

50376  
1994  
145

50376  
1994  
145

N° d'ordre : 1320

# THESE

*présentée à*

**L'UNIVERSITE  
des  
SCIENCES et TECHNOLOGIES  
de  
LILLE**



*pour obtenir le titre de*

**DOCTEUR de L'UNIVERSITE**  
*en Sciences des matériaux*

*par*

**Mohammed FOUKANI**  
*M.Sc.*

**"Ordre et Désordre dans les cristaux moléculaires  
Métaux hexaammines  $\text{Me}(\text{NH}_3)_6$  et fullerène  $\text{C}_{60}$   
Analyse du facteur de structure total obtenu  
par diffusion de neutrons"**

*Soutenue le 27 mai 1994 devant la Commission d'examen :*

Président : J. Lefebvre  
Rapporteurs : P. Chieux  
W. Press  
Examineurs : D. Bougeard  
P. Damay  
M. Descamps  
F. Leclercq

*à la mémoire de mes parents,*

*à Mimoun et Aïcha,*

*à Tahar et Najat,*

*à Ahmed et Amina,*

*à Marianne,*

*et à tous ceux dont l'amitié m'a été précieuse.*

*" Et l'homme qui veut demeurer fidèle à la justice doit se faire incessamment infidèle  
aux injustices inépuisablement triomphantes... "*

*Charles Péguy.*

Ce travail a été réalisé sous la direction de Madame Françoise LECLERCQ au LASIR, UPR 2631 du CNRS, dans le laboratoire de Chimie Physique implanté dans les locaux d'H.E.I. à Lille.

L'accueil amical de Françoise LECLERCQ et de Pierre DAMAY a facilité mon intégration au sein de leur équipe. Je les remercie de l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail que j'ai pu mener avec une grande liberté et des efforts qu'ils ont fournis afin de m'assurer une stabilité financière indispensable à l'élaboration de ce travail. Qu'ils trouvent ici toute ma gratitude.

J'aimerais également exprimer ma reconnaissance à Messieurs Werner PRESS et Christian NOLDEKE qui m'ont cordialement accueilli lors de mes séjours à KIEL et sans qui une partie de ce travail n'aurait pu être effectuée. Je les remercie pour la richesse de nos discussions qui m'ont été plus que profitables et pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de cette étude. Ce fut une grande joie de travailler avec eux.

Monsieur Jacques LEFEBVRE me fait un grand honneur d'accepter de présider le jury de cette thèse. Je le prie de bien vouloir trouver ici l'expression de ma grande gratitude.

Messieurs Pierre CHIEUX et Werner PRESS m'ont fait également l'honneur d'être les rapporteurs de ce travail. Qu'ils trouvent ici l'expression de ma plus vive reconnaissance.

Je remercie Messieurs Marc DESCAMPS et Daniel BOUGEARD d'avoir accepté de faire partie du jury.

La Société de secours des Amis des Sciences de Paris, qui m'a accordé un complément de bourse, ainsi que l'Institut Supérieur d'Agriculture de Lille, qui m'a proposé un poste d'enseignant à temps partiel ont aussi contribué à l'accomplissement de ce travail. Je suis heureux de pouvoir les remercier ici.

Je remercie beaucoup Mademoiselle Marie LEFRANC ainsi que tous ceux qui ont participé à l'élaboration matérielle de ce mémoire au niveau de la frappe, des figures et de l'édition.

Je ne saurais oublier tous mes collègues et amis des équipes d'électrochimie et de chimie organique, je les remercie de tout coeur de leur soutien.

Enfin qu'il me soit permis de remercier Marianne, mon épouse, qui par son soutien n'a cessé de m'encourager.

# Sommaire

Introduction Générale.....	1
I - Théorie.....	5
II - Composés Solides Yb(ND <sub>3</sub> ) <sub>n</sub> : Structure et Diffusion Diffuse .....	33
III - Détermination de la Géométrie de la molécule C <sub>60</sub> par diffusion de neutrons aux grands transferts de Moment .....	127
Conclusion Générale.....	160

# Introduction Générale

*Ah ! malheur à ce cœur d'où la passion est absente,  
Qui n'est pas sous le charme de l'amour, joie du cœur !  
Le jour que tu passes sans amour  
Ne mérite pas que le soleil l'éclaire et que la lune le console.*

*Quiconque arrose dans son cœur la plante de l'amour  
N'a pas un seul jour qui soit inutile,  
Soit qu'il cherche à aller au devant de la volonté de Dieu,  
Soit qu'il cherche le bien-être corporel et lève sa coupe.*

**Omar. KHAYYAM.**

Ce travail porte sur l'étude de cristaux moléculaires à désordre orientationnel également appelés cristaux plastiques. Ces matériaux présentent soit un désordre de type dynamique dû aux mouvements de rotations par activation thermique, soit un désordre de type statique résultant d'un gel orientationnel à basse température.

Ce désordre orientationnel résulte principalement de l'incompatibilité entre la symétrie de la molécule individuelle et la symétrie du réseau. En effet la symétrie du réseau étant plus grande que la symétrie de la molécule, cette dernière effectue des mouvements de réorientation pour occuper tous les sites autorisés par la symétrie du réseau. Le désordre orientationnel est également une caractéristique des molécules dont la forme est sphérique ou presque. Cette forme facilite des mouvements de libration de grandes amplitudes même si les symétries de la molécule et du site sont équivalentes.

A basse température les cristaux plastiques présentent généralement une transition vers une phase plus ordonnée (transition ordre-désordre) accompagnée souvent par un abaissement de la symétrie du réseau cristallin. Cette structure ordonnée traduit un ordre local à grande distance correspondant à d'importantes interactions entre molécules voisines .

La spectroscopie neutronique est une technique expérimentale très adaptée à l'étude à la fois de la structure et de la dynamique notamment pour les composés à haute densité de protons. Dans ce travail, où on s'intéresse uniquement aux études de structure, cette technique nous permet d'effectuer deux études différentes :

- Etude des structures des solides aux transferts de moment intermédiaires allant jusqu'à  $Q = 8 \text{ \AA}^{-1}$  : le raffinement des intensités de Bragg qui donne accès à l'occupation moyenne des sites cristallographiques et à la nature du désordre. L'intensité diffuse existant en dehors des pics de Bragg nous confirme le type de désordre et nous renseigne sur les corrélations orientationnelles locales.

- Etude des facteurs de structure des solides ( $Q$  allant jusqu'à  $25 \text{ \AA}^{-1}$ ) : la gamme des transferts de moment intermédiaires nous permet d'accéder à la diffusion diffuse caractéristique du désordre du système et aux corrélations intermoléculaires alors que l'étude aux grands

transferts de moment donne accès aux paramètres intramoléculaires (sensibilité aux petites entités rigides).

L'étude de la structure pour différentes températures des composés calcium-ammoniac  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  a mis en évidence une transition ordre-désordre à basse température et a montré que cette transition est influencée par la stœchiométrie [LEC90].

L'affinement de la structure du  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$  à partir des intensités de Bragg à  $T = 6 \text{ K}$  a montré qu'un modèle basé sur la rotation uniaxiale libre combinée à un désordre de position des groupements d'ammoniac décrit bien la structure de ces composés [PRE89]. Le désordre de position paraît être une conséquence de la déviation de la stœchiométrie par rapport à 6 qui conduit certaines molécules d'ammoniac à former des complexes tétraédriques autour du calcium.

L'étude de la diffusion diffuse aux grands transferts de moment a montré que la géométrie de la molécule d'ammoniac  $\text{ND}_3$  dans ces composés est la même que dans l'ammoniac pur solide et liquide.

Dans notre travail, nous reprenons les mêmes études sur les composés Ytterbium-Ammoniac  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_n$  pour voir l'effet de l'atome central (la sensibilité de l'ion Yb aux neutrons étant beaucoup plus importante que celle de Ca:  $b_{\text{Yb}} = 1.24 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$  comparé à  $b_{\text{Ca}} = 0.49 \cdot 10^{-12} \text{ cm}$ ). Nous mettons en évidence l'existence d'une transition ordre-désordre. Nous montrons aussi que les modèles tenant compte du désordre de position (utilisés dans l'affinement des intensités de Bragg et dans le calcul de la diffusion diffuse) ne permettent pas une description complète du désordre dans ces composés et que d'autres considérations doivent être prises en compte.

Dans notre travail, on s'est également intéressé au fullerène  $\text{C}_{60}$  qui présente un désordre orientationnel à haute température et une transition ordre - désordre à basse température. Un modèle de rotation isotrope a permis un bon raffinement de la structure à haute température [HEI91]. L'étude de la diffusion diffuse aux grandes transferts de moment a permis la détermination directe des deux longueurs caractéristiques de la liaison

carbone-carbone (hexagonale et pentagonale) et leurs fluctuations quadratiques moyennes avec une excellente précision.

Dans le chapitre I, nous présentons un rappel des bases de la théorie de la diffusion de neutrons que nous utiliserons dans notre étude. Nous exposons également dans ce chapitre deux méthodes d'analyse du désordre orientationnel basées sur l'utilisation des fonctions adaptées à la symétrie (analyse bidimensionnelle et tridimensionnelle [PRE73]). Nous verrons en fin de ce chapitre l'influence de la moyenne de poudre sur la diffusion diffuse notamment aux grandes valeurs du vecteur de transfert de moment. Deux exemples pour une molécule diatomique simple sont donnés.

Le chapitre II est consacré à l'étude du désordre dans les composés ytterbium-ammoniac  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_n$  en collaboration avec C. Nöldeke (Laboratoire de Physique de Kiel en Allemagne). Il est composé de trois parties principales :

- une étude bibliographique centrée notamment sur l'analyse de la structure des composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  en fonction de la température et de la stœchiométrie.

- une partie portant sur le traitement des données et le raffinement des spectres dans laquelle nous présentons tous les modèles que C.Nöldeke a utilisé pour l'analyse de la structure des composés d'Ytterbium-ammoniac à différentes températures [NOL93].

- une partie diffusion diffuse qui constitue l'objet principal de ce travail dans l'étude du désordre dans ces systèmes. Le calcul de la diffusion diffuse est donné pour tous les modèles utilisés dans la partie raffinement.

Le chapitre III porte sur la détermination de la géométrie de la molécule  $\text{C}_{60}$  à partir de la diffusion diffuse aux grandes valeurs de transfert de moment. La détermination des deux longueurs de liaisons C-C de la molécule sera effectuée pour les trois phases caractéristiques du composé [DAV92]. Nous montrons que les deux longueurs évoluent avec la température et que leurs évolutions sont différentes afin que le rayon de la coquille formée par les 60 atomes de carbone reste constant. Une description totale du spectre de diffraction (intensités de Bragg et diffusion diffuse) est donnée à haute température ( $T = 295 \text{ K}$ ).

Une conclusion générale reprendra la synthèse des résultats acquis, les échecs et précisera les perspectives dans la compréhension du désordre dans les composés étudiés.

## BIBLIOGRAPHIE

- [DAM90] P. Damay, F. Leclercq, P. Chieux  
Phys. Rev. B, **41**, 9676 (1990).
- [DAV92] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.S.J. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides  
Europhys. Lett., **18**, 219 (1992).
- [HEI91] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein,  
J.P. Mc Cauley, A.B. Smith III, D. Cox  
Phys. Rev. Lett., **66**, 2911 (1991).
- [LEC90] F. Leclercq, P. Damay, P. Chieux  
J. Phys. Chem., **94**, 7300 (1990).
- [PRE73] W. Press, A. Hüller  
Acta Cryst. A, **29**, 252 (1973).
- [PRE89] W. Press, P. Damay, F. Leclercq, P. Chieux  
J. Phys. Chem., **91**, 1167 (1989).

# Chapitre I

## Théorie

*Celui qui n'a pas vu croître et mûrir pour lui le fruit de Vérité  
Ne marche pas d'un pied ferme sur la route.  
Quiconque inclina vers soi l'arbre de la science  
Sait qu'aujourd'hui est comme hier et demain comme le premier jour.*

*Fuis l'étude de toutes les sciences... cela vaut mieux ;  
Natte en jouant les boucles de l'aimée... cela vaut mieux ;  
Avant que le sort ne répande ton sang,  
Répands le sang de la bouteille dans ta coupe... cela vaut mieux.*

**O. KHAYYAM.**

A - Facteur de structure statique .....	5
1. Section efficace de diffusion de neutrons.....	5
2. Facteur de structure statique.....	7
3. Facteur de structure statique pour les cristaux moléculaires.....	7
4. Approximation statique et corrections d'inélasticité .....	9
a/ Correction du terme d'autocorrélation.....	11
b/ Correction du terme d'interférence. ....	11
B - Méthodes d'analyse du désordre orientationnel .....	13
1. Analyse tridimensionnelle : Développement en fonctions harmoniques cubiques .....	13
2. Analyse bidimensionnelle : développement en fonctions de Bessel ...	17
3. Moyenne de poudre et exemples.....	20
a/ Moyenne de poudre.....	20
b/ Exemples .....	22
1. Modèle de Frenkel.....	23
2. Modèle isotrope.....	23
Annexe I-A : Harmoniques cubiques .....	27
Annexe I-B : Corrections de Placzek.....	28
Bibliographie.....	31

## A - FACTEUR DE STRUCTURE STATIQUE

### 1. Section efficace de diffusion de neutrons

Le neutron est une particule neutre qui interagit directement avec les noyaux atomiques. Sa particularité est d'avoir une longueur d'onde (quelques angströms) de l'ordre de grandeur des dimensions atomiques et une énergie cinétique de quelques meV comparable aux énergies des excitations collectives dans les solides et les liquides. Sa longueur d'onde et son énergie permettent d'étudier à la fois la structure et la dynamique d'un système.

Considérons un système de plusieurs atomes, la section différentielle efficace de diffusion aux neutrons s'écrit dans le cas général (Van Hove [VAN54]) :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \eta(\omega) \frac{k}{k_0} S(\mathbf{Q}, \omega) \quad \text{I-1}$$

Elle exprime le nombre de neutrons ayant pour vecteur d'onde incident  $\mathbf{k}_0$  qui sont diffusés à l'intérieur d'un angle solide  $d\Omega$  centré sur la direction  $\mathbf{k}$  avec un échange d'énergie  $\hbar\omega = E - E_0$ , où  $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$  et  $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$  sont les énergies du neutron diffusé et incident .

$S(\mathbf{Q}, \omega)$  est la fonction de diffusion ou la fonction réponse du système à la perturbation par le faisceau de neutron incident.  $\mathbf{Q} = \mathbf{k} - \mathbf{k}_0$  désigne le vecteur de transfert de moment. Le facteur  $\eta(\omega)$  est introduit pour exprimer l'efficacité du détecteur (sensibilité), et dépend de l'énergie du neutron diffusé.

La fonction de diffusion est la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction intermédiaire  $I(\mathbf{Q}, t)$  :

$$S(\mathbf{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int e^{-i\omega t} I(\mathbf{Q}, t) dt \quad \text{I-2}$$

avec 
$$I(\mathbf{Q}, t) = \sum_i \sum_j \left\langle b_i b_j e^{-i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i(t)} \right\rangle \quad \text{I-3}$$

où  $\mathbf{r}_j(0)$  et  $\mathbf{r}_i(t)$  sont respectivement les vecteurs définissant la position du noyau  $j$  à l'instant  $t = 0$  et celle du noyau  $i$  à  $t$ .

$b_i$  et  $b_j$  sont les longueurs de diffusion des atomes  $i$  et  $j$ .

Les sommes portent sur tous les atomes constituant le système. Les crochets  $\langle \dots \rangle$  correspondent à la moyenne thermique sur toutes les positions des noyaux du système considéré.

En introduisant  $b_{\mathbf{Q}}(t) = \sum_i b_i e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_i(t)}$ , élément caractérisant l'état du diffuseur à l'instant  $t$ , la fonction intermédiaire (I-3) devient :

$$I(\mathbf{Q}, t) = \langle b_{\mathbf{Q}}^*(0) b_{\mathbf{Q}}(t) \rangle \quad \text{I-4}$$

On peut toujours écrire pour toute variable dynamique  $x$ , fluctuant autour de sa valeur moyenne  $\langle x \rangle$ ,

$$x = \langle x \rangle + \delta x \quad \text{I-5}$$

avec  $\delta x$ , la fluctuation par rapport à cette valeur moyenne tel que  $\langle \delta x \rangle = 0$

Prenons deux variables  $x$  et  $y$ , on a :

$$\langle x y \rangle = \langle x \rangle \langle y \rangle + \langle \delta x \delta y \rangle \quad \text{I-6}$$

pour  $x = y$  : 
$$(\Delta x)^2 \equiv \langle \delta x^2 \rangle = \langle |x|^2 \rangle - \langle x \rangle^2 \quad \text{I-7}$$

est la fluctuation quadratique moyenne de  $x$ .

En faisant la moyenne sur les distributions isotopiques,

$$\langle b_i b_j \rangle = \langle b_i \rangle \langle b_j \rangle + \delta_{ij} \Delta b_j^2 \quad \text{I-8}$$

avec  $\langle b_j \rangle$  longueur de diffusion cohérente et  $\Delta b_j$  est la longueur de diffusion incohérente, on peut retirer le terme de la diffusion incohérente et ne considérer que la partie cohérente du signal.

On peut exprimer [DOL79] le facteur de structure dynamique cohérent comme :

$$S_c(\mathbf{Q}, \omega) = S_b(\mathbf{Q}) \delta(\omega) + S_d(\mathbf{Q}, \omega) \quad \text{I-9}$$

Le premier terme correspond à la contribution de la diffusion cohérente élastique ( $\omega = 0$ ) à savoir la diffusion de Bragg. Ce terme est obtenu en faisant tendre  $t \rightarrow \infty$  :

$$S_b(\mathbf{Q}) = S(\mathbf{Q}, 0) = I(\mathbf{Q}, \infty) = \langle b_{\mathbf{Q}}^*(0) b_{\mathbf{Q}}(\infty) \rangle \quad \text{I-10}$$

L'hypothèse d'ergodicité implique qu'à  $t \rightarrow \infty$  les mouvements moléculaires ne sont pas corrélés, par conséquent

$$S_b(\mathbf{Q}) = \langle b_{\mathbf{Q}}^* \rangle \langle b_{\mathbf{Q}} \rangle = |\langle b_{\mathbf{Q}} \rangle|^2 \quad \text{I-11}$$

En dehors de la diffusion de Bragg caractérisée par l'apparition des réflexions à des valeurs particulières du vecteur  $\mathbf{Q}$ , il y a une diffusion plus étendue, diffusion diffuse représentée par le second terme inélastique cohérent  $S_d(\mathbf{Q}, \omega)$  dans I-9. Cette diffusion diffuse nous fournit des informations sur les corrélations locales dans le système.

