quantiques<sup>511</sup>

Nous venons de voir comment les mouvements de diffusion peuvent être décrits dans la limite de l'approximation classique pour donner un pic quasiélastique. De plus on peut voir apparaître des pics inélastiques dans le cas de rotation quantique libre ou de rotation par effet tunnel ; l'interprétation fait alors appel à la mécanique quantique des rotations empêchées par des barrières de potentiel. Selon HULLER et PRESS<sup>512</sup>, le potentiel peut alors être décomposé en deux parties : un potentiel statique  $V(\phi)$  induit par la structure du système et un potentiel fluctuant dans le temps  $V(\phi, t)$  du au mouvement des molécules voisines. Le type de mouvement dépend alors de la force relative de ces deux potentiels. A très basse température, le potentiel fluctuant devient négligeable et le mouvement est principalement influencé par le potentiel statique. Lorsque  $V(\phi)$  passe de zéro à des valeurs relativement importantes, le mouvement passe de la rotation quantique libre à la rotation par effet tunnel et aux mouvements d'oscillations.

Lorsque la température augmente le potentiel variable  $V(\phi, t)$  masque le potentiel statique et on observe une transition entre les mouvements quantiques et les mouvements diffusifs.

#### b) Conditions expérimentales

Les mesures ont été effectuées sur les échantillons de  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  en poudre ; l'examen du tableau ci-dessous, qui donne les sections de diffusion cohérente et incohérente pour quelques éléments<sup>509</sup>, indique que les spectres obtenus sont presque exclusivement l'empreinte des mouvements des protons, l'atome d'hydrogène ayant une section efficace incohérente bien supérieure à celle des autres atomes.

	$\sigma$ diffusion = $\sigma$ coh + $\sigma$ incoh			$\sigma$ absorption $\lambda = 1 \text{ \AA}$
Ca	3.2	3.0	0.2	0.25
N	11.4	11.0	0.4	1.1
H	81.5	1.8	79.7	0.19
D	7.6	5.4	2.2	0.0003
V	5.1	0.033	4.8	2.8
Cd	-	-	-	2650
Nb	6.6	6.0	0.6	0.03
Ta	6.0	6.0		13.0

### 1. Préparation des échantillons

Les problèmes de diffusion multiple et d'absorption limitent l'épaisseur d'échantillon à environ 0.5 mm dans le cas de composés protonés ; nous avons donc choisi de recouvrir de composé  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  la paroi intérieure d'un container cylindrique.

Une première question s'est posée lors du choix des containers : le quartz, habituellement utilisé pour les composés métal ammoniac, n'a pu être employé pour ce type d'expérience puisque ce matériau présente un pic de diffusion quasiélastique très large variant avec la température. Pour des expériences d'inélastique, on choisit de préférence des matériaux tels que le tantale et le niobium qui sont peu absorbants (cf. tableau ci-dessus) et ne donnent pas de signal quasiélastique. Nous avons donc pris la précaution de vérifier que ces métaux ne catalysaient pas de façon sensible la décomposition des composés métal ammoniac.

Ces tests ont été effectués sur des solutions diluées (moins stables en présence de catalyseur), à haute température ( $-40^\circ\text{C}$ ), en présence de morceaux de niobium et de tantale ; la cinétique de décomposition a été suivie par dosage de l'hydrogène par chromatographie en phase gazeuse. Nous



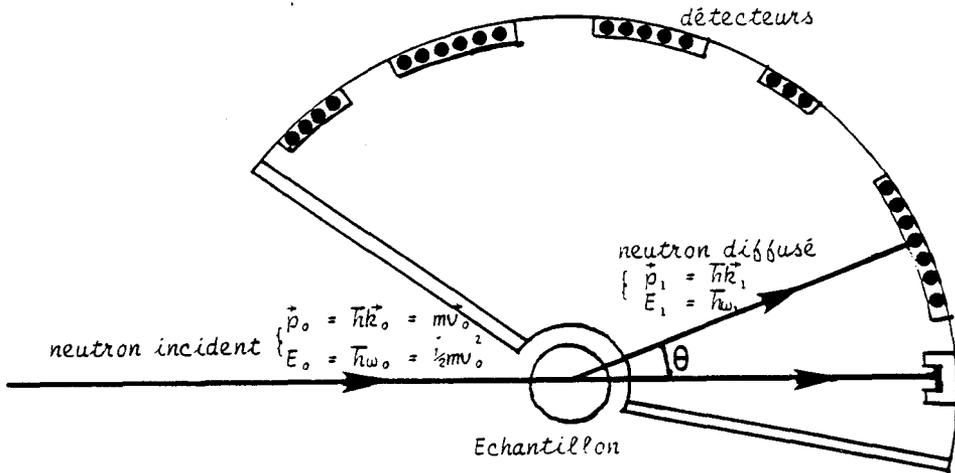
avons ainsi vérifié que, dans ces conditions, le pourcentage de décomposition n'excédait jamais 5% ; après 1 mois, la décomposition étant une fois et demie (pour le niobium), à deux fois (pour le tantale) plus importante que pour un échantillon identique préparé en tube de quartz. Ces résultats indiquent que les deux matériaux peuvent être utilisés pour fabriquer les containers, les conditions expérimentales étant beaucoup plus favorables que celles choisies pour faire les tests. En effet les composés solides sont plus stables que les solutions diluées et les échantillons sont conservés jusqu'à l'expérience dans l'azote liquide.

Les containers cylindriques en niobium ou tantale sont reliés à des tubes de quartz par collage à l'aide d'une résine époxy capable de supporter les très basses températures (jusque 1 K). Après avoir introduit la quantité de calcium métallique désirée les cellules sont connectées à la ligne à vide, on condense dans un premier temps une quantité suffisante d'ammoniac pour obtenir une solution diluée de  $\text{Ca-NH}_3$ . La totalité de l'ammoniac est alors évaporée, ce procédé permettant d'obtenir un métal pulvérulent, réparti en fine couche sur les parois du container. La quantité nécessaire d'ammoniac pour obtenir le composé est ensuite condensée dans la cellule (avec toutefois un léger défaut par rapport à la stoechiométrie de 6, toute existence d'ammoniac libre dans l'échantillon risquant de donner lieu à un signal de diffusion parasite, alors qu'un léger excès de métal n'affecte en rien la dynamique de la molécule). Les cellules sont ensuite scellées et conservées dans l'azote liquide.

L'épaisseur du film déposé sur les parois a pu être évaluée à 0.3 mm d'après le taux de diffusion de neutrons, ce qui est en bon accord avec les quantités de calcium et d'ammoniac mises en jeu.

## 2) Appareillage

Les expériences ont été faites sur le spectromètre temps de vol IN6 de l'Institut Laue Langevin (les neutrons utilisés pouvant être assimilés à des particules classiques, l'énergie du neutron diffusé est déterminée en mesurant le temps que le neutron met à parcourir la distance échantillon détecteur)



Chaque détecteur analyse le nombre de neutrons diffusés toutes les 4  $\mu$ s à un angle donné.

Pour chaque mesure la loi de diffusion est analysée en angle  $|\vec{q}| = |\vec{k}_1 - \vec{k}_0|$  et en échange d'énergie  $\Delta E = \hbar \omega = \frac{1}{2} m (\vec{v}_1^2 - \vec{v}_0^2)$ .

Nous avons utilisé deux longueurs d'onde différentes 5.1 et 4.1  $\text{\AA}$  permettant d'étudier des domaines de  $q$  allant respectivement jusqu'à 2  $\text{\AA}^{-1}$  et 2.5  $\text{\AA}^{-1}$  et des pertes d'énergie maximales de 2 et 4 meV (1 meV = 8.07  $\text{cm}^{-1}$  correspond à une température de l'ordre de 11 K). La résolution des spectres est de 90  $\mu$ eV à 5.1  $\text{\AA}$  et de 170  $\mu$ eV à 4.1  $\text{\AA}$ . Pour chaque essai on obtient ainsi un spectre en énergie à chacun des 20 angles étudiés (pour  $q$  variant de 0 à 2  $\text{\AA}^{-1}$ , on a  $\Delta q = 0.1 \text{\AA}^{-1}$ ).

Les signaux de diffusion sont enregistrés à différentes températures entre 160 K et 1.5 K (limite inférieure de température permise par l'utilisation d'un cryostat à hélium classique). Le domaine de température de 1.5 K à 40 K a été plus spécialement étudié. A chaque température le temps

de comptage est d'environ 3 heures ce qui assure une précision statistique suffisante.

Pour chaque essai on retire les angles correspondants aux positions calculées des pics de Bragg du composé solide  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  (structure cubique centrée) ; le signal obtenu est corrigé pour la diffusion du container et du cryostat et les intensités de diffusion sont calibrées par le signal de diffusion d'une feuille de vanadium ayant la géométrie de l'échantillon. Les procédures de correction et de calibration des signaux utilisent les programmes standards de l'ILL. Notons toutefois que ces opérations de corrections ont été facilitées par des conditions expérimentales favorables : les coefficients de transmission du container (98.5%) et de l'échantillon (83.5%) sont excellents et la géométrie cylindrique des échantillons permet d'obtenir un parcours optique indépendant de l'angle (pas de grandes différences pour les trajets du faisceau de neutrons dans l'épaisseur d'échantillon selon l'angle d'analyse comme c'est le cas, par exemple, pour un échantillon plat qui donne lieu à d'importantes corrections pour la diffusion à 90 degrés).

### c) Résultats

La forme des signaux de diffusion obtenus dépend fortement de la température.

A haute température les spectres présentent toutes les caractéristiques d'un mouvement de rotation diffusionnelle : à un pic élastique de largeur 90  $\mu\text{eV}$  (c'est-à-dire la résolution de l'appareil) est superposé un large massif quasiélastique. La figure V.1 donne des exemples de spectres obtenus à 160 K pour différentes valeurs du moment de transfert  $q$ . On remarque que l'intensité relative du pic quasiélastique croît lorsque  $q$  augmente. Ce phénomène sera étudié dans le paragraphe suivant en terme de variation de l'EISF avec  $q$ .

A basse température (1.5 à 10 K) les spectres montrent le pic élastique central (largeur 100  $\mu\text{eV}$ ) entouré de plusieurs pics inélastiques centrés respectivement en -1.20, -2.30 et -3.70 et -4.90 meV (perte d'énergie

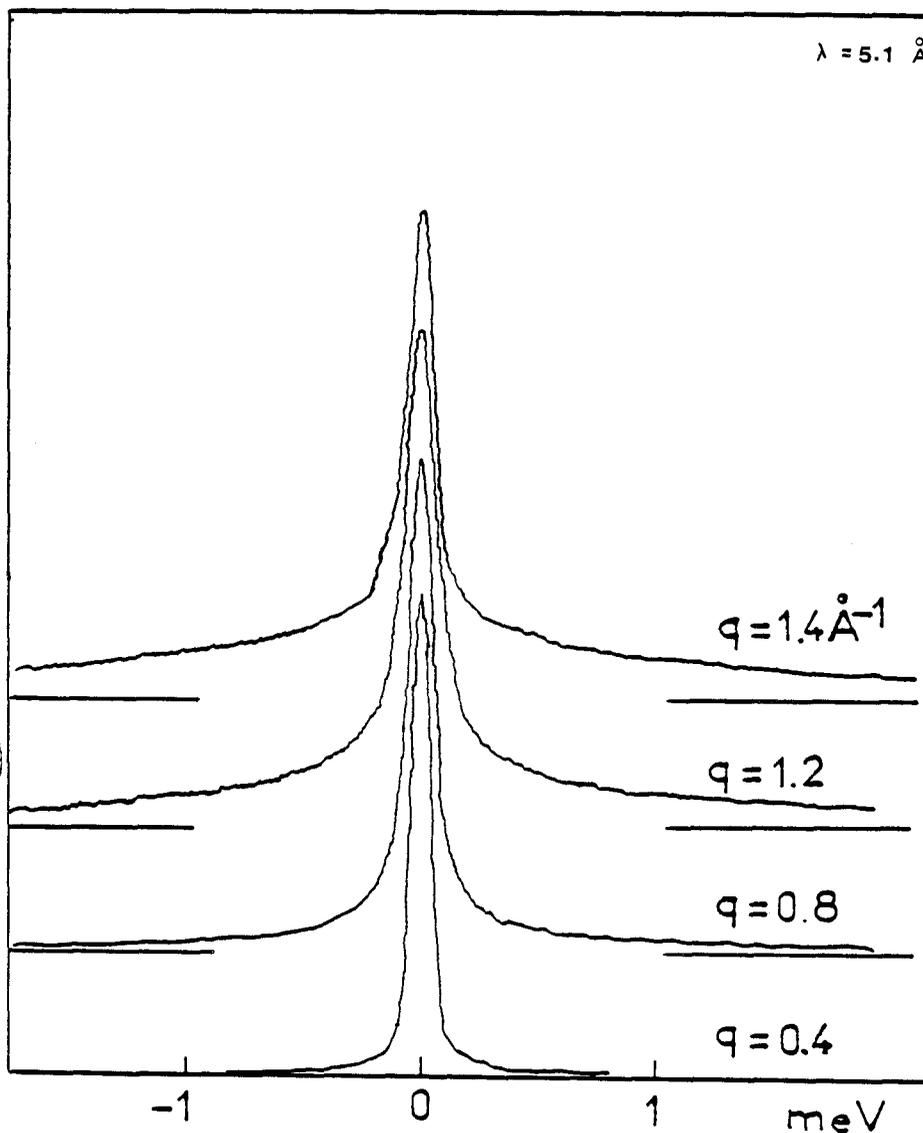
$S(q, \omega)$  $\lambda = 5.1 \text{ \AA}$ 

Figure V.1. Spectres obtenus à 160 K pour différentes valeurs du moment de transfert  $q$ . On remarque que ces spectres présentent les deux caractéristiques d'un mouvement de rotation diffusionnelle à savoir un pic élastique central (dont la largeur est fixée par la résolution de la machine IN6 soit environ 100  $\mu\text{eV}$ ) et un massif quasi élastique dont l'intensité relative augmente avec  $q$ .

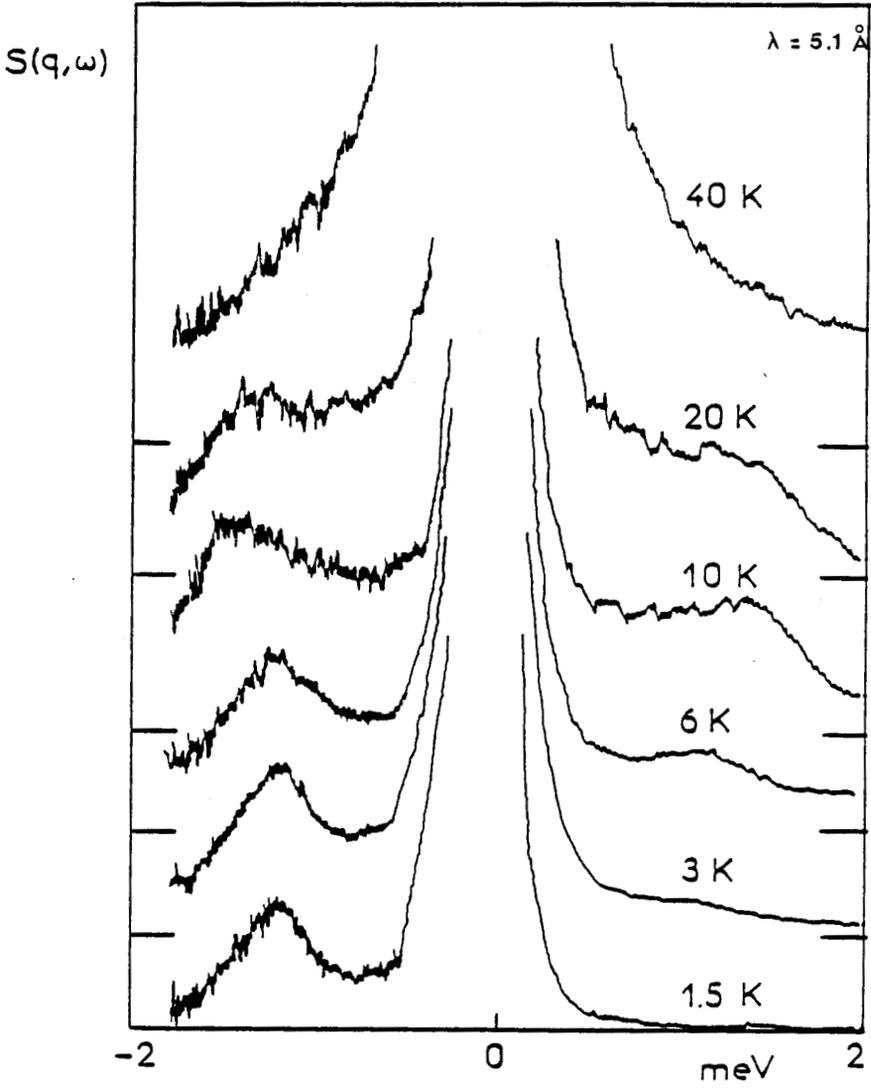


Figure V.2 Spectres expérimentaux typiques obtenus pour l'angle  $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  à différentes températures, la gamme des échanges est limitée à 0 - 2 meV. Pour des températures inférieures à 10 K, on observe un pic élastique central (largeur  $\approx 100 \text{ \mu V}$ ) et un premier pic inélastique à 1.20 meV (largeur  $\approx 500 \text{ \mu V}$ ). A partir de 20 K on note un élargissement quasi élastique et une définition faible des pics inélastiques.

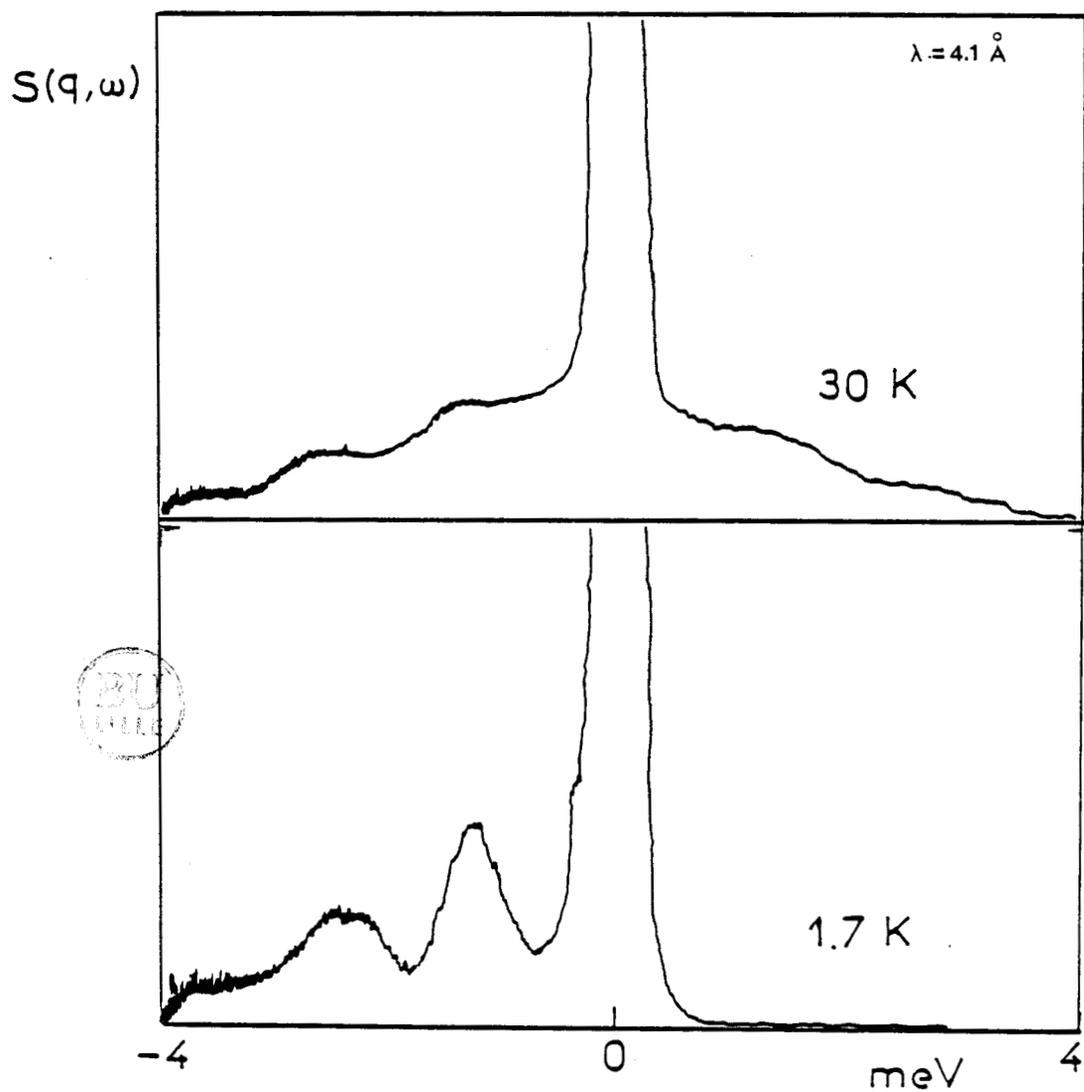


Figure V.3 Spectres obtenus pour l'angle  $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  a 1.7 K et 30 K. La gamme d'énergie (0-4 meV) permet l'observation de plusieurs pics inélastiques at 1.20, 2.35 et 3.50 meV (ce dernier pic étant difficilement visible en gain d'énergie du neutron).

du neutron) et à +1.20 meV (gain d'énergie du neutron). Ce dernier pic est visible dès que la température atteint 6 K (voir figures V.2, V.3 et V.4). Le principe du bilan détaillé est bien respecté, la différence entre températures mesurées et recalculées n'excédant pas quelques dixièmes de degrés. L'examen de ces pics inélastiques suggère les remarques suivantes :

- leurs positions et leurs largeurs sont constantes dans la gamme de température 0 - 10 K.

- leur largeur (environ 0.5 meV) est supérieure à la résolution de l'appareil.

- leur intensité est relativement faible ; citons par exemple un rapport d'intensité 1/400 du premier pic inélastique à 1.20 meV par rapport au pic élastique (1/80 en surface).

- leur intensité est fonction de  $q$ . On a représenté figure V.5 l'intensité du premier pic inélastique en fonction de  $q$  à différentes températures. A une température donnée, l'intensité croît avec  $q$ . Les mesures effectuées à 1.5 et 6 K donnent les mêmes résultats. L'effet de température commence à se faire sentir à 10 K, aux grandes valeurs de  $q$ .

Dans le domaine de températures intermédiaires (de 15 à 70 K) on observe un important changement dans la forme des spectres, les pics inélastiques étant progressivement absorbés dans un élargissement quasiélastique du pic central quand la température augmente. Les positions, largeurs et formes des pics inélastiques varient fortement en fonction de la température. A partir de 20 K la résolution de ces pics devient faible. A 40 K le pic centré à 1.20 meV n'est plus visible et à 70 K seul le massif quasiélastique subsiste. Les figures 2 à 5 illustrent ces effets.

#### d) Analyse des données - Première interprétation

L'analyse des données se fera en considérant ces trois domaines de température correspondants aux caractéristiques suivantes :

- Entre 1.5 et 10 K, on observe un pic élastique central et quatre pics inélastiques invariants avec la température.

- Entre 40 et 160 K, les spectres sont essentiellement composés d'un pic élastique et d'un massif quasiélastique.

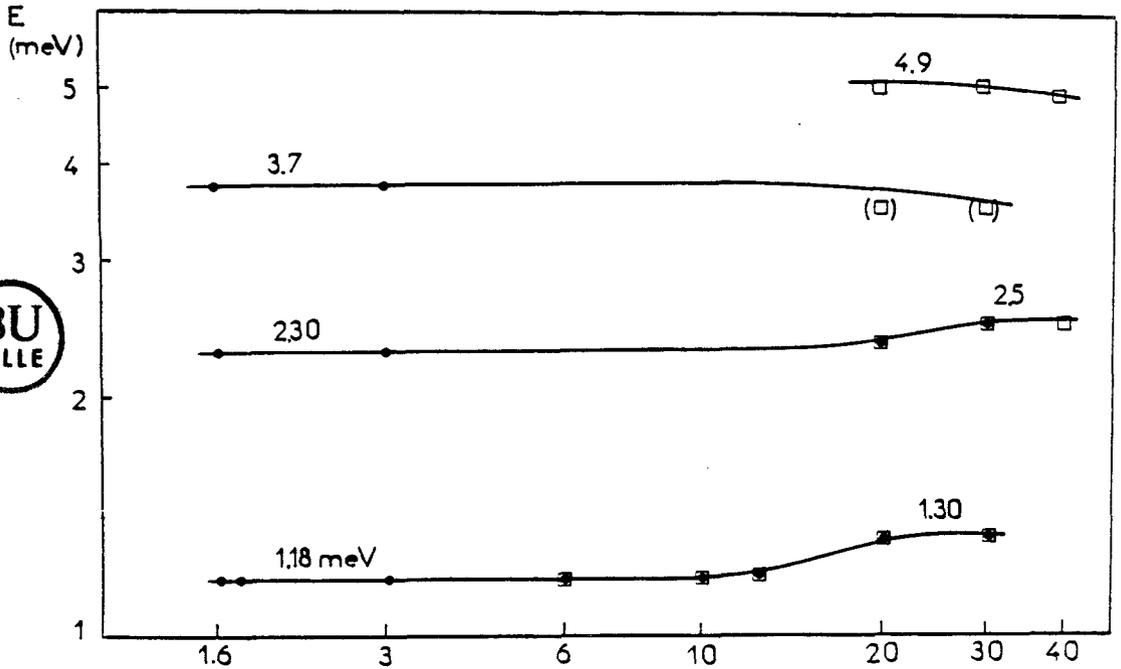
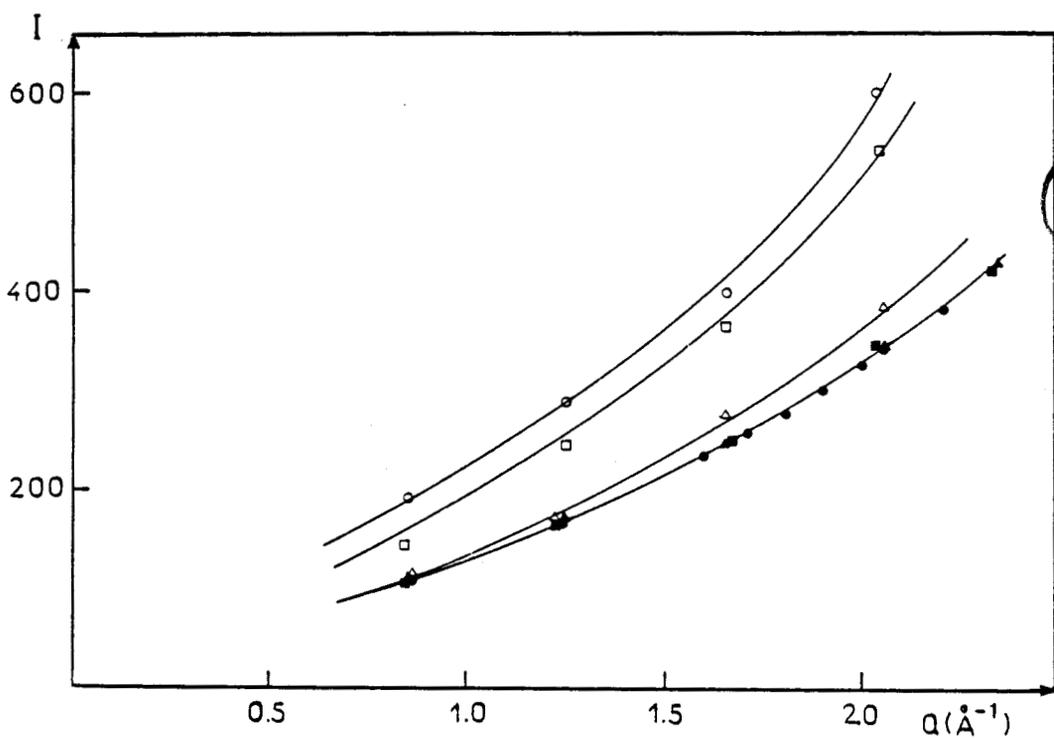


Figure V.4 Position des 4 pics inélastiques en fonction de la température. Les échelles logarithmiques en température et en énergie permettent de montrer un léger déplacement de la position des lignes au-dessus de 20 K : □, gain d'énergie du neutron ; ●, perte d'énergie du neutron.



BU  
LILLE

Figure V.5 Intensité du premier pic inélastique à 1.20 meV (perte d'énergie) en unités arbitraires en fonction de  $q$  ; ●,  $T = 1.5$  K ; ▲,  $T = 3$  K ; ■,  $T = 6$  K ; △,  $T = 10$  K ; □,  $T = 20$  K ; ○,  $T = 30$  K. L'intensité est indépendante de la température en dessous de 6 K.

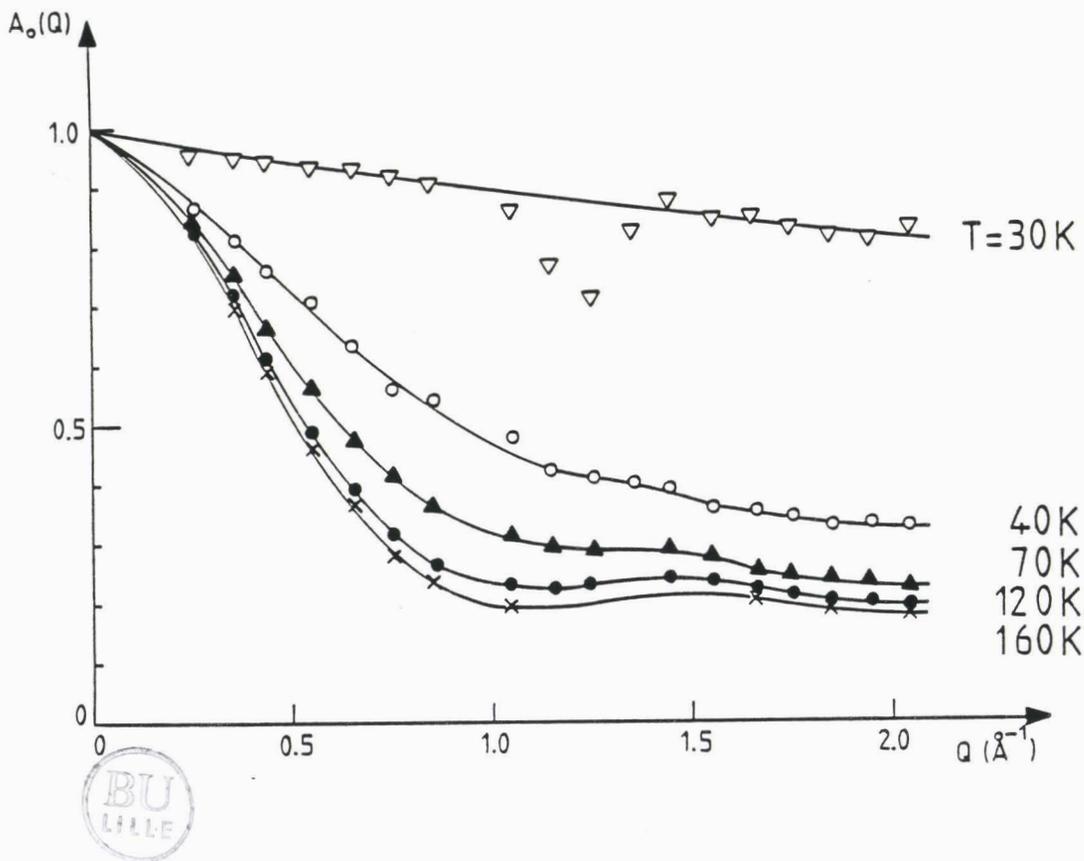


Figure V.6 EISF expérimental en fonction de  $q$  pour différentes températures : 160, 120, 70, 40 et 30 K.

- Entre 10 et 40 K on a un régime transitoire entre les deux comportements extrêmes. La discussion de cette transition ne pourra se faire qu'en ayant élucidé les mécanismes des mouvements à haute et à basse température.

### 1. Rotation diffusionnelle à haute température

Ainsi que nous l'avons vu au paragraphe II.a.2, l'étude du facteur de structure élastique incohérent (EISF) permet une bonne approche de la distribution des positions des protons, moyennée sur le temps. Après avoir séparé les contributions élastiques et quasiélectriques des spectres expérimentaux l'EISF obtenu est comparé avec l'EISF calculé pour des modèles de mouvements appropriés.

L'extraction de l'EISF des spectres expérimentaux a été faite à partir d'un calcul de moindres carrés faisant intervenir 3 fonctions indépendantes (régression sur 4 paramètres) soit :

- un pic élastique défini par son intensité (paramètre 1), dont la largeur est fixée par la résolution de l'appareil.
- un pic quasiélastique de forme lorentzienne défini par son intensité (paramètre 2) et sa largeur (paramètre 3).
- un terme de ligne de base constant (paramètre 4).

La figure V.6 donne l'EISF déduit de nos mesures pour 5 températures différentes de 160 à 30 K. On remarque que la dépendance de l'EISF avec la température n'est pas uniforme, les variations étant importantes pour les températures comprises entre 30 et 40 K.

Dans un premier temps nous allons comparer l'EISF expérimental obtenu à haute température (120 K - 160 K) avec différents modèles afin de préciser la nature des mouvements des protons dans ce cas limite. La figure 7 définit les variables utilisées dans le calcul des différents modèles.

Le premier modèle étudié suppose la rotation du groupement  $-NH_3$  autour de l'axe rigide représenté par la liaison Ca-N ( $\lambda = 0$  cf. figure 7). Le calcul de l'EISF pour une rotation uniaxiale a été décrit par F. VOLINO et A.J. DIANOUX<sup>514</sup>. Nous résumons les principales étapes de ce calcul :

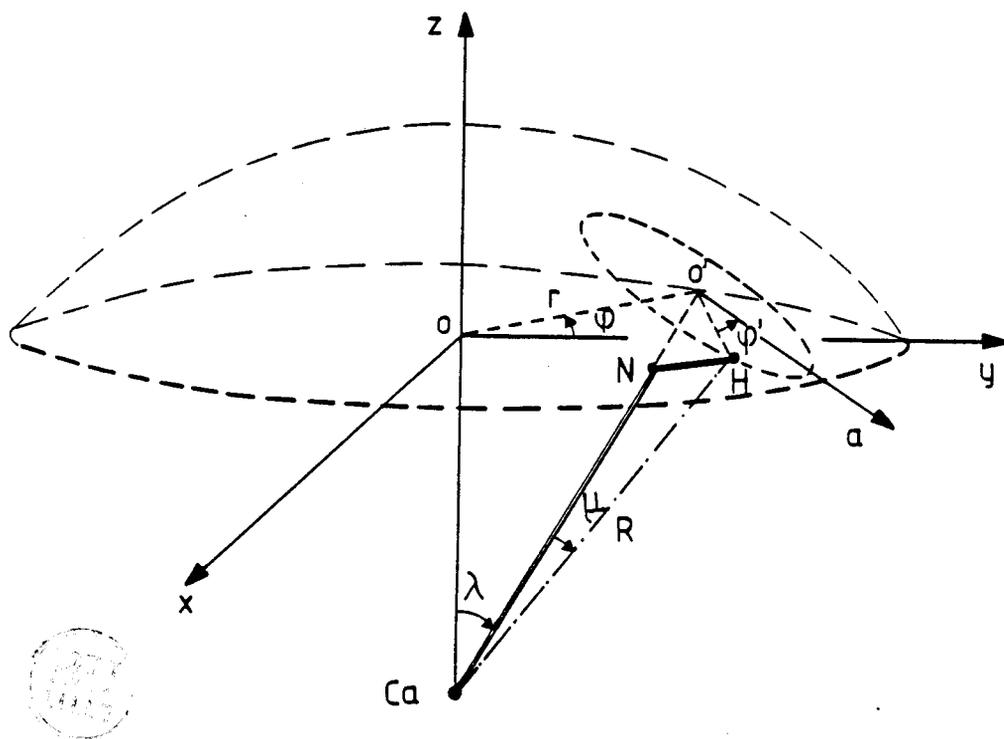


Figure V.7 Représentation des paramètres du mouvement d'un proton (modèle de fluctuations d'axe). Ce mouvement peut être décomposé en deux termes ; le premier relatif au mouvement du proton autour de l'axe Ca-N sur un cercle de rayon  $a$  (angle polaire  $\mu$  et angle azymuthal  $\theta$ ), le second relatif à la fluctuation de l'axe Ca-N qui permet au proton de se déplacer sur une calotte sphérique de rayon  $R$  ; la fonction de distribution sur  $\lambda$  est maximale à  $\lambda = 0$  ; pour le modèle de fluctuation simple la distribution relative à l'angle azimuthal est uniforme.

Le facteur de structure élastique incohérent donne la position du proton moyennée sur le temps :

$$A_0(\vec{q}) = |\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}(t=0)} \cdot e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}(t=\infty)} \rangle |$$

ou en utilisant le théorème d'ergodicité :

$$A_0(\vec{q}) = |\langle e^{i\vec{q}\cdot\vec{r}} \rangle |^2 \quad (\text{V.12})$$

Pour une poudre on effectue la moyenne sur les différentes directions de  $\vec{q}$ .

Si on suppose un modèle de sauts entre  $N$  sites équidistants sur un cercle, on peut écrire la fonction de distribution de la position des protons en fonction de l'angle azimuthal  $\phi'$ .

$$P(\phi') = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_j) \quad (\text{V.13})$$

le résultat pour l'EISF est dans ce cas :

$$A_0(q) = \frac{1}{N} \sum_{p=1}^N j_0(2aq \sin(p\pi/N)) \quad (\text{V.14})$$

avec  $j_0$  la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0

a le rayon de giration des protons ( $a = O'H$ , cf. figure 7).

A partir de ce modèle on obtient l'EISF d'une rotation uniforme uniaxiale en faisant tendre le nombre de sites  $N$  vers l'infini ; soit :

$$A_0(q) = \frac{1}{\pi} \int_0^\pi j_0(2q a \sin x) dx \quad (\text{V.15})$$

En général, l'EISF calculé pour un nombre de sites  $N > 6$  est identique à celui obtenu en utilisant l'équation 15. En ce qui nous concerne, la géométrie de la molécule d'ammoniac imposant un faible rayon de giration ( $a = 0.94 \text{ \AA}$ ), on ne trouve que très peu de différence entre l'EISF calculé pour  $N > 3$  et celui de la rotation uniforme.

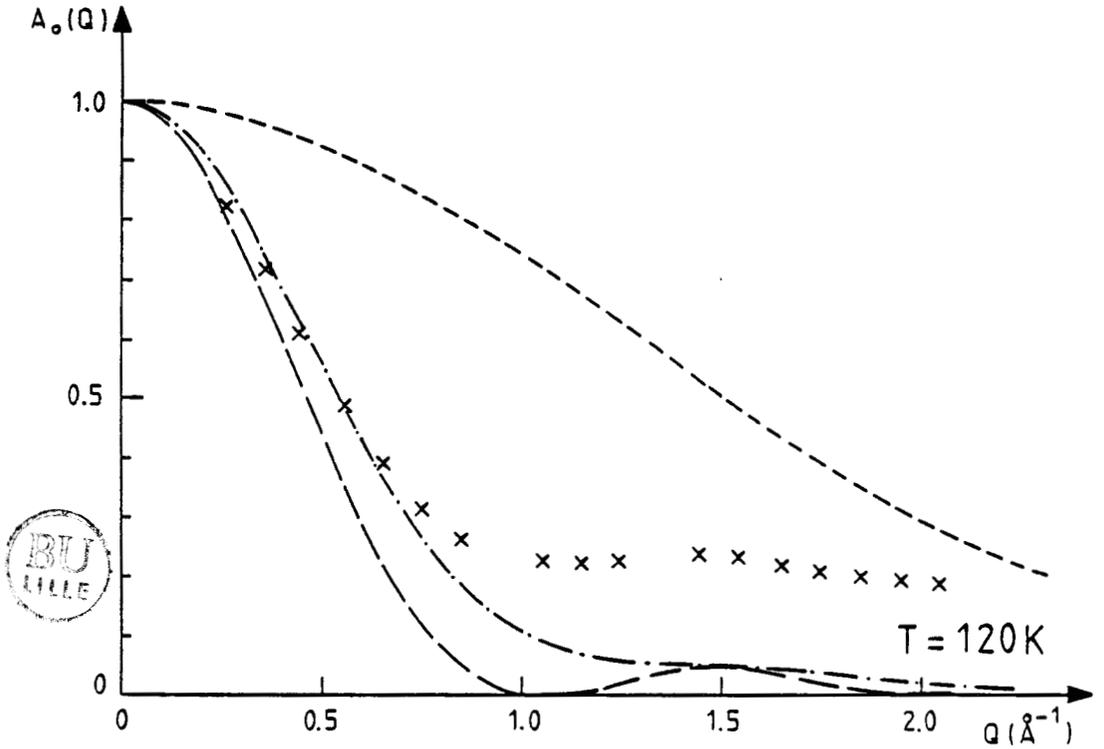


Figure V.8 Comparaison de l'EISF expérimental à 120 K (xxx) avec l'EISF calculé pour différents modèles : (---) rotation uniforme uniaxiale des 3 protons sur un cercle de rayon  $a$  perpendiculaire à l'axe rigide Ca-N ; (- -) rotation des protons à la surface d'une sphère de rayon  $R$  ; (.....) rotation uniforme des 3 protons autour d'un axe Ca-N subissant des fluctuations autour de sa position d'équilibre : courbe obtenue pour  $\delta = 2.0$ , ce qui correspond à un angle moyen d'ouverture du cône  $\lambda$  d'environ  $58^\circ$ .

La figure 8 permet la comparaison de l'EISF expérimental obtenu à haute température et l'EISF calculé pour une rotation uniforme de protons autour des axes Ca-N de la molécule. On remarque que les valeurs expérimentales sont bien inférieures à celles obtenues pour le modèle uniaxial (le facteur de structure tend vers 1 avec la localisation des protons). Cette différence indique que le mouvement réel permet une distribution plus large des positions des atomes d'hydrogène. Si on admet l'hypothèse d'une longueur constante pour la liaison Ca-N, la plus grande délocalisation des protons est obtenue en supposant que leurs positions sont uniformément réparties à la surface d'une sphère centrée en l'atome de calcium de rayon  $R = d_{Ca-N} = 2.98 \text{ \AA}$ . On a dans ce cas (cf. § II-a-2) :

$$A_0(q) = j_0^2(qR) = \left( \frac{\sin qR}{qR} \right)^2$$

On a fait figurer également figure 8 la variation du facteur de structure en fonction de  $q$  pour un tel modèle.

On constate que les deux modèles décrits ci-dessus permettent d'encadrer la valeur de l'EISF expérimental. La variation du facteur de structure avec la température nous a conduit à adopter une modélisation faisant intervenir un paramètre fonction de la température. La façon la plus simple de passer de la rotation uniforme sur une sphère de rayon Ca-H à une rotation uniforme sur un cercle de rayon O'H est de permettre à l'axe Ca-N de fluctuer autour de sa position d'équilibre, l'amplitude des fluctuations étant fonction de la température. Ce type de mouvement a été étudié par VOLINO, DIANOUX et HERVET<sup>515</sup>. Selon la figure 7, la position du proton est repérée par deux paramètres : le rayon de giration  $a$  et l'angle  $\phi'$  par rapport à la position de l'axe Ca-N dont l'orientation est précisée par l'angle polaire  $\lambda$  et l'angle azimuthal  $\phi$ .

Supposons pour  $\lambda$  une fonction de distribution normalisée de la forme :

$$f(\lambda) = \frac{\delta}{2 \text{ sh } \delta} e^{\delta \cos \lambda} \quad (V.17)$$

le paramètre  $\delta = \langle \cos^{-1} \lambda \rangle$  mesure l'amplitude des fluctuations de l'axe

$$\langle \cos \lambda \rangle = \coth \delta - 1/\delta$$

en utilisant cette loi de distribution après avoir effectué les moyennes sur les paramètres  $\phi$ ,  $\phi'$ ,  $\lambda$  et  $\mu$  ( $\mu = \sin^{-1} \frac{q}{R}$ ) on obtient (cf. le calcul analogue en annexe 5 pour plus de détails) :

$$A_0(q) = \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) [j_{\ell}(qR) S_{\ell}(\delta) P_{\ell}(\cos \mu)]^2 \quad (V.18)$$

où  $j_{\ell}(qR)$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $\ell$  et

$$S_{\ell}(\delta) = \frac{1}{2} \frac{\delta}{\text{sh} \delta} \int_0^{\pi} P_{\ell}(\cos \lambda) e^{\delta \cos \lambda} \sin \lambda \, d\lambda \quad (V.19)$$

$P_{\ell}$  étant le polynome de Legendre d'ordre  $\ell$ .

Ainsi le facteur de structure calculé est une fonction du paramètre  $\delta$  (ou  $\langle \cos \lambda \rangle$ ). On retrouve les cas limites décrits ci-dessus : pour  $\delta = 0$  on retrouve le modèle de distribution uniforme sur une sphère alors que  $\delta \rightarrow \infty$  redonne le modèle de rotation uniaxiale.

Pour ajuster l'EISF expérimental à 120 K il faut supposer une valeur moyenne de l'angle  $\lambda$  égal à 58 degrés ( $\delta = 2.0$ ). L'allure du facteur de structure ainsi obtenu est donné en figure 8. L'adéquation entre expérience et calcul est correcte aux faibles valeurs de  $q$  mais les valeurs expérimentales demeurent plus élevées pour les grands angles. Ce modèle ne rend donc pas compte de la position des protons. Ce résultat n'est pas surprenant si l'on considère la valeur peu vraisemblable de l'amplitude des fluctuations de l'axe imposée par le calcul ; en effet, étant donné la géométrie du composé on doit voir apparaître des empêchements stériques dès que la valeur moyenne de  $\lambda$  est supérieure à 45 degrés.

A ce stade de la réflexion nous avons essayé de tenir compte du fait que l'axe Ca-N pouvait fluctuer plus facilement dans quatre directions, décalées de 45 degrés par rapport aux 4 molécules d'ammoniac situés dans un plan perpendiculaire à l'axe. Ce modèle est illustré par la figure 9. Nous avons supposé une fonction de distribution pour l'angle azimuthal  $\phi$  pi-

quée selon 4 directions.

La fonction de distribution normalisée s'écrit alors :

$$g(\phi) = \frac{1}{2\pi I_0(\gamma)} e^{\gamma \cos 4\phi}$$

où  $I_0$  est la fonction de Bessel modifiée de première espèce et le paramètre  $\gamma$  mesure l'amplitude des fluctuations de l'axe selon les 4 directions choisies.

Le calcul suppose que les deux distributions selon  $\lambda$  et  $\phi$  ne sont pas couplées, c'est-à-dire que la loi de distribution totale puisse se mettre sous la forme :

$$h(\lambda, \phi) = f(\lambda) g(\phi)$$

Le calcul pour ce modèle compliqué admettant des fluctuations d'axes suivant des directions préférentielles est donné en annexe 5.

Le test de ce modèle a révélé que l'effet de cette correction était moins important que prévu.

Par rapport au modèle d'axe fluctuant dans un cône on constate que, pour une même valeur de  $\delta$ , le modèle en croix donne effectivement un EISF supérieur aux grands  $q$ , mais seulement d'un facteur maximum de 20% (pour  $\gamma = \infty$ ) alors que l'adéquation avec l'expérience nécessite un facteur 4.

De plus, ce modèle permettant des fluctuations de forte amplitude pour l'axe Ca-N est difficilement admissible au vu des résultats des expériences précédentes de spectroscopie inélastique dans le domaine de l'infrarouge<sup>125</sup>. Ces expériences indiquent en effet que les composés  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$  ont un squelette rigide puisqu'on retrouve tous les modes de vibration dans le même domaine d'énergie que ceux des sels  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6^{n+}, nX^-$ .