## 2. Facteur de structure statique

Le facteur de structure statique (qui contient toutes les informations sur la structure du système) est obtenu en intégrant  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  sur l'énergie :

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} S_c(\mathbf{Q}, \omega) d\omega \quad \text{I-12}$$

En remplaçant  $S_c(\mathbf{Q}, \omega)$  par sa forme intégrale, on obtient pour  $\mathbf{Q}$  constant,

$$S(\mathbf{Q}) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} e^{-i\omega t} I(\mathbf{Q}, t) d\omega dt = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\mathbf{Q}, t) \delta(t) dt = I(\mathbf{Q}, 0) \quad \text{I-13}$$

$$\text{d'où} \quad S(\mathbf{Q}) = \langle |b_{\mathbf{Q}}|^2 \rangle \quad \text{I-14}$$

Comme dans l'équation I-9,  $S(\mathbf{Q})$  peut être exprimé,

$$S(\mathbf{Q}) = S_b(\mathbf{Q}) + S_d(\mathbf{Q}) \quad \text{I-15}$$

en utilisant les équations I-11, I-14 et I-7, on obtient alors :

$$S_d(\mathbf{Q}) = \langle \delta b_{\mathbf{Q}}^2 \rangle = (\Delta b_{\mathbf{Q}})^2 \quad \text{I-16}$$

qui représente la diffusion diffuse statique.

## 3. Facteur de structure statique pour les cristaux moléculaires

Nous allons expliciter l'expression du facteur de structure statique dans le cas des cristaux moléculaires, considérons un atome  $j$  appartenant à une molécule  $n$  dont le centre de masse est repéré à la position de repos  $\mathbf{X}_n$  dans un système cristallin.

$\mathbf{r}_j$  peut s'écrire sous la forme :

$$\mathbf{r}_j = \mathbf{X}_n + \mathbf{r}_{nj} + \mathbf{U}_n \quad \text{I-17}$$

$\mathbf{r}_{nj}$  : le vecteur position de l'atome j par rapport au centre de masse de la molécule n.

$\mathbf{U}_n$  : est le déplacement résultant des mouvements de translation du centre de masse de la molécule n par rapport à sa position de repos.

L'élément  $b_Q$  devient alors :

$$b_Q = \sum_n F_n e^{iQ\mathbf{U}_n} e^{iQ\mathbf{X}_n} \quad \text{I-18}$$

avec  $F_n = \sum_j \langle b_j \rangle e^{iQ\mathbf{r}_{nj}}$  le facteur de forme de la molécule n qui caractérise tous les degrés de libertés internes (mouvements de rotation et vibration intramoléculaire).

En utilisant l'expression I-11, on a :

$$S(Q) = \left\langle \sum_{n,n'} \sum_{jj'} \langle b_j \rangle \langle b_{j'} \rangle e^{iQ(\mathbf{r}_{n'j'} - \mathbf{r}_{nj})} e^{iQ(\mathbf{X}_{n'} - \mathbf{X}_n)} e^{iQ(\mathbf{U}_{n'} - \mathbf{U}_n)} \right\rangle \quad \text{I-19}$$

Les moyennes sont à effectuer sur toutes les configurations possibles. En séparant les contributions intramoléculaires ( $n = n'$ ) des contributions intermoléculaires, I-19 devient :

$$S(Q) = \left\langle \sum_n |F_n|^2 \right\rangle + \sum_{\substack{n,n' \\ n \neq n'}} \langle F_n^* \cdot F_{n'} e^{iQ(\mathbf{X}_{n'} - \mathbf{X}_n)} \rangle \quad \text{I-20}$$

$$\text{avec } F_n' = \sum_j \langle b_j \rangle \exp^{iQ\mathbf{r}_{nj}} e^{iQ\mathbf{U}_n} = F_n e^{iQ\mathbf{U}_n} \quad \text{I-21}$$

Si toutes les molécules constituant le système sont identiques, dans le cas simple où il n'existe pas de corrélations intermoléculaires, le facteur de structure statique s'écrit alors :

$$S(Q) = \sum_n \langle F^2 \rangle + \sum_{\substack{n,n' \\ n \neq n'}} \langle F' \rangle^2 e^{iQ(\mathbf{X}_{n'} - \mathbf{X}_n)} \quad \text{I-22}$$

Le second terme peut s'écrire comme :

$$\sum_{n,n'} \langle F' \rangle^2 e^{iQ(\mathbf{X}_{n'} - \mathbf{X}_n)} - \sum_n \langle F' \rangle^2 \quad \text{I-23}$$

ce qui donne :

$$S(Q) = \sum_{n,n'} \langle F' \rangle^2 e^{iQ(\mathbf{X}_{n'} - \mathbf{X}_n)} + \sum_n \left\{ \langle F^2 \rangle - \langle F' \rangle^2 \right\} \quad \text{I-24}$$

$$S_b(\mathbf{Q}) = \sum_{n,n'} \left| \langle F' \rangle \right|^2 e^{i\mathbf{Q}(\mathbf{X}_{n'} - \mathbf{X}_n)} \quad \text{I-25}$$

et

$$S_d(\mathbf{Q}) = \sum_n \left\{ \langle F^2 \rangle - \left| \langle F' \rangle \right|^2 \right\} \quad \text{I-26}$$

Dans l'hypothèse du découplage entre les mouvements de translation-rotation

$$\left| \langle F' \rangle \right|^2 = \left| \langle F \rangle \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{U}_n} \rangle \right|^2 = \left| \langle F \rangle \right|^2 \left| \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{U}_n} \rangle \right|^2 \quad \text{I-27}$$

$\left| \langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{U}_n} \rangle \right|^2 = e^{-2w}$  est le terme du facteur de Debye-Waller avec  $w = \frac{1}{2} \mathbf{Q}^2 \langle \mathbf{U}_{n\mathbf{Q}}^2 \rangle$  dans l'approximation harmonique,  $\langle \mathbf{U}_{n\mathbf{Q}}^2 \rangle$  est le déplacement quadratique dans la direction de  $\mathbf{Q}$ .  
Si les translations sont isotropes  $\langle \mathbf{U}_{n\mathbf{Q}}^2 \rangle = \frac{1}{3} \mathbf{Q}^2 \langle \mathbf{U}^2 \rangle$ ,  $w$  devient alors  $w = \frac{1}{6} \mathbf{Q}^2 \langle \mathbf{U}^2 \rangle$ .

Les équations I-25 et I-26 deviennent :

$$S_b(\mathbf{Q}) = \left| \langle F \rangle \right|^2 e^{-2w} N \Delta(\mathbf{Q} - \boldsymbol{\tau}) \quad \text{I-28}$$

et

$$\begin{aligned} S_d(\mathbf{Q}) &= N \left\{ \langle F^2 \rangle - \left| \langle F \rangle \right|^2 e^{-2w} \right\} \\ &= N \left\{ \Delta F^2 - \left| \langle F \rangle \right|^2 (1 - e^{-2w}) \right\} \end{aligned} \quad \text{I-29}$$

avec dans I-28 :  $\boldsymbol{\tau}$  vecteur du réseau réciproque de module  $\tau = 2 k_o \sin \theta_\tau$  ( $\theta_\tau$  angle de Bragg).

Le second terme dans I-29 caractérise la contribution des mouvements de translation des centres de masse des molécules. Par contre,  $\Delta F^2 = \langle F^2 \rangle - \left| \langle F \rangle \right|^2$  est la contribution des fluctuations quadratiques moyennes du facteur de forme des molécules individuelles dans la diffusion diffuse qu'on peut écrire sous la forme :

$$\Delta F^2 = \sum_{j\bar{j}} \langle b_j \rangle \langle b_{\bar{j}} \rangle \left\{ \left\langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{j\bar{j}}} \right\rangle - \left\langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_j} \right\rangle \left\langle e^{i\mathbf{Q}\mathbf{r}_{\bar{j}}} \right\rangle \right\} \quad \text{I-30}$$

avec  $\mathbf{r}_{j\bar{j}} = \mathbf{r}_{j'} - \mathbf{r}_j$ .

#### 4. Approximation statique et corrections d'inélasticité

Lors d'une expérience de diffraction, la section efficace effective qu'on mesure à un angle de diffusion  $2\theta$  donné, s'obtient en intégrant I-1 sur  $\omega$ .

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{eff}} = \int_{-\infty}^{\omega_0} \eta(\omega) \frac{k}{k_o} S(\mathbf{Q}(\omega), \omega) d\omega \quad \text{I-31}$$

où

$$Q(\omega) = Q_{\text{eff}} = k_o - k \quad \text{I-32}$$

et

$$\hbar\omega = E_{k_o} - E_k = \frac{\hbar^2}{2m}(k_o^2 - k^2) \quad \text{I-33}$$

avec  $k_o$  et  $k$  les vecteurs d'onde respectivement incident et diffusé,  $Q$  le vecteur de transfert de moment et  $\hbar\omega$  l'énergie échangée entre le diffuseur et le neutron incident de masse  $m$ .

A partir de I-33 on peut écrire :

$$Q_{\text{eff}}^2 = k_o^2 + k^2 - 2k_o k \cos 2\theta \quad \text{I-34}$$

et

$$\frac{\hbar^2 Q_{\text{eff}}^2}{2m} = 2E_{k_o} - \hbar\omega - 2E_{k_o} \cos 2\theta \sqrt{1 - \frac{\hbar\omega}{E_{k_o}}} \quad \text{I-35}$$

Dans le cas où tous les échanges d'énergie entre le neutron et le système sont négligeables,  $\frac{\hbar\omega}{E_{k_o}} \rightarrow 0$  et  $Q_{\text{eff}} = Q_{\omega=0} = 2k_o \sin\theta$  vecteur de diffusion élastique, la section effective mesurée est donc proportionnelle au facteur de structure statique : c'est l'approximation statique.

Pour les neutrons thermiques l'énergie échangée ne peut être négligée, des corrections inélastiques : corrections de Placzek, doivent être apportées à l'approximation statique notamment aux grands vecteurs de transfert de moment et on obtient à la fin :

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{eff}} = \eta(\omega_o) \{S(Q) - P(Q, \omega_o)\} \quad \text{I-36}$$

avec  $P(Q, \omega_o)$  tient compte de la correction d'inélasticité : correction de Placzek.

Selon la méthode de Placzek [PLA52], la correction d'inélasticité est obtenue par le développement de l'intégrale (I-33) en série de Taylor au voisinage de  $Q = Q_{\omega} = 0$  et le calcul des moments  $\langle \omega^n \rangle = \int \omega^n S(Q, \omega) d\omega$  à  $Q$  constant ; les deux premiers moments ne dépendent pas de l'expression de  $S(Q, \omega)$  et correspondent essentiellement à l'effet de recul. Cet effet résulte du transfert de moment pour les atomes (ou les molécules) plus ou moins libres de se déplacer.

La correction de Placzek limitée au second ordre [YAR73], s'écrit sous la forme :

$$P(Q, \omega_0) = A - B \left( \frac{Q}{k_0} \right)^2 \quad \text{I-37}$$

Les constantes A et B dépendent à la fois de la masse effective de l'atome (proche de la masse de la molécule dans le cas des cristaux moléculaires), de l'énergie incidente et de la fonction d'efficacité du détecteur.

Pour le cas d'un compteur "1/v" les constantes sont :

$$A = \frac{m_n}{2M_{\text{eff}}} \left( \frac{k_B T}{E_{k_0}} \right) \quad \text{et} \quad B = \frac{m_n}{M_{\text{eff}}} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{4} \frac{k_B T}{E_{k_0}} \right] \approx \frac{m_n}{2M_{\text{eff}}}$$

Pour un détecteur dont la fonction d'efficacité est de la forme  $1 - e^{-\alpha \frac{k_0}{k}}$ , les constantes A et B sont données en annexe I-B.

Dans l'étude de la diffusion diffuse pour le composé C<sub>60</sub>, les corrections inélastiques sont apportées selon la méthode de P. Damay [DAM90]. En décomposant la section effective en un terme d'autocorrélation "self" (i = j) et un terme d'interférence (i ≠ j) :

$$\left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{eff}} = \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{self}} + \left( \frac{d\sigma}{d\Omega} \right)_{\text{int}} \quad \text{I-38}$$

Cette méthode apporte séparément des corrections d'inélasticité au terme d'autocorrélation et des corrections de l'effet de recul au terme d'interférence.

### a/ Correction du terme d'autocorrélation

Les corrections d'inélasticité sont apportées sous forme d'un polynôme en termes pairs en puissance de Q sous la forme :

$$P(Q, \omega) = A_0 + A_1 Q^2 + A_2 Q^4 + A_3 Q^6 \quad \text{I-39}$$

où les coefficients A<sub>0</sub>, A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub> et A<sub>3</sub> ne sont pas déterminés a priori, mais utilisés comme paramètres ajustés directement à partir des données expérimentales.

### b/ Correction du terme d'interférence.

Pour les atomes (ou molécules) légers qui peuvent se déplacer plus ou moins librement, le terme d'interférence doit être corrigé à son tour par l'effet de recul.

Sachant que l'énergie de recul  $\hbar\omega = \frac{\hbar^2 Q_{\text{eff}}^2}{2M_{\text{eff}}}$  avec  $M_{\text{eff}}$  la masse effective du diffuseur,

on a à partir de I-34

$$\frac{Q_{\text{eff}}^2}{k_0^2} = \frac{2M_{\text{eff}}}{M_{\text{eff}} + m} \left( 1 - \cos 2\theta \frac{k}{k_0} \right) \quad \text{I-40}$$

et à partir de I-33, on a :

$$\frac{Q_{\text{eff}}^2}{k_0^2} = \frac{M_{\text{eff}}}{m} \left( 1 - \frac{k^2}{k_0^2} \right) \quad \text{I-41}$$

En posant  $a = \frac{m}{M_{\text{eff}}}$ , et en utilisant les équations I-40 et 41, on obtient :

$$\frac{k}{k_0} = \frac{a \cos 2\theta + \sqrt{1 - a^2} \sin 2\theta}{1 + a} \quad \text{I-42}$$

Sachant que  $Q_{\text{el}} = 2 k_0 \sin \theta$ , l'équation I-34 nous donne :

$$\frac{Q_{\text{eff}}^2}{Q_{\text{el}}^2} = \frac{1 - 2 \frac{k}{k_0} \cos 2\theta + \frac{k^2}{k_0^2}}{2(1 - \cos 2\theta)} \quad \text{I-43}$$

L'importance de cette correction dépend du rapport  $a$ , un développement limité de l'équation I-42 autour de  $a$  donne :

$$\frac{k}{k_0} = 1 - a(1 - \cos 2\theta) + \frac{a^2}{2}(1 - \cos 2\theta)^2 + \dots \quad \text{I-44}$$

Pour des rapports de masse  $a$  très faibles, le terme d'ordre 2 est négligeable et le développement à l'ordre 1 suffit (pour  $a$  de l'ordre  $5.10^{-2}$ , le terme à l'ordre 2 est 40 fois plus faible pour  $Q = Q_{\text{max}}$ ) ; par conséquent notre équation I-44 devient au premier ordre en  $a$  :

$$\frac{Q_{\text{eff}}}{Q_{\text{el}}} = 1 - \frac{m}{M_{\text{eff}}} \left( \frac{\lambda}{4\pi} \right)^2 Q_{\text{el}}^2 \quad \text{I-45}$$

## B - MÉTHODES D'ANALYSE DU DÉSORDRE ORIENTATIONNEL

Il existe plusieurs méthodes pour étudier la structure des cristaux moléculaires à désordre orientationnel (cristaux plastiques). Ces méthodes diffèrent selon l'importance du désordre.

Lorsque la molécule effectue des mouvements de libration de faibles amplitudes autour de son orientation d'équilibre, le désordre est pris en compte par un facteur de Debye-Waller sous forme d'un développement exponentiel en puissance de l'angle de libration [WIL70] (exemple : SF<sub>6</sub> [DOL79]).

Le modèle de Frenkel ou modèle d'orientations discrètes est utilisé quand la molécule possède des orientations préférentielles bien définies entre lesquelles elle effectue des sauts discrets (exemple : cyano admatane [AMO79]).

Par contre, quand les mouvements de réorientations sont de grande amplitude, l'orientation de la molécule est décrite par une probabilité orientationnelle continue sous forme de développement en fonctions adaptées à la symétrie du cristal. Cette méthode a été d'abord utilisée dans les systèmes cubiques et hexagonaux, surtout par Press et Huller [PRE73], puis généralisée aux autres systèmes par Yvinec [YVI80].

### *1. Analyse tridimensionnelle : Développement en fonctions harmoniques cubiques*

Le facteur de structure rotationnel moyen pour une molécule s'écrit :

$$\langle F \rangle = \sum_j b_j \langle e^{iQr_j} \rangle \quad \text{I-46}$$

le vecteur  $r_j$  est défini par ses coordonnées  $(r_j = |r_j|, \Omega_{ij}(\theta_j, \phi_j))$ ,  $r_j$  la distance par rapport au centre de masse de la molécule qui coïncide avec l'origine du repère cristallin.

Pour les systèmes cubiques, la probabilité d'orientation d'un atome  $j$   $P(\Omega_{r_j})$  dans le réseau cristallin, peut être développée sur les harmoniques cubiques sous forme :

$$P(\Omega_{r_j}) = \sum_{\ell, m'} C_{\ell m'}^j K_{\ell m'}(\Omega_{r_j}) \quad \text{I-47}$$

$K_{\ell m}$  sont des fonctions harmoniques cubiques (Annexe I-A) qui sont des combinaisons linéaires des harmoniques sphériques.