Il faut alors considérer que l'ensemble du complexe puisse osciller

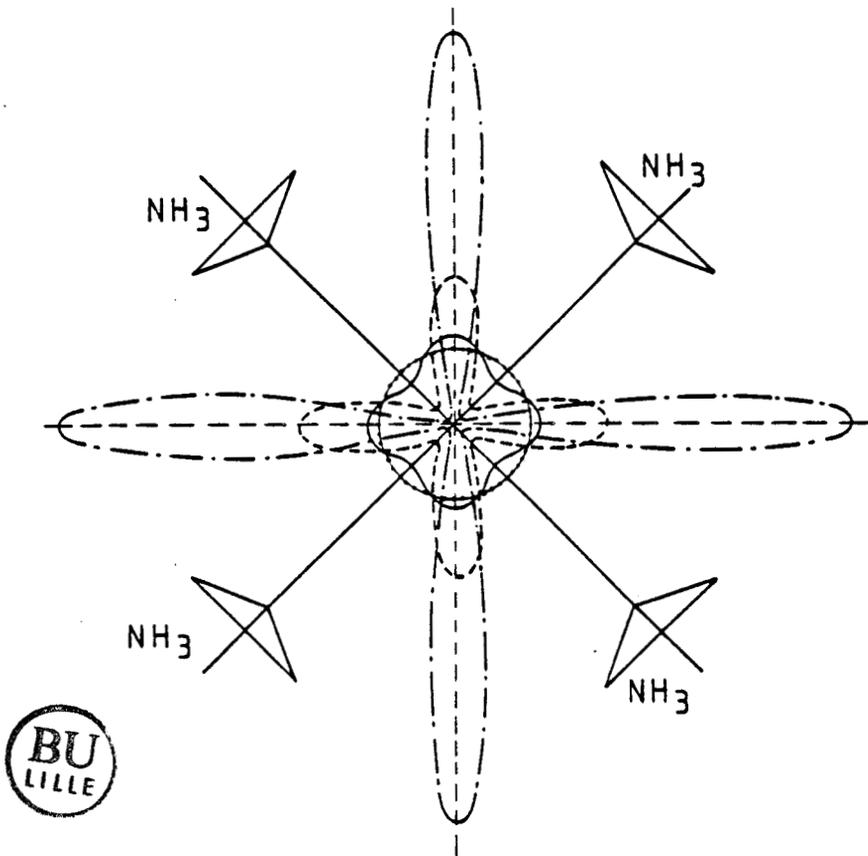


Figure V.9 Illustration de la loi de distribution en  $\cos 4\theta$  relative à l'angle azimutal  $\theta$  qui tient compte de l'existence de 4 directions préférentielles de fluctuation de l'axe Ca-N. On a représenté différentes courbes en fonction de la valeur du paramètre  $\gamma$

—,  $\gamma = 0$  (on retrouve le modèle de fluctuation uniforme de l'axe).  
 - - - ,  $\gamma = 0.5$  ; - - ,  $\gamma = 1.0$  ; - · - · - ,  $\gamma = 5.0$  ; lorsque  $\gamma$  est très grand la figure obtenue se réduit à une croix.

par rapport au centre de masse, les protons étant de plus animés d'un mouvement de rotation autour des axes Ca-N. Ce modèle de mouvement est vraisemblable puisque, à la différence des complexes ioniques  $Me(NH_3)_6^{n+}, nX^-$ , les liaisons locales extramoléculaires sont très faibles dans le composé métallique (solide de basse densité, sans liaisons hydrogène, sans liaisons ioniques). On peut ainsi supposer que la barrière d'énergie pour la rotation de toute la molécule est faible.

A partir des réflexions ci-dessus sur la possibilité d'observer deux types de mouvements différents, l'un de l'ensemble de la molécule  $Ca(NH_3)_6$ , l'autre des protons autour des axes Ca-N, on est amené à reconsidérer la procédure d'extraction de l'EISF expérimental.

Il faut noter que le programme d'ajustement des spectres expérimentaux utilisant 4 paramètres ne donne pas des résultats complètement satisfaisants : la séparation entre pics quasiélastique et élastique n'est pas aussi nette que l'on peut l'espérer et le calcul donne un terme de ligne de base (dépendant de  $q$ ) plus important que celui habituellement admis pour le spectromètre IN6.

Nous avons donc effectué un nouveau calcul de moindres carrés en introduisant un paramètre supplémentaire. On ajuste alors les spectres expérimentaux à l'aide d'une combinaison d'un pic élastique d'intensité variable (1 paramètre) et de deux courbes lorentziennes d'intensité et de largeur différentes (4 paramètres). Cette nouvelle procédure permet d'obtenir des valeurs de résidu beaucoup plus faibles ; l'intensité totale est alors presque indépendante de  $q$  indiquant un faible effet Debye Waller (reprise du terme de ligne de base fonction de  $q$  obtenu lors du premier ajustage dans l'expression de la lorentzienne la plus large). Les largeurs des deux lorentziennes ainsi obtenues sont très différentes : 0.12 meV et 1.5 meV à  $q = 1\text{\AA}^{-1}$ . L'EISF calculé dans ce cas est beaucoup plus faible aux grandes valeurs de  $q$  (de 0.09 à 0.12 au lieu de 0.16 à 0.20 dans le premier calcul) mais reste inchangé aux faibles angles. On remarque que la lorentzienne la plus étroite a une largeur très proche de la résolution de l'appareil ce qui risque d'induire des erreurs dans l'opération de déconvolution.

Ce second calcul souligne les difficultés à extraire correctement l'EISF à partir de nos mesures surtout s'il faut considérer 2 types de mouvements différents. Dans ce cas complexe, on ne pourra se limiter à une modélisation du facteur de structure élastique incohérent mais il faudra traiter le modèle complet permettant de calculer en même temps la diffusion quasiélastique. D'après ce qui précède le calcul devra prendre en compte un mouvement rapide de rotation uniforme des protons autour des axes de la molécule (large pic quasiélastique de temps caractéristique environ  $4.5 \cdot 10^{-13}$ s) et un mouvement plus lent de réorientation de l'ensemble de la molécule (lorentzienne étroite de temps caractéristique de l'ordre de  $5.6 \cdot 10^{-12}$ s très proche de la résolution de la machine de  $7 \cdot 10^{-12}$ s).

Dans l'état actuel de l'interprétation, on suppose donc un gel progressif du mouvement de réorientation de la molécule, le pic quasiélastique étroit associé étant progressivement absorbé dans le pic élastique en baissant la température. Ce phénomène explique l'augmentation continue de l'EISF dans la gamme de température de 160 K à 40 K.

Près de 40 K, le temps caractéristique de la rotation uniaxiale devient de l'ordre de la résolution de l'appareil et la variation plus rapide de l'EISF entre 30 et 40 K s'interprète par le fait que ce mouvement devient alors trop lent pour la machine utilisée.

Ces conclusions permettent de souligner les difficultés d'extraction du facteur de structure élastique incohérent de nos mesures ; il sera donc nécessaire de modéliser à la fois la diffusion élastique et la diffusion quasiélastique (selon un modèle du même type que celui utilisé par SEARS<sup>516</sup>).

## 2. Rotation quantique

L'existence de pics inélastiques à basse température dans ce domaine d'échange d'énergie pourra probablement s'interpréter selon l'une ou l'autre des hypothèses suivantes, cohérentes avec l'existence de deux mouvements différents :

i) - On peut considérer que les absorptions à des fréquences propres traduisent une rotation par effet tunnel des protons de la molécule d'ammoniac autour de l'axe rigide Ca-N. Dans ce cas les fréquences mesurées sont liées au moment d'inertie I de la molécule selon :  $\Delta E_{\text{rot}} = \alpha B$ ,  $B = \hbar^2/2I$ . On peut calculer le moment d'inertie de la molécule d'ammoniac solide, en tenant compte d'une géométrie pyramidale de la molécule caractérisée par les paramètres  $d_{\text{N-H}} = 1.06 \text{ \AA}$  et  $\widehat{\text{NHN}} = 107.5$  degrés déterminés à basse température (2K)<sup>517</sup>; on obtient alors  $B = 0.69 \text{ meV}$ . Les pics inélastiques dans le domaine du meV indiquent que, selon cette hypothèse, la barrière d'énergie s'opposant à la rotation serait relativement faible (quelques meV). Dans le cas d'une rotation libre des protons autour d'un axe rigide on s'attend à observer des lignes en position  $\Delta E = B, 4B, 9B, \dots$  à 0 K. L'interprétation des fréquences observées (environ 2B, 4B, 6B, 8B) nécessite la construction du diagramme donnant la séparation des niveaux en fonction de la barrière de potentiel<sup>511,512</sup>. Pour cela il faut définir la périodicité du potentiel compatible avec la structure (en  $\cos n\phi$  avec  $n = 3, 6$  ou  $12$ ) et résoudre les équations de Mathieu pour ce potentiel (résolution pour les périodicités 2, 3 et 6 données par GLODEN<sup>518</sup>). La détermination de la forme de ce potentiel ne pourra se faire qu'à partir d'une bonne connaissance de la structure basse température.

ii) - La seconde hypothèse fait intervenir des excitations des niveaux de libration de l'ensemble du complexe  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  ( $2B = 5 \text{ \mu eV}$ ). Pour examiner cette possibilité, il faut modéliser la forme du puits de potentiel à partir des données de structure.

Ces hypothèses ne constituent que des pistes de réflexion. L'interprétation définitive demande des mesures complémentaires aux plus faibles transferts d'énergie (spectromètre IN5 de résolution 10 eV) ainsi que l'analyse fine des mesures de structure.

e) *Conclusion : nécessité de connaître la structure à basse température*

Si l'interprétation complète de l'ensemble des résultats demande encore un travail important nous pouvons, dès à présent, tirer les conclu-

sions suivantes :

- Au-dessus de 40K les protons participent à des mouvements de grande amplitude ; ceci explique les problèmes rencontrés lors de l'interprétation des premières expériences de diffraction : il n'est en effet, pas possible de fixer les protons dans des positions figées à 77 K. Sur la base de ces résultats, préciser, à cette température, la géométrie de l'ammoniac (plane ou autre) semble difficile.

- L'extraction de l'EISF expérimental n'est pas chose facile ; il semble qu'il faille considérer deux mouvements de constantes de temps différentes, le mouvement le plus lent ayant une caractéristique proche de la résolution du spectromètre IN6.

- L'interprétation des variations observées entre 40 et 160 K suppose le traitement complet de la diffusion élastique et de la diffusion quasiélastique en fonction de la température.

- Enfin le problème posé par l'observation des pics inélastiques reste posé ; avant de l'aborder il faudra compléter l'interprétation des mouvements diffusionnels et disposer de données précises sur la structure basse température.

### III - DETERMINATION DE LA STRUCTURE PAR DIFFRACTION DE NEUTRONS

Nous ne donnerons dans ce paragraphe que les premiers résultats de l'expérience de diffraction de neutrons effectuée au cours de la rédaction de ce mémoire. L'interprétation complète des données n'étant pas terminée, nous nous bornerons à présenter quelques idées générales sur des points acquis<sup>519</sup>.

#### a) Conditions expérimentales

Les expériences ont été faites sur le spectromètre D1A de l'Institut Laue Langevin sur des échantillons deutérés (pour le deutérium,  $\sigma_{\text{coh}} = 5.6$  barns alors que  $\sigma_{\text{inc}} = 2$  barns. Les spectres ont été relevés pour six

températures différentes entre 6 et 150 K. Une première série de mesures a été faite en utilisant une longueur d'onde de 2.98 Å puisque les expériences de VON DREELE et al<sup>504</sup> ne donnent pas de pics aux grands angles à 77 K. Pour les basses températures une seconde expérience a été réalisée en utilisant une longueur d'onde inférieure (1.909 Å).

Le problème principal en ce qui concerne la préparation des échantillons réside dans l'impossibilité d'obtenir des monocristaux pour les composés solides de métaux dans l'ammoniac et la difficulté d'obtenir des bonnes poudres (l'existence d'orientation préférentielle rendant très difficile l'analyse des résultats). Cette difficulté a pu être résolue en utilisant la méthode de préparation d'échantillon déjà décrite pour les expériences d'inélastique (cf. § II.b.1) qui donne des poudres extrêmement fines ( $\approx 0.1 \mu$ ). Bien que nous ayons vérifié que l'isotropie était à peu près parfaite, nous avons pris la précaution de faire tourner l'échantillon, afin de moyenniser tout effet d'orientation préférentielle. La durée d'une mesure a été de 6 heures pour  $\lambda = 2.98 \text{ \AA}$  et de douze heures pour  $\lambda = 1.909 \text{ \AA}$ .

#### b) Analyse des résultats

La figure V.10 donne un spectre typique obtenu à 6 K pour  $\lambda = 1.909 \text{ \AA}$ . On relève 26 pics visibles ce qui permet de conclure sans ambiguïté que le composé cristallise dans un système cubique centré, avec deux molécules par maille, la dimension de l'arête du cube étant de  $8.92 \text{ \AA}$ . Ce résultat se retrouve pour toutes les températures étudiées de 140 à 4 K ; il n'y a donc aucune transition de phase donnant lieu à un réarrangement ordonné des molécules de  $\text{ND}_3$  à basse température. La symétrie d'ordre 3 de la molécule d'ammoniac ne permet pas de positionner tous les atomes de la molécule  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_6$  dans une maille cubique : on doit donc admettre qu'à basse température les molécules d'ammoniac sont gelées de manière désordonnée (verre moléculaire).

L'analyse des données n'est pas complètement définitive (il reste quelques petits détails à élucider, notamment l'intensité de quelques pics aux grands angles n'est pas correctement prise en compte pour le spectre à 6 K) mais les conclusions générales sont les suivantes

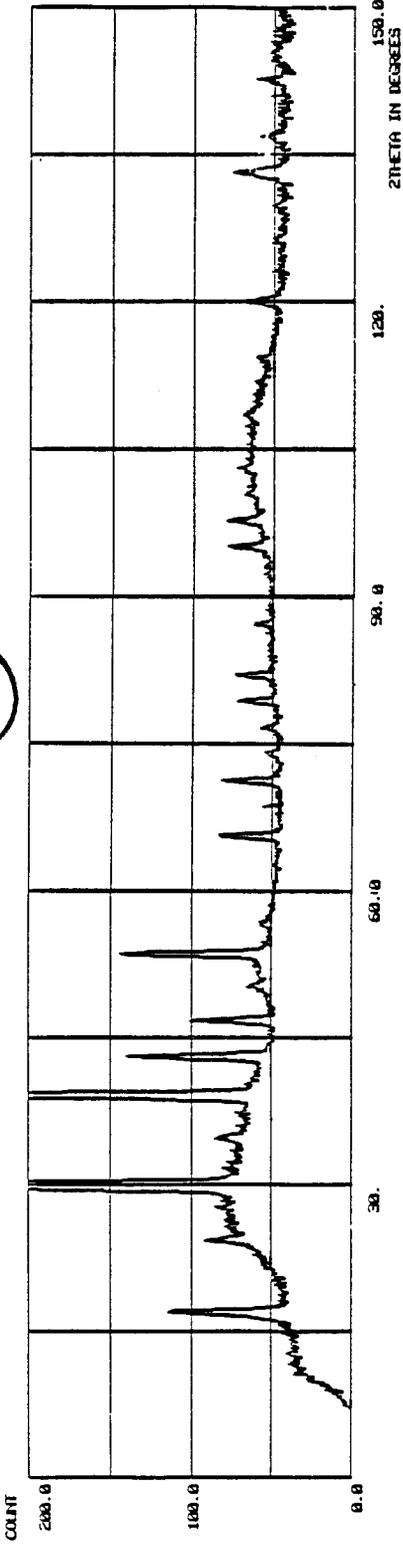


Figure V.10 Spectre type de diffraction obtenu à 4 K pour le composé  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  en utilisant une longueur d'onde de 1.909 Å.

- A haute température (140 K) on ne peut pas rendre compte de l'expérience si l'on impose aux molécules d'ammoniac d'être en position (x00) sur les axes de la molécule en supposant une coordination octaédrique de l'atome de Ca. La meilleure interprétation suppose une délocalisation très importante des molécules d'ammoniac ; on trouve notamment que les groupes ND<sub>3</sub> sont pratiquement libres à la surface d'une sphère de rayon d'environ 3 Å.

Par exemple on trouve un résidu de 0.054 si l'on impose une probabilité de distribution sur une sphère modulée par un facteur de structure de la forme :

$$F_{rot}(\vec{q}) = b_{Ca} + \sum_{j=1}^2 b_j n_j \sum_{\ell=0}^{4,6} a_j i^{\ell} j_{\ell}(q\rho_j) K_{\ell 1}(\Omega, q)$$

avec  $j = 1$  pour les atomes d'azote ( $n_1 = 6$ ,  $b_1 = b_N$ )

$j = 2$  pour les atomes de deutérium ( $n_2 = 18$ ,  $b_2 = b_D$ ),  $K_{\ell 1}$  étant les harmoniques cubiques.

Ce désordre des groupements ND<sub>3</sub> est en très bon accord avec les résultats obtenus sur l'EISF lors de l'analyse des données d'IN6.

- A basse température 6 K, il est impossible d'obtenir un raffinement correct en positionnant les molécules d'ammoniac avec la géométrie habituelle sur les axes du cube (x00) comme le supposent les travaux antérieurs. L'analyse de Fourier révèle des taches de diffraction selon les directions 111. Si on laisse aux groupements ND<sub>3</sub> la liberté d'occuper à la fois les sites 100 et 111, le calcul donne un résidu de 0.051 pour une configuration où 80% des ammoniacs sont en position 100 et 20% en 111.

Ce résultat est à comparer avec le calcul de VON DREELE et al qui donne un résidu de 0.095 en imposant une distorsion importante de la molécule d'ammoniac. Nos résultats permettent de contester le modèle d'ammoniac plat.

Dans le domaine des températures intermédiaires, on remarque des va-

riations importantes d'intensité pour certains pics, surtout entre 35 et 45 K, région où l'on note un changement qualitatif marqué pour l'EISF et l'élargissement quasiélastique. Toute l'analyse de cette région reste à faire.

#### IV - CONCLUSION

L'étude du composé  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  se révèle être un thème très riche mais également très compliqué et bien que le nombre de données (en diffusion inélastique et structure) accumulées depuis quelques années soit relativement important, on doit néanmoins les considérer comme des résultats préliminaires.

Les conclusions qui ont déjà pu être tirées de ces premières expériences ont été discutées à la fin des paragraphes 2 et 3. Ces résultats nous ont également permis de définir avec précision le cahier des charges des nouvelles mesures qui sont nécessaires pour définir simultanément les caractères dynamiques et structuraux du système.

Des expériences de diffusion inélastiques sur les spectromètres IN5 et IN10 auront pour objectif l'étude des plus faibles transferts d'énergie. Changer la résolution permettra de séparer sans ambiguïté le pic élastique de la diffusion quasiélastique au-dessus de 30 K et de rechercher l'existence éventuelle de pics en dessous de 0.5 meV. L'effet isotopique permettra de choisir de manière claire entre les hypothèses avancées pour rendre compte des pics inélastiques.

Parallèlement seront entreprises des expériences de diffraction sur les diffractomètres D2B et D1A en vue d'obtenir les spectres aux grands angles à toute température, les pics aux grands angles étant plus sensibles aux détails. L'utilisation du nouvel appareil D2B augmentera la résolution.

Ces deux types d'expérience ont été acceptées par les conseils scientifiques de l'ILL pour l'automne 1985.

## BIBLIOGRAPHIE

### OUVRAGES GENERAUX

- 1 Solutions Métal-Ammoniac, Colloque Weyl I, 1964,  
G. LEPOUTRE and M.J. SIENKO, Eds., (Benjamin, New York)
- 2 Métal-Ammonia solutions, Colloque Weyl II, 1970,  
J.J. LAGOWSKI and M.J. SIENKO, Eds., (Butterworths London)
- 3 Electrons in fluids, Colloque Weyl III, 1973,  
J. JORTNER and N.R. KESTNER, Eds, (Springer Verlag., New York)
- 4 Electrons in fluids - The nature of Metal-Ammonia Solutions,  
Colloque Weyl IV, 1975, J. Phys. Chem., 79, 2789
- 5 The fifth International conference on Excess Electrons and  
Metal-Ammonia solutions, Colloque Weyl V, 1980, J. Phys.Chem.,84, 1065
- 6 The sixth International Conférence on Excess Electrons and  
Metal-Ammonia solutions, Colloque Weyl VI, 1984, J. Phys. Chem., 88, 3699
- 7 Metal-Ammonia solutions, 1972, W.L. Jolly Ed., (Dowden, Hutchinson  
and Ross, Strondsburg, Pennsylvania)
- 8 J.C. THOMPSON, 1976, Electrons in Liquid Ammonia, (Oxford University Press,  
New York)

### CHAPITRE 1

- 101 M.H. COHEN, J.C. THOMPSON, 1969, Adv. Phys., 17, 857
- 102 G. LEPOUTRE, J.P. LELIEUR, 1970, réf.2, p.247
- 103 G. LEPOUTRE, 1973, réf.3, p.181

- 104 N.F. MOTT, a-1968, Rev. Mod. Phys., 40, 677  
b-1974, Metal Insulator Transitions (Taylor et Francis, London)  
c-1980, J. Phys. Chem., 84, 1199
- 105 J.V. ACRIVOS, N.F. MOTT, 1971, Phil. Mag., 24, 19
- 106 U. EVEN, R.D. SWENUMSON, J.C. THOMPSON, 1977, Can.J.Chem., 55, 2240
- 107 P. DAMAY, P. CHIEUX, G. LEPOUTRE, 1971, Ber. Bunsenges., 75, 642
- 108 U. SCHINDEWOLF, 1970, ref.2, p.199
- 109 M.J. SIENKO, 1963, ref.1, p.23
- 110 M.J. SIENKO, P. CHIEUX, 1970, ref.2, 339
- 111 P. CHIEUX, Ph.D. Thesis, Cornell University, 1970, Ithaca, New York, USA
- 112 N.F. MOTT, E.A. DAVIS, 1971, Electronic processes in non crystalline materials, (Clarendon Press, Oxford)
- 113 N.F. MOTT, 1975, J. Phys. Chem., 79, 2915
- 114 J. JORTNER, M.H. COHEN, a-1973, J. Chem. Phys., 58, 5170  
b-1975, J. Chem. Phys., 79, 2900  
c-1976, Phys. Rev.B, 13, 1548
- 115 P. DAMAY, P. SCHELLER, 1975, J. Phys. Chem., 79, 2930
- 116 P. DAMAY, P. CHIEUX, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1203
- 117 P. CHIEUX, P. DAMAY, J. DUPUY, J.F. JAL, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1211
- 118 N. MAMMANO, 1970, ref.2, p.367
- 119 T. DAVID, W.S. GLAUNSINGER, S. ZOLOTOV, M.J. SIENKO, 1973, Ref.3, p.323

- 120 F.W. CAGLE, H.J. HOLLAND, 1963, Communication à la 145ème réunion de l'A.C.S., New York, USA
- 121 N. MAMMANO, M.J. SIENKO, 1970, J. Solid State Chem., 1, 534
- 122 R.B. VON DREELE, W.S. GLAUNSINGER, A.L. BOWMAN, J.L. YARNELL, J. Phys. Chem., 79, 2992
- 123 W.S. GLAUNSINGER, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1163
- 124 W.S. GLAUNSINGER et Al., 1984, J. Phys. Chem., 88, 3860
- 125 P. DAMAY, P. CHIEUX, en cours de publication

## CHAPITRE II

- 201 R.D. NASBY, 1968, Ph.D. Thesis, University of Texas, Austin, USA
- 202 R.D. NASBY, J.C. THOMPSON, 1970, J. Chem. Phys., 53, 109
- 203 F.J. DYSON, 1955, Phys. Rev., 98, 349
- 204 P.P. EDWARDS, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1215
- 205 R.L. HARRIS, J.J. LAGOWSKI, 1981, J. Phys. Chem., 85, 856
- 206 C.A. HUTCHINSON, R. PASTOR, a-1953, Rev. Mod. Phys., 25, 285  
b-1953, J. Chem. Phys., 21, 1959
- 207 V.L. POLLAK, 1961, J. Chem. Phys., 34, 864
- 208 D.E. O'REILLY, a-1961, J. Chem. Phys., 35, 1856  
b-1964, J. Chem. Phys., 41, 3729  
c-1964, J. Chem. Phys., 41, 3736  
d-1969, J. Chem. Phys., 50, 4743

- 209 C.A. HUTCHINSON, D.E. O'REILLY, 1961, J. Chem. Phys., 34, 1279
- 210 R.H. LAND, D.E. O'REILLY, 1967, J. Chem. Phys., 46, 4496
- 211 A. DEMORTIER, G. LEPOUTRE, 1970, C.R. Acad. Sci. Paris, 268, 453
- 212 W.S. GLAUNSINGER, 1972, Ph.D.Thesis, Cornell University, Ithaca  
New York USA
- 213 R.J. PECK, W.S. GLAUNSINGER, 1981, J. Magn. Reson., 45, 48
- 214 P. DAMAY, M.J. SIENKO, 1975, J. Phys. Chem., 79, 3000
- 215 S.I. CHAN, J.A. AUSTIN, O.A. PAEZ, 1970, ref.2, p.425
- 216 R. CATTERAL, 1965, J. Chem. Phys., 43, 2262
- 217 J.R. BUNTAINE, a-1980, Ph.D. Thesis, Cornell University, Ithaca, New York,  
b-M.J. SIENKO, P.P. EDWARDS, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1230
- 218 P. DAMAY, J.P. LELIEUR, P. DEVOLDER, 1980, Journal de Physique, 41, C8-24
- 219 J.I. KAPLAN, 1959, Phys. Rev., 115, 575
- 220 J. WINTER, 1971, Magnetic Resonance in metals, Chap.X,  
International series of Monographs in Physics (Oxford University Press,  
London)
- 221 J.D. JACKSON, 1962, Classical Electrodynamics, (J. Wiley, London), Chap.VII
- 222 G. FEHER, A.F. KIP, 1955, Phys. Rev., 95, 337
- 223 W.S. GLAUNSINGER, M.J. SIENKO, 1973, J. Magn. Reson., 10, 253
- 224 A.C. CHAPMAN, P. RHODES, E.F. SEYMOUR, 1957, Proc. Phys. Soc., 70,4B,345

- 225 P. DAMAY, F. LECLERCQ, P. DEVOLDER, 1984, J. Phys. Chem., 88, 3760
- 226 G. LEPOUTRE, 1953, Ph.D. Thesis, Yale University, New Haven, Connecticut  
U.S.A.
- 227 K.G. BREITSCHWERDT, a-H. RADSCHWEIT, 1969, Phys. Lett., 29A, 381  
b-W. SCHMIDT, 1970, Z. Naturf., 25A, 1467  
c-H. RADSCHWEIT, 1971, Ber. Bunsenges., 75, 644  
d-H. RADSCHWEIT, 1973, ref.3, 315  
e-H. RADSCHWEIT, H. WOLZ, 1974, Amorphous and Liquid  
Semiconductors, (Taylor and Francis, London), p.1337
- 228 D.W. MAHAFFEY, D.A. JERDE, 1968, Rev. Mod. Phys., 40, 710
- 229 Y. NAKAMURA, M. NIIBE, S. SHIMOJI, 1984, J. Phys. Chem., 88, 3755
- 230 K.F. HERZFELD, 1927, Phys. Rev., 29, 701
- 231 T.G. CASTNER, 1980, Phys. Rev. B, 21, 3523
- 232 W.W. WARREN, F. HENSEL, 1982, Phys. Rev. B, 26, 5980
- 233 J.C. THOMPSON, 1984, J. Solid State Chem., 54, 308
- 234 W.L. Mc MILLAN, 1981, Phys. Rev. B, 24, 2739
- 235 P.A. LEE, 1982, Phys. Rev. B, 26, 5882
- 236 G.S. GREST, P.A. LEE, 1983, Phys. Rev. Letters, 50, 693
- 237 Y. GEFEN, Y. IMRY, 1983, Phys. Rev. B, 28, 3569
- 238 S. HAHNE, U. SCHINDEWOLF, 1975, J. Phys. Chem., 79, 2922

CHAPITRE III

- 301 M.E. FISHER, 1964, J. Math. Phys., 5, 944
- 302 M.E. STANLEY, 1971, "Introduction to Phase transitions and Critical Phenomena", The International series of monographs on Physics (Clarendon Press Oxford)
- 303 D. SETTE, 1973, "Critical Phenomena", Essays in Physics, 95, Editors : G.K.T. CONN and G.N. FOWLER, (Academic Press London)
- 304 R.B. GRIFFITHS, J.C. WHEELER, 1970, Phys. Rev.A., 2, 1047
- 305 M.E. STANLEY; ref. 302, p.21
- 306 L. LANDAU et E. LIFCHITZ, 1967, Physique Statistique, Chap.XII, Edition Mir (Moscou)
- 307 J.P. HANSEN, J.R. MAC DONALD, 1976 "Theory of Simple Liquids", Chap.2, (Academic Press, London)
- 308 P. DAMAY, G. LEPOUTRE, 1972, J. Chim. Phys., 1276
- 309 T.L. HILL, 1956, Statistical Mechanics, Chap.IV, (Mc Graw Hill, New York) USA
- 310 A.B. BHATHIA et D.E. THORNTON, 1970, Phys. Rev.B, 2, 3004
- 311 L. VAN HOVE, 1954, Phys. Rev., 95, 249
- 312 J.P. HANSEN, ref. 307, Chap. V
- 313 L.S. ORNSTEIN, F. ZERNIKE, 1918, Physik. Z., 19, 134
- 314 Ref. 302, Chap.3

- 315 P.C. HOHENBERG, 1978, Critical Phenomena in Fluids in microscopic structure and dynamics of liquids. J. DUPUY et A.J. DIANOUX, Eds, (Plenum Press, Londres)
- 316 B. WIDOM, 1965, J. Chem. Phys., 43, 3892  
B. WIDOM, J.S. ROWLINSON, 1970, J. Chem. Phys., 52, 1670
- 317 P. DAMAY et P. CHIEUX, 1980, J. Chim. Phys., 77, 247
- 318 H.R. BRONSTEIN, M.A. BREDIG, 1958, J. Amer. Chem. Soc., 80, 2077  
1958, J. Amer. Chem. Soc., 77, 307  
1962, J. Chem. Phys., 37, 677
- 319 T.S. VENKATARAMAN, L.M. NARDUCCI, 1977, J. Phys. C : Solid State Phys, 10, 2849
- 320 P. DAMAY, P. CHIEUX, 1979, Z. Naturforsch. A, 34, 804
- 321 P. CHIEUX, 1974, Phys. Lett.A, 48, 493  
1975, J. Phys. Chem., 79, 2891
- 322 P. DAMAY, F. LECLERCQ, P. CHIEUX, 1984, 88, 3734
- 323 P. CHIEUX, P. DAMAY, 1978, Chem. Phys. Letters, 58, 619
- 324 P. CHIEUX, P. DAMAY, J. DUPUY, J.F. JAL, 1980, J. Phys. Chem.,84, 1211
- 325 F. LECLERCQ, P. DAMAY, P. CHIEUX, 1983, Annual I.L.L. Report, p.153
- 326 F. LECLERCQ, P. DAMAY, P. CHIEUX soumis pour publication
- 327 M. ROTH communication privée.
- 328 R.L. SCOTT, 1978, "Chemical Thermodynamics". The Chemical Society London, p.238

- 329 M.J. BUCKINGHAM, 1972, Phase transitions and critical phenomena, Vol.2, C. DOMB, M.S. GREEN, Eds., (Academic Press, Londres).
- 330 P. DAMAY, F. LECLERCQ, en cours de rédaction
- 331 S.C. GREER, 1976, Phys. Rev. A, 14, 1770  
S.C. GREER, B.K. DAS, A. KUMAR, E.S.R. GOPAL, 1983, J. Chem. Phys., 79, 4545

#### CHAPITRE IV

- 401 F. LECLERCQ, P. DAMAY, 1985 à paraître au J. de Physique dans le numéro d'Août.
- 402 B. WIDOM et S. ROWLINSON, 1970, J. Chem. Phys., 52, 1670
- 403 B. WIDOM et F.H. STILLINGER, 1973, J. Chem. Phys., 58, 616
- 404 R.G. JOHNSTON, M.R. MEADOWS, R.C. MOCKLER, W.J. O'SULLIVAN, 1983, Chem. Phys. Lett., 96, 575
- 405 J.H. HILDEBRAND et R.L. SCOTT, 1950, The solubility of nonelectrolytes, (Reinhold Publishing Corporation, New York)
- 406 M. SIMON, A.A. FANNIN, C.M. KNOBLER, 1972, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 76, 321
- 407 V.L. GINZBURG, 1960, Soviet Phys. Solid State, 2, 1824
- 408 A.P. LEVANYUK, 1959, Soviet Phys. JETP, 9, 571
- 409 P. CHIEUX, P. DAMAY, J. DUPUY and J.F. JAL, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1211
- 410 A.B. BHATHIA Communication personnelle

## CHAPITRE V

- 501 W.J. Mc DONALD, J.C. THOMPSON, D.E. BOWEN, 1964, Bull. Am. Chem. Soc., 9, 735
- 502 D.A. JACOBS, T.J. MAJORS, W.D. MAC CORMICK, 1984, J. Phys. Chem., 88, 3877
- 503 K.B. RAWLINGS, R.F. MARZKE, W.S. GLAUNSINGER, 1984, J. Phys. Chem., 88, 3880
- 504 R.B. DREELE, W.S. GLAUNSINGER, A.L. BOWMAN, J.L. YARNELL, 1975, J. Phys. Chem., 79, 2992
- 505 F.W. CAGLE, H.J. HOLLAND, 1963, 145 th National Meeting of the American Chemical Society, New York, N.V.
- 506 R.B. VON DREELE, W.S. GLAUNSINGER, P. CHIEUX, P. DAMAY, 1980, J. Phys. Chem., 84, 1172
- 507 A.J. LEADBETTER, R.E. LECHNER, 1979, The Plastically cristalline state, chap.8, p.285, J.N. SHERWOOD Edt., (J. WILEY, New York)
- 508 J.P. HANSEN, J.R. Mc DONALD, 1976, Theory of simple liquids, p.214, (Academic Press, LONDON)
- 509 R. SCHERM, 1972, Ann. Phys., 7, 349
- 510 F. VOLINO, 1978, "Microscopic structure and dynamics of liquids", J. DUPUY and A.J. DIANOUX, Edts, (Plenum Press, New York)
- 511 R.K. THOMAS, 1979, Chem. Soc. special periodical report in molecular spectroscopy, 6, 232
- 512 A. HULLER, W. PRESS, 1978, "Neutron Inelastic Scattering, I.A.E.A., Vienna

- 513 F. LECLERCQ, P. DAMAY, P. CHIEUX, 1984, J. Phys. Chem., 88, 3886  
(tiré à part de l'article en annexe IV)
- 514 F. VOLINO, A.J. DIANOUX, 1977, Mol. Phys., 34, 1263
- 515 F. VOLINO, A.J. DIANOUX, H. HERVET, 1976, J. de Physique, 6, C 3-55
- 516 V.F. SEARS, a - 1966, Can. J. of Phys., 44, 1279  
b - 1966, Can. J. of Phys., 44, 1299  
c - 1967, Can. J. of Phys., 45, 237
- 517 A.W. HEWAT, C. RIEKEL, 1979, Acta crystallographica, A35, 569
- 518 R.F. GOLDEN, 1970, rapport EURATOM (EUR 4549f)
- 519 F. LECLERCQ, P. DAMAY, W. PRESS, P. CHIEUX, 1985, ILL Report



## ANNEXE I

*J. Phys. Chem.* 1984, 88, 3760-3764

### Electron Spin Resonance of Lithium-Ammonia Solutions in the Range of the Metal to Nonmetal Transition

Pierre Damay,\* Françoise Leclercq,

Laboratoire de Chimie Physique L.A.253 CNRS-E.HEI, 59046 Lille Cédex, France

and Pascal Devoider

Université des Sciences et Techniques de Lille, U.E.R. de Chimie-59650 Villeneuve D'Ascq, France

(Received: August 24, 1983; In Final Form: October 30, 1983)

A detailed ESR investigation of lithium-ammonia solutions in the metal to nonmetal range is presented. The shape of the ESR line is studied with the Dysonian formalism. In order to get the precision that our data require, we derived the analytical expression for the first and second derivatives of the Dysonian line. The line parameters (width, asymmetry,  $g$  shift) are determined as a function of temperature for 21 samples. Some differences with the Dysonian line appear in the dilute range (1.5% in metal). As for several transport properties (conductivity, thermopower, etc.) the temperature coefficient of the line width shows a maximum at 2.5%. The abrupt variation of the  $g$  shift at 2.4% seems to locate the metal to nonmetal transition in a very narrow concentration range. The temperature coefficient of the  $g$  shift indicates that the locus of the transition shifts toward lower concentration as the temperature increases.

#### Introduction

The metal to nonmetal transition in solutions of alkali metal and alkaline earth metals has been a subject of interest and controversy during the past 10 years. In disordered systems most of the physical properties and particularly transport properties are strongly influenced by the local structure and the molecular dynamics. It is thus expected that experimental methods acting as local probes will provide the most valuable information. Conduction electron spin resonance (CESR) has been recognized<sup>1</sup> as a powerful technique to study the metal to nonmetal transition mostly since the resolution of recent apparatus allows one to measure the temperature dependence of the line parameters.

We have published CESR results for lithium-ammonia solutions<sup>2</sup> but the temperature variations of the parameters seemed at first sight somewhat erratic in the 1.5-3 MPM (mole percent metal) range (although the apparatus resolution was good). So

we decided to undertake a more detailed study in this range of concentration where several transport properties show an extremum.<sup>3</sup>

The analysis of the data is based on the Dyson equation<sup>4</sup> for a thick plate for which a numerical resolution has been given by Feher and Kip.<sup>5</sup> A more precise resolution was needed for analyzing our data; we report in the Appendix the result of the analytical expression we derived for the first and the second derivative of the line. This new resolution of the Dyson equation allows an accurate determination of the line parameters and permits an easy check of the thick plate model. Indeed this model should not be valid in the 1 MPM range since the skin depth reaches 1 mm (the sample thickness is 2.5 mm).

We report here the ESR results obtained for 21 lithium-ammonia samples with very dense scanning in the 1.5-4 MPM concentration range.

(3) J. C. Thompson in "Electrons in Liquid Ammonia", Clarendon Press, Oxford, 1976.

(4) F. J. Dyson, *Phys. Rev.*, 98, 349 (1955).

(5) G. Feher and A. F. Kip, *Phys. Rev.*, 98, 337 (1955).

(1) P. Damay and M. J. Sienko, *J. Phys. Chem.*, 79, 3000 (1975).

(2) P. Damay, J. P. Lelieur, and P. Devoider, *J. Phys.*, 41, C8-24 (1980).

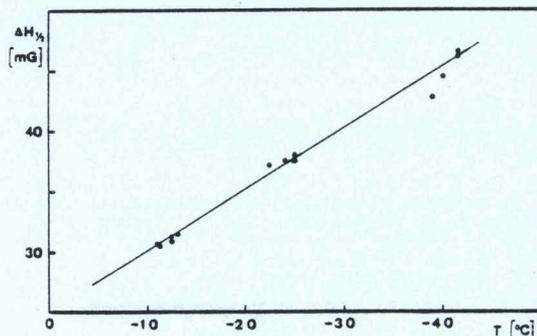


Figure 1.  $\Delta H_{1/2}$  as a function of temperature for a sample at 0.48 MPM. As can be seen from this typical curve we choose to cycle on three different temperatures (about  $-10$ ,  $-30$ , and  $-50$  °C) for the determination of the temperature coefficient.

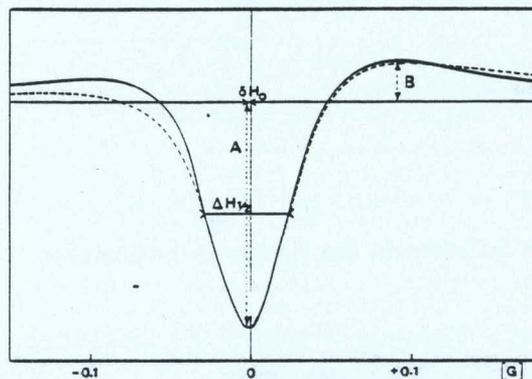


Figure 2. Experimental first derivative line (—) obtained for a sample at 1.49, MPM at  $T = -28.8$  °C. The asymmetry ratio  $A/B$  is 6.02 and the width at half-height is 50.0 mG. Relatively strong discrepancies from the Dysonian theoretical shape (---) are due to the important skin depth in dilute solutions. Data processing gives  $T_2 = 1.396 \times 10^{-8}$  s and  $R = 0.4272$ .

### Experimental Section

Samples have been prepared in the usual way.<sup>2</sup> The lithium was handled under argon in a glovebox; the amount of ammonia condensed on the metal was determined by gas volumetric analysis, giving a good estimation of the concentration. After the experiments are completed, the samples were dissolved in distilled water; the total amount of ammonia and metal was determined by acid-base titration and the metal was analyzed by atomic absorption.

The experiments have been performed on a Varian E 109 spectrometer. The field sweeping was controlled via the Varian fieldlock unit which locks the field on the resonance of the DPPH. The temperature was stabilized to the nearest degree.

In the previous experiments<sup>2</sup> runs were performed every 5 °C from  $-5$  to  $-50$  °C but the temperature coefficient reproducibility was not always very good. We thus chose to do the experiments near only three temperatures and to repeat the same runs several times to have a better check of the reproducibility. The width at half-height  $\Delta H_{1/2}$  for a typical run is given in Figure 1 for three temperatures.

### Data Analysis and Results

The theory of ESR in metals was derived by Dyson<sup>4</sup> for samples with dimension larger than the skin depth  $\delta$ . A numerical resolution of the Dyson equation has been given by Feher and Kip<sup>5</sup> for the first derivative of the signal and by Glaunsinger and Sienko<sup>6</sup> for the second derivative.

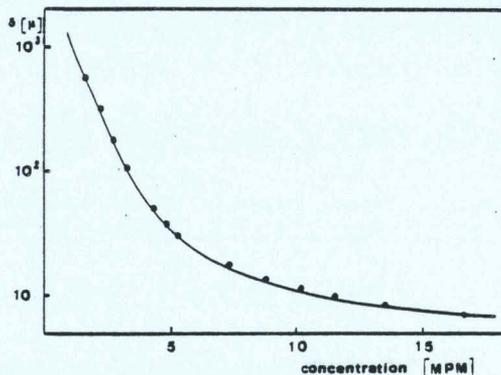


Figure 3. Skin depth  $\delta$  as a function of concentration for solutions of lithium in ammonia at the X-band frequency.

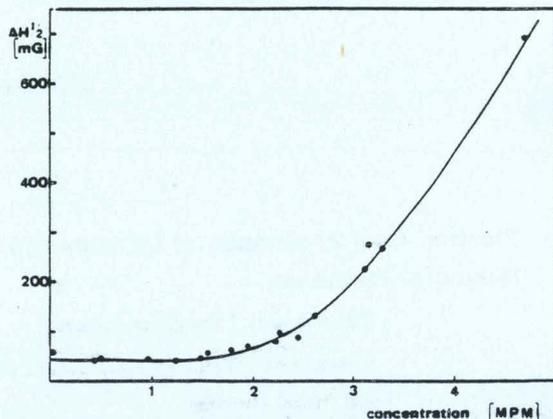


Figure 4. Width at half-height  $\Delta H_{1/2}$  at  $-35$  °C against lithium concentration.

For thick plate metals the two branches of the line (high field, low field) are not equal (Figure 2). The basic parameter which determines the line shape is the ratio  $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ , where  $T_D$  is the diffusion time of the electrons through the skin depth  $\delta$ , and  $T_2$  is the spin-lattice relaxation time. For each derivative, these authors give a graph for  $R$  as a function of the asymmetry ratio  $A/B$ ; then other graphs give  $\gamma T_2 \Delta H_{1/2}$ ,  $\gamma T_2 \Delta H_{pp}$  and  $\gamma T_2 \delta H_0$  as a function of  $R$  where  $\gamma$  is the gyromagnetic ratio and  $\Delta H_{1/2}$ ,  $\Delta H_{pp}$ , and  $\delta H_0$  are the width at half-height, the peak-to-peak distance, and the shift of the maximum of the main branch from the real resonance field. From this the values of  $T_2$ ,  $T_D$ , and  $g$  are easily obtained.

A detailed study of the ESR in the nonmetal-to-metal concentration range encounters two difficulties; the thick-plate hypothesis fails when the skin depth becomes of the order of the sample size making it essential to compare the shape of each of the 400 spectra with the Dysonian line. The precision obtained for the parameters from the graphs is not very good and it was not possible from these to determine precise temperature coefficients. We thus performed an analytical derivation of the Dyson equation (see Appendix) for a thick plate and we calculated the line shape for several hundred values of  $R$ . The value for any  $R$  was obtained by interpolation. Thus when the actual height of both branches  $A$  and  $B$  of the line, the position of the line relative to the DPPH signal, and the value of  $\Delta H_{1/2}$  were input in the computer program, we obtained the values of  $T_2$ ,  $T_D$ , and the  $g$  shift and a drawing of the Dyson line in actual size which could

(6) W. S. Glaunsinger and M. J. Sienko, *J. Mag. Reson.*, 10, 253 (1973).

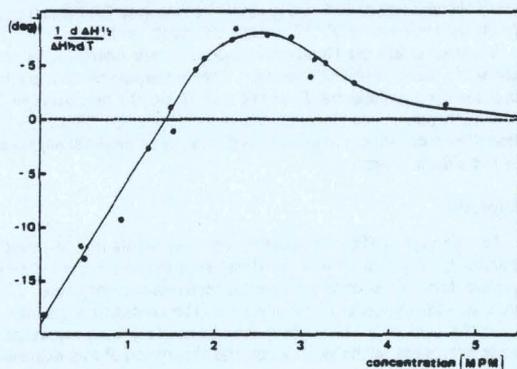


Figure 5. Normalized temperature coefficient of width at half-height at  $-35^\circ\text{C}$  vs. lithium concentration.

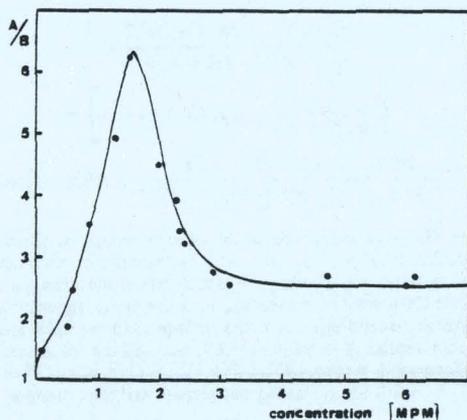


Figure 6. Asymmetry ratio  $A/B$  of the first derivative vs. the lithium concentration at  $-35^\circ\text{C}$ .

easily be compared to the experimental one.

**Line Shape.** The fit between the experiment and theory is perfect for concentrated solutions. Small differences are visible in the 2–3% range but the discrepancy becomes more important near 1.5% as seen in Figure 2. At these concentration the skin depth is about 1 mm as can be seen in Figure 3.

**Line Width.** In Figure 4 the values of  $\Delta H_{1/2}$  are given for concentrations up to 4.5 MPM at  $-35^\circ\text{C}$ . It is seen that, below 1.5 MPM, the line width remains constant even though the shape suffers large modifications, going from a symmetric to a Dysonian line. Then the line width starts to increase rapidly to reach 790 mG at 4.5 MPM and 3.8 G at 20 MPM.

Figure 5 shows the temperature coefficient of the line width at  $-35^\circ\text{C}$ . One of the interesting results of this study was finding a maximum for the temperature coefficient at 2.5 MPM, as for the conductivity and the thermoelectric power. The coefficient is negative below 1.4 MPM as well as for the concentrated solutions (above 7 MPM).

**Asymmetry Ratio  $A/B$ .** The asymmetry ratio  $A/B$  and its temperature coefficient are given in Figures 6 and 7; the values of  $A/B$  are constant for concentration larger than 3 MPM; this constant is equal to the limiting value of the Dyson theory for  $T_D$  much larger than  $T_2$  ( $A/B \approx 2.6$ ). Below 3 MPM the ratio increases rapidly indicating that  $T_2$  gets longer than  $T_D$ . The maximum at 1.5 MPM and the decrease for concentration lower than 1.5 MPM are attributed to the failure of the thick-plate approximation and do not bear any physical significance. The value of 1.5 MPM will be taken as the limit for the application of the Dysonian thick-plate line for our samples whose diameter

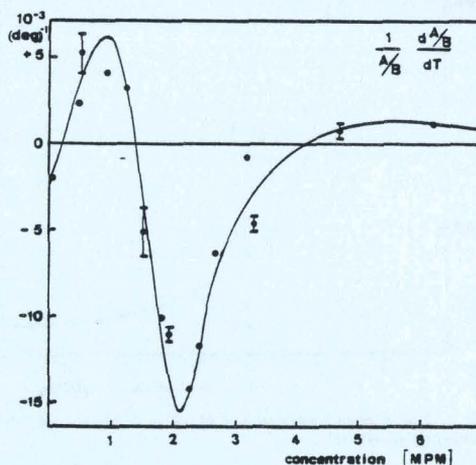


Figure 7. Normalized temperature coefficient  $(B/A) d(A/B)/dT$  vs. the lithium concentration at  $-35^\circ\text{C}$ .

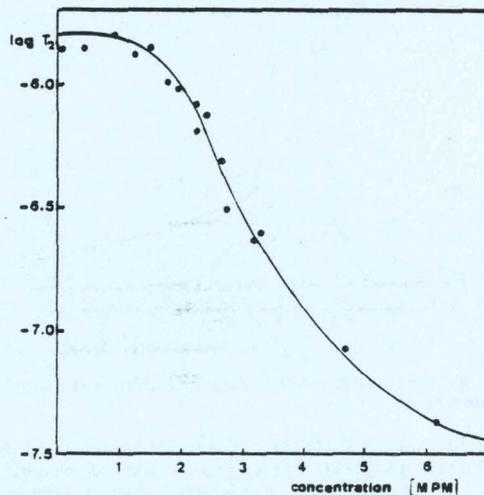


Figure 8. Logarithmic representation of  $T_2$  as a function of lithium concentration at  $-35^\circ\text{C}$ .

were 2.5 mm. At 1.5 MPM the skin depth is equal to 0.7 mm.