Les atomes qui sont situés sur la même sphère par rapport au centre de masse de la molécule ont la même probabilité d'orientation.

Le premier terme du développement ( $C_{00} = 1/4\pi$ ) correspond à un désordre isotrope sur toute la sphère de rayon  $r_j$ . L'addition de termes supplémentaires ( $\ell$  croissant) permet de prendre en compte les orientations différentielles. Lorsque le désordre est important, peu de termes sont utilisés dans le développement.

La moyenne sur les orientations dans I-46 s'écrit,

$$\left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle_{\Omega_{r_j}} = \int e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} P(\Omega_{r_j}) d\Omega_{r_j} \quad \text{I-48}$$

Soit  $\Omega_Q = (\theta_Q, \phi_Q)$  l'orientation du vecteur  $\mathbf{Q}$  défini par ses angles polaire et azimutal.

En utilisant le développement

$$e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} = 4\pi \sum_{\ell m} i^\ell j_\ell(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j) K_{\ell m}(\Omega_Q) K_{\ell m}^*(\Omega_{r_j}) \quad \text{I-49}$$

où  $j_\ell(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j)$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre  $\ell$  (Fig.II-1), et en tenant compte de

I-47, I-48 s'écrit alors :

$$\left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle = 4\pi \sum_{\ell m} \sum_{\ell' m'} i^\ell C_{\ell m}^j j_\ell(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j) K_{\ell m}(\Omega_Q) \int K_{\ell m}^*(\Omega_{r_j}) K_{\ell' m'}(\Omega_{r_j}) d\Omega_{r_j} \quad \text{I-50}$$

En tenant compte des propriétés des  $K_{\ell m}(\theta, \phi)$  (Annexe I-A), on en déduit,

$$\left\langle e^{i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j} \right\rangle = 4\pi \sum_{\ell, m} i^\ell j_\ell(\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_j) C_{\ell m}^j K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{I-51}$$

$$\langle F \rangle = 4\pi \sum_j b_j \sum_{\ell, m} i^\ell j_\ell C_{\ell m}^j K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{I-52}$$

Press et Huller [PRE73] ont montré qu'on peut exprimer les coefficients  $C_{\ell m}^j$  sous la forme :

$$C_{\ell m}^j = \sum_{m'} A_{mm'}^\ell b_{\ell m'}^j \quad \text{I-53}$$

où  $b_{\ell m}^j$  sont les coefficients du développement de la probabilité d'orientation d'un atome dans un référentiel lié à la molécule (ils sont déterminés à partir de la géométrie de celle-ci),

et où  $A_{mm'}^\ell$  sont des paramètres (affinés à partir des données expérimentales) qui déterminent à l'aide des fonctions adaptées à la symétrie la probabilité d'orientation de la molécule dans le référentiel cristallin. Dans le cas du groupe ponctuel  $m3m$ , seuls les coefficients pairs sont permis avec  $m = m' = 1$  pour  $\ell < 12$ .

Dans le référentiel lié à la molécule (référentiel effectuant des mouvements de réorientations avec la molécule par rapport aux axes cristallins), les atomes sont fixes et leurs orientations sont bien définies, ainsi :

$$P(\Omega_j') = \delta(\theta_j - \theta_j') \delta(\phi_j - \phi_j') \quad \text{I-54}$$

est la probabilité d'orientation de l'atome dans le système moléculaire. On peut développer cette probabilité sous la forme :

$$P(\Omega_j') = \sum_{\ell, m} b_{\ell m}^j K_{\ell m}(\Omega_j') \quad \text{I-55}$$

les coefficients  $b_{\ell m}^j$  sont obtenus par simple inversion :

$$b_{\ell m}^j = \int P_j(\Omega_j') K_{\ell m}^*(\Omega_j') d\Omega_j' \quad \text{I-56}$$

par conséquent, en utilisant I-54 :

$$b_{\ell m}^j = K_{\ell m}^*(\theta_j', \phi_j') \quad \text{I-57}$$

De la même façon que I-52, on peut écrire le terme  $\langle F^2 \rangle$  comme,

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{ij} b_i b_j \sum_{\ell m} i^\ell j^\ell (QR_{ij}) C_{\ell m}' K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{I-58}$$

avec  $R_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$ , et  $C_{\ell m}' = A_{\ell m}^\ell b_{\ell m}'$ , les coefficients  $b_{\ell m}'$  sont déterminés cette fois-ci dans les directions du vecteur  $\mathbf{r}_{ij}$ .

Dans la table I-1 sont portées les valeurs des coefficients  $b_{\ell m}$  déterminés dans les trois directions du cube pour  $\ell \leq 10$ .

$\theta \phi$	$b_{\ell m}$	$b_{41}$	$b_{61}$	$b_{81}$	$b_{101}$
[100]		$\sqrt{21}/2$	$\sqrt{26}/4$	$\sqrt{561}/8$	$\sqrt{227 \times 5}/8$
[110]		$-0.125 \cdot \sqrt{21}$	$-13\sqrt{26}/32$	$9\sqrt{561}/128$	$-\sqrt{227 \times 5}/256$
[111]		$-\sqrt{7/3}$	$4\sqrt{26}/9$	$\sqrt{561}/27$	$-16\sqrt{227.5}/81$

Table I-1 : Les valeurs des coefficients  $\sqrt{4\pi}b_{\ell m}$  pour les trois principales directions cristallographiques [AMO80].

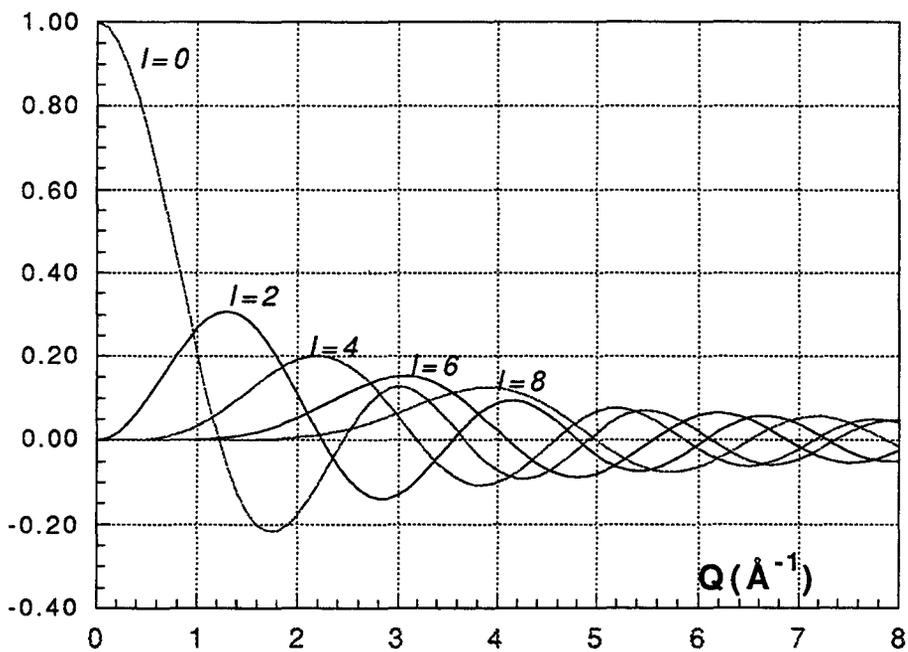


Figure I-1 : Les fonctions de Bessel sphériques  $j_\ell(Qr)$  pour  $\ell = 0, 2, 4, 6, 8$  avec  $r = 2.5 \text{ \AA}$ .



## 2. Analyse bidimensionnelle : Développement en fonctions de Bessel

Cette méthode est utilisée pour les molécules effectuant des mouvements de rotation sur un plan perpendiculaire à leur axe de symétrie principal.

Considérons pour simplifier, une molécule rigide de la forme  $AB_n$  avec les atomes B qui effectuent sur un même plan des mouvements de rotation autour de l'axe de symétrie de la molécule qui est surimposé sur l'axe z du système cristallin, l'origine du système est occupée par A pris comme origine du référentiel de la molécule (Fig.I-2).

Soit  $f(\phi_r)$ , la probabilité d'orientation d'un atome dans le plan de la forme [PRE73] :

$$f(\phi_r) = \frac{1}{2\pi} \sum_m C_m \cos \phi_r \quad \text{I-59}$$

avec  $\phi_r$  l'angle de rotation et  $C_m$  les coefficients d'anisotropie, avec  $C_0 = 1$  correspondant à un désordre isotrope sur un cercle. Pour calculer le facteur de structure rotationnel, nous écrivons le terme  $e^{iQr_j}$  sous la forme :

$$e^{iQr_j} = e^{iQ_{II}z} e^{iQ_{\perp}\rho(\cos(\phi_Q - \phi_r))} \quad \text{I-60}$$

où  $z$  est la distance à laquelle se trouve le plan de rotation par rapport à l'origine,  $\rho$  est le rayon du cercle, et  $\phi_Q$  est l'angle azimutal du vecteur  $Q$ .  $Q_{II}$  et  $Q_{\perp}$  sont respectivement les composantes de  $Q$  parallèles et perpendiculaires à l'axe de rotation ( $Q_{II} = Q_z$  et  $Q_{\perp} = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$ ).

et nous utilisons le développement [ABR70]

$$e^{Q_{\perp}\rho[\cos(\phi_Q - \phi_r)]} = J_0(Q_{\perp}\rho) + 2 \sum_{\ell=1}^{\infty} i^{\ell} J_{\ell}(Q_{\perp}\rho) \cos \ell(\phi_Q - \phi_r) \quad \text{I-61}$$

$J_{\ell}$  sont les fonctions de Bessel cylindriques (Fig.I-3).

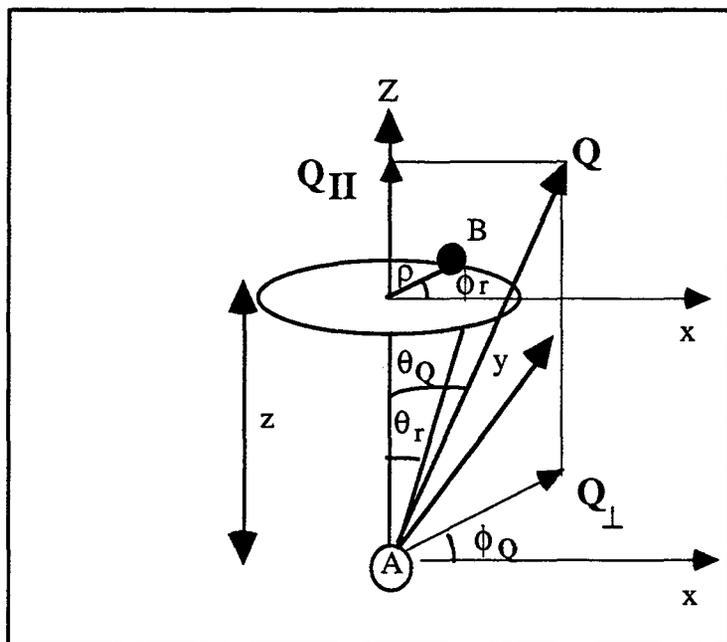


Fig.I-2 : Mouvement de rotation des atomes B dans le plan perpendiculaire à l'axe z pris comme axe de rotation,  $Q_{||} = Q_z$  et  $Q_{\perp} = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$

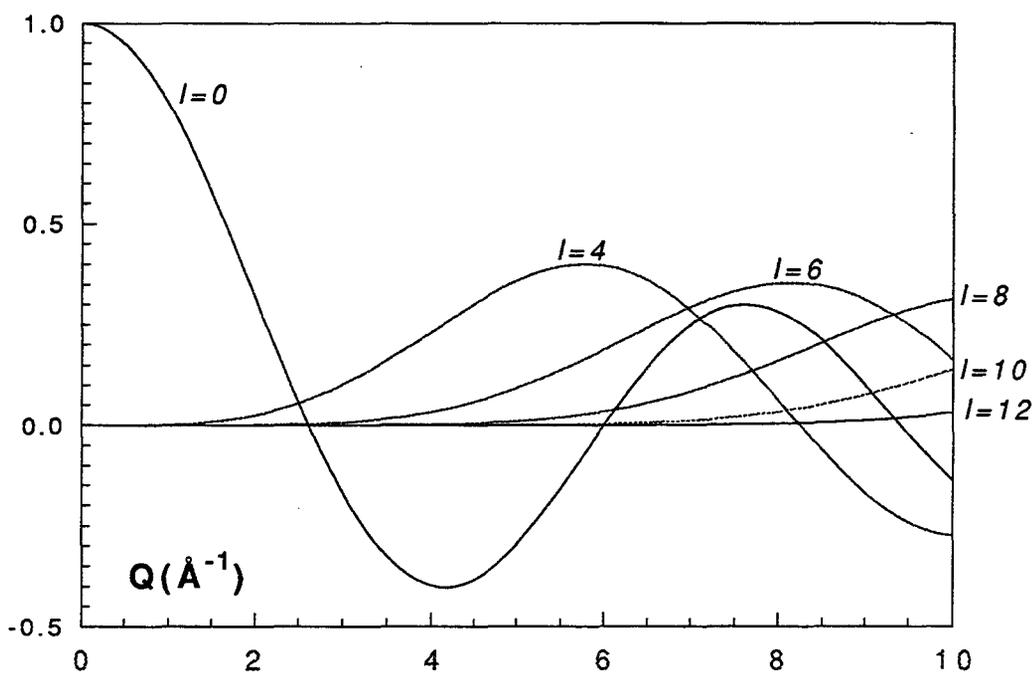


Figure I-3 : Fonctions de Bessel cylindriques  $J_{\ell}(Q\rho)$  pour  $\ell = 0, 4, 6, 8, 10, 12$  avec  $\rho = 0.92 \text{ \AA}$ .

A partir du développement I-61 et en utilisant les intégrales :

$$\int_0^{2\pi} \cos m\phi_r \cos \ell\phi_r d\phi_r = \begin{cases} \pi & \delta_{m\ell}, m=\ell \neq 0 \\ 2\pi, & m=\ell=0 \end{cases} \quad \text{I-62}$$

et 
$$\int_0^{2\pi} \cos m\phi_r \sin \ell\phi_r d\phi_r = 0$$

on obtient :

$$\begin{aligned} \langle e^{iQr_j} \rangle &= e^{iQ_z z} \int e^{iQ_{\perp} \rho (\cos(\phi_Q - \phi_r))} f(\phi_r) d\phi_r \\ &= e^{iQ_z z} \left\{ J_0(Q_{\perp} \rho) + \sum_{\ell=1}^{\infty} i^{\ell} C_{\ell} J_{\ell}(Q_{\perp} \rho) \cos \ell\phi_Q \right\} \end{aligned} \quad \text{I-63}$$

Les valeurs de  $\ell$  permises dans le développement dépendent à la fois de la symétrie du site et de celle de la molécule.

Pour le terme  $\langle e^{iQr_{ij}} \rangle$  correspondant au terme  $\langle F^2 \rangle$ , il existe deux contributions  $ij$  :

\* contribution de la distance séparant l'atome central et un atome situé sur le plan de rotation (contribution AB pour notre exemple), elle est identique à l'équation I-63 et de forme :

$$e^{iQ_z \cos \theta_Q} \left\{ J_0(Q\rho \sin \theta_Q) + \sum_{\ell=1}^{\infty} i^{\ell} C_{\ell} J_{\ell}(Q\rho \sin \theta_Q) \cos \ell\phi_Q \right\} \quad \text{I-64}$$

\* contribution de la distance entre deux atomes situés sur le plan de rotation (contribution B-B), elle est obtenue de la même façon que le terme  $\langle e^{iQr_{ij}} \rangle$  :

$$\langle e^{iQr_{ij}} \rangle = J_0(Qr_{ij} \sin \theta_Q) + \sum_{\ell=1}^{\infty} i^{\ell} C'_{\ell} J_{\ell}(Qr_{ij} \sin \theta_Q) \cos \ell\phi_Q \quad \text{I-65}$$

où  $r_{ij} = |\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|$  le vecteur joignant deux atomes (B-B) dans le plan de rotation.  $C'_{\ell}$  sont des coefficients qui dépendent de la direction  $r_{ij}$ .

Application à une molécule de type AB<sub>3</sub> (type NH<sub>3</sub>):

Pour une molécule de symétrie 3m, I-64 devient :

$$\langle e^{iQr_i} \rangle = e^{iQ_z z} \left\{ J_0(Q_{\perp} \rho) + \sum_{\ell=1}^{\infty} i^{\ell} C_{\ell} J_{3\ell}(Q_{\perp} \rho) \cos 3\ell\phi_Q \right\} \quad \text{I-66}$$

De la même façon que dans I-53, on peut écrire [PRE93] :  $C_{\ell} = A_{3\ell} B_{3\ell}$ , avec  $B_{3\ell}$  calculés dans le système moléculaire et  $A_{3\ell}$  déterminés par les données expérimentales.

Pour cette molécule, l'équation I-65 devient :

$$\langle e^{iQr_{ij}} \rangle = J_0(Q \sin \theta_Q r_{ij}) + \sum_{\ell=1}^{\infty} i^\ell C'_\ell J_{3\ell}(Q \sin \theta_Q r_{ij}) \cos 3\ell\phi_Q \quad \text{I-67}$$

$C'_\ell = A_{3\ell} B'_{3\ell}$  avec  $B'_{3\ell}$  dépendant de l'angle entre  $r_i$  et  $r_j$ .

### 3. Moyenne de poudre et exemples

#### a/ Moyenne de poudre

Dans ce paragraphe nous allons essayer d'observer l'influence de la moyenne de poudre sur le terme  $\langle F^2 \rangle$  dans le calcul de la diffusion diffuse pour les deux méthodes d'analyse.