**Spin-Orbit Relaxation Time  $T_2$  and Diffusion Time  $T_D$ .** The results for  $T_2$  and  $T_D$  are given in Figures 8 and 9, at  $-35^\circ\text{C}$ . As for the line width the values of  $T_2$  remain almost constant below 1.5 MPM, but some errors are attached to these results due to the failure of the thick-plate model below 1.5 MPM. Nevertheless this error is not important since the relaxation time is not very sensitive to the shape. Above 1.5 MPM the spin-orbit relaxation time decreases rapidly with concentration in the nonmetal-to-metal transition range.

The precision on the measure of the diffusion time across the skin depth  $T_D$  is not as good as for  $T_2$ . Below 1.5 MPM the failure of the model prevents getting any value for  $T_D$ ; above 3 MPM the only information is that  $T_D$  is larger than  $T_2$ . Between 1.5 and 3 MPM the drawing of the curve is only tentative.

**$g$  Shift.** The main feature of the  $g$  shift concentration curve (Figure 10) is an abrupt shift from  $-13 \times 10^{-4}$  to  $-10 \times 10^{-4}$  near 2.4 MPM, indicating a rapid change in the electron environment. If the metal-to-nonmetal transition as a function of concentration at a given temperature can be expected to be a second-order phase transition, this result indicates that the onset of the transition

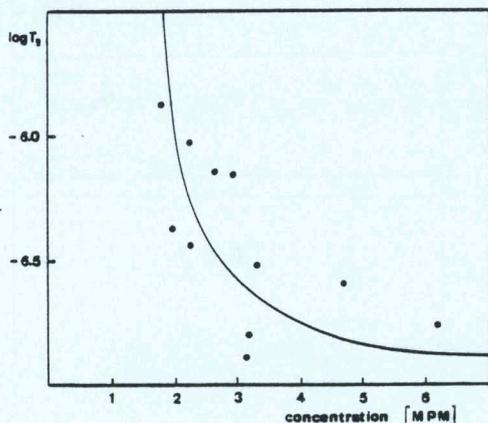


Figure 9. Logarithmic representation of  $T_D$  as a function of lithium concentration at  $-35^\circ\text{C}$ .

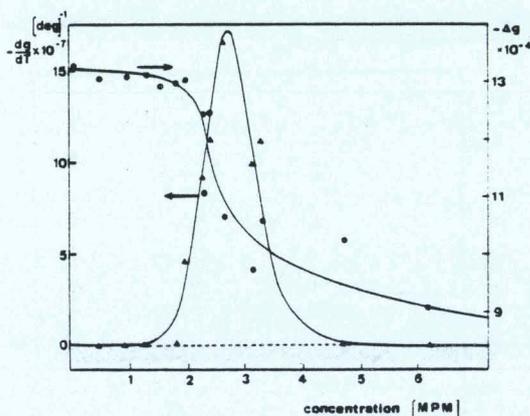


Figure 10.  $g$  shift values and its temperature coefficient as a function of concentration.

should be chosen at 2.4 MPM. (In terms of critical indices for a law of the type  $(g - g_c) = (x - x_c)^\lambda$  one would find the critical index  $\lambda$  of the order of 0.9 with a rather large uncertainty.)

The temperature coefficient of the  $g$  shift is shown in Figure 10. The coefficient is zero for concentration lower than 1.5 MPM and higher than 4.5 MPM. A strong peak centered at 2.6 MPM appears between 1.5 and 4.5 MPM.

These results seem to be among the most interesting to locate the metal-to-nonmetal transition in a very narrow concentration range. The temperature coefficient indicates that the locus of the transition shifts toward lower concentration when the temperature increases. This behavior was expected from conductivity measurements.<sup>7</sup>

### Concluding Remarks

The main conclusion which can be drawn from these results is that the metal-to-nonmetal transition occurs near 2.4 MPM in a concentration range much narrower than was generally thought. The experimental curves are well accounted for by the Dysonian thick-plate model for concentration larger than 1.5 MPM where the sample size is about 4 times larger than the skin depth. All the temperature coefficients are given at  $-35^\circ\text{C}$ ; these coefficients remain generally constant with temperature except for some values of the  $g$  shift near 2.5 MPM. The critical region

has been carefully investigated, but the temperature stabilization was not sufficient to detect any special effect near the critical point (a stabilization of  $0.01^\circ\text{C}$  would be necessary).

Unfortunately the thick-plate model breaks down in the metal-to-nonmetal transition range. The consequences are not important for determining  $T_2$  or the  $g$  shift but the precision on  $T_D$  is always poor. We thus started to work out the Dysonian line shape for a cylindrical sample in order to get an analytic expression in the dilute range.

### Appendix

In this Appendix, we present first the result of the lengthy calculations which give an analytic expression for the first and second derivatives of the magnetic resonance absorption. Then we add some general information on the computing process.

In the case of a thick-plate metal sample whose thickness is large compared to the skin depth, the absorption  $P$  was expressed by Feher and Kip as

$$P = -\frac{\omega H_1^2 R^2 \omega_0 \chi_0 T_2 A \delta}{8} \times \left\{ \frac{R^4(X^2 - 1) + 1 - 2R^2X}{[(R^2X - 1)^2 + R^4]^2} \times \left[ \frac{2}{R(X^2 + 1)^{1/2}} + R^2(X + 1) - 3 \right] + \frac{2R^2(1 - R^2X)}{[(R^2X - 1)^2 + R^4]^2} \left[ \frac{2\eta}{R(X^2 + 1)^{1/2}} + R^2(X - 1) - 3 \right] \right\}$$

where  $H_1$  is the amplitude of the linearly polarized microwave magnetic field  $R = (T_D/T_2)^{1/2}$ , with  $T_D$  the diffusion time through the skin depth and  $T_2$  the spin-lattice relaxation time,  $\omega_0$  is the angular frequency at resonance,  $\chi_0$  is the paramagnetic part of the static susceptibility,  $A$  is the surface of the sample, and  $\delta$  is the skin depth.  $X = \gamma T_2(H_0 - H)$ , with  $H_0$  the magnetic field at resonance,  $\xi = (\text{sign}(X))[(X^2 + 1)^{1/2} - 1]^{1/2}$ ,  $\eta = [(X^2 + 1)^{1/2} + 1]^{1/2}$ . With the following convenient variable changes

$$y = R^2X - 1$$

$$z = (1 + X^2)^{1/2}$$

we can write

$$P = A(\omega w + wt)$$

with

$$A = -\omega H_1^2 R^2 \omega_0 \chi_0 T_2 A \delta$$

$$u = \frac{y^2 - R^4}{(y^2 + R^4)^2}$$

$$v = 2 \text{sign}(X) \frac{(z - 1)^{1/2}}{Rz} + y + R^2 - 2$$

$$w = -\frac{2R^2y}{(y^2 + R^4)^2}$$

$$t = \frac{2(z + 1)^{1/2}}{Rz} + y - (R^2 + 2)$$

Thus we obtain for the first derivative  $dP/dX$  and second derivative  $d^2P/dX^2$

$$dP/dX = A(u'v + uv' + w't + wt')$$

$$d^2P/dX^2 = A(u''v + uv'' + w''t + wt'' + 2(u'v' + w't'))$$

where the single and double primes are respectively for first and second derivatives of the functions  $u, v, w, t$  with

$$u' = 2 \frac{R^2 y (3R^4 - y^2)}{(y^2 + R^4)}$$

$$v' = \frac{(z+1)^{1/2}(2-z)}{Rz^3} + R^2$$

$$w' = \frac{2R^4(3y^2 - R^4)}{(y^2 + R^4)^3}$$

$$t' = -\text{sign}(X) \frac{(z-1)^{1/2}(z+2)}{Rz^3} + R^2$$

$$u'' = 6 \frac{R^4(y^4 - 6R^4y^2 + R^8)}{(y^2 + R^4)^4}$$

$$v'' = \frac{3}{2} \text{sign}(X) \frac{(z-1)^{1/2}(z^2 - 2z - 4)}{Rz^5}$$

$$w'' = 24 \frac{yR^4(R^4 - y^2)}{(y^2 + R^4)^4}$$

$$t'' = \frac{3}{2} \frac{(z+1)^{1/2}(z^2 + 2z - 4)}{Rz^5}$$

It is also convenient to know the analytic expression for the third derivative since its zeros give directly the precise position of the second derivative extrema;  $d^3P/dX^3$  is easily built from

$$u''' = \frac{24yR^4(-y^4 + 10y^2R^4 - 5R^8)}{(y^2 + R^4)^5}$$

$$v''' = \frac{15}{4} \frac{(z+1)^{1/2}(-z^3 + 4z^2 + 4z - 8)}{Rz^7}$$

$$w''' = \frac{24R(5y^4 - 10y^2R^4 + R^8)}{(y^2 + R^4)^5}$$

$$t''' = -\frac{15}{4} \text{sign}(X) \frac{(z-1)^{1/2}(z^3 + 4z^2 - 4z - 8)}{Rz^7}$$

The computing is then performed in the following way: the program includes an analytic expression for the variables  $u$ ,  $v$ ,  $w$ , and  $t$  and their first, second, and third derivatives; for a given value of  $R$  it is then easy to find the shape of the curve and to calculate the value of 16 characteristic points giving the interesting positions on the abscissa and the corresponding amplitudes. From these 16 points one can easily calculate the positions, height, width, ... of the lines. The same calculation is done for 400 values of  $R$  going from  $10^{-2}$  to 10 by using a logarithmic progression. An interpolation for any  $R = f(A/B)$  is then performed with a SPLINE program allowing one to get all the parameters as a function of the experimental variable  $A/B$  instead of  $R$ . Then entering into the computer the experimental values of  $A$ ,  $B$ ,  $\Delta H_{1/2}$ ,  $\Delta H_{pp}$  and the position of the line relative to the DPPH resonance, one gets a plot of normalized lines, the  $g$  shift, and two values of  $T_2$  and  $T_D$ , a set from  $\Delta H_{1/2}$  and another from  $\Delta H_{pp}$ .

Registry No. Lithium, 7439-93-2; ammonia, 7664-41-7.

*J. Phys. Chem.* 1984, 88, 3734-3740

## A Critical Crossover in Metal-Ammonia Solutions (Na-ND<sub>3</sub>) As Observed by Small Angle Neutron Scattering

Pierre Damay, Françoise Leclercq,

LA253 CNRS-Ecole des Hautes Etudes Industrielles, 59046 Lille, France

and Pierre Chieux\*

Institut Laue Langevin, 156 X, 38042 Grenoble Cedex, France (Received: November 2, 1983;  
In Final Form: January 15, 1984)

A detailed investigation of the concentration fluctuations related to liquid-liquid immiscibility in the Na-ND<sub>3</sub> system has been performed by small angle neutron scattering. The explored reduced temperature range ( $T = (T - T_c)/T_c$ ) extends from  $t = 6 \times 10^{-4}$  to  $t = 10^{-1}$ . It is observed that, a few degrees away from  $T_c$ , the critical index  $\nu$ , changes rather abruptly from near mean-field-like values to critical values.

The study of critical phenomena in metal-ammonia solutions has been a topic of interest for the past 15 years.<sup>1</sup> This system is one of several to present a liquid-liquid phase separation linked to a metal to nonmetal transition. It is also a case where the critical properties for the phase separation show a peculiar behavior. The critical indices were supposed to obey the mean field theory until it was discovered that the index  $\beta$  for the phase diagram switched to the critical value 0.33 very near the critical temperature  $T_c$ .<sup>2</sup> The question over the existence of a crossover near the critical point was raised.

Most of the transport properties have been measured in the metal to nonmetal transition range of the metal-ammonia system, i.e., the electrical conductivity, Hall effect, thermoelectric power.<sup>1</sup> A few measurements of the correlation length  $\xi$  for concentration fluctuations have already been performed by small angle neutron scattering (SANS) on the lithium-deuterated ammonia system at different concentrations between 2 and 9% metal.<sup>3</sup> They showed that the Ornstein-Zernike formalism could be used,<sup>4</sup> and

that for reduced temperature greater than  $10^{-2}$  a near mean field behavior was obtained.

The aim of the present work is to pursue this study along the critical isochore of the Na-ND<sub>3</sub> system (the critical concentration is near 4.1% metal) with improved temperature measurement and control (0.02 K instead of 0.2 K) in order to investigate in detail the region nearest to the critical point.

As is known<sup>5</sup> SANS is a powerful tool for the study of critical fluctuations. The main interest lies in the fact that the  $q$ ,  $\xi$  range investigated is much larger than for static light-scattering experiments ( $q = (4\pi/\lambda)\sin \theta$ , where  $2\theta$  is the scattering angle). In practice correlation lengths from 5 to 3000 Å are detectable. This enables one to verify the correlation lengths and to check for a crossover a few degrees away from the critical point. SANS experiments are furthermore especially appropriate for opaque systems such as found near a metal to nonmetal transition.

In the first part of this paper, we present the experimental setup and the preparation of the samples. Then we give the formalism which is adapted to the case where a large temperature range is investigated. Next, we develop the data analysis with an emphasis on the correction for background and weakly temperature-dependent terms. Finally, the parameters  $\nu$ ,  $\xi_0$ , and  $T_c$  are obtained

(1) J. C. Thompson, "Electrons in Liquid Ammonia", Clarendon Press, Oxford, 1976.

(2) P. Chieux and M. J. Sienko, *J. Chem. Phys.*, 53, 566-70 (1970).

(3) P. Chieux, *Phys. Lett. A*, 48, 493-4 (1974); *J. Phys. Chem.*, 79, 2891-4 (1975); P. Chieux and P. Damay, *Chem. Phys. Lett.*, 58, 619-21 (1978).

(4) L. S. Ornstein and F. Zernike, *Phys. Z.*, 19, 134 (1918).

(5) P. Damay and P. Chieux, *Z. Naturforsch. A*, 34, 304-9 (1979).

by a nonlinear least-squares fit of a power law to the data as a function of the reduced temperature. It is seen and presented in different ways that the critical index  $\nu$  is close to its mean field value ( $\nu = 0.5$ ) for temperatures away from the critical point and approaches the critical value ( $\nu = 0.63$ ) near the critical point.

### Experimental Section

The sodium-deuterated ammonia solutions have been prepared in the standard way at the laboratory of Prof. Lepoutre in Lille (metal and solvent handled and distilled in a  $10^{-6}$ -torr glassware vacuum line). Uncontrolled spill over during the metal distillation leads to an inaccuracy of 2% in the quoted sample concentration. The proper amount of 99.75% enriched  $\text{ND}_3$  (CEA, Saclay, France) was condensed into the sample cell after its gas volumetric measurement. Hydrogenated samples could not be used due to their high incoherent background and unpractical cell thickness. We know from phase diagram measurements<sup>16</sup> that complete sample deuteration increases the liquid-liquid critical temperature by about 10 K without apparent modification of the critical properties. Partial isotopic substitution might be studied as an impurity effect on the critical behavior, but in our case the  $\text{NH}_3$  contamination is very small. Moreover this problem is not correlated to our investigation of a crossover and becomes important only when comparing our results with data obtained on hydrogenated specimens.

Two sets of experiments were performed. We first used the small angle spectrometer D11<sup>6</sup> at the ILL (Grenoble). In this apparatus a variable wavelength from about 5 to 20 Å is provided by a velocity selector. Detection is by a square-planar,  $\text{BF}_3$  gas-filled detector with 4096 (1 cm × 1 cm) cells perpendicular to the neutron beam. Various  $q$  ranges are obtained by chosen combinations of the wavelength and sample to detector distance. We took  $\lambda = 6.88$  Å and 2.558 m giving  $2.47 \times 10^{-2} < q < 1.32 \times 10^{-1} \text{ Å}^{-1}$ . Geometrical collimation of the incoming neutron beam is provided by removing parts of the neutron guide in front of the sample. A total of 5 m of the guide was removed. The beam size was reduced by a slit to 15 × 15 mm and a 10-mm-diameter cadmium mask was mounted on the cryostat tail and another mask on the sample cell (see below).

The cell was made of a standard 8 cm long, 8 mm i.d., 10 mm o.d. sealed quartz tube, filled to a height of about 3 cm with the liquid sample. A 4-mm wide 8-mm-high window cut in a cadmium mask attached to the sample cell ensured that only the central part of the cell was illuminated by the neutron beam. The sample cell was encased in an aluminum block with openings along the beam path.

The cryostat is schematically represented in Figure 1. It consists of an evacuated double-wall aluminum vessel containing cooling circuitry, an electrical heater and thermal sensor, and an aluminum radiation shield. Cooling was provided by a controlled flow of cold nitrogen gas. The cryostat regulation maintained a precision of 0.01 K. The sample holder was suspended and kept at a pressure of a few torrs in a helium exchange gas chamber in which the vertical temperature gradient was estimated as 0.02 K/cm at 220 K. The sample temperature was measured separately via a 100-ohm platinum resistor placed adjacent to the sample cell, in the aluminum sample holder. We have verified that the temperature control of our sample to  $\pm 0.01$  K was consistent with the precision of our neutron-scattering measurements. For correlation lengths around 100 Å, temperature cycling gave fully reproducible data within statistical accuracy. We could also confirm that for these correlation lengths there was no need to extend temperature stabilization to more than 15 min before starting the counting, as long as the temperature steps were chosen exponentially smaller while approaching  $T_c$ . No time evolution of the signal could be detected once this procedure had been observed.

The second set of experiments was performed on the D17 machine, similar in principle to D11. The  $q$  range investigated

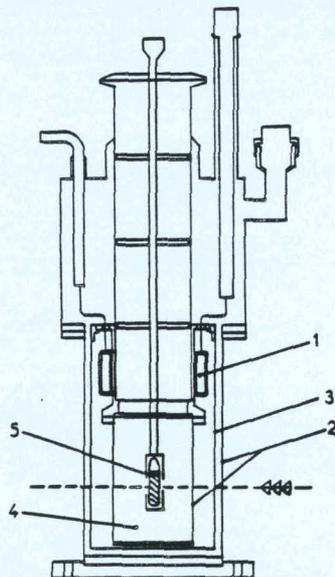


Figure 1. Schematic drawing of the cold gas circulation cryostat: (1) cooling circuitry, heater and thermal sensor for the temperature regulation; (2) evacuated double aluminum wall; (3) aluminum radiation shield; (4) exchange gas chamber (pressure of a few torr); (5) aluminum sample holder and cadmium slit, sample cell and platinum resistor. (The liquid helium cryostat is based on the same principle, with sapphire windows along the neutron beam path including the radiation shield.)

extended from  $1.13 \times 10^{-2}$  to  $6.88 \times 10^{-2} \text{ Å}^{-1}$ . We used a quartz optical cell of 15-mm diameter and 2-mm optical path.

The beam size was reduced by a set of 10-mm-diameter slits placed at the end of the collimator, on the outside of the cryostat, and on the sample cell. The liquid helium cryostat we used for this experiment was similar in principle to the previous liquid nitrogen cryostat but was equipped with sapphire windows. The inner windows were mounted on the 2-mm-thick copper wall of the exchange gas box and a set of windows was mounted on the radiation shield and another one on the outside of the aluminum vessel. The sample cell was encased in an aluminum holder with openings for the beam and suspended in the helium exchange chamber where the maximum temperature gradient was estimated as 0.05 K/cm. The temperature was controlled at  $\pm 0.005$  K and measured separately via a platinum resistor placed within the sample holder. The two consecutive runs which were made with this equipment will be called experiments 2 and 3. The respective concentrations of experiments 1, 2, and 3 were 3.9, 4.1, and 4.1% of metal. The best estimate of the liquid-liquid critical concentration in  $\text{NaNd}_3$  is 4.1%. Typical small angle scattering curves were as previously reported for similar studies.<sup>3,7</sup>

### Formalism

All the structural information describing a disordered system is contained in the structure factor  $S(\vec{q})$  which for liquids is a fully isotropic function of  $q$ . The structure factor can be obtained by neutron diffraction from the coherent scattering cross section per unit solid angle

$$(\frac{d\sigma}{d\Omega})^{\text{coh}} \text{ or } I^{\text{coh}}(\vec{q}) = N \langle b^2 \rangle S(\vec{q}) \quad (1)$$

where  $I(\vec{q})^{\text{coh}}$  is the coherent scattering intensity fully corrected for the incoherent and multiple scattering as well as for any container or background scattering.  $N$  is the number of atoms in the beam.

For a polyatomic system, the structure factor is a complicated function which contains the Fourier transform for all the different

(6) W. Schmatz, T. Springer, J. Scheiten, and K. Ibel, *J. Appl. Cryst.*, **7**, 96 (1974).

(7) J. F. Jal, P. Chieux, and J. Dupuy, *J. Phys.*, **41**, 657-66 (1980).

pairs of atoms. For a binary mixture, for example,  $S(\vec{q})$  is obtained following Bhatia and Thornton,<sup>9</sup> as a linear combination of three partial structure factors  $S_{NN}$ ,  $S_{Nc}$ , and  $S_{cc}$ <sup>5,9</sup> which explicitly introduces the concept of concentration correlation  $S_{cc}$  (the subscripts N and c refer to density and concentration correlations, respectively)

$$\langle b^2 \rangle S(\vec{q}) = \langle b \rangle^2 S_{NN}(\vec{q}) + \langle \Delta b \rangle^2 S_{cc}(\vec{q}) + 2 \langle b \rangle \langle \Delta b \rangle S_{Nc}(\vec{q})$$

with

$$\langle b \rangle = c_1 b_1 + c_2 b_2$$

$$\langle b^2 \rangle = c_1 b_1^2 + c_2 b_2^2$$

$$\langle \Delta b \rangle = b_1 - b_2$$

$b_1$  and  $b_2$  are the coherent scattering lengths and  $c_1$  and  $c_2$  the atomic fractions ( $c_1 + c_2 = 1$ ).

At small angles the structure factor is simpler, however, since the scattering becomes independent of the details of the local structure and reflects only the long-range fluctuations of the system. For example, near a liquid-liquid critical point, concentration fluctuations give rise to strong and structureless small angle scattering. At  $q = 0$ , following Bhatia and Thornton,<sup>9</sup> the three partial terms are simple expressions of macroscopic quantities such as partial molar volumes, chemical potentials, and isothermal compressibility.

$$S_{NN}(0) = \frac{N}{V} k_B T \beta_T + \delta^2 S_{cc}(0)$$

$$S_{Nc}(0) = -\delta S_{cc}(0)$$

$$S_{cc}(0) = N k_B T / (\partial^2 G / \partial c_2^2)_{T,P,N}$$

with

$$\delta = \frac{N}{V} (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$$

where  $k_B$  is the Boltzmann constant,  $G$  is the free enthalpy,  $\bar{V}_1$  and  $\bar{V}_2$  are the partial molar volumes, and  $\beta_T$  is the isothermal compressibility.

One has seen<sup>8</sup> that the metal-ammonia solutions are thermodynamically correctly described by a binary mixture of ammonia and ammoniated ions, respectively, called the species 1 and 2. At and near the thermodynamic limit where the internal structure of the species does not matter we shall therefore keep the binary mixture structure factor formalism with  $c_1$  and  $c_2$  referring now to the fraction of the two species and  $b_1$  and  $b_2$  to the sums of the coherent scattering lengths over all atoms present in the species. At  $q = 0$ , we write

$$\langle b^2 \rangle S(0) = \frac{N}{V} k_B T \beta_T + S_{cc}(0) [\delta^2 \langle b^2 \rangle - 2 \langle \Delta b \rangle \langle b \rangle \delta + \langle \Delta b \rangle^2] \quad (2)$$

or

$$S(q)_{q=0} = A \beta_T + B S_{cc}(0) \quad (2')$$

with

$$A = \frac{\langle b \rangle^2}{\langle b^2 \rangle} \frac{N}{V} k_B T$$

$$B = \left( \frac{N}{V} \right)^2 \frac{(\bar{V}_1 b_2 - \bar{V}_2 b_1)^2}{\langle b^2 \rangle}$$

This term is the "contrast" coefficient for neutron small angle scattering.  $N = n_1 + n_2$  is the number of species 1 and 2 present in the volume  $V$  of the system.

The solvation number is equal to 6 and from the density measurement it can be seen that  $\bar{V}_1 = 24.5 \text{ cm}^3$  and  $\bar{V}_2 = 215 \text{ cm}^3$  at  $-35^\circ \text{C}$  and at the critical concentration. Furthermore, a value of 3.25 can be deduced for the normalized contrast coefficient  $B$  by using the values of the scattering lengths  $b_1 = 2.884 \times 10^{-12} \text{ cm}$  and  $b_2 = 1.765 \times 10^{-11} \text{ cm}$ .

Some remarks might be made on the basis of this expression. For a liquid binary mixture, the compressibility and partial molar volumes are slowly varying functions of the temperature as compared to the strong divergence of the term  $(\partial^2 G / \partial c_2^2)^{-1}$  or  $S_{cc}(0)$  at the approach of the critical point. Therefore the strong divergence of the concentration fluctuations will dominate the small angle scattering near the critical point.

Let us consider now more explicitly the analysis of the small angle pattern. There is a conventional way due to Ornstein and Zernike<sup>4</sup> to analyze the small angle scattering produced by fluctuations in real space. It assumes an exponential decay of the fluctuations of the type

$$G(r) = C e^{-r/\xi} / r \quad (3)$$

where  $G(r)$  is the total radial distribution function,  $\kappa = 1/\xi$ , where  $\xi$  is the correlation length of the fluctuations, and  $C$  is a constant.

Very near the critical point this expression becomes less exact and can be replaced by the one proposed by Fisher<sup>10</sup>

$$G(r) = C e^{-r/\xi} / r^{d-2+\eta} \quad (4)$$

where  $d$  is the dimensionality of the system and  $\eta$  a critical exponent.

By Fourier transforming, one obtains the behavior of the total structure factor at small angle.

$$S(q) = 1 + \frac{N}{V} \int G(r) e^{iqr} dr$$

$$S(q) = 1 + 4\pi\rho C \frac{1}{(\kappa^2 + q^2)^{1-\eta/2}}$$

The constant  $C$  is obtained at  $q = 0$

$$S(0) = 1 + 4\pi\rho C \xi^{2-\eta}$$

and, from eq 2', may be expressed as a function of the thermodynamic variables:

$$C = \frac{A\beta_T + B S_{cc}(0) - 1}{4\pi\rho \xi^{2-\eta}}$$

The total structure factor at small angle becomes

$$S(q) = 1 + \frac{A\beta_T + B S_{cc}(0) - 1}{(1 + q^2 \xi^2)^{1-\eta/2}} \quad (5)$$

This is a complete but rather complicated formula and it is usual, in light scattering experiment, to use the simplified version:

$$S(q) \approx \frac{B S_{cc}(0)}{(1 + q^2 \xi^2)^{1-\eta/2}} \quad (6)$$

This is justified by the fact that one works then with very large correlation lengths, i.e., very close to the critical temperature, under conditions where the term  $B S_{cc}(0)$  is much greater than unity or  $A\beta_T$ .

In neutron small angle scattering experiments, however, the  $q$  range accessible experimentally allows investigation of small correlation lengths, i.e., a large temperature and concentration domain away from  $T_c$ . Under these conditions,  $B S_{cc}(0)$  might become of the same order of magnitude as unity and the complete eq 5 must be used.

However, given that the index  $\eta$  is always small, even in the critical regime ( $0 < \eta < 0.05$ ), and the fact that our experimental data were insensitive to it, since they were not collected in the

(8) P. Damay and G. Lepoutre, *J. Chim. Phys.*, 1276 (1972).

(9) A. B. Bhatia and D. E. Thornton, *Phys. Rev. B*, 2, 3004 (1970); H. Ruppersberg and H. Egger, *J. Chem. Phys.*, 63, 10 (1975); P. Chieux, *Top. Current Phys.*, 6, 271 (1978).

(10) M. F. Fisher, *J. Math. Phys.*, 5, 944 (1964); P. Hohenberg in "Microscopic Structure and Dynamics of Liquids", J. Dupuy and J. Dianoux, Ed., NATO Summer School, Plenum Press, New York, 1977.

appropriate  $q, t$  range to detect its effect, we decided to neglect this exponent in the data analysis in which case eq 5 reduces to the following

$$S(q) = 1 + \frac{A\beta_T + BS_{\infty}(0) - 1}{1 + q^2\xi^2} \quad (5')$$

This relation is obtained by applying the Ornstein-Zernike eq 3 to the total correlation function. It implicitly assumes that there is a unique correlation length for all fluctuations in the system.

If the correlation length for density fluctuations was much smaller than that for concentration fluctuations, i.e., the corresponding density structure factor was much less  $q$  dependent, eq 5' would become

$$S(q) = 1 + A\beta_T + \frac{BS_{\infty}(0) - 1}{1 + q^2\xi^2} \quad (5'')$$

This would not affect our data treatment, all the slowly  $q$  varying term being corrected for by the background correction in the data analysis (see below eq 7).

#### Data Analysis

The SANS experiment does not provide the structure factor  $S(q)$  directly but an intensity  $I(q)$  related to the structure factor by a relation of the type

$$I(q) = I_0S(q) + I_B(q) \quad (7)$$

where  $I_0$  is a normalization factor depending on the neutron flux and the scattering power of the sample.<sup>11</sup>  $I_B(q)$  is a background which includes the scattering from the cryostat and the quartz cell, as well as sample incoherent and multiple scattering. The determination of  $I_B(q)$  is not straightforward. Its measurement from an empty cell in the cryostat corrected for sample transmission and combined with an evaluation of the sample incoherent and multiple scattering leads to systematic errors. It is better to take as  $I_B(q)$  a sample run performed at temperatures far from  $T_c$  where the thermodynamic limit value  $S_{\infty}(0)$  as well as the correlation length  $\xi$  are negligibly small.<sup>11</sup>

Unfortunately it is impossible to perform an experiment with metal-ammonia solutions at a temperature so removed from  $T_c$  that there is no contribution from critical scattering (i.e.,  $\xi = 0$ ). It is in fact never possible to get above room temperature due to sample decomposition and pressure problems. In general, even when very high temperatures are accessible, systematic errors are introduced by the implicit assumption that the weakly temperature-dependent parameters like the density of the sample are kept constant over a very large temperature range. We think therefore that it is more precise to get rid of the background problem by subtracting the intensities of two runs performed at temperatures  $T_1$  and  $T_2$  not too far from  $T_c$ .

However, we are still concerned here with a large temperature scale for critical phenomena, such that the necessity of using the full eq 5' is clearly indicated. This was proven by the fact that simplified Ornstein-Zernike plots as given by the inverse of the corrected intensities vs.  $q^2$  were not producing a set of parallel straight lines but were always bending at high  $q$  values and their slopes were increasing as the temperature was raised.

We will therefore write the complete equation for the difference between two runs made at temperatures  $T_1$  and  $T_2$  such that the weakly temperature-dependent terms might be taken as constant. This data treatment is an improvement over the rather inaccurate correction for an extrapolated very high-temperature background. Its validity will be cross checked by comparing the results obtained from various pairs of temperatures.

Along the critical isochore the temperature dependence of the thermodynamic limit related to concentration fluctuations and of the correlation length are respectively described by<sup>12,14</sup>

$$S_{\infty}(0) = k\tau^{-\gamma} \quad (8)$$

$$\xi = \xi_0\tau^{-\nu} \quad (9)$$

$t$  is the reduced temperature,  $k$  and  $\xi_0$  are critical amplitudes, and  $\gamma$  and  $\nu$  are critical indices.

From the scaling law one obtains the relation between the indices  $\gamma = (2 - \eta)\nu$ ; if  $\eta$  is neglected one writes

$$S_{\infty}(0) = (k/\xi_0^2)\xi^2 \quad (10)$$

If one introduces  $B' = (k/\xi_0^2)B$

$$BS_{\infty}(0) = B\tau^2$$

By making the assumption that the parameters  $B'$ ,  $A$ ,  $\beta_T$ , and  $I_B(q)$  (see eq 5' and 7) are the same for two temperatures  $T_1$  and  $T_2$  not too far from each other, one writes

$$S(q)_{T_1} - S(q)_{T_2} = \frac{A\beta_T + B\xi_1^2 - 1}{1 + q^2\xi_1^2} - \frac{A\beta_T + B\xi_2^2 - 1}{1 + q^2\xi_2^2} \quad (11)$$

or

$$I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2} = \frac{I_0(\xi_1^2 - \xi_2^2)[B' + q^2(1 - A\beta_T)]}{(1 + q^2\xi_1^2)(1 + q^2\xi_2^2)}$$

and one obtains

$$\begin{aligned} [I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2}]^{-1} = \\ \frac{1}{I_0B'(\xi_1^2 - \xi_2^2)} \frac{1 + q^2\xi_1^2 + q^2\xi_2^2 + q^4\xi_1^2\xi_2^2}{1 + lq^2} \end{aligned} \quad (12)$$

with

$$l = \frac{1 - A\beta_T}{B'}$$

If one had used an equation of the type 5'' for the data treatment, the term  $A\beta_T$  would already have been removed with the background correction and the parameter  $l$  would reduce to  $1/B'$ .

After expanding the denominator  $(1 + lq^2)$  in series

$$\begin{aligned} [I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2}]^{-1} = \frac{1}{I_0B'(\xi_1^2 - \xi_2^2)} (1 + q^2\xi_1^2 + q^2\xi_2^2 + \\ q^4\xi_1^2\xi_2^2)(1 - lq^2 + l^2q^4 - \dots) = \\ \mathcal{A}[1 + Bq^2 + Cq^4 + Dq^6 + \dots] \end{aligned} \quad (13)$$

with

$$\mathcal{A} = \frac{1}{I_0B'(\xi_1^2 - \xi_2^2)}$$

$$B = \xi_1^2 + \xi_2^2 - l$$

$$C = \xi_1^2\xi_2^2 - \xi_1^2l - \xi_2^2l + l^2 = (\xi_1^2 - l)(\xi_2^2 - l)$$

$$D = (-\xi_1^2\xi_2^2 + l^2\xi_1^2 + l^2\xi_2^2 - l^3) = -l$$

$$E = +l^2 \text{ etc.}$$

we obtain

$$\begin{aligned} [I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2}]^{-1} = \mathcal{A}[1 + Bq^2 + Cq^4(1 - lq^2 + l^2q^4 - \\ l^3q^6 \dots)] = \mathcal{A} \left[ 1 + Bq^2 + \frac{Cq^4}{1 + lq^2} \right] \end{aligned} \quad (14)$$

An elegant way of analyzing the data would then be to choose a reference temperature  $T_2$  or  $T_0$  such as  $\xi_2^2 = l$ , which nullifies the coefficient  $C$ . In this case the plots  $[I(q)_{T_1} - I(q)_{T_2}]^{-1}$  vs.  $q^2$

(11) Some difficulties with the SANS data analysis such as raised by multiple scattering, inelasticity, or resolution corrections have not been investigated in detail yet. Considering, however, the similarity of results obtained with different sample scattering powers and geometry and different instrumental settings, we feel that the problem is not too severe. We are extending our measurement program and will report on these points to a fuller extent. Our comparison with similar runs on metal molten salts where no crossover is found is of course of importance for this debate.

(12) H. E. Stanley, "Introduction to Phase Transitions and Critical Phenomena", Clarendon Press, Oxford, 1971.

(13) The authors are very grateful to M. De Backer and F. X. Sauvage for their help in the computing.

(14) P. Damay and P. Chieux, *J. Chim. Phys.*, **77**, 247 (1980).

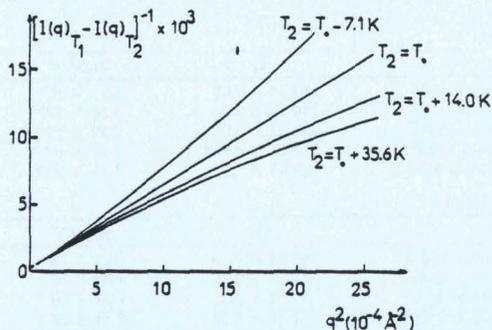


Figure 2. Reciprocal of the difference in intensity between two runs performed at temperature  $T_1$ , near the critical point, and at several different reference temperatures  $T_2$ , plotted as a function of  $q^2$ . There is a reference temperature  $T_0$  where Ornstein-Zernike plots are obtained.

would give straight lines with  $\mathcal{A} = 1/[I_0 B^2 (\xi_1^2 - l)]$  and  $\mathcal{B} = \xi_1^2$ .

If the reference temperature is higher or lower than  $T_0$  the coefficient  $\mathcal{C}$  is nonzero and the curves should bend downward or upward to large  $q$  values. This effect is observed in the experimental results (see Figure 2). Unfortunately, the exact reference temperature  $T_0$  can be determined only after some data analysis and the value  $I(q)_{T_0}$  requires interpolating or extrapolating the data.

Therefore we prefer carrying out the analysis by determining the four parameters of the general equation written as follows:

$$[I(q)T_1 - I(q)T_2]^{-1} = \mathcal{A} \left[ 1 + q^2(\xi_1^2 + \xi_2^2 - l) + q^4 \frac{(\xi_1^2 - l)(\xi_2^2 - l)}{1 + lq^2} \right] \quad (15)$$

An iterative least-squares program<sup>13</sup> is used with a hierarchy through the four parameters. The value of  $l$  is determined first, then  $\xi_2$ , and finally  $\mathcal{A}$  and  $\xi_1$  which are the more important parameters.

**Determination of  $l$ .** The parameter  $l$  is obtained from eq 15 with the parameter  $\xi_2$  set equal to zero and the term  $I(q)_{T_2}$  replaced by an estimated value of the very high-temperature background  $I_B(q)$ . Another procedure is to solve eq 15 with the parameter  $\xi_2$  estimated from the low  $q$  part of a series of  $I(q)_{T_2}$  curves. In any case we find that  $l$  is practically independent from  $\xi_2$  as well as from  $\xi_1$ . We also verify that the approximate value of  $\xi_2^2$  at  $T_0$  equals  $l$ . The estimated uncertainty of the value of  $l$  does not exceed 1.5%.

**Determination of  $\xi_2$  and  $\xi_1$ .** For each experiment, the highest temperatures accessible with our metal-ammonia system are chosen as references, i.e., temperatures in the range  $-10$  to  $+10$  °C. At these temperatures the observed  $\xi_2$  values are already small but we are still close enough to  $T_c$  to neglect the variation of the weakly temperature-dependent parameters. The intensity measured at a reference temperature  $T_2$  is combined with that obtained at a series of temperatures  $T_1$  to obtain a series of  $\xi_2$  parameters. The averaged  $\xi_2$  value is then reinserted in the equations to calculate precisely  $\xi_1$  and  $\mathcal{A}$  at each  $T_1$ . For the determination of the thermodynamic parameters one also needs the value of  $I(0)_{T_1}^{-1}$  which is obtained from  $1/(B\xi_1^2)$ .

Table I reports the values of  $l$  and  $\xi_2$  for the three experiments.

The analysis of previous critical scattering experiments performed by SANS over a large temperature range have always been perturbed by the three difficulties we raised above, i.e., the difficulty to find a correct background, the strong bending of the Ornstein-Zernike curves at large  $q$ , and the temperature dependence of their slope at low  $q$ . The complete equation we derived in this paper solves these three problems and provides a coherent analytical representation of the scattering intensity. We must insist on the fact that with eq 15 we did not propose a new formalism for critical scattering but we simply showed that it was not possible to neglect in SANS terms which are generally neglected in light

TABLE I: Values of the Parameters  $l$  and  $\xi_2$  of Eq 15 As Determined for the Three Experiments and with Different High-Temperature References  $I(q)_{T_2}$

expt	no. of runs <sup>a</sup>	$x^b$	$l, \text{\AA}^2$	$\xi_2^c$	$\xi_2, \text{\AA}$
1	33	$\approx 0.039$	$109.5 \pm 0.5$	$1.21 \times 10^{-1}$	$14.08 \pm 0.20$
				$9.54 \times 10^{-2}$	$15.77 \pm 0.20$
				$7.33 \times 10^{-2}$	$17.87 \pm 0.22$
2	13	0.041	$252.8 \pm 3.7$	$2.23 \times 10^{-1}$	$11.55 \pm 0.37$
				$1.33 \times 10^{-1}$	$13.99 \pm 0.38$
				$7.56 \times 10^{-2}$	$18.95 \pm 0.38$
3	13	$d$	$245.3 \pm 2.9$	$1.73 \times 10^{-1}$	$13.24 \pm 0.51$

<sup>a</sup>At different temperatures. <sup>b</sup>Metal concentration. <sup>c</sup> $\xi_2 = (T_2 - T_c)/T_c$ . <sup>d</sup>Same sample as experiment 2.

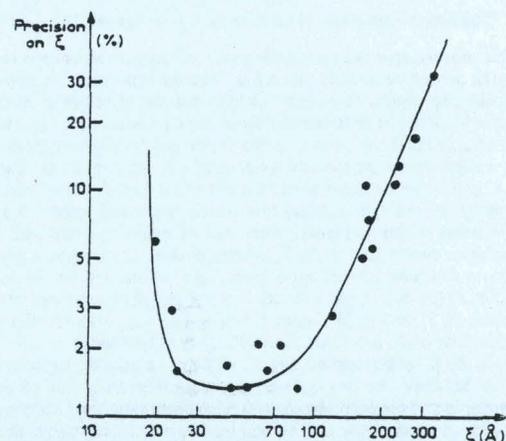


Figure 3. Error on the correlation length measurement as a function of the correlation length. The best precision is for values between 30 and 100 Å as expected from the choice of the range in momentum transfer.

scattering experiments. This is due to the different  $q, t$  range accessible with neutrons.

## Results

For the analysis of the first two experiments one chooses three reference temperatures  $T_2$  and parameters  $\xi_2$ . We therefore have three independent data treatments (except for the coupling between the  $\xi_2$  values introduced by the common  $l$  parameter) and their comparison is an excellent test of the quality of the data analysis. For the 33 temperatures analyzed in experiment 1 and the 13 in experiment 2, the three  $\xi_1$  parameters are always very narrowly regrouped within the  $\xi_1$  uncertainty. This proves that our hierarchy of parameter determination is the correct one. The quoted uncertainty in  $\xi_1$  is dominated by the statistical accuracy of the data collected at  $T_1$  and not by the precision of the determination of  $\xi_2$  or  $l$  which is only a second-order effect. Only one set of  $\xi_1$  values is obtained from the third experiment, and since experiments 2 and 3 have been performed on the same sample, their values of  $\xi_1$  (or  $\xi$ ) will be merged for further calculations.

The uncertainty on the correlation length  $\Delta\xi/\xi$  obtained from the least-squares fitting has been plotted in Figure 3 as a function of  $\xi$  for experiments 2 and 3. We notice that the precision is about 1–1.5% for  $\xi$  values from 25 to 100 Å. The setup (wavelength and distance between detectors and sample) had been chosen to get the best accuracy for  $\xi$  values of the order of 70 Å but allowed measurements from 10 to 350 Å.

Once all the  $\xi_1$  values have been obtained with the best precision, the critical index  $\nu$  and the characteristic length  $\xi_0$  are determined by assuming a power law

$$\xi = \xi_0 \left( \frac{T - T_c}{T_c} \right)^{-\nu} \quad (16)$$

TABLE II: Values of the Parameters  $\xi_0$ ,  $T_c$ , or  $T_s$  and  $\nu$  Obtained by Fitting the Power Law  $\xi = \xi_0 t^\nu$  to Various Sets of Data Taken between Different Upper and Lower Limit Temperatures<sup>a</sup>

Experiment 1					
upper $T$	lower $T$	$\xi_0$	$\nu$	$T_c$	upper $t^b$
257.81	241.00	$4.41 \pm 0.09$	$0.507 \pm 0.008$	$240.44 \pm 0.09$	$6.98 \times 10^{-2}$
251.98	241.00	$3.84 \pm 0.07$	$0.553 \pm 0.007$	$240.12 \pm 0.06$	$4.56 \times 10^{-2}$
247.96	241.00	$3.73 \pm 0.15$	$0.563 \pm 0.013$	$240.07 \pm 0.08$	$2.89 \times 10^{-2}$
244.25	241.00	$3.335 \pm 0.44$	$0.593 \pm 0.036$	$239.98 \pm 0.015$	$1.35 \times 10^{-2}$
242.90	241.00	$3.138 \pm 1.193$	$0.6089 \pm 0.085$	$239.95 \pm 0.03$	$7.88 \times 10^{-3}$
Experiments 2 and 3					
upper $T$	lower $T$	$\xi_0$	$\nu$	$T_c$	upper $t^c$
260.87	241.93	$4.82 \pm 0.27$	$0.536 \pm 0.022$	$241.88 \pm 0.16$	$7.85 \times 10^{-2}$
254.02	241.93	$4.46 \pm 0.22$	$0.556 \pm 0.016$	$241.84 \pm 0.09$	$5.04 \times 10^{-2}$
245.03	241.93	$3.90 \pm 0.335$	$0.586 \pm 0.020$	$241.82 \pm 0.03$	$1.33 \times 10^{-2}$
244.15	241.93	$3.44 \pm 0.57$	$0.612 \pm 0.036$	$241.79 \pm 0.05$	$9.76 \times 10^{-3}$
243.34	241.93	$3.087 \pm 1.15$	$0.636 \pm 0.078$	$241.77 \pm 0.08$	$6.49 \times 10^{-3}$

<sup>a</sup>The upper limit is also given in reduced coordinates. <sup>b</sup>Upper  $t = (T - T_c)/T_c$ . <sup>c</sup>Upper  $t = (T - T_s)/T_c$ .

This requires an accurate determination of the critical temperature which cannot be directly measured since the experiment proceeds by discrete temperature steps and long thermal equilibrium times. An extrapolation or interpolation of the data is needed. It must be noted that if the concentration is not exactly the critical one,  $T_c$  is replaced by the spinodal temperature  $T_s$ . In such a case there is a gap between the coexistence curve for liquid-liquid phase separation and the spinodal line which is not accessible to experiments at thermal equilibrium, and of course this will lead to a greater uncertainty in the  $T_c$  determination. In any case a good way to estimate the critical temperature is obtained by plotting either  $\Gamma^{-1}(0)$  or  $1/\xi^2$  as a function of the temperature since both vanish at  $T_c$  or  $T_s$ . In Figure 4, where  $1/\xi^2$  has been plotted as a function of  $T$ , one finds  $T_c = 240.25$  K (experiment 1) and  $T_c = 241.84$  K (experiments 2 and 3). (There is a possible systematic error between the two temperature determinations due to the change in sample environment and to a poorly calibrated platinum resistor in experiment 1. This will lead to only minor corrections to the critical index values.)

Unfortunately, the value of  $T_c$  or  $T_s$  thus obtained cannot be introduced in the power law equation since the extrapolation procedure fixes the  $\nu$  value to a large extent. A linear extrapolation from the  $1/\xi^2$  values close to  $T_c$  will of course introduce a  $\nu = 1/2$  value if one fits the power law to only these temperature points. A more elaborate way of determining  $T_c$  must be considered. This is achieved by a nonlinear least-squares fit of the power law (eq 16) to the data with three adjustable parameters  $\nu$ ,  $\xi_0$ , and  $T_c$ . In this procedure a minimum of data points is necessary for accuracy. However, increasing the number of  $\xi$  values so as to treat at once in the fit the full set of our data points obtained over a very large temperature range is questionable. As a matter of fact since the power law equation is a limiting law, the exact critical  $\nu$  value is obtained only when taking into account the data closest to  $T_c$ . We have therefore carried out the calculation as follows. A first check is made by treating in the fit only the data closest to  $T_c$  up to an upper limit temperature  $T$ . We then move this limit, taking into account more and more data points in the fit. The results are reported in Table II. One sees right away that the value of  $\nu$  depends significantly on the temperature range chosen for the fit. With  $\xi$  values measured close to  $T_c$  one obtains  $\nu = 0.60$  to  $0.63$ , but if all the data are included in the fit,  $\nu$  gets closer to the mean field value  $0.50$ . It is clear from these results that a value of  $\nu$  cannot be unambiguously defined in our experiment. We have a crossover from mean field to critical indices. This of course complicates our analysis since the larger the number of data points taken into the fit of the power law in order to increase its accuracy, the more likely we include values on each side of the crossover or at least perturbed by it. We display in Figure 5 the values of  $\nu$  fitted on measurements taken between an upper limit temperature  $T$  ( $t = 1.88 \times 10^{-2}$ ) and a low limit initially chosen so as to contain 10 data points and subsequently lowered to  $T_c$  by adding more points to the fit. One sees the shift in the index value and the improved accuracy as more data are

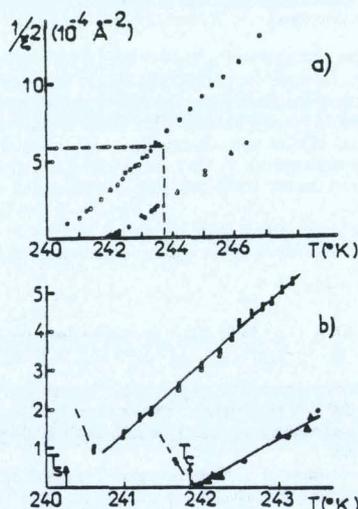


Figure 4. (a) Reciprocal of  $\xi^2$  as a function of temperature with symbols  $\blacksquare$ ,  $\blacktriangle$ , and  $\bullet$  respectively for experiments 1, 2, and 3. The intercept at zero gives a first estimate of the critical or the spinodal temperature. (b) The region near  $T_c$  has been enlarged. The effect of the choice of different high-temperature reference on the value of  $\xi$  is given by the size of the symbols for experiment 1. A few runs performed at temperatures lower than  $T_c$  are reported. One sees that sample 1 was not at the critical concentration.