Pour un échantillon en poudre, il faut effectuer la moyenne sur toutes les directions de  $Q$ .

$$\begin{aligned} \langle \langle F^2 \rangle \rangle_Q &= \frac{1}{4\pi} \int \langle F^2 \rangle d\Omega_Q \\ &= \frac{1}{4\pi} \int_0^\pi \left[ \int_0^{2\pi} \langle F^2 \rangle d\phi_Q \right] \sin \theta_Q d\theta_Q \end{aligned} \quad \text{I-68}$$

avec  $d\Omega_Q = \sin \theta_Q d\theta_Q d\phi_Q$

\* Méthode 1 :

Reprenons l'équation I-58, effectuons la moyenne de poudre

$$\langle \langle F^2 \rangle \rangle_{\Omega_Q} = \sum_{ij} b_i b_j \sum_{\ell m} i^\ell C'_{\ell m} j_\ell(Q r_{ij}) \frac{1}{4\pi} \int K_{\ell m}(\Omega_Q) d\Omega_Q \quad \text{I-69}$$

Les fonctions harmoniques cubiques (voir Annexe I-A) sont de la forme :

$$K_{\ell m}(\Omega) = \sum_n S_{mn}^\ell Y_{\ell n}(\Omega) \quad \text{I-70}$$

avec  $Y_{\ell m}(\Omega)$  des harmoniques sphériques,

$$\text{Sachant que} \quad \int Y_{\ell m}(\Omega) d\Omega_Q = 4\pi \delta_{\ell 0} \delta_{m 0} \quad \text{I-71}$$

on obtient donc,

$$\langle \langle F^2 \rangle \rangle_{\Omega_Q} = \sum_{ij} b_i b_j j_0(Q r_{ij}) \quad \text{I-72}$$

\* Méthode 2 :

L'intégration suivant  $\phi_Q$  des termes en cosinus, donne :

$$\int_0^{2\pi} \cos m\phi_Q d\phi_Q = 2\pi \delta_{m0} \quad \text{I-73}$$

Par conséquent la double intégration selon  $\phi_Q$  et  $\theta_Q$  de I-65 donnant la contribution des distances  $B_i B_j$  dans  $\langle F^2 \rangle$ , conduit à l'intégrale

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi J_0(Qr_{ij} \sin \theta) \sin \theta_Q d\theta_Q = j_0(Qr_{ij}) \quad \text{I-74}$$

$j_0$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0.

De même, pour l'équation I-64 donnant la contribution des distances  $AB_j$  dans  $\langle F^2 \rangle$ , on a l'intégrale :

$$\frac{1}{2} \int_0^\pi \cos(Qz \cos \theta_Q) J_0(Q \sin \theta_Q \rho) \sin \theta_Q d\theta_Q = j_0(Qr) \quad \text{I-75}$$

Le résultat de cette cette intégrale s'obtient en utilisant l'intégrale [GRA80]

$$\int_0^a J_0(b\sqrt{a-x^2}) \cos(cx) dx = \sin\left(\frac{a\sqrt{b^2+c^2}}{\sqrt{b^2+c^2}}\right) \text{ avec } b > 0 \quad \text{I-76}$$

avec les changements de variables effectués :  $x = \cos\theta$ ,  $a = 1$ ,  $b = Q\rho$ ,  $c = Qz$ , et  $r = r_{AB} = \sqrt{z^2 + \rho^2}$

donc quelque soit le couple (i,j) :

$$\langle \langle F^2 \rangle \rangle_{\Omega_Q} = \sum_{ij} b_i b_j j_0(Qr_{ij}) \quad \text{I-77}$$

Il est clair que le fait d'avoir un échantillon poudreux, le terme  $\langle F^2 \rangle$  est insensible au modèle utilisé. D'autre part, comme le facteur de Debye-Waller est une fonction en  $Q^2$ , le terme  $\langle F \rangle^2 e^{-2W}$  est très atténué aux grands transferts de moment et devient négligeable devant le terme  $\langle F^2 \rangle$ ,  $S(Q)$  (I-24) se réduit, pour les grandes valeurs de  $Q$ , à la contribution intramoléculaire :

$$S(Q) = N \sum_{ij} b_i b_j j_0(Qr_{ij}) \quad \text{I-78}$$

Si on tient compte des vibrations intramoléculaires pour les molécules non parfaitement rigides, on obtient aux grands transferts de moment :

$$S(Q) = N \sum_{ij} b_i b_j j_0(Qr_{ij}) e^{-\frac{\langle \delta r_{ij}^2 \rangle Q^2}{2}} \quad \text{I-79}$$

qui ressemble au facteur moléculaire mesuré dans les gaz ou les liquides isotropes.

$\delta r_{ij}^2 = r_{ij} - \langle r_{ij} \rangle$  est un facteur de Debye-Waller intramoléculaire qui est généralement beaucoup plus faible que le facteur de Debye-Waller du centre de masse.

### b/ Exemples

Pour illustrer l'influence de la moyenne de poudre sur la diffusion diffuse aux grands vecteurs de transfert de moment, nous allons prendre comme exemples deux modèles bidimensionnels simples (Fig.I-4), un modèle de Frenkel à deux orientations, un modèle isotrope (rotation libre) et ensuite calculer la diffusion diffuse pour un échantillon en poudre.

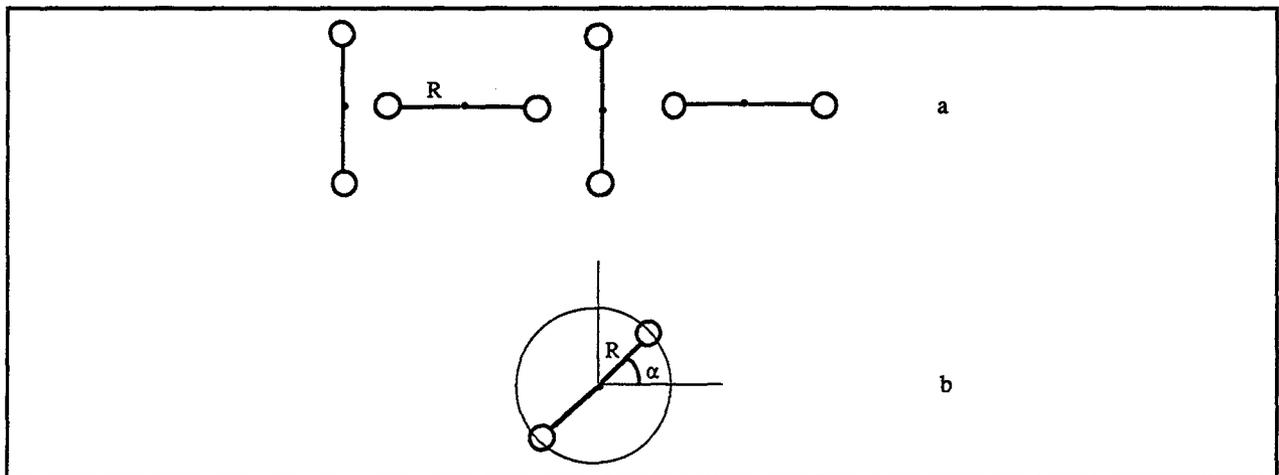


Figure I-4 a : Modèle de Frenkel, b : Modèle isotrope.

Pour simplifier, nous prenons une molécule simple de type B<sub>2</sub> de longueur 2R avec une longueur de diffusion cohérente  $\bar{b}_B = 1$  et une longueur de diffusion incohérente nulle.

## 1. Modèle de Frenkel

Dans ce modèle, nous supposons que la molécule peut prendre deux orientations dans le plan suivant les deux axes x, y (Fig.I-4).

Les facteurs de forme correspondant à chacune de ces deux orientations sont :

$$\langle F_1 \rangle = 2 \cos Q_x R \quad \text{et} \quad \langle F_2 \rangle = 2 \cos Q_y R \quad \text{I-80}$$

donc le facteur de forme rotationnel de la molécule est,

$$\langle F \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle F_1 \rangle + \langle F_2 \rangle \} = \cos Q_x R + \cos Q_y R \quad \text{I-81}$$

De même,

$$\langle F^2 \rangle = \frac{1}{2} \{ \langle F_1^2 \rangle + \langle F_2^2 \rangle \} = 2 (\cos^2 Q_x R + \cos^2 Q_y R) \quad \text{I-82}$$

En effectuant la moyenne de poudre sur toutes les directions de  $\mathbf{Q}$

$$\langle \langle F \rangle^2 \rangle_{\alpha_Q} = \frac{1}{2\pi} \int \langle F \rangle^2 d\alpha_Q = 1 + J_0(2QR) + 2J_0(QR\sqrt{2}) \quad \text{I-83}$$

et

$$\langle \langle F^2 \rangle \rangle_{\alpha_Q} = 2 + 2J_0(2QR) \quad \text{I-84}$$

En tenant compte d'un facteur de Debye-Waller lié aux mouvements d'oscillation du centre de masse autour de sa position d'équilibre, le terme de la diffusion diffuse s'écrit :

$$S_d(Q) = 2 + 2J_0(2QR) - (1 + J_0(2QR) + 2J_0(QR\sqrt{2})) e^{-2W} \quad \text{I-85}$$

## 2. Modèle isotrope (rotation libre)

Le vecteur de diffusion  $\mathbf{Q}$  est défini dans le plan par ses composants  $Q_x$  et  $Q_y$ ; et le vecteur de position d'un atome B par  $(R \cos \alpha, R \sin \alpha)$ .

$$F = \sum_{j=1}^2 e^{iQr_j} = 2 \cos(Q_x R \cos \alpha) + 2 \cos(Q_y R \sin \alpha) \quad \text{I-86}$$

Pour un désordre isotrope  $P(\alpha) = 1/2\pi$ , le facteur de forme rotationnel s'obtient aisément :

$$\langle F \rangle = \frac{1}{2\pi} \int F d\alpha = 2J_0(QR) \quad \text{I-87}$$

De même

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{ij=1}^2 \langle e^{iQr_{ij}} \rangle_{\alpha} = 2 + 2J_0(2QR) \quad \text{I-88}$$

On obtient finalement,

$$S_d(Q) = 2 + 2J_0(2QR) - 4J_0^2(QR)e^{-2W} \quad \text{I-89}$$

$W = 1/2\langle u^2 \rangle Q^2$  est introduit pour tenir compte des mouvements de translation du centre de masse.

Les résultats du calcul de la diffusion diffuse pour le modèle isotrope sont portés sur la figure I-5. Les différentes composantes de la diffusion diffuse étant données, on observe que le facteur de Debye Waller atténue fortement le terme  $\langle F \rangle^2$  notamment aux grandes valeurs de  $Q$ , par conséquent seul le terme  $\langle F^2 \rangle$  contribue dans la diffusion diffuse  $S_d(Q)$ .

Sur la figure I-6 sont représentés les résultats des deux modèles. On peut voir qu'à partir d'une certaine valeur de  $Q \approx 5,3 \text{ \AA}^{-1}$  (qui dépend de  $R$  : de la taille des molécules), les deux modèles deviennent identiques. De plus, quand on augmente le facteur de Debye-Waller, cette valeur de  $Q$  diminue et on a  $Q \approx 3,5 \text{ \AA}^{-1}$  pour  $\langle u^2 \rangle = 0,2 \text{ \AA}^2$  (Fig.I-7).

L'étude de la diffusion aux grandes valeurs de  $Q$  pour un échantillon de poudre est indépendante du modèle choisi, et le terme  $\langle F^2 \rangle$  est identique au facteur de structure des gaz.

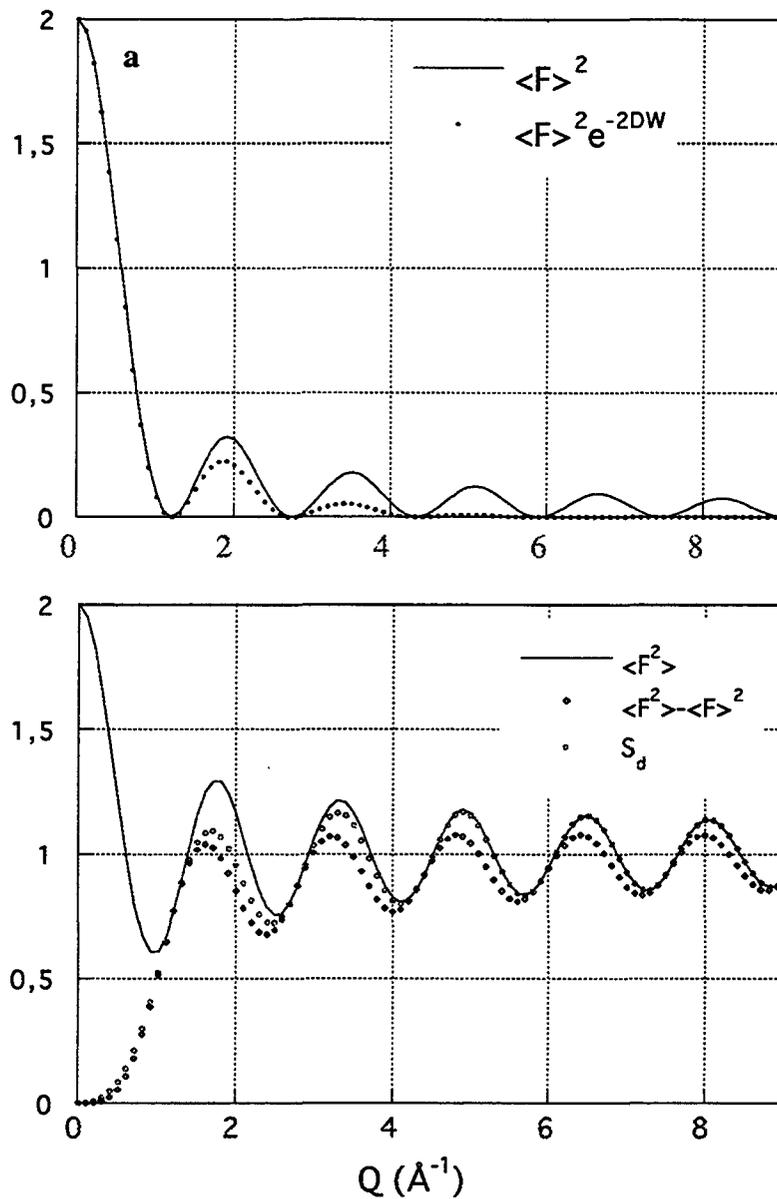


Figure I-5 : Différentes composantes de la diffusion diffuse normalisée pour le modèle isotrope, avec  $R = 2 \text{ \AA}$  et  $\langle u^2 \rangle = 0.1 \text{ \AA}^2$ .

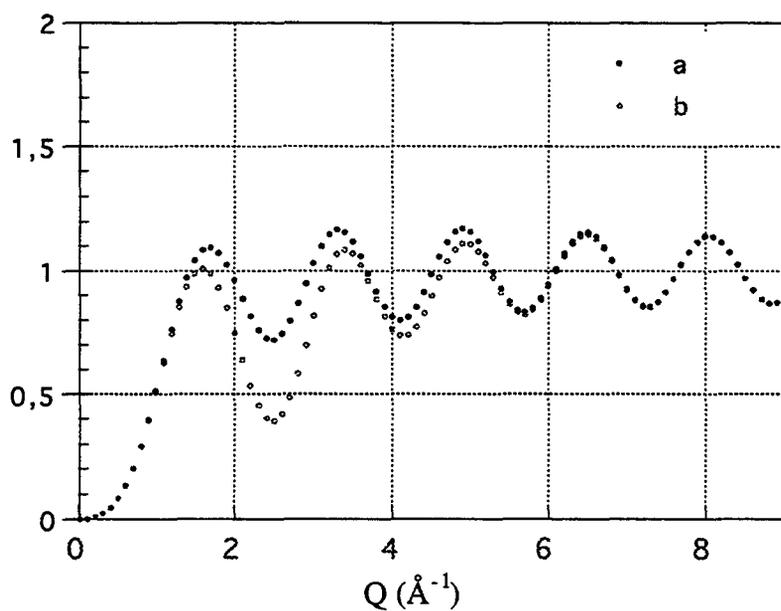


Figure I-6 : Diffusion diffuse normalisée pour les deux modèles (a : modèle de Frenkel, b : modèle isotrope) avec  $R = 2 \text{\AA}$  et  $\langle u^2 \rangle = 0.1 \text{\AA}^2$ . Les deux modèles deviennent identiques à partir de  $Q = 5.3 \text{\AA}^{-1}$ .

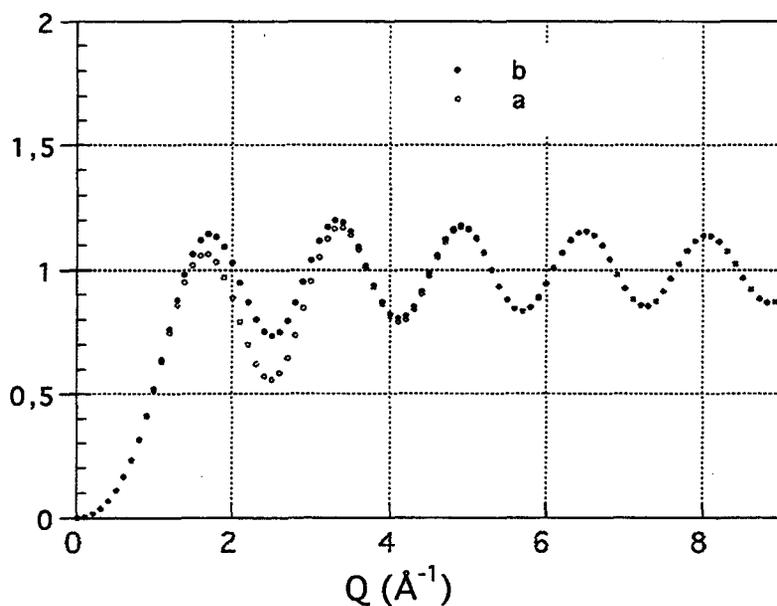


Figure I-7 : Diffusion diffuse normalisée pour les deux modèles (a : modèle de Frenkel, b : modèle isotrope) avec  $R = 2 \text{\AA}$  et  $\langle u^2 \rangle = 0.2 \text{\AA}^2$ . La contribution des deux modèles devient la même à partir de  $Q = 5.3 \text{\AA}^{-1}$ .



## ANNEXE I-A

Les harmoniques cubiques normalisées  $K_{\ell m}$  forment la base d'une représentation irréductible du groupe de symétrie du cube [BRA72].

Ces fonctions peuvent être développées comme une combinaison linéaire des harmoniques sphériques,

$$K_{\ell n}(\theta, \varphi) = \sum_{m=-\ell}^{+\ell} S_{mn}^{\ell} Y_{\ell m}(\theta, \varphi) \quad \text{A.I-1}$$

Les matrices d'ordre  $2\ell + 1$   $S_{mn}^{\ell}$  sont unitaires et les harmoniques sphériques sont de la forme suivante :

$$Y_{\ell m}(\theta, \varphi) = \sqrt{\frac{2\ell+1}{4\pi} \frac{(\ell-m)!}{(\ell+m)!}} \frac{e^{im\varphi}}{2^{\ell} \ell!} (-\sin\theta)^m \left[ \frac{d}{d(\cos\theta)} \right]^{\ell+m} (\cos^2\theta - 1)^{\ell} \quad \text{A.I-2}$$

en posant,  $x = \sin\theta \cos\varphi$ ,  $y = \sin\theta \sin\varphi$ ,  $z = \cos\theta$  avec  $x^2 + y^2 + z^2 = 1$ .

Les harmoniques cubiques pour les groupes du site  $m3m$  appartenant à la représentation totalement symétrique  $A_1$  [AMO80] sont :

$$\begin{aligned} \sqrt{4\pi} K_{0,0} &= 1 \\ \sqrt{4\pi} K_{4,1} &= \frac{5\sqrt{21}}{4} [x^4 + y^4 + z^4 - 0.6] \\ \sqrt{4\pi} K_{6,1} &= \frac{231\sqrt{26}}{8} [x^2y^2z^2 + [K_{4,1}]/22 - \frac{1}{105}] \\ \sqrt{4\pi} K_{8,1} &= \frac{65\sqrt{561}}{16} [x^8 + y^8 + z^8 - 5.6[K_{6,1}] - \frac{210}{143}[K_{4,1}] - \frac{1}{3}] \\ \sqrt{4\pi} K_{10,1} &= \frac{11 \times 17 \times 19 \sqrt{227.5}}{80} [x^{10} + y^{10} + z^{10} - \frac{45}{19}[K_{8,1}] - \frac{126}{17}[K_{6,1}] - \frac{210}{143}[K_{4,1}] - \frac{3}{11}] \end{aligned}$$

etc....

Les fonctions entre crochets sont les harmoniques cubiques dont le facteur de normalisation est omis.

Comme les matrices  $S_{mn}^{\ell}$  sont unitaires, les relations d'orthogonalité et de fermeture se déduisent directement à partir de celles des harmoniques sphériques :

$$\int_0^{2\pi} \int_0^{\pi} K_{\ell m}^*(\theta, \varphi) K_{\ell' m'}(\theta, \varphi) \sin\theta d\theta d\varphi = \delta_{\ell\ell'} \delta_{mm'} \quad \text{A.I-3}$$

$$\text{et} \quad \sum_{\ell m} K_{\ell m}^*(\theta, \varphi) K_{\ell m}(\theta', \varphi') = \frac{\delta(\theta - \theta') \delta(\varphi - \varphi')}{\sin\theta} = \delta(\Omega - \Omega') \quad \text{A.I-4}$$

## ANNEXE I-B

### Corrections de Placzek

Nous donnons dans cette annexe les constantes A et B. Dans le cas d'un détecteur dont la fonction d'efficacité est de la forme :  $1 - \exp\left(-a \frac{k_0}{k}\right)$ .

#### *Calcul de la fonction d'efficacité des détecteurs à ionisation de gaz.*

La fonction d'efficacité du détecteur est de la forme :

$$\eta(\varepsilon) = \zeta \left[ 1 - \exp\left(-N \sigma_{a(\varepsilon)} x\right) \right]$$

avec :  $\eta$  : efficacité de détection de neutrons d'énergie  $\varepsilon$

$x$  : épaisseur de détecteur (cm)

$N$  : nombre d'atomes de gaz absorbant par  $\text{cm}^3$

$\sigma_a$  : section d'absorption ( $\text{cm}^2$ )

Dans le cas des détecteurs à ionisation de gaz, on a approximativement  $\zeta = 1$

#### Exemple de détecteur à $\text{He}^3$ :

$$\sigma_{a_{\text{He}^3}} = 5333 \text{ barns à } \lambda_0 = 1.80 \text{ \AA}, \quad \sigma_a = 5333 \frac{\lambda}{\lambda_0} \text{ barn (1 barn = } 10^{-24} \text{ cm}^2)$$

$$N = \frac{PV}{T} \frac{T_0 N_A}{P_0 V_0} \quad (\text{avec } V = 1 \text{ cm}^3 \text{ et } T = 293, N = 2.502 \cdot 10^{19} P_{(\text{atm})})$$

$$\eta(\varepsilon) = \left[ 1 - \exp(-0.074143 P \lambda x) \right]$$

que l'on peut écrire sous la forme :

$$\eta(\varepsilon) = \left[ 1 - \exp\left(-a \frac{k_0}{k}\right) \right] \text{ a étant une constante caractéristique du détecteur.}$$

**Fonction d'efficacité pour différents spectromètres dont les caractéristiques sont données dans le guide de l'Institut Laue et Langevin:**

Spectromètre D1A: caractéristiques

- détecteur vertical de 2 inches de diamètre intérieur avec fentes de soller
- P=5 bars  $^3\text{He}$ =4.926 atm
- $\eta\left(\varepsilon_{(\lambda=1.5\text{\AA})}\right) = 90\%$
- épaisseur moyenne  $x = 4.203$  cm (calculée à partir de  $\eta\left(\varepsilon_{(\lambda=1.5\text{\AA})}\right)$ )

Spectromètre D1B: caractéristiques []:

- détecteur  $^3\text{He} / \text{Xe}$
- épaisseur  $x = 2.49$  cm
- P = 2 bars  $^3\text{He} = 1.9704$  atm
- $\eta\left(\varepsilon_{(\lambda=2.59\text{\AA})}\right) = 61\%$

Spectromètre D2B: caractéristiques :

- détecteur de 1 inch de diamètre intérieur avec fentes de soller
- P= 5bars  $^3\text{He} = 4.9266661$
- épaisseur  $x = 2.10$  cm
- $\eta\left(\varepsilon_{(\lambda=1.59\text{\AA})}\right) = 70.5\%$

Spectromètre D4B: caractéristiques :

- détecteur  $^3\text{He}$
- P= 15 bars  $^3\text{He}$
- $x = 3.012$  cm
- $\eta\left(\varepsilon_{(\lambda=0.5\text{\AA})}\right) = 80.8\%$

Selon le formalisme de Yarnel [YAR73] : les corrections de Placzek en se limitant au terme quadratique sont de la forme :

$$K_{\text{Yarnell}} = A - BQ^2 \text{ avec } A = \frac{m}{2M_{\text{eff}}} \left( \frac{k_B T}{E_0} \right), \quad B = \frac{\lambda^2}{4\pi^2} \frac{m}{M_{\text{eff}}} \left( C_1 + C_3 \left( \frac{k_B T}{E_0} \right) \right)$$

Les constantes  $C_1$  et  $C_3$  dépendent de la fonction d'efficacité :

$$C_1 = \frac{1+\alpha}{2}, \quad C_3 = \frac{1+\beta-2\alpha}{4}$$

avec 
$$\alpha = 1 - \left( \frac{1}{\eta(\varepsilon_0)} - 1 \right) \ln \frac{1}{[1 - \eta(\varepsilon_0)]} \text{ et } \beta = \alpha + \left( \frac{1}{\eta(\varepsilon_0)} - 1 \right) \ln^2 \frac{1}{[1 - \eta(\varepsilon_0)]}$$

Sur la table I-B-1 sont donnés les coefficients A et B, à un facteur multiplicatif  $M_{\text{eff}}/m_n$  près, pour les différents spectromètres

	k	lambda Å	Eo meV	a	efficacité	c1	c3	T (K)	$c1+c3*\frac{kT}{Eo}$	$A * \frac{M_{\text{eff}}}{m}$	$B * \frac{M_{\text{eff}}}{m}$
D4B	3.3000	0.5000	327.2000	1.6500	0.8080	0.8039	0.2598	4	0.8042	0.00052648	-0.0050925
D1A	1.5351	1.5000	36.3556	2.3026	0.9000	0.8721	0.2112				
	1.5351	1.9100	22.4226	2.9320	0.9467	0.9175	0.1622	6	0.9212	0.01152398	-0.0851272
D1B	0.3638	2.5200	12.8811	0.9167	0.6002	0.6946	0.2926	6	0.7064	0.02006027	-0.1136268
	0.3638	2.5900	12.1942	0.9422	0.6102	0.6991	0.2922	6	0.7115	0.02119021	-0.1208922
D2B	0.7670	1.5900	32.3563	1.2195	0.7046	0.7444	0.2837	6	0.7489	0.00798601	-0.0479594

L'ajustement de la diffusion diffuse aux grandes valeurs de Q du composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_6$  en tenant compte des corrections d'inélasticité a donné une masse effective de la molécule  $\text{ND}_3$  de 3.2 g. Nous donnons sur la figure I-B-1 les corrections d'inélasticité apportées à un valeur moyenne du facteur de structure moyenne  $S(Q) = 1 - \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) + \frac{\sigma_{\text{inc}}^{\text{ND}_3}}{4\pi}$  pour cette masse effective et pour les différents spectromètres.

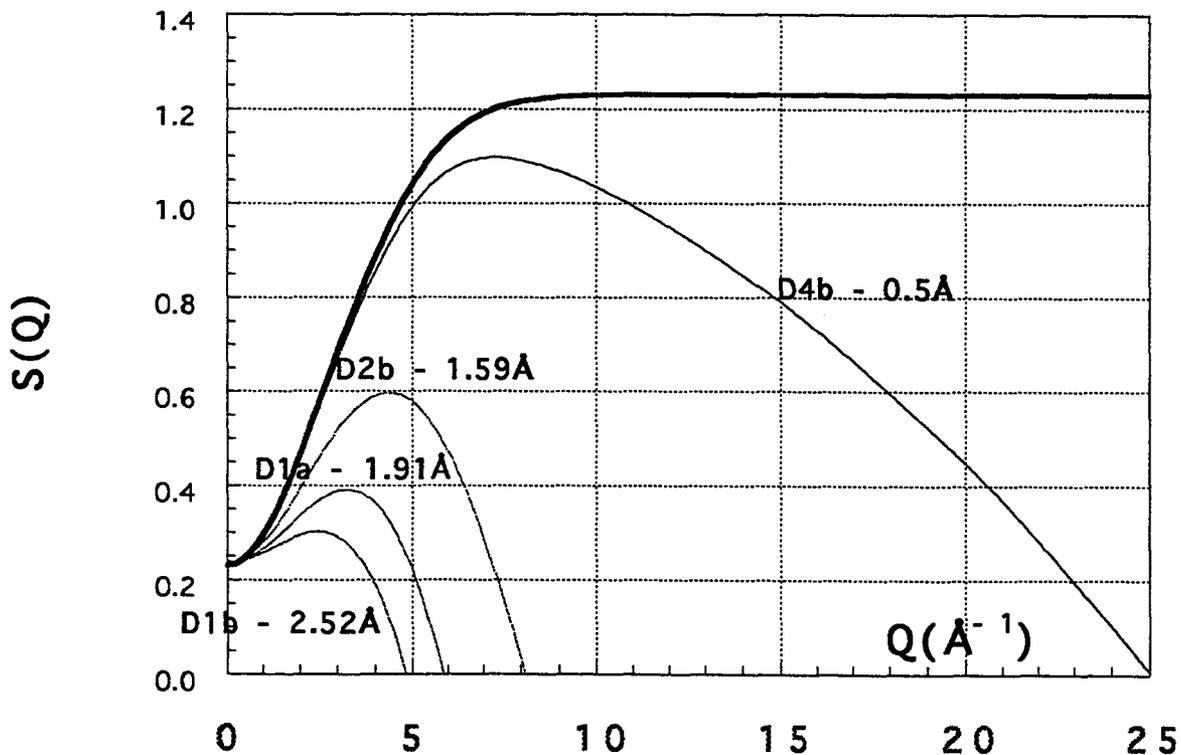


Figure I-B-1: corrections d'inélasticité de la valeur moyenne du facteur de structure  $S(Q) = 1 - \exp(-\langle u^2 \rangle Q^2) + \frac{\sigma_{\text{inc}}^{\text{ND}_3}}{4\pi}$  avec  $\langle u^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$  et  $M_{\text{eff}} = 3.2 \text{ g}$ .

## BIBLIOGRAPHIE

- [ABR70] M. Abramowitz and I. A. Stegun  
Handbook of Mathematical Functions with Formulas, Graphs,  
and Mathematical Tables.  
Dover Publications, Inc., New York (1972).
- [AMO79] J.P. Amoureux, M. Bée  
Crystal Structure of 1-Cyanoadamantane,  $C_{10}H_{15}CN$ , in Its Plastic Phase  
Acta Cryst. B 35, 2957-2962 (1979).
- [AMO80] J.P. Amoureux, M. Bée  
A cubic harmonic analysis of the plastic crystal structures of adamantane,  
 $C_{10}H_{16}CN$ , and adamantone,  $C_{10}H_{14}O$ , at room temperature.  
Acta Cryst. B 36, 2636-2642 (1980).
- [BRA72] C.J. Bradley, A.P. Cracknell  
The mathematical theory of symmetry in solids.  
Clarendon Press Oxford (1972).
- [DOL79] G. Dolling, B.M. Powell, V.F. Sears  
Neutron diffraction study of the plastic phases of polycrystalline  $SF_6$  and  $CBr_4$ .  
Molecular Physics, 37, 6, 1859-1883 (1979).
- [GRA80] I.S. Gradshteyn, I.M. Ryzhik  
Table of integrals, series, and products - corrected and enlarged Edition  
Academic Press, by Alan Jeffrey (1980).
- [PRE93] W. Press, C. Noldéke, A. Schröder-Heber, W. Prandl, P. Schiebel  
2D Rotation-Translation Coupling with planar molecules  
Acta Cryst., zur Veröffentlichung angenommen (1993).
- [PRE73] W. Press, A. Hüller  
Analysis of orientationally disordered structures. I. Method  
Acta Cryst. A 29, 252 (1973).

[VAN54] L. Van Hove

Phys. Rev., **95**, 249 (1954).

[WIL70] B.T.M. Willis, G.S. Pawley

The temperature factor of an atom in a rigid vibrating molecule.

Acta Cryst. A **26**, 254 (1970).

[YAR73] J.L. Yarnell, M.J. Katz, R.G. Wenzel, S.H. Koenig

Structure factor and radial distribution function for liquid argon at 85°K.

Phys. Rev. A, **7**, 6, 2130 (1973).

[YVI80] M. Yvinec, R.M. Pick

Orientalional disorder in plastic molecular crystals.

I. - Group theory and ODIC description.

J. Phys., **41**, 1045-1052 (1980).

## Chapitre II

Composés Solides  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_n$  :  
Structure et Diffusion Diffuse

*Ne te dépense pas tant en tristesse insensée, mais sois en fête.  
Donne, dans le chemin de l'injustice, l'exemple de la justice,  
Puisque la fin de ce monde est le néant,  
Suppose que tu n'existes pas, et sois libre.*

*Ne laisse pas la tristesse s'éteindre  
Et d'absurdes soucis troubler tes jours,  
N'abandonne pas le livre, les lèvres de l'aimée et les odorantes pelouses  
Avant que la terre te prenne dans son sein.*

**O. KHAYYAM.**

Introduction.....	33
A - Généralités.....	33
1. Les solutions Métal - Ammoniac.....	33
a/ Bref historique .....	33
b/ Diagramme de phases .....	34
2. Les composés solides Métal - Ammoniac $Me(NH_3)_n$ .....	36
a/ Stœchiométrie .....	38
b/ Structure .....	40
c/ Dynamique par diffusion inélastique incohérente .....	48
B - Partie expérimentale .....	50
1. Préparation des échantillons.....	50
a/ Calibration de la ligne à vide.....	50
b/ Préparation de l'échantillon.....	50
2. Appareillage et conditions expérimentales.....	52
C - Traitement des données .....	55
1. Discussion qualitative des spectres de diffraction .....	55
2. Paramètre de maille.....	58
a/ Méthode de calcul.....	58
b/ Résultats .....	59
3. Spectres de diffusion diffuse.....	61
4. Affinement de la structure .....	62
a/ Modèle 1 : modèle octaédrique .....	62
b/ Modèles 2 : modèles tenant compte du désordre de position... 65	
1 Modèle octaèdre- tétraèdre: .....	65
2 Modèle W. Lippik: .....	65

c/ Modèle 3 : modèles avec harmoniques cubiques .....	67
d/ Modèle 4 : rotation uniaxiale des atomes D et fluctuation de l'axe Yb-N.....	71
D - Discussion .....	74
1. Stoechiométrie .....	74
2. Transition ordre - désordre.....	74
3. Affinement .....	75
E - Calcul de la diffusion diffuse .....	75
1. Modèle octaédrique .....	77
2. Modèles tenant compte du désordre de position .....	83
a/ Modèle octaèdre-tétraèdre.....	83
b/ Modèle octaèdre-cube.....	86
c/ Modèle W. Lippik .....	86
3. Modèle utilisant les fonctions harmoniques cubiques.....	91
4. Modèle 4: rotation uniaxiale des atomes D et fluctuation de l'axe Yb- N.....	97
5. Corrections d'inélasticité:.....	100
6. Discussion.....	103
Annexe II-A Tables des résultats des raffinements de la structure.....	106
Annexe II-B Intégration numérique .....	113
Annexe II-C Distances.....	115
Annexe II-D $S_d(Q)$ : Développement en harmoniques cubiques.....	117
Annexe II-E $S_d(Q)$ : Fluctuation d'axe et rotation uniaxiale .....	120
Annexe II-F The Structure of $Yb(ND_3)_{5.7}$ .....	
Bibliographie.....	124

## INTRODUCTION

Ce chapitre portera sur l'étude du désordre dans les composés Ytterbium-Ammoniac. Nous donnerons d'abord les propriétés générales des systèmes métal-ammoniac. Nous nous attarderons sur les études structurales effectuées sur ces composés notamment les composés  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n$  : effets de la température et de la stœchiométrie.