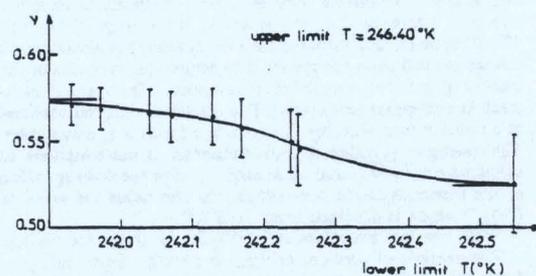


Figure 5. Values of the critical index  $\nu$  obtained from various sets of data taken between an upper limit temperature equal to  $246.40$  K ( $t = 1.88 \times 10^{-2}$ ) and different lower limits quoted on the X axis. The difference between the quoted extreme values for  $\nu$  indicates a crossover. More realistic values for  $\nu$  require both temperature limits to be on the same side of the crossover (see Table II). In the present procedure this is achievable only on the high-temperature side.

added. We therefore have tried to work at a fixed number of data points to meaningfully compare the values of  $\nu$  obtained near or

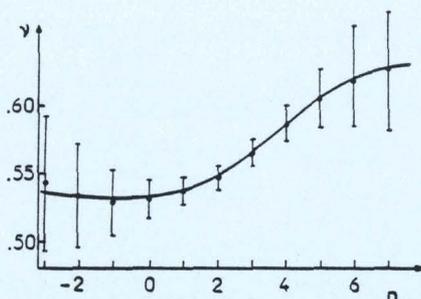


Figure 6. Values of the critical index  $\nu$  obtained from a nonlinear least-squares fit of a power law  $\xi = \xi_0 t^{-\nu}$  to the whole set of correlation lengths with arbitrarily chosen weighting factors  $\xi^n$ . For large positive  $n$  values the contribution of large  $\xi$  values is predominant in the fit.

far from  $T_c$  without complication from the accuracy of the fit. The easiest way to proceed is probably to take into account the full series of experimental data but with a weighting factor of the form  $\xi^n$ . For positive values of  $n$  the contribution of data with large  $\xi$  (near  $T_c$ ) is dominant; for negative values of  $n$  the high-temperature data are favored. We display in Figure 6 the value of  $\nu$  for experiments 2 and 3 as a function of the exponent  $n$  of the weighting factor. Of course for too large  $n$  values the accuracy decreases since it is equivalent to taking into account only a few experimental points in the treatment. Again an exponent value of 0.53 is obtained at high temperatures and a value of about 0.63 near  $T_c$ .

A final question is related to the abruptness of the crossover and to the approximate temperature where it occurs. This is obtained semiempirically during the quoted fitting procedure with a moving upper or lower limit temperature. We noticed that the change in  $\nu$  values always occurs while crossing temperatures about 2 or 3 K from  $T_c$  either from above or from below. Figure 5 gives an example of this effect (crossing from above) and is also a qualitative display of its abruptness. (Of course the quoted maximal and minimal values on this figure are related to the quoted range of data points used. In this example the temperatures near  $T_c$  are always mixed with high temperatures which leads to improper critical index values.)

### Discussion

The detailed data analysis we have performed gives  $\xi$  values between 10 and 300 Å which have an accuracy of about 1.5% for

25 Å <  $\xi$  < 100 Å. This allows a precise investigation of the critical behavior. The agreement between the values of the critical parameters  $\nu$  and  $\xi_0$  obtained in the different experiments is very good (cf. Table II). The large temperature range investigated allows the detection of a crossover in the value of the index  $\nu$  a few degrees above  $T_c$ . We shall comment on this point. Given the definition of a critical index<sup>12</sup>

$$\lambda = \lim_{t \rightarrow 0} \frac{\ln f(t)}{\ln t}$$

the general form of  $f(t)$  being

$$f(t) = At^\lambda(1 + Bt^\lambda + \dots) \quad (17)$$

we must consider if the variation we have detected in the index  $\nu$  could be accounted for by the temperature expansion or say the index  $\lambda'$ , in eq 17. In order to match sigmoidal curves such as seen in Figures 5 or 6, the term  $Bt^{\lambda'}$  must satisfy the conditions  $Bt^{\lambda'} \ll 1$  for small  $t$  where  $f(t) \sim At^\lambda$  and  $Bt^{\lambda'} \gg 1$  for large  $t$  where  $f(t) = ABt^{\lambda+\lambda'}$ . Therefore if we adjust the values of  $\lambda'$ ,  $A$ , and  $B$  in the data of Table II we obtain, at small  $t$ ,  $\lambda = -0.63$ ,  $A = 3.08$  and, at large  $t$ ,  $\lambda' = 0.10$ ,  $B = 1.57$ . It is clear from these parameters that eq 17 can never reproduce a sharp sigmoidal curve as we have obtained since  $Bt^{\lambda'}$  will vary only from 0.75 for  $t = 6.5 \times 10^{-4}$  to 1.20 for  $t = 7.8 \times 10^{-2}$ . This equation can only account for a slight and smooth variation of the critical indices. We really have a sharp crossover occurring over a narrow temperature range of 2 or 3 K and this at about 3 K above  $T_c$ . These results are consistent with the measurements previously made<sup>2</sup> of a crossover in the index  $\beta$ . They are also in agreement with the Ginzburg criterion which we computed<sup>15</sup> for the metal-ammonia system. Unfortunately, this criterion is very sensitive to the symmetry of the order parameter and the metal-ammonia solutions are peculiar in this respect with a consolute point at only 4% metal concentration and a highly dissymmetric coexistence curve. Finally, we must emphasize that experiments on solutions of metals in molten salts which are physically very similar systems do not present any crossover nor tendency to mean field behavior,<sup>7,15</sup> and this is confirmed again by a rough estimate of the Ginzburg criterion.

Registry No. ND, 13550-49-7; Na, 7440-23-5; neutron, 12586-31-1.

(15) P. Chieux, P. Damay, J. Dupuy, and J. F. Jal, *J. Phys. Chem.*, **84**, 1211 (1980).

(16) M. Katsumoto and P. Damay, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2928 (1975).

### ANNEXE III

Dans une expérience de diffusion aux petits angles (lumière, RX ou neutrons), la limite thermodynamique du facteur de structure partiel relatif aux fluctuations de concentration  $S_{CC}(\vec{q})$  permet d'atteindre la dérivée du potentiel chimique par rapport à la concentration.

Pour une mole, si  $x$  est la fraction molaire du constituant 2 on obtient

$$S_{CC}(\vec{q} = 0) = \left( \frac{Nk_B}{\partial^2 G} \right)_{T,P}^T = - \frac{Nk_B T}{x \left( \frac{\partial \mu_1}{\partial x} \right)} \quad (A3.1)$$

La mesure ne donne pas directement la grandeur  $S_{CC}(0)$  mais le produit  $S_{CC}(0)$  par un facteur de forme  $B$ . Dans le cas de la diffusion de neutrons,  $B$  dépend du contraste entre les sections efficaces de diffusion des deux espèces  $b_1$  et  $b_2$  ainsi que des volumes partiels molaires  $V_1$  et  $V_2$ .

$$B = \left[ \frac{\bar{v}_1 b_2 - \bar{v}_2 b_1}{\bar{v}_1 + x(\bar{v}_2 - \bar{v}_1)} \right]^2 = \left( \frac{N}{V} \right)^2 (\bar{v}_1 b_2 - \bar{v}_2 b_1)^2 \quad (A3.2)$$

BATHIA<sup>410</sup> a montré que si les espèces sont associées, le résultat global de la mesure  $BS_{CC}(0)$  reste inchangé même si  $B$  et  $S_{CC}(0)$  ne restent pas constants. Nous reportons ici à titre d'exemple la démonstration pour le cas où les espèces A et B s'associent en A et BA<sub>n</sub> mais le résultat est général.

Un certain nombre de grandeurs, comme le volume total où l'énergie libre  $G$ , doivent être conservées, que le système soit associé ou non. D'autres grandeurs comme  $S_{CC}(0)$ ,  $B$  ou le nombre total de molécules  $N_1 + N_2$  dépendent du nombre d'association  $n$ . En indiquant par un "prime" les grandeurs dans le système associé, on peut écrire que la conservation totale du volume et de l'énergie libre s'imposent.

$$\begin{aligned}
 V &= N_1 \bar{V}_1 + N_2 \bar{V}_2 = N_1' \bar{V}_1' + N_2' \bar{V}_2' \\
 G &= N_1 \mu_1 + N_2 \mu_2 = N_1' \mu_1' + N_2' \mu_2'
 \end{aligned}
 \tag{A3.3}$$

Dans le type d'association A + B An, on trouve immédiatement

$$\begin{aligned}
 N_2' &= N_2 \\
 N_1' &= N_1 - n N_2
 \end{aligned}
 \tag{A3.4}$$

Ces relations permettent de déterminer  $\bar{V}_1'$  et  $\bar{V}_2'$  ainsi que  $\mu_1'$  et  $\mu_2'$ ; en effet

$$(N_1 - n N_2) \bar{V}_1' + N_2' \bar{V}_2' - N_1 \bar{V}_1 - N_2 \bar{V}_2 = 0$$

$$\text{ou } N_1 (\bar{V}_1' - \bar{V}_1) + N_2 (\bar{V}_2' - \bar{V}_2 - n \bar{V}_1') = 0$$

Cette relation doit être vérifiée quels que soient  $N_1$  et  $N_2$  ce qui impose :

$$\bar{V}_1' = \bar{V}_1 \text{ et } \bar{V}_2' = n \bar{V}_1 + \bar{V}_2 \tag{A3.5}$$

le même raisonnement permet d'obtenir  $\mu_1' = \mu_1$

$$\mu_2' = \mu_2 + n \mu_1 \tag{A3.6}$$

A partir de la relation 4 la fraction molaire devient :

$$x' = \frac{x}{1-nx} \text{ et } \frac{dx'}{dx} = (1-nx)^{-2}$$

Dans le référentiel associé le facteur de structure partiel s'écrit

$$S_{cc}(0)' = \frac{N' k_B T}{\frac{1}{x'} \left( \frac{\partial \mu 1'}{\partial x'} \right)_{T_1}} = S_{cc}(0) (1 - nx)^{-2} \quad (\text{A3.7})$$

Les sections efficaces de diffusion obéissent à une loi d'additivité simple puisque l'expérience se fait à très grande longueur d'onde

$$b_1' = b_1$$

$$b_2' = b_2 + nb_1 \quad (\text{A3.8})$$

$$b = b_1 + x (b_2 - b_1), \quad b' = b_1' + x' (b_2' - b_1) = b (1 - nx)^{-1}$$

$$\text{ainsi } B' = \left( \frac{N'}{V} \right)^2 (V_1' b_2' - V_2' b_1')^2 = \left( \frac{N}{V} \right)^2 (1 - nx)^2 (V_1 b_2 - V_2 b_1)^2 \quad (\text{A3.9})$$

Le produit des relations 7 et 9 donne

$$B' s_{cc}(0)' = B S_{cc}(0)$$

Le même résultat est obtenu avec des types d'association plus compliqués tels que  $A_m B_n + A_p B_q$ .

## Quantum and Diffusional Rotation of Ammonia in Hexaamminecalcium As Observed by Incoherent Neutron Scattering

Françoise Leclercq,\* Pierre Damay,

Laboratoire de Chimie Physique LA 253 CNRS-EHEI, 59046 Lille Cédex, France

and Pierre Chieux

Institut Laue Langevin, 156 X, 38042 Grenoble Cédex, France (Received: August 25, 1983;  
In Final Form: March 1, 1984)

The rotational motion of ammonia in  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  has been investigated by inelastic neutron scattering (INS) in the energy range 0–8 meV and  $\bar{q}$  range 0–2.2  $\text{\AA}^{-1}$ . The analysis of the high-temperature spectra indicates that there are probably two kinds of motion, a rapid uniaxial rotation about the Ca–N axis and a slow reorientation of the  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  about the center of mass. A complete calculation for this type of motion has yet to be done to confirm the model. Four inelastic broad lines are visible at low temperature; they can be interpreted by quantum tunneling of the protons but a determination of the structure at low temperature is necessary to interpret the position of the lines and to explain the broadening.

### Introduction

Inelastic neutron scattering (INS) is a powerful technique to study molecular dynamics since the energy of thermal neutrons is of the same order as the energy of most molecular motions. Furthermore the wavelength of the neutrons is in the range of intermolecular distances and the  $\bar{q}$  dependence of the energy transfer can then easily be detected. We report the first results obtained for the solid compound calcium  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  in the energy transfer range 0–10 meV and  $\bar{q}$  range 0–2  $\text{\AA}^{-1}$ . The experiments have been performed on the IN6 spectrometer at the Laue Langevin Institut (ILL) in Grenoble.

The structure of this compound has been determined by X-rays<sup>1</sup> and neutron diffraction<sup>2</sup> at 77 K. The crystal structure is bccub with a lattice parameter of 9.1  $\text{\AA}$ ; the  $\text{NH}_3$  molecules are arranged octahedrally around the calcium atom; the distance Ca–N is 2.78  $\text{\AA}$ .

In the refinement of their powder neutron scattering experiment the authors<sup>2</sup> found a better fit for a distorted geometry of the ammonia molecule than for the regular one; they proposed an almost flat molecule with two different kinds of protons one at 0.94  $\text{\AA}$  from the N atom and two at 1.40  $\text{\AA}$ . Nuclear magnetic resonance experiments revealed two transitions at about 60 and 100 K.<sup>3</sup> The authors proposed three different regimes for the motion of the ammonia molecules; below 60 K the molecules rotate about the Ca–N axis by tunneling through a barrier of 24 meV; the same rotation goes through diffusional rotation between 60 and 100 K; diffusional translation was observed above 100 K. The physical properties of these expanded metallic compounds have been reviewed in detail by Thompson.<sup>4</sup>

### Experimental Section

**Samples.** For protonated samples, due to absorption and multiscattering problems, the best thickness for the sample is about 0.5 mm. We chose to cover the inner wall of a cylindrical container with the compound.

In previous experiments, quartz tubing containers have been used. Unfortunately, at very low energy transfer, quartz shows a broad temperature-dependent quasielastic peak which complicates the corrections. The first thing was to check if niobium or tantalum which are the best containers from the neutron point

of view were decomposition agents as are many metals. We checked the decomposition on a dilute (3%) sodium–ammonia solution at  $-40^\circ\text{C}$  in presence of tantalum and niobium. The decomposition rate was analyzed by determining the amount of hydrogen in the vapor phase by gas chromatography. After 1 month the amount of hydrogen was twice the amount in a blank ( $\text{Na-NH}_3$  solution in a quartz tubing) for niobium and one and one-half for tantalum, the maximum decomposition being about 5%. At this level both containers could be used for our experiments since the samples were always kept at the nitrogen temperature; the experiments were performed between 1.5 to 150 K and only a few minutes warming at room temperature was necessary to introduce the sample into the cryostat.

Cylinders of tantalum and niobium were sealed to quartz tubing by using an epoxy resin which holds at very low temperatures; the cells, containing the proper amount of metallic calcium, were then connected to the vacuum–ammonia system. The container was filled with ammonia in order to make a dilute solution and the ammonia was then completely evacuated. The walls of the container were thus covered with a thin layer of powdered metal. The proper amount of ammonia was then added to the metal. The ammonia was a few percent less than stoichiometry in order to prevent some ammonia molecules from being free in the system; a small excess of metal does not affect the dynamics of bound ammonia molecules. The cells were then sealed off on the quartz tubing and kept in liquid nitrogen. From the neutron counting rate the evaluated thickness of the film was about 0.3 mm, as expected from the amount of metal and ammonia.

**Experiments and Data Processing.** A complete description of the IN6 spectrometer can be obtained from ILL. We give a short overview of the experimental conditions. IN6 is a time-of-flight spectrometer. Two different wavelengths  $\lambda = 5.1$  and 4.1  $\text{\AA}$  have been used, allowing respective energy loss studies up to 2.0 and 4.0 meV in a  $\bar{q}$  range of 2 and 2.5  $\text{\AA}^{-1}$ . The resolution was 90  $\mu\text{eV}$  at 5.1  $\text{\AA}$  and 170  $\mu\text{eV}$  at 4.1  $\text{\AA}$ . Temperatures down to 1.5 K could be reached with the helium cryostat.

Preliminary runs for the empty cryostat, empty cans at different temperatures, and vanadium samples were first performed for corrections and calibration procedures. A typical counting time for a run was 3 h. Seventeen temperatures have been studied from 1.5 to 160 K. Most of the attention has been focused on the low-temperature range (1.5 to 40 K).

Corrections for the container and the cryostat as well as calibration by a vanadium sample have been made following the ILL standard method. The corrections were made simpler because of the cylindrical symmetry (no long pathway as for a slab in the  $90^\circ$  scattering) and the good transmission of the container (98.5%) and of the sample (83.5%).

(1) N. Mammano and M. J. Sienko, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 6322 (1968).  
(2) R. B. Von Dreele, W. S. Glaunsinger, A. L. Bowman, and J. L. Yarnell, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2992 (1975).  
(3) R. F. Marzke and W. S. Glaunsinger, *J. Phys. Chem.*, **79**, 2976 (1975); W. S. Glaunsinger, *ibid.*, **84**, 1163 (1980).  
(4) J. C. Thompson, "Electrons in Liquid Ammonia", Oxford University Press, Oxford, 1976.

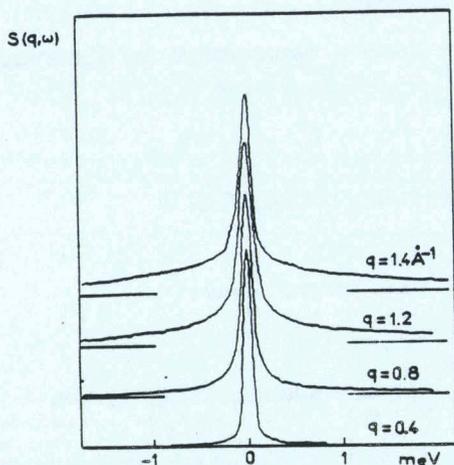


Figure 1. Experimental spectra at 160 K for different values of the transfer momentum  $q$ . The two characteristics of rotational diffusive motion are noticeable: an elastic central peak whose width is equal to the spectrometer resolution ( $\approx 100 \mu\text{eV}$ ) and a quasielastic line for which the relative intensity is increasing with  $q$ .

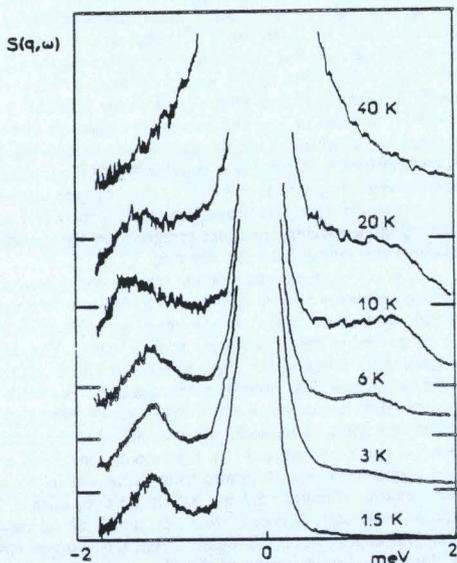


Figure 2. Typical experimental spectra at  $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  are given for different low temperatures in the 0–2-meV range. Below 10 K one observes only a central elastic line (width  $\approx 100 \mu\text{eV}$ ) and the first inelastic side peak centered at 1.20 meV (width  $\approx 500 \mu\text{eV}$ ). Near 20 K, a quasielastic broadening appears while the side peak are poorly defined.

## Results

At the highest temperature (160 K), the spectra exhibit a typical behavior for a rotational diffusive motion with an elastic central peak on the top of a broad quasielastic line<sup>5</sup> (Figure 1); the quasielastic line is a sum of several Lorentzian curves whose widths are proportional to a diffusion coefficient  $D$ ; the width of the elastic line is given by the resolution of the spectrometer. The

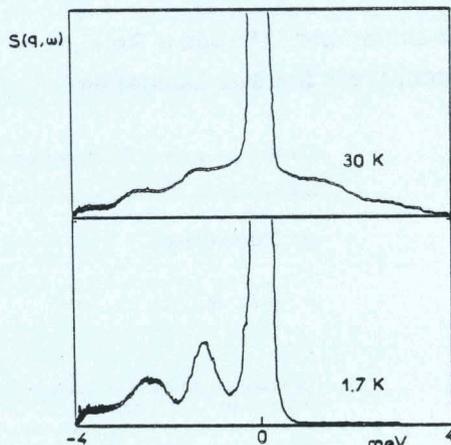


Figure 3. Experimental spectra obtained at  $q = 1.4 \text{ \AA}^{-1}$  for  $T = 1.7$  and 30 K. The extended energy scale (0–4 meV) allows the observation of several inelastic peaks at about 1.20, 2.35, and 3.50 meV (this last peak is not easily seen in the range of energy gain).

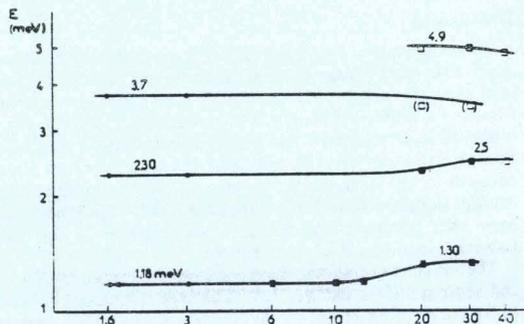


Figure 4. Position of the four inelastic peaks observed as a function of the temperature. Logarithmic scales on temperature and energy allow to show a slight shift above 20 K: □, range of energy gain; ●, range of energy loss.

relative intensity of the quasielastic component increases with  $\bar{q}$ . The incoherent structure factor is given by the relation

$$S_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\bar{q}, \omega) = A_0(q)\delta(\omega) + \sum_{l=1}^{\infty} A_l(q)\mathcal{L}_l(D_R\omega) \quad (1)$$

with

$$\int S_{\text{inc}}^{\text{rot}}(\bar{q}, \omega) d\omega = 1$$

At lower temperatures, between 1.5 and 70 K, several inelastic lines were found as seen in Figures 2 and 3. The positions of these lines are reported in Figure 4.

Several observations must be noted.

The intensity of the lines is very small; for example the first line at 1.2 meV is typically 400 times less than the elastic peak.

The widths are broader than the spectrometer resolution (500  $\mu\text{eV}$  against 100  $\mu\text{eV}$ ).

A detailed balance is well observed; the difference between the effective and the measured temperature does not exceed 10%.

The most important observation is that the position as well as the width of all the inelastic lines are temperature independent from 1.5 to 10 K.

The intensities are  $\bar{q}$  dependent. The intensity of the first line is reported in Figure 5 as a function of  $\bar{q}$  for different temperatures. There is no temperature dependence between 1.5 and 6 K. A slight increase is observed at 10 K for the high  $\bar{q}$  range. The intensities increase then continuously with temperature.

Above 20 K the position, width, and shape vary dramatically; even at 20 K the lines are no more well resolved. These changes

(5) F. Volino in "Microscopic Structure and Dynamics of Liquids", J. Dupuy and A. J. Dianoux, Ed., Plenum Press, New York, 1978; R. K. Thomas, *Chem. Soc. Spec. Period. Rep.*, 6, 232 (1979); A. J. Leadbetter and R. E. Lechner in "The Plastically Crystalline State", J. N. Sherwood, Ed., Wiley, New York, 1979.

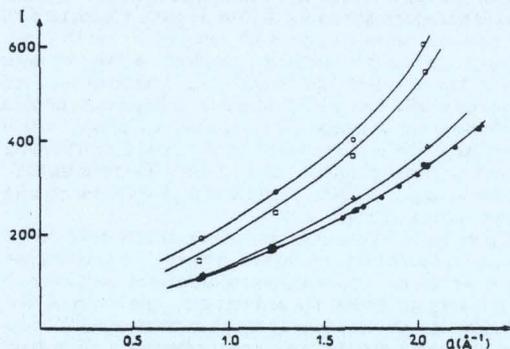


Figure 5. Intensity of the first inelastic line at 1.20 meV (energy loss) in an arbitrary scale as a function of  $q$ :  $\bullet$ ,  $T = 1.5$  K;  $\blacktriangle$ ,  $T = 3$  K;  $\blacksquare$ ,  $T = 6$  K;  $\blacklozenge$ ,  $T = 10$  K;  $\square$ ,  $T = 20$  K;  $\circ$ ,  $T = 30$  K. One observes that the intensity does not depend on temperature below 6 K.