Notre étude se déroulera en 3 étapes :

La première partie sera consacrée à l'étude de la structure en fonction de la température pour différents composés : variation du paramètre de maille et diffusion diffuse.

Pour la seconde étape, on se limitera à donner les résultats des modèles qui ont servi aux raffinements des intensités de Bragg, effectués par C. Nöldeke à l'Université de Kiel.

La troisième partie qui constitue la principale contribution de ce travail à l'étude de ces composés, sera consacrée aux calculs et résultats de la diffusion diffuse à partir des modèles affinés dans la structure.

### A - GÉNÉRALITÉS.

#### *1. Les solutions Métal - Ammoniac*

##### a/ Bref historique

En 1864, en observant la dissolution d'un métal (sodium, potassium) dans l'ammoniac  $\text{NH}_3$ , Weyl émit l'hypothèse de la formation d'ammonium  $\text{NH}_4$ . Il crut ainsi possible de préparer une solution "métal-Ammonium" de type  $\text{MeNH}_4$  par combinaison directe de l'ammoniac et du métal [Wey164].

En 1871 Seely, en récupérant le sodium (Na) après évaporation du solvant ( $\text{NH}_3$ ) [See71], se rendit compte que le métal ne réagissait pas avec l'ammoniac et que la solution était similaire à la solution sel-eau.

Depuis d'autres expériences ont été effectuées sur ces solutions notamment par Kraus en 1908 [KRA08], qui avait pour objectif principal l'étude des diagrammes de phase par mesures de pression de vapeur, et de conductivité dans la zone de transition solution électrolytique - solution métallique. Cela conduisit Kraus à conclure que, dans le cas d'une solution diluée, l'électron de valence du métal était associé au solvant (électron entouré de molécules d'ammoniac ou "électron solvaté"), alors que dans le cas d'une solution concentrée l'électron était libre dans un réseau de cations métalliques.

En 1927, Herzfeld remarqua que ces solutions constituaient un bon système d'étude d'une transition métal - non métal localisée sur un domaine étroit en concentration [HER27].

### b/ Diagramme de phases

Les diagrammes de phases des métaux solubles dans l'ammoniac (métaux alcalins Li, Na, K, Cs, alcalins terreux Ca, Sr, Ba, et quelques terres rares Yb, Eu ...) ont globalement la même allure. Nous donnons sur la figure II-1 le diagramme de phases de Ca-NH<sub>3</sub> dont les caractéristiques principales sont :

#### \* solution homogène électrolytique (I) :

La dissolution des métaux alcalins, alcalino-terreux et terres rares dans l'ammoniac se fait sans réaction. La solution obtenue est bleue et de nature électrolytique à savoir, la solution contient un cation qui est l'ion métallique et un anion qui est l'électron solvaté (électron dans une cavité) [KRA08].

#### \* Lacune de miscibilité (II) :

La solution présente une lacune de miscibilité liquide non métallique - liquide métallique. Pour le diagramme de phase Ca-NH<sub>3</sub>, on peut construire, à partir des données de la littérature, deux courbes de démixtion différentes. La première est obtenue par mesure de conductivité [TEO71] avec une température critique  $T_c = 290$  K et la seconde est obtenue par mesure de pression de vapeur [JOL64] avec une température critique  $T_c$  d'environ 330 K. Cette différence résulte probablement des difficultés à travailler avec les solutions diluées calcium-ammoniac près de la température ambiante. Il faut sans doute accorder une plus grande confiance aux résultats obtenus par conductivité, technique plus pertinente dans ce domaine de concentrations.

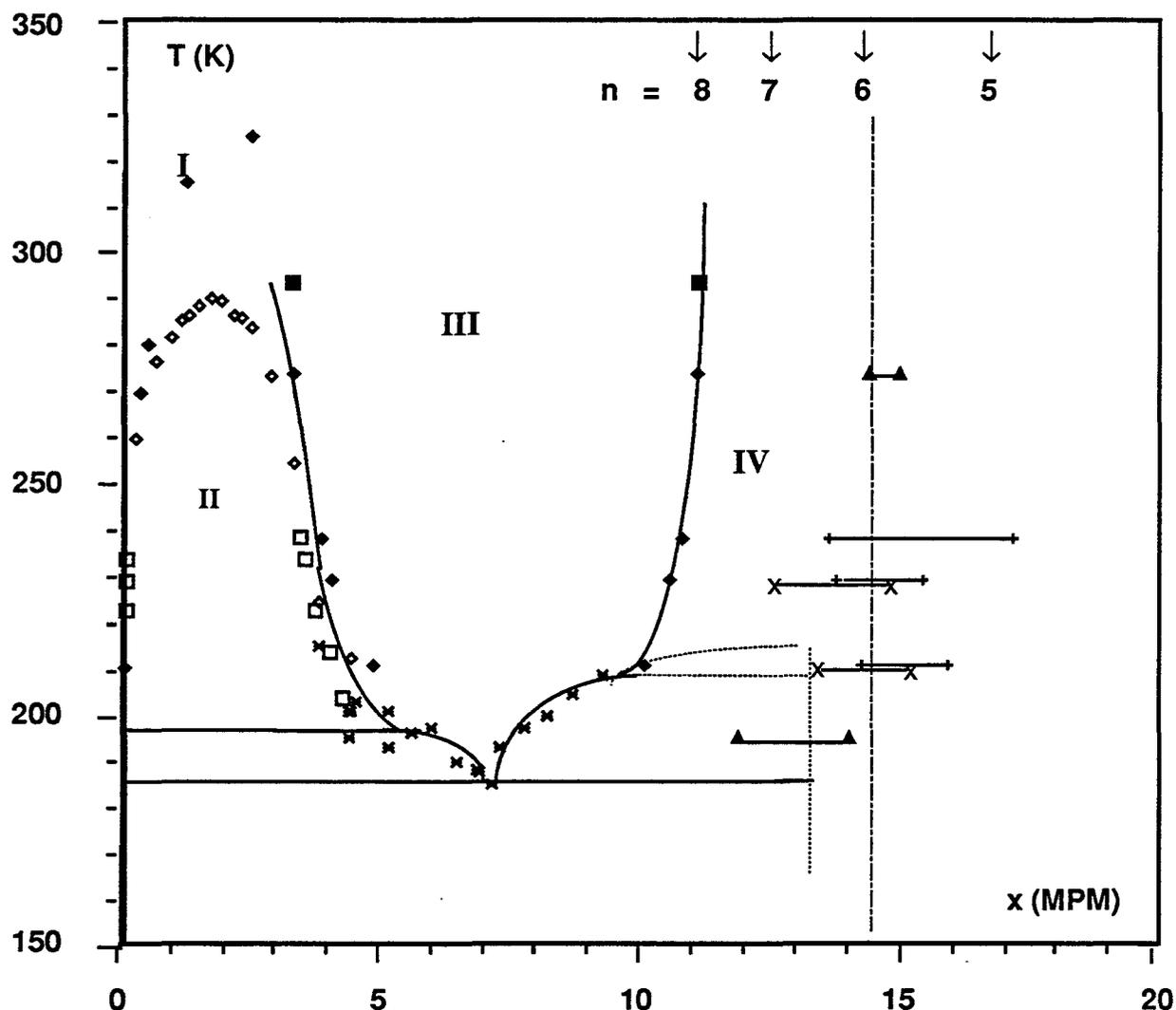


Figure II-1: Diagramme de phases du système Ca-NH<sub>3</sub>. [LEC90]. La concentration x est donnée en MPM (mole pour cent de métal). Les valeurs de n, données dans la partie supérieure du diagramme, correspondent au nombre de molécules d'ammoniac pour un atome de métal [LEC90]. Ces données sont obtenues par deux types de mesure, mesure de pression vapeur (P.V) et de conductivité (C) :

- : Wha She Wong (C), ◇ : Teoh (C), [TEO71]
- : Okabe P.V, ◆ : Jolly (C) dans la région 0 ≈ 3 MPM et PV de 3 à 20 MPM [JOL64];
- + : Kraus PV et analyse gravimétrique, [KRA08]; ▲ : Blitz et Huttig, PV [BLI20];
- ++ : Jolly, PV [JOL64]; x-x : Marshall, PV [MAR56].

**\* Solution homogène métallique (III) :**

La solution homogène est de couleur bronze et qualitativement similaire à un métal liquide simple. Cette région du diagramme de phase est caractérisée par l'existence d'un puits eutectique à basse température.

**\* Formation de composés solides (IV) :**

Pour de fortes concentrations en métal ( $c \approx 14$  MPM) il y a formation de composés solides de type  $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$  de couleur dorée et de caractère métallique, avec  $n \approx 6$  pour Ca, Yb, Sr,..., et dans le cas du lithium,  $n = 4$ .

Vu les propriétés extrêmement riches et variées des solutions Me-NH<sub>3</sub> observées lorsque l'on varie la concentration en métal, ces systèmes binaires ont fait l'objet d'un grand nombre d'études donnant lieu à de nombreuses publications d'articles et de revues. Nous nous limitons ici à donner sous forme de diagramme sur la figure II-2 [COH69], les types de mesures effectuées sur ces solutions .

## ***2. Les composés solides Métal - Ammoniac $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$***

Certains métaux (Ca, Yb, Ba, Eu, Sr) forment avec l'ammoniac des composés solides de type  $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$  avec  $n \approx 6$ .

Ces composés sont de nature métallique avec une densité électronique ( $5.10^{22} \text{ e}^-/\text{cm}^3$ ) environ dix fois plus faible que celle du métal pur. Leur structure est très ouverte avec une expansion de volume de 45% à la formation du solide et les interactions locales sont très faibles.

Les propriétés de ces composés ont été étudiées en détail par Glaunsinger [GLA84]; des études récentes effectuées sur les composés  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n$  et  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  ont mis en évidence l'influence de la stœchiométrie sur leur propriétés structurales et dynamiques [LEC90].

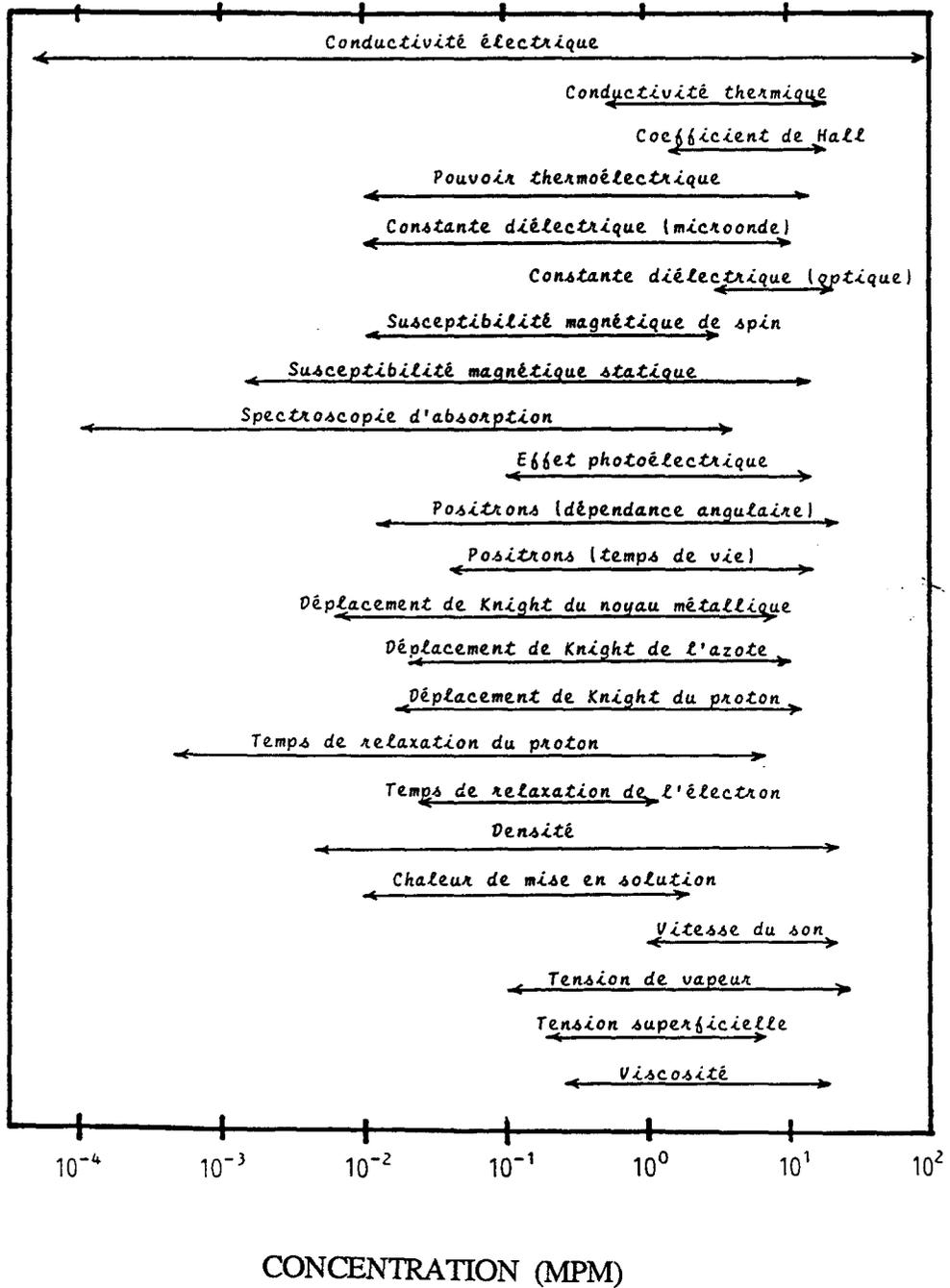


Figure II-2 : Diagramme indiquant dans quelles gammes de concentration ont été mesurées les propriétés physiques des systèmes binaires métal-ammoniac [COH69].

## a/ Stœchiométrie

Les mesures de diagrammes de phases ont montré que les composés solides métal-ammoniac sont définis sur tout un domaine de concentration. Cela rend très difficile l'étude de ces composés puisqu'il faut envisager que certaines de leurs propriétés microscopiques dépendent de la composition.

La table II-1 reporte les différentes valeurs de la stœchiométrie obtenues par différents auteurs pour différents métaux. Elle montre les écarts à la stœchiométrie 6 et une variation de la composition allant en général de 5.5 à 7.5.

La caractérisation de ces solides a été faite par mesure de pression de vapeur de l'ammoniac en équilibre avec le système binaire métal-ammoniac lorsqu'on varie la concentration à une température constante. En général la courbe donnant la pression en fonction de la composition ([HAG81], [JOL64], [MAR56]) montre qu'à la formation du solide la chute de pression n'est pas abrupte comme on pourrait l'attendre dans le cas de la formation d'un complexe à composition bien définie, mais donne plutôt lieu à une décroissance s'étendant sur une plage de concentration de  $\Delta n \approx 1$  mole d'ammoniac par mole de métal. La question a toujours été de savoir si ce phénomène était réellement physique ou s'il s'agissait d'un artefact expérimental provenant d'une mauvaise prise en compte de la quantité d'ammoniac contenue dans la phase gazeuse. En effet, la plupart des expériences faites mettaient en œuvre des rapports de volumes phase vapeur / phase liquide de l'ordre de 3000.

Récemment des mesures plus précises [FOU90] de pression de vapeur de l'ammoniac ont été effectuées dans le système binaire Yb-NH<sub>3</sub> à T = 217.1 K avec un rapport de volume phase vapeur / phase liquide de 20 à 40 (nombre de moles de la phase gazeuse négligeable).

Comme on peut le voir sur la figure II-3, à la formation du composé solide, la pression présente bien une décroissance de type exponentielle sur un intervalle de concentration s'étendant de 12.5 MPM à 13.3 MPM (mole pour cent de métal). Le fait de trouver une pente similaire à celle observée par d'autres auteurs [HAG81] en utilisant des conditions expérimentales différentes ( $V_{\phi\text{gaz}} / V_{\phi\text{solide}}$  différent) nous permet d'affirmer qu'il s'agit non pas d'un artefact expérimental mais d'un phénomène réel traduisant l'existence d'une solution solide Yb(NH<sub>3</sub>)<sub>6 ± x</sub> avec une valeur maximale de x de l'ordre de 0.5 MPM.

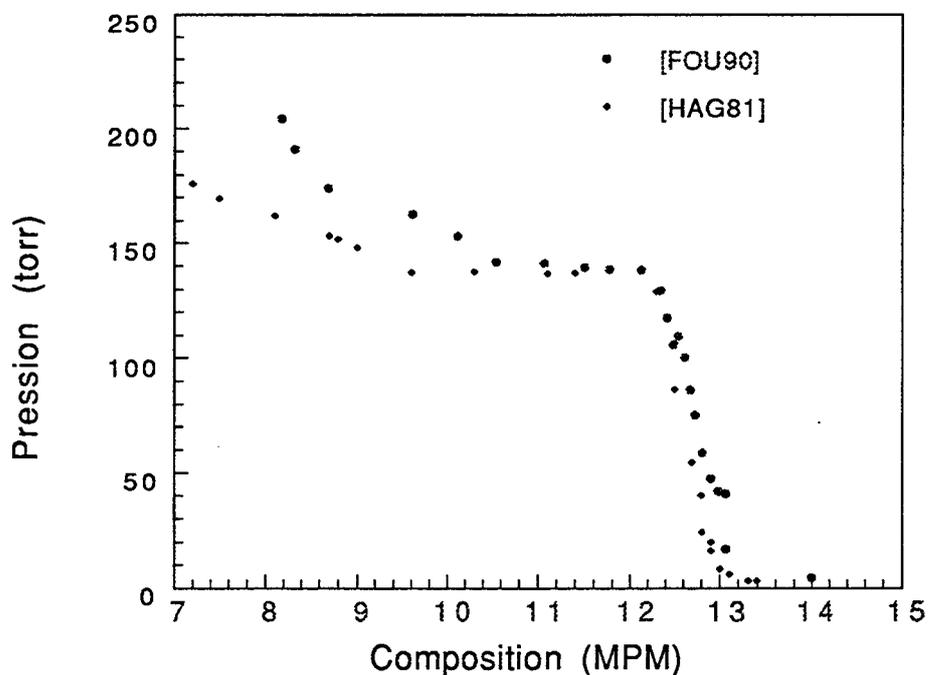


Figure II-3 : Variation de la pression avec la composition à T = 217.1 K [FOU90] et à T = 228.15 K [HAG81]

Métal	Température K	n	n moyen
Ca	209.2	5.67 [MAR56]	5.8 ± 0.1
	227.7	5.79 [MAR56]	
	240	5.9 [KRA08]	
	273	5.869 [KRA08]	
	293	5.825 [KRA08]	
Sr	209.2	4.87 [MAR56]	5.7 ± 0.7
	227.7	4.92 [MAR56]	
	213	6.38 [ROE05]	
	250	6.15 [ROE05]	
	273	6.01 [ROE05]	
Ba	209.2	7.49 [MAR56]	
	227.0	7.55 [MAR56]	
	223.0	6.97 [MEN03]	
	250.0	6.30 [MEN03]	
	273.0	6.10 [MEN03]	
Eu	197.1	6.3 [THO70]	6.3
Yb	197.1	6.4 [THO66]	6.5 ± 0.1
	213	6.6 [HAG81]	
	243	6.4 [HAG81]	

Table II-1: Stœchiométrie des composés  $\text{Me}(\text{NH}_3)_{6 \pm x}$  à partir des données de la littérature.

## b/ Structure

### *1 - Généralités*

Les expériences de diffraction de rayon X [MAM70] et de neutrons [DRE75] sur les composés  $\text{Me}(\text{NH}_3)_n$  ont montré que ces systèmes cristallisent au-dessus de 75 K dans le réseau cubique centré ( $\text{Im}\bar{3}\text{m}$ ) avec des molécules d'ammoniac formant un octaèdre autour du métal.

Cette structure favorise les mouvements des molécules d'ammoniac. En effet, la symétrie du site ( $\text{m}\bar{3}\text{m}$ ) est incompatible avec l'ordre orientationnel des molécules d'ammoniac qui possèdent la symétrie  $3\text{m}$ . Par conséquent, si l'on considère les orientations discrètes, il existe  $4^6$  configurations possibles pour les molécules d'ammoniac dans le complexe. Ce désordre d'orientation est principalement responsable de la diffusion diffuse observée sur les spectres de diffraction.

Les études effectuées par Glausinguer [GLA84], à basse température, ont mis en évidence une transition de phase vers une structure ordonnée uniquement pour les composés  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$  et  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ . Cette transition correspond à un abaissement de la symétrie, symétrie tétragonale à  $T = 4.2$  K pour  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$  et symétrie monoclinique à  $T = 47$  K pour  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$ . Cette transition vers une structure ordonnée a été également observée, comme on va le voir pour pour certains composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  [LEC90].

Nous allons nous intéresser aux études effectuées sur les composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$ , ce qui constituera l'élément de comparaison pour notre système  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_n$ . On s'attardera sur l'effet de température et sur l'effet de la stœchiométrie pour ces composés.

### *2 - Étude des composés $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$*

L'étude de la structure du composé calcium hexaammine [LEC90] par diffraction de neutrons en fonction de la stœchiométrie a montré que le composé cristallise dans le réseau cubique centré ( $4 \leq T \leq 160$  K) pour toutes les compositions  $n \leq 6$ .

Pour  $n$  supérieur à 6, il y a apparition de pics de surstructure indexés en positions impaires avec des pics d'ammoniac en excès. Pour  $n \approx 6.5$ , on observe un dédoublement des pics caractéristiques du réseau cubique centré et des pics de surstructure en position impaire.

#### a. - Paramètre de maille

##### \* Effet de la stœchiométrie

La figure II-5 représente la variation du paramètre de maille en fonction de la composition à  $T = 6$  K. Il croît avec le nombre de molécules d'ammoniac par atome de calcium et varie de 8.879 Å pour  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.5}$  à 9.061 Å pour  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{6.1}$ . Pour le composé 6.5, deux valeurs pour le paramètre de maille, à cause des dédoublements des pics, ont été déterminées :  $a^+$  correspondant au paramètre de maille obtenu à partir de la série des pics (en position paire et impaire) déplacés vers les faibles valeurs de  $Q$ ;  $a^-$  valeur déterminée à partir des pics déplacés vers les grandes valeurs de  $Q$ .

##### \* Effet de la température

La figure II-6 [LEC90] montre la variation du paramètre de maille avec la température. Pour une composition  $n \leq 6$ , le paramètre de maille augmente d'une façon importante de 20 à 70 K. Cette variation a une allure sigmoïdale caractérisant une transition : désordre statique (qu'on pourrait appeler phase verre moléculaire) vers une phase plastique (désordre dynamique).

Pour un excès d'ammoniac (composé saturé à 6,1) la variation du paramètre de maille ne présente pas de transition (variation exponentielle du paramètre de maille avec la température).

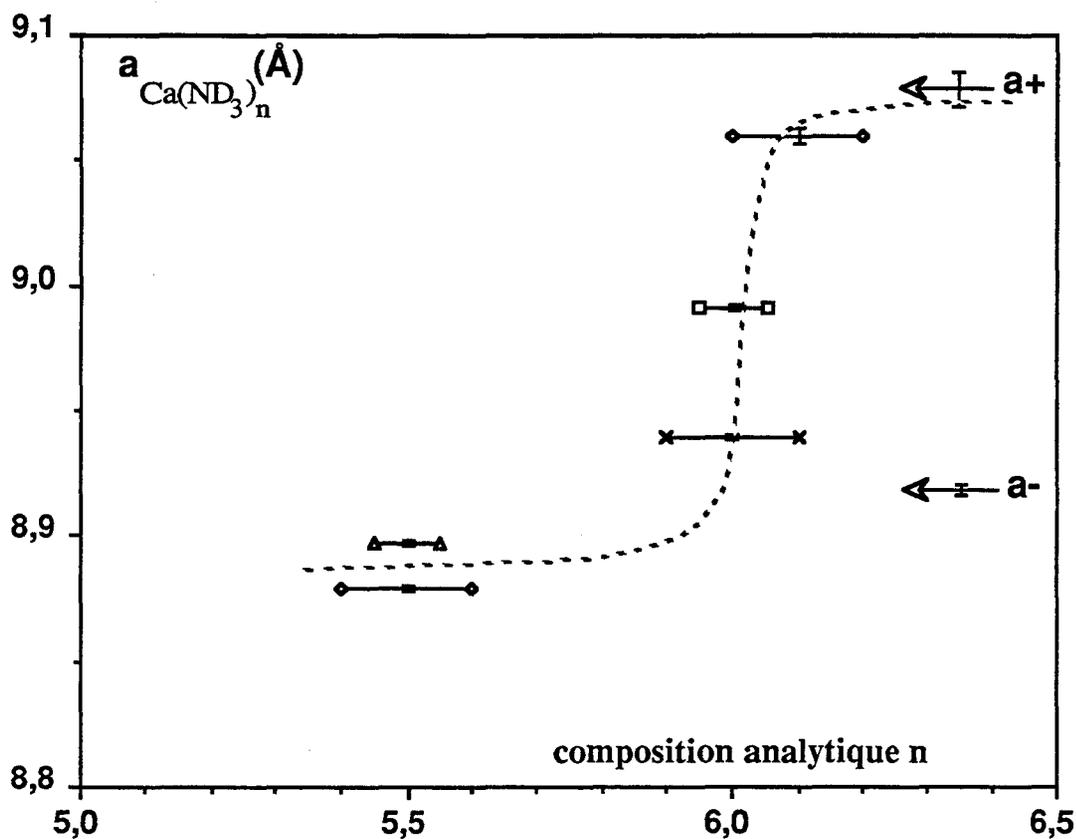


Figure II-5 : Variation du paramètre de maille à  $T = 6$  K pour des composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  pour  $n = 5.50$  ;  $n = 6.0$  ; et  $n = 6.1$  [LEC90].

◆,  $n = 5.50$ ; x,  $n = 6.0$ ; ◊,  $n = 6.1$  (D1A) ;

Δ,  $n = 5.50$ ; ◻,  $n = 6.0$  (D1B)

Les deux flèches indiquent les valeurs  $a^+$  et  $a^-$  pour les échantillons 6.5.

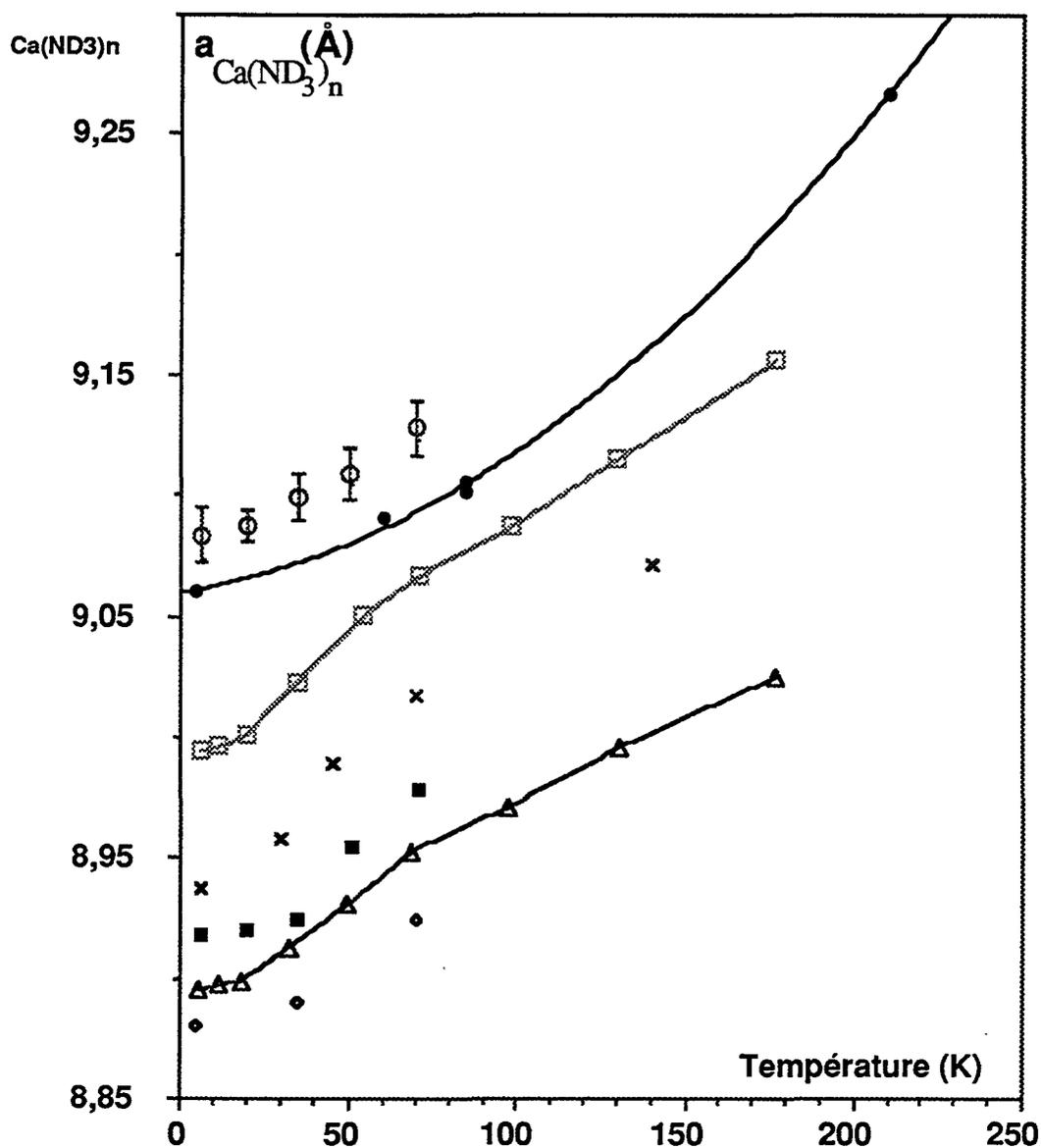


Figure II-6 : Variation du paramètre de maille pour différents composés pour  $n = 5.50$  ;  $n = 6.0$  ; et  $n = 6.1$  [LEC90].

$\diamond$ ,  $n = 5.50$ ; X,  $n = 6.0$ ;  $\bullet$ ,  $n = 6.1$  (D1A)

$\Delta$ ,  $n = 5.50$ ;  $\square$ ,  $n = 6.0$ ;

$\circ$  et  $\blacksquare$   $n = 6.5$  (pour  $a^+$  et  $a^-$ ) (D1B)

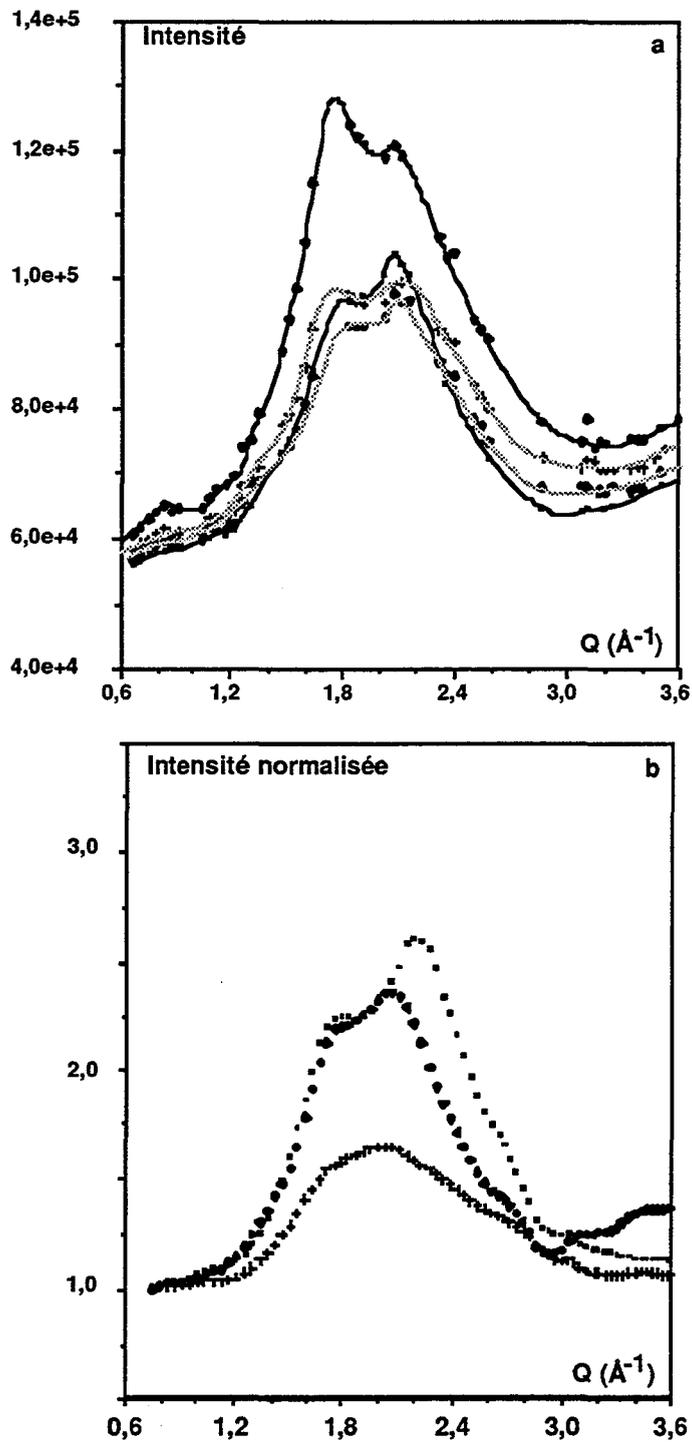


Figure II-7 : Diffusion diffuse observée pour  $0,6 < q < 3,6$   
 a) Effet de la température pour  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5,50}$   
 pour  $\square$ ,  $T = 6$  K;  $\blacklozenge$ ,  $T = 50$  K,  $+$ ,  $T = 100$  K,  $\diamond$ ,  $T = 178$  K  
 b) Effet de la composition à  $T = 6$  K  
 $\blacklozenge$ ,  $n = 5,50$ ;  $\blacksquare$ ,  $n = 6,00$ ;  $+$ ,  $n = 6,50$

### b. - Diffusion diffuse

Les variations de la diffusion diffuse avec la température et la composition sont données sur les figures II-7a et II-7b.

A basse température, l'échantillon  $n = 5.5$  présente un gel de désordre (désordre statique à  $T = 6$  K), ce désordre est caractérisé par une diffusion diffuse aussi importante qu'à haute température ( $T = 100$  K).

Les échantillons 6.0 et 5.5 présentent une diffusion diffuse presque identique (Fig.II-7b). Par contre le composé 6.5 présente une diffusion diffuse moins importante correspondant à une phase plus ordonnée. Cela est compatible avec l'apparition des pics de surstructure à basse température.

### c. - Modèles d'affinement de la structure

Une première tentative d'analyse du désordre dans le calcium hexaamine a été effectuée à  $T = 75$  K par R.B. Dreele [DRE75]. Deux modèles, avec différentes positions de la molécule d'ammoniac dans le composé, ont été utilisés (Fig.II-8) pour une stœchiométrie fixée à 6 (composé rigide). Un affinement satisfaisant ( $R \approx 10\%$ ), avec 8 paramètres pour ajuster 11 pics de Bragg dans le domaine  $0.85 < Q < 4.15 \text{ \AA}^{-1}$ , n'a été obtenu qu'au prix d'une distorsion de la molécule d'ammoniac : deux longueurs de liaisons N-D sont allongées à  $1.39 \text{ \AA}$  et la troisième longueur réduite à  $0.94 \text{ \AA}$ , de plus la molécule d'ammoniac obtenue est presque plate avec des angles D-N-D de  $115^\circ$  et  $122^\circ$  correspondant respectivement à des distances D - D de  $2.05$  et  $2.35 \text{ \AA}$  alors que ces distances sont égales à  $1.65$  pour la molécule libre (phase gazeuse).

L'analyse de la structure a été refaite par W. Press sur le composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$  à  $T = 6$  K et plusieurs modèles ont été utilisés [PRE89]. En tenant compte uniquement d'une symétrie octaédrique pour le composé, le modèle basé sur un désordre orientationnel (rotation uniaxiale libre de la molécule d'ammoniac autour de son axe dipolaire) ne peut suffire à décrire la structure désordonnée du composé.