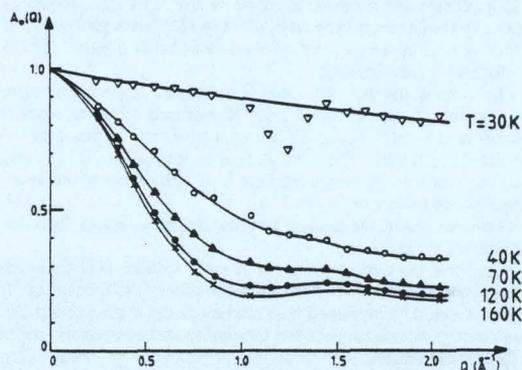


Figure 6. Experimental EISF as a function of  $q$  are given for different temperatures: 160, 120, 70, 40, and 30 K. The values obtained for  $T$  lower than 70 K are perturbed by the quantum motions.

are associated with the occurrence of a quasielastic broadening of the central peak above 15 K. The first inelastic line disappears in a broad quasielastic peak at 40 K and the three other lines vanish near 70 K.

#### Data Analysis. Diffusional Motion

The data analysis may be carried out by considering three temperature ranges which show the following general features: Between 1.5 and 10 K we observed an elastic central peak and four inelastic lines which are temperature independent.

Between 40 and 160 K the spectra are essentially composed of an elastic-quasielastic central peak.

In the 10–40-K range a smooth transition between the two extreme behaviors was observed.

We consider only the high temperature range (40–160 K).

In relation 1, the term  $A_0(q)$  represents a purely elastic contribution to the scattering and is called EISF<sup>2</sup> (elastic incoherent structure factor). The EISF provides a good description of the time average distribution of the proton position. The experimental spectrum is thus composed of an elastic peak whose the width is the resolution of the spectrometer superimposed on a broad quasielastic peak. When the two contributions are separated, the EISF can be compared with the results obtained for pertinent models.

The experimental EISF are showed in Figure 6 for five different temperatures. A least-squares fitting with three independent functions was used, an elastic peak (one parameter), a Lorentzian quasielastic peak (two parameters), and a constant background (one parameter). It is seen that the EISF is temperature dependent and that this dependency is not uniform. So, if we assume that the deconvolution between the elastic and quasielastic component

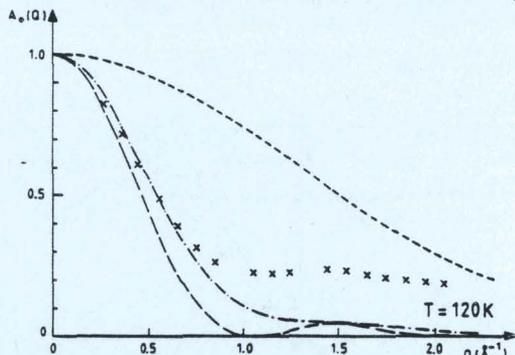


Figure 7. In this figure the value of the experimental EISF obtained at  $T = 120$  K as a function of  $q$  is compared to those calculated from different models: (---) uniform uniaxial rotation of three protons on a circle of radius  $a$  around the rigid Ca-N axis; (—) rotation of all the protons on the surface of a sphere of radius  $R$ ; (-·-) uniform rotation of three protons around fluctuating Ca-N axis. This curve is obtained for  $\delta = 2.0$  which corresponds to an average  $\lambda$  of about  $58^\circ$ .

is correct, simple models as jumps between sites or continuous rotational diffusion will not be able to account for this behavior. A temperature-dependent parameter must be introduced; we think of the more complicated models such as those introduced by Dianoux, Volino, et al.,<sup>6</sup> considering fluctuations of the axis position.

We chose to compare first a high-temperature EISF (120 K) with different models.

**EISF for an Uniaxial Rotation about a Rigid Axis and for Uniform Rotation on a Sphere.** The first simple motion which can be imagined is a rotation of the ammonia molecule about the calcium-nitrogen axis. The result is reported in Figure 7 as compared with the experimental 120 K curve; the time average position is more localized than experimentally observed. Since the Ca-N and N-H distances are not subject to significant fluctuations at these temperatures, the largest space available to the proton is the surface of a sphere with a radius equal to the Ca-H distance of 2.99 Å. The EISF for an isotropic distribution on this sphere is reported in Figure 7. These two cases (uniaxial rotation and rotation on a sphere) may be taken as the two limits between which lies the EISF for the actual motion.

**EISF for Uniaxial Rotation with Fluctuation of the Axis.** This model, proposed by Volino-Dianoux,<sup>6</sup> assumes that the axis direction fluctuates about the equilibrium position following the normalized distribution

$$f(\lambda) = \frac{\delta}{2 \sinh \delta} e^{\delta \cos \lambda} \quad (2)$$

Depending on the value of the parameter, all the situations between the two extreme cases may be considered; the parameter  $\delta$  can furthermore be temperature dependent. All the relevant variables are defined in Figure 8 where a representation of this kind of motion is drawn. When all the averages with respect to  $\phi'$ ,  $\phi$ ,  $\mu$ , and  $\lambda$  are performed, the equation of the EISF for a powder is

$$A_0(q) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) [j_l(qR) S_l(\delta) P_l(\cos \mu)]^2 \quad (3)$$

where  $j_l(qR)$  is the spherical Bessel function and

$$S_l(\delta) = \frac{1}{2} \frac{\delta}{2 \sinh \delta} \int_0^\pi P_l(\cos \lambda) e^{\delta \cos \lambda} \sin \lambda \, d\lambda \quad (4)$$

with  $P_l$  the Legendre polynomial. The extreme cases for which

(6) A. J. Dianoux, F. Volino, and H. Hervet, *Mol. Phys.*, **30**, 1181 (1975); F. Volino, A. J. Dianoux, and H. Hervet, *J. Phys. Colloq.*, **37**, C7-55 (1976); A. J. Dianoux and F. Volino, *Mol. Phys.*, **34**, 1263 (1977); M. Bee, A. J. Dianoux, and F. Volino, *ibid.*, **11**, 1 (1983).

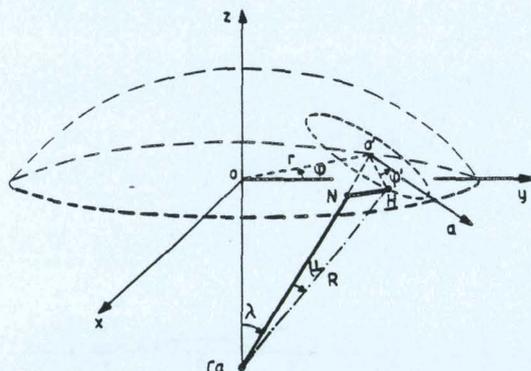


Figure 8. A picture of the proton motion in the fluctuating axis model. The movement of the proton is split into two terms: one referring to the proton motion around the Ca-N axis on a circle of radius of gyration  $a$  (polar angle  $\mu$ , azimuthal angle  $\phi$ ) and a second term relative to the fluctuation of the Ca-N axis allowing the proton to move on a sphere of radius  $R$  with a distribution function of the polar angle  $\lambda$  peaked at  $\lambda = 0$ . For this motion the distribution of the azimuthal angle  $\phi$  is uniform.

$\delta = \infty$  and  $\delta = 0$  correspond respectively to the uniaxial and to the spherical model.

The results at 120 K are best described for an average angle equal to  $58^\circ$  ( $\delta \approx 2$ ); the corresponding EISF is reported in Figure 7. It is seen that this model can describe correctly the experimental findings at low  $q$  but the predicted values remain below the experiments at large  $q$ .

If this model is not completely satisfactory it nevertheless emphasizes the important result that the actual EISF is much closer to the spherical model than to the uniaxial one.

With such a large mean fluctuation angle, the simple fluctuating axis model is not very likely. We first tried to refine the model by taking into account that the axis can fluctuate more easily toward four directions at  $45^\circ$  apart from the four ammonia laying in the plane perpendicular to the axis. We chose a fourfold distribution for the  $\phi$  angle choosing the normalized function

$$g(\phi) = \frac{1}{2\pi I_0(\gamma)} e^{\gamma \cos 4\phi} \quad (5)$$

where  $I_0$  is the modified Bessel function of the first kind. The calculation is made with the assumption that the two distributions for  $\lambda$  and  $\phi$  are not coupled, that is to say that the total distribution can be written as a product

$$h(\lambda, \phi) = f(\lambda) g(\phi) \quad (6)$$

The effect of this orientational correction is less important than expected. The EISF is effectively increased at large  $q$  for a given value of  $\delta$  but only by a maximum amount of 20% (for  $\gamma = \infty$ ) when a factor of 4 was necessary to match the experiment. The details of this model calculations will be published elsewhere.<sup>7</sup>

Furthermore the fluctuating axis model must not be kept with too large amplitudes for  $\lambda$  on the basis of our spectroscopic measurements<sup>8</sup> which showed that the body of the complex is rigid since all the vibrational modes are in the same energy range as for the ionic complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_6^{n+}$ ,  $nX^-$ .

One therefore must consider the rotational motion of the whole complex about the center of mass. This type of motion is not unlikely since, as a difference from the ionic complexes  $\text{M}(\text{NH}_3)_6^{n+}$ ,  $nX^-$ , all the local extramolecular bondings are weak in this metallic compound (no hydrogen bonding, no electrostatic forces, low density). The barrier to rotation may therefore be expected to be low.

Before modeling this type of motion, a critical study of the data analysis seemed necessary. Indeed the fit (a background, a Lorentzian envelop for the quasielastic signal, and the elastic peak)

was not completely satisfactory; the separation between the elastic and quasielastic peaks was not as clean as usual; the background was somewhat larger than generally accepted for the IN6 spectrometer and was furthermore  $q$  dependent. A five-parameter fit was thus performed (elastic peak, two Lorentzian lines, and no background). The quality of the fit is improved; the total amplitude is almost independent of  $q$  which is a consequence of a low Debye-Waller effect; the width of the two Lorentzian lines are very different typically 0.12 and 1.5 meV. The resulting EISF is lower at large  $q$  (0.09–0.12 instead of 0.16–0.20) but remains almost unchanged at low  $q$ .

The values of the two diffusion coefficients obtained from this calculation do not have any physical meaning. This result shows that in our case the deconvolution of the EISF and the quasielastic peak was not straightforward and that two types of motion were probable. In such case one must not try to model the EISF alone but a complete dynamical model must be thought of. This model will take into account the uniaxial motions around the Ca-N axis with a reorientational motion of the whole complex about the principal axis. The complete mathematical formulation and the calculation have yet to be done.

If a precise and detailed analysis of the INS measurements cannot be obtained until the calculation on the thorough dynamical model are completed, the present analysis leads nevertheless to the following conclusions:

The protons undergo two types of motion at high temperature, an uniaxial rotation about the Ca-N axis and a reorientational motion of the  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  molecule on a sphere of radius equal to the Ca-H distance. The first motion is fast ( $\tau \approx 10^{-11}$  s) and the time scale of the reorientation is of the order of the spectrometer resolution ( $\tau \approx 10^{-10}$  s).

The reorientational motion freezes progressively as the temperature decreases.

Near 40 K the time scale for the uniaxial rotation is of the order of the resolution and the rapid variation of the EISF between 30 and 40 K could be explained by a slowing of the motion indicating that an easy separation between the elastic and quasielastic peaks is no longer feasible.

## Discussion

The recent results obtained in calorimetry by Jacob<sup>9</sup> as well as the unpublished work of Von Dreele<sup>10</sup> on powder neutron diffraction indicated that there is no first-order phase transition in the  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  compound from 77 K to the liquid helium temperature. The cubic structure determined by RX and PND at 77 K may then be assumed to remain unchanged down to 1.5 K.

From the PND refinement, the compound was found to crystallize in the group  $Im\bar{3}m$ , the bccu group with the highest symmetry. The nitrogen atoms are in the 12 e positions (0,0,z) and one of the three protons of each ammonia in either the 48 j (0,y,z) or 48 k (x,x,z) positions, the two other protons being in the 96 l (x,y,z) positions. Since there are only 36 protons per cell to fill the 144 j (or k) and l positions, a fourfold disorder of the ammonia molecules was proposed to save the  $Im\bar{3}m$  symmetry. In addition, the authors found a better refinement by allowing the ammonia molecule to be highly distorted as indicated in the Introduction.

The present results show that the system is in a plastic phase at 77 K (rapid uniaxial rotation and slow reorientation on a sphere) and it was thus not possible to perform the PND refinement by assuming that all the atoms were in fixed position (even with a fourfold disorder). The existence of a plastic phase is supported by the calorimetric measurements; the heat capacity is about 28 cal/mol at 77 K (only 0.29 cal/mol for solid  $\text{NH}_3$  at the same temperature). Since the Debye temperature is much lower than 40 K, this high heat capacity can only be explained by the excitation of a large number of internal modes with the highest probability for the rotational modes of low energy. The PND

(7) F. Leclercq and P. Damay, to be submitted for publication.

(8) F. Leclercq, unpublished results.

(9) D. A. Jacobs, T. J. Majors, and W. D. McCormick, *J. Phys. Chem.*, this issue.

(10) R. B. Von Dreele, unpublished results.

results themselves suggest the existence of a plastic phase; only a very reduced number of lines are visible (three lines with a high intensity and eight with a low intensity); furthermore a very important diffuse background was observed; the authors attributed this diffuse scattering to the quartz container but it would certainly deserve a more detailed analysis.

This structural question is raised to show that, even without a first-order phase transition, one cannot be sure that the "frozen" structure at very low temperature keeps the high symmetry of the  $Im3m$  group. A precise knowledge of the low-temperature structure is necessary to interpret the inelastic lines found between 1.5 and 40 K and the high-temperature results are not sufficient to have the exact symmetry of the potential.

At this point, the interpretation of the inelastic scattering is not simple. Since two kinds of motion are possible, these lines

could be accounted for either by quantum tunneling of a proton in the uniaxial rotation of the ammonia molecule (almost free rotation since  $2B = 1.38$  meV) or by torsional quantum levels of the whole complex ( $2B \approx 5$   $\mu$ eV). The first mechanism would be favored from the NMR results which showed rotational tunneling at low temperature for this compound. Nevertheless a complete description of the low-temperature motion will not be achieved before an exact determination of the structure.

*Acknowledgment.* The authors are very grateful to a. J. Dianoux and M. Bee from ILL for their help during the experiments and the data processing and for the discussions about the different models.

*Registry No.*  $NH_3$ , 7664-41-7;  $Ca(NH_3)_6$ , 12133-31-2; neutron, 12586-31-1.

## ANNEXE 5

Dans cette annexe nous présentons le calcul de l'EISF pour un mouvement de rotation uniforme des protons autour d'un axe Ca-N fluctuant autour de sa position d'équilibre selon 4 directions préférentielles (effet de géométrie de la molécule  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$  Cf. figure V.9).

La définition générale de l'EISF est :

$$A_0(\vec{q}) = \left| \langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \rangle \right|^2$$

En utilisant la formule de Rayleigh permettant de décrire la position d'un proton dans le référentiel centré sur l'atome de calcium on écrit :

$$e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(\vec{q} \cdot \vec{r}) Y_l^{m*}(\theta, \alpha) Y_l^m(\beta, \psi) \quad (\text{A5.1})$$

où  $\beta$  et  $\psi$  sont respectivement les angles polaires et azimuthal définissant la position  $R$  du proton et  $\theta$  et  $\alpha$  donnant la direction du vecteur de transfert  $q$ .

Le mouvement peut être séparé en deux composantes : le mouvement d'un proton sur un cercle perpendiculaire à la direction Ca-N et le mouvement de l'axe lui-même autour de sa position d'équilibre (cf. figure V.7). En faisant la moyenne sur  $\phi'$  pour un mouvement de rotation uniforme on obtient :

$$\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \rangle = 4\pi \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l i^l j_l(\vec{q} \cdot \vec{r}) Y_l^{m*}(\theta, \alpha) Y_l^m(\lambda, \phi) P_l(\cos \mu) \quad (\text{A5.2})$$

La fonction de distribution  $h(\lambda, \theta)$  caractérisant les fluctuations de l'axe peut être écrite selon le produit de deux termes :

$$h(\lambda, \phi) = f(\lambda) \cdot g(\phi)$$

La fonction de distribution  $f(\lambda)$  impose que la position moyenne du proton soit à l'intersection d'un cône d'ouverture  $\langle \lambda \rangle$  et d'une sphère de

rayon Ca-H.

On utilise une fonction distribution pour  $\lambda$  identique à celle proposée par VOLINO et al<sup>515</sup> pour le modèle d'axe fluctuant uniformément :

$$f(\lambda) = \frac{\delta}{2 \operatorname{sh} \delta} e^{\delta \cos \lambda} \quad (\text{A5.3})$$

Pour le cas de la molécule  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ , la fonction de distribution  $g(\phi)$  tient compte du fait que les fluctuations de l'axe sont plus faciles selon 4 directions préférentielles dans 2 plans perpendiculaires décalés de  $\pi/4$  des deux plans contenant les 4 plus proches molécules d'ammoniac (cf. figure V.9).

On écrit  $g(\phi)$  sous la forme :

$$g(\phi) = \frac{1}{2\pi I_0(\gamma)} e^{\gamma \cos 4\phi} \quad (\text{A5.4})$$

Le facteur de normalisation est donné par :

$$2\pi I_0(\gamma) = \int_0^{2\pi} e^{\gamma \cos 4\phi} d\phi \quad (\text{A5.5})$$

où  $I_0$  est la fonction de Bessel de première espèce.

En exprimant les harmoniques sphériques  $Y_l^m(\lambda, \theta)$  en terme de fonction de Legendre associées  $P_l^m$  on obtient :

$$Y_l^m(\lambda, \varphi) = (-1)^{|m|} \sqrt{\frac{2l+1}{4\pi}} \sqrt{\frac{(l-|m|)!}{(l+|m|)!}} P_l^m(\cos \lambda) e^{im\varphi} \quad (\text{A5.6})$$

Il faut maintenant moyenner sur  $\phi$ . Pour cela on pose :

$$\frac{1}{2\pi I_0} \int_0^{2\pi} e^{\gamma \cos 4\phi} e^{im\phi} d\phi = X(m) \quad (\text{A5.7})$$

Avec  $X(m) = \frac{I_m(\gamma)}{I_0(\gamma)}$  pour  $m = 4p$  ( $p = 0, 1, 2 \dots$ )

$X(m) = 0$  quand  $m \neq 4$  pour des raisons de parité. La condition de normalisation donne  $X(0) = 1$ .

Après avoir moyenné sur  $\lambda$ , on obtient, pour une poudre :

$$\langle e^{i\vec{q} \cdot \vec{r}} \rangle_{\varphi, \varphi, \lambda} = \sqrt{4\pi} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) i^l j_l(qr) P_l(\cos \mu) \times$$

$$\sum_{m=-l}^l (-1)^{|m|} \sqrt{\frac{1-|m|}{1+|m|}} X(m) S_l^m(\delta) Y_l^m(\theta, \alpha) \quad (\text{A5.8})$$

où  $S_l^m(\delta)$  est défini par :

$$S_l^m(\delta) = \frac{\delta}{2 \operatorname{sh} \delta} \int_0^\pi e^{\delta \cos \lambda} P_l^m(\cos \lambda) \sin \lambda d\lambda \quad (\text{A5.9})$$

Ainsi pour un échantillon en poudre on peut écrire :

$$A_0(q) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_l^2(qr) P_l^2(\cos \mu) \sum_{m=-l}^l \frac{(1-|m|)!}{(1+|m|)!} X^2(m) S_l^m^2(\delta) \quad (\text{A5.10})$$

ou

$$A_0(q) = \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) j_1^2(qr) P_1^2(\cos \mu) \left\{ S_1^2(\delta) + 2 \times \sum_{m=1}^1 \frac{(1-m)!}{(1+m)!} X^2(m) S_1^{m2}(\delta) \right\} \quad (A5.11)$$

Le premier terme  $S_1^2(\delta)$  donne l'expression obtenue par VOLINO et DIANOUX<sup>515</sup> pour le modèle de fluctuation uniforme d'axe (distribution uniforme selon l'angle  $\phi$ ). Dans ce cas,  $m = 0$ , et la formule de récurrence donnée par ces auteurs est :

$$S_{1+1} = - \frac{2l+1}{\delta} S_1 + S_{1-1} \quad (A5.12)$$

avec  $S_0 = 1$

$$S_1 = \coth \delta - 1/\delta$$

$S_1 = \langle \cos \lambda \rangle$  étant le paramètre d'ordre relatif à la loi de distribution pour l'ouverture du cône.

Le second terme de l'équation 11 donne une contribution supplémentaire au facteur de structure élastique incohérent en tenant compte de l'existence de directions préférentielles, pour l'angle azimuthal  $\theta$ . A cause de la périodicité d'ordre 4 de  $X(m)$ , seuls les termes  $S_1^m$  pour  $m$  multiple de 4 ne sont pas nuls. On utilise pour cela la formule de récurrence :

$$S_1^m = S_{1-2}^m - \left[ \frac{2l-1}{\delta} - \frac{m}{2(m-1)} \right] S_{1-1}^m + \frac{m}{\delta} \frac{2l-1}{2(m-1)} (1-m+1) (1+m-2) S_{1-1}^{m-2} \quad (A5.13)$$

Pour ce modèle plus compliqué nous pouvons considérer 2 paramètres d'ordre :  $\langle \cos \lambda \rangle$  à  $\phi = 0$  et  $\langle \cos \lambda \rangle$  à  $\phi = \pi/4$  selon la valeur des deux paramètres  $\delta$  et  $\gamma$ .

Pour une valeur donnée de  $\delta$ , pour  $\gamma = 0$ , on obtient le modèle de fluctuation uniforme de l'axe ; on a alors  $\langle \cos \lambda \rangle_{\phi=0} = \langle \cos \lambda \rangle_{\pi/4} = S_2$

Lorsque  $\gamma$  atteint des valeurs importantes,  $\langle \cos \lambda \rangle_{\phi=0}$  tend vers zéro et on obtient un modèle en croix (cf. figure V.9).



## RESUME

Les solutions de métaux dans l'ammoniac liquide présentent les propriétés remarquables d'associer une transition non métal-métal (NMe-Me) avec une séparation de phases liquide - liquide dans une zone de concentration de 1 à 10% en métal et de former des composés solides,  $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$ , composés métalliques de faible densité. L'étude s'est portée sur les trois plans suivants :

- Etude de la transition NMe-Me par RPE. Dans la région de transition, il n'est pas possible de négliger le courant de déplacement comme l'a fait Dyson pour les milieux conducteurs. La dissymétrie de la raie RPE est analysée en tenant compte du déphasage dû au courant de déplacement. Ce traitement permet d'atteindre la valeur des paramètres physiques suivants :  $T_2$  temps de relaxation spin orbite,  $\Delta g$  déplacement de  $g$  par rapport à l'électron libre et  $\epsilon'$ , partie réelle de la constante diélectrique du milieu, grandeur particulièrement pertinente pour l'étude de la transition NMe-Me. Ce travail permet de conclure à une localisation de la transition dans une zone étroite de concentration (anomalie diélectrique, effets de température).

- Etude de la région critique - Mesure de la longueur de corrélation des fluctuations de concentration  $\xi$  au voisinage du point critique ( $x_C, T_C$ ) par diffusion de neutrons aux petits angles. On met en évidence un changement de régime champ moyen - régime critique au voisinage de  $T_C$ . La symétrie joue un rôle important dans l'étude des phénomènes critiques ; on montre que la mesure de  $\xi$  sur la courbe de coexistence permet une approche expérimentale sensible de la dissymétrie des systèmes réels. On présente également une méthode de symétrisation des fonctions thermodynamiques dans le plan  $x, T$  (paramètre d'ordre - température).

- Etude de la dynamique des protons par diffusion incohérente de neutrons et de la structure par diffraction de neutrons dans le composé solide  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_6$ . Dans ces composés, les molécules d'ammoniac sont dans une situation tout à fait particulière (faibles interactions locales, métal expansé) donnant lieu à d'importants mouvements de réorientation. Ce travail présente les premiers résultats de structure et de dynamique et montre l'existence d'une phase plastique à haute température (40 à 160 K) et d'un verre moléculaire à basse température (1.5 K).

Mots-clefs :

Solutions Métal-Ammoniac - Transition de phases  
Transition métal-isolant - Phénomènes critiques  
Structure et dynamique - Résonance Paramagnétique Electronique  
Spectroscopie neutronique