L'étude de la structure à l'aide d'un modèle utilisant les fonctions adaptées à la symétrie a montré qu'il existe des orientations préférentielles à la fois dans les directions [100] et [111].

En effet, du fait de l'écartement à la stœchiométrie 6 une fraction de molécules d'ammoniac pourrait former des complexes tétraédriques autour du calcium (Fig.II-9).

Un désordre de position, avec 80% de complexes octaédriques et 20% de complexes tétraédriques, combiné au désordre d'orientation de la molécule d'ammoniac (rotation uniaxiale libre) a permis d'obtenir à  $T = 6$  K un bon raffinement ( $R = 5\%$ ) tout en gardant la géométrie pyramidale de la molécule d'ammoniac.

Des études [DAM89] de diffusion de neutrons aux grands transferts de moment ( $Q \leq 25 \text{ \AA}^{-1}$ ) menées à la fois sur le composé solide et l'ammoniac pur (liquide et solide) ont confirmé la géométrie pyramidale mettant un point final à la controverse existant sur la géométrie de la molécule d'ammoniac dans ces composés hexamines.

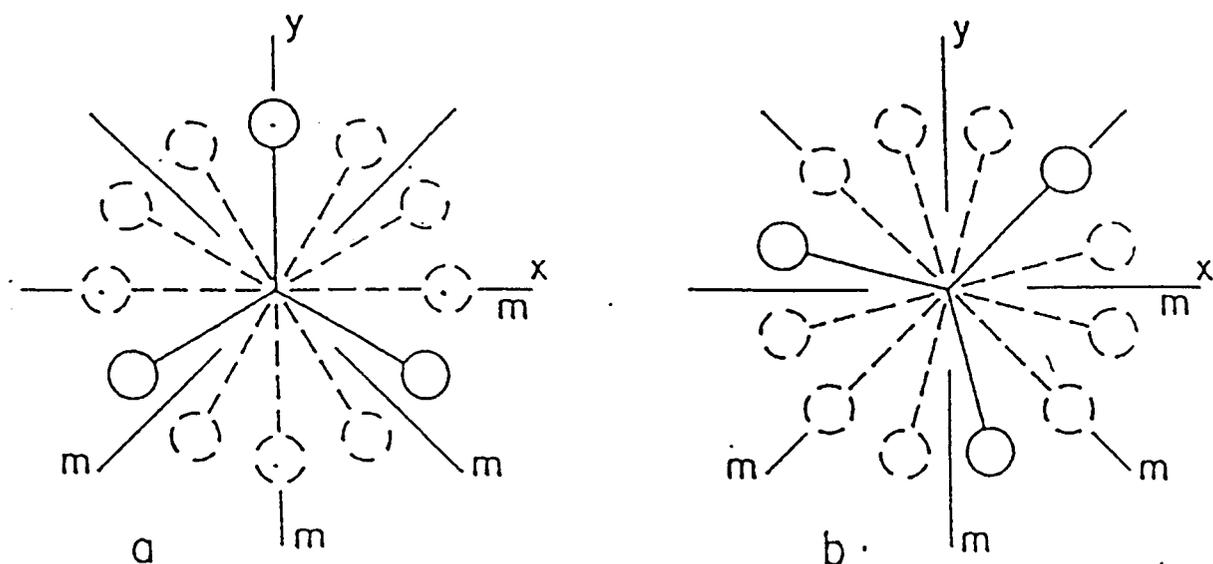


Figure II-8 : modèle du désordre d'orientation de la molécule d'ammoniac dans le groupe spatial  $Im\bar{3}m$  [DRE75]. Les axes  $m$  sont des plans de miroirs du groupe. Le Ca est au centre du cube. L'atome N occupe les positions  $(0, 0, Z)$  12 positions "e"

modèle a : le deuterium occupe les positions  $48j(0, Y, Z)$

modèle b : le deuterium occupe les positions  $48k(X, X, Z)$

Pour une rotation de  $45^\circ$  du modèle a, on obtient le modèle b.

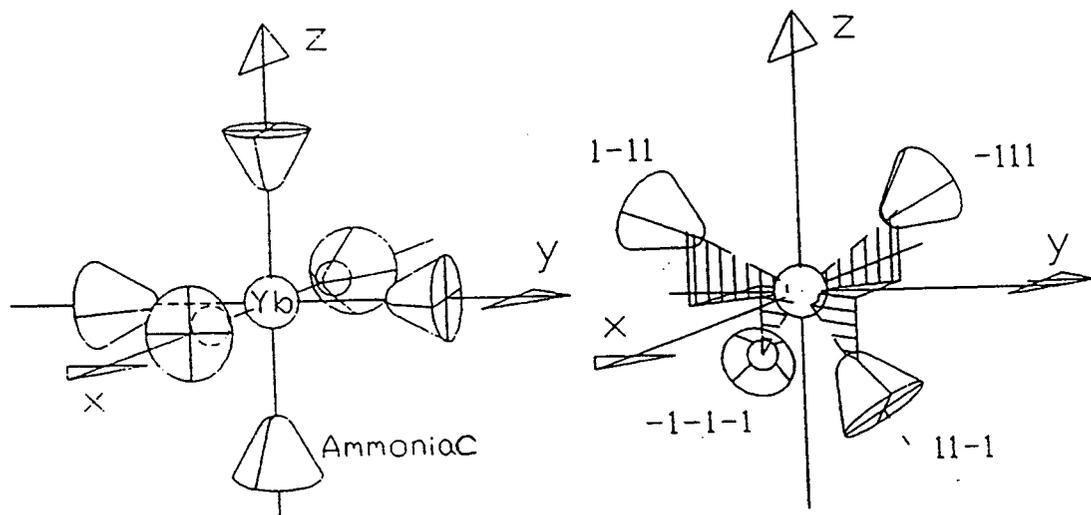


Figure II-9 : Désordre des positions des molécules d'ammoniac : positions tétraédriques et octaédriques

## c/ Dynamique par diffusion inélastique incohérente

Des expériences de diffusion inélastique de neutrons [LEC87,89,90] ont mis en évidence des mouvements diffusionnels importants à partir de 30 K, ainsi que des mouvements quantiques à basse température en dessous de 30 K.

A haute température un modèle [LEC84] combinant à la fois une rotation diffusionnelle de la molécule d'ammoniac autour de l'axe (Ca-N) et des mouvements de réorientations de tout le complexe rend bien compte du facteur de structure élastique incohérent.

Quand la température est abaissée vers 30 K, seules subsistent les rotations des protons de molécule NH<sub>3</sub> sur des cercles autour de l'axe Ca-N. Ce mouvement gèle à plus basse température et dès 15 K, il y a disparition de tout mouvement diffusionnel relevant de la mécanique classique.

A plus basse température, des pics inélastiques caractéristiques de rotations quantiques par effet tunnel sous une faible barrière de potentiel apparaissent. L'étude a montré qu'à la fois la position et la forme de ces pics dépendent de la composition n.

Ces rotations quantiques ont été étudiées en fonction de la stœchiométrie du composé  $5,0 \leq n \leq 6,5$  à 1,5 K (Figure II-9a). On observe un pic large et asymétrique dont le maximum d'intensité est localisé à l'énergie de rotation libre de la molécule d'ammoniac autour de son axe pour  $n \leq 6,0$  ( $E_{\text{rot. libre}} = h^2/8\pi^2 I = 0,73$  meV, avec I le moment d'inertie).

Dans le cas d'un excès d'ammoniac par rapport à 6 ( $n = 6,5$ ), on observe presque la disparition du pic localisé à l'énergie de rotateur libre indiquant des barrières de potentiels plus élevées : l'addition de molécules NH<sub>3</sub> intersticielles dans la maille cristallographique aboutit à un blocage de la rotation libre des protons.

Pour les échantillons deutérés (Figure II-9b), la rotation libre quantique est observée pour  $n = 5,5$  donnant naissance à un pic inélastique avec un maximum à 0,36 meV. Le déplacement du pic inélastique à 0,36 meV est en bon accord avec le rapport de masse 1/2 dû à la substitution isotopique. Un échantillon de composition 6.0 montre seulement une faible contribution aux faibles transferts d'énergie.

Intensité (u. a.)

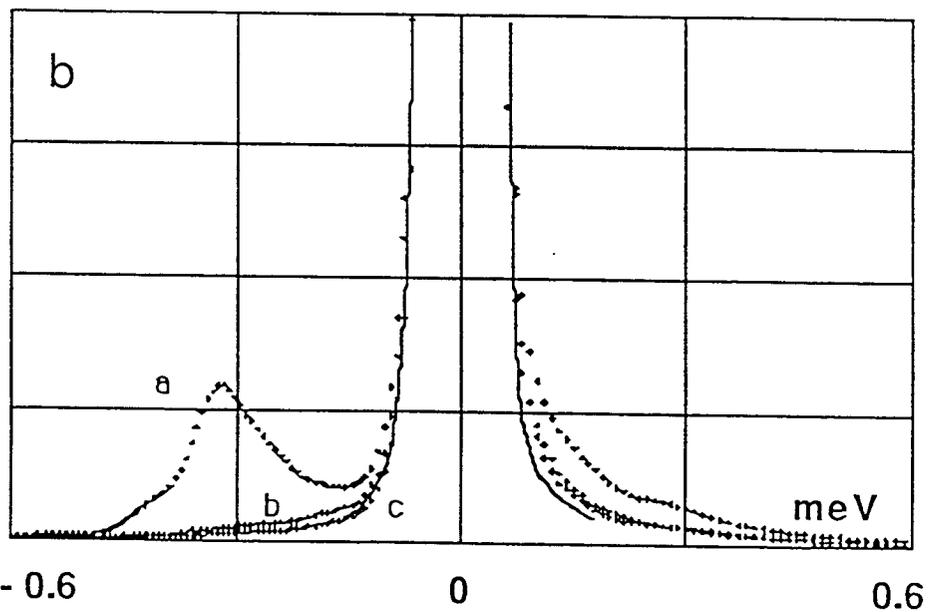
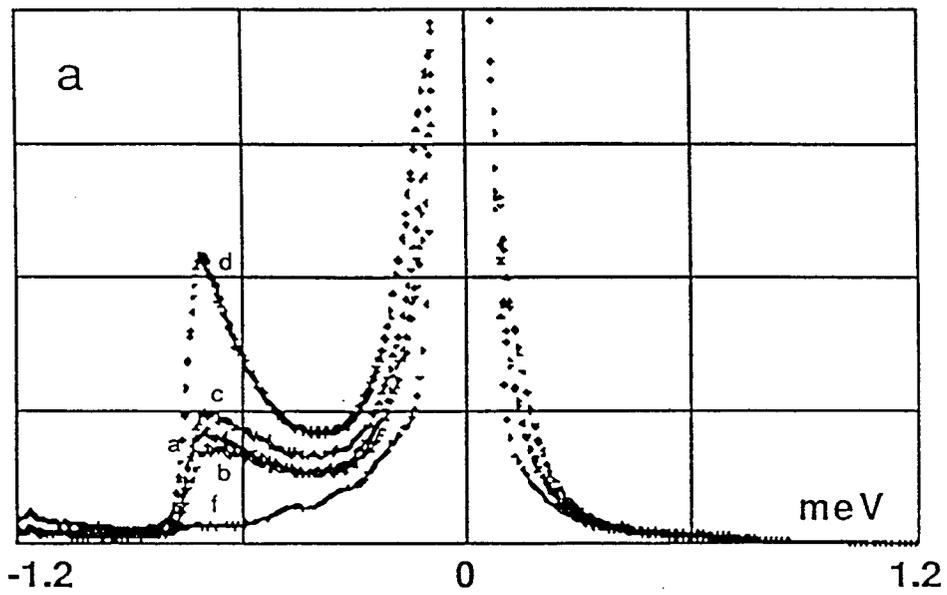


Figure II-9 : Rotations quantiques observées à  $T=1,5$  pour le calcium hexamine [LEC90]

a) Spectre obtenu pour  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n$  (composé hydrogéné)

$a \Rightarrow n = 5.0$      $b \Rightarrow n = 5.50$      $c \Rightarrow n = 5.89$

$d \Rightarrow n = 6.0$      $f \Rightarrow n = 6.5$

b) Spectre obtenu pour le composé deutéré  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$

$a \Rightarrow n = 5.5$      $b \Rightarrow n = 6.0$      $c \Rightarrow n = 6.5$

## B - PARTIE EXPÉRIMENTALE

### 1. Préparation des échantillons

#### a/ Calibration de la ligne à vide

Pour calibrer le volume de la ligne à vide (Fig. II-10), on met une certaine quantité d'ammoniac dans la ligne, on note la température et la pression puis on condense tout le gaz dans une cellule de mesure. La pesée de la cellule scellée permet d'obtenir la masse d'ammoniac et donc son nombre de moles.

Le volume de la ligne est obtenu en utilisant l'équation de Van der Waals pour un gaz réel (correction au premier ordre par rapport au gaz parfait).

$$P = n \frac{RT}{V} \left( 1 - 0.1364 \frac{n}{V} \right) \quad \text{II-1}$$

Les autres volumes intermédiaires sont obtenus par détente volumétrique. L'imprécision sur le nombre de moles d'ammoniac résulte pratiquement de la variation de la température de la salle où se trouve la ligne à vide (la pression étant connue à 0.05%).

#### b/ Préparation de l'échantillon

Les échantillons destinés aux études de diffraction de neutrons sont préparés à partir des métaux alcalins (Yb: 99.99% de pureté) et d'ammoniac deutéré (ND<sub>3</sub>: 99.75% de pureté isotopique). En effet le deutérium a une section efficace incohérente beaucoup plus faible que l'hydrogène et une section efficace cohérente trois fois plus importante que l'hydrogène.

Les valeurs des sections efficaces de diffusion cohérente et incohérente pour les divers atomes qui constituent les composés et leur environnement sont reportées sur le tableau II-2.

Les composés métalliques sont préparés sous vide dans un container cylindrique en Niobium ou en quartz. La quantité de métal désirée, découpée et pesée en boîte à gants sous argon, est introduite dans le container. Pour les expériences de structure, on a pris des containers en quartz ou en Niobium (peu absorbant et qui ne catalyse pas la décomposition des

composés métal-ammoniac). Dans le cas de containers en niobium, ils sont raccordés à des tubes de quartz à l'aide d'une résine époxy qui garde de bonnes propriétés plastiques aux basses températures (1 K), permettant ainsi de les connecter à la ligne à vide.

(barns)	$\sigma$ diffusion = $\sigma_{\text{coh}}$ + $\sigma_{\text{incoh}}$			$\sigma$ absorption $\lambda = 1 \text{ \AA}$
Yb	22,3	19,3	3,0	30
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

Tableau II-2 : sections efficaces cohérentes, incohérentes et d'absorption des matériaux constituant les composés et leur environnement.

On condense dans un premier temps une quantité suffisante d'ammoniac pour obtenir une solution diluée de Yb dans  $\text{NH}_3$  (5 moles pour cent).

Après évaporation totale de l'ammoniac, on obtient un métal pulvérulent déposé sur les parois du container. Pour s'assurer que tout l'ammoniac est évacué, on pompe sous vide ( $10^{-6}$  torr) pendant environ une journée (20h).

La quantité d'ammoniac deutéré nécessaire à la formation du composé solide est alors condensée dans le container. Cette méthode de préparation réduit les risques d'inhomogénéité dans l'échantillon.

Par exemple pour préparer un échantillon de stœchiométrie 5.7, nous avons utilisé une masse d'Ytterbium de 2.0245 g (correspondant à un nombre de mole  $n_{\text{Yb}} = 11.70 \cdot 10^{-3}$ ). La pression réelle du gaz ( $\text{ND}_3$  avec 99.75 % de pureté isotopique) piégé est de 202 mmHg à  $T = 295.15 \text{ K}$ . En tenant compte de la correction de Van der Waals, le nombre de mole  $n_{\text{ND}_3}$  correspondant à cette pression avec un volume de ligne  $V = 6058 \text{ cm}^3$  est de  $66.689 \cdot 10^{-3}$  mole ; on obtient alors une stœchiométrie  $s = \frac{n_{\text{ND}_3}}{n_{\text{Yb}}} = 5.701 \pm 0.03$ .

Les échantillons sont conservés dans l'azote liquide jusqu'à la réalisation de l'expérience.

Les compositions des échantillons préparés et les containers correspondants sont donnés Sur la table II-3.

Numéro de l'échantillon	Composition analytique des échantillons nND <sub>3</sub> /nYb	Type de container utilisé
Yb1	5.897 ± 0.03	Niobium
Yb2	5.701 ± 0.03	Niobium
Yb3	5.544 ± 0.03	Niobium
Yb4	6.010 ± 0.03	quartz
Yb5	6.3003 ± 0.03	quartz

Tableau II-3 : composition analytique des échantillons et leur container.

## 2. Appareillage et conditions expérimentales

Les expériences de diffraction ont été faites sur le diffractomètre à poudres D2B de l'Institut LAUE LANGEVIN (Figure II-11). Ce diffractomètre est placé sur le canal H<sub>11</sub> (neutrons thermiques) dans le hall d'expériences.

Le diffractomètre est équipé de 64 détecteurs à <sup>3</sup>He espacés de 2.5°, disposés en arc de cercle couvrant un domaine angulaire de 160° en angle de diffraction 2θ. Les mesures sont effectuées par rotation de 0.05° de l'ensemble des détecteurs, ce qui correspond à 50 mesures dans l'espace de 2.5° séparant deux détecteurs successifs.

La longueur d'onde du faisceau incident est de 1.59 Å permettant des mesures à des vecteurs de transfert de moment ( $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$ ) allant jusqu'à 8 Å<sup>-1</sup>. De plus, la forte intensité du flux de neutrons à cette longueur d'onde permet d'avoir des temps de comptage relativement courts et donc de mener une étude précise de l'effet de température.

Les échantillons sont placés dans un cryostat permettant de réguler la température de 1.4 K à la température ambiante à 0.1 K près.

Pour tous les échantillons, le temps de comptage dure en moyenne 3 heures (50000 coups au moniteur). Pendant chaque expérience, trois à quatre spectres sont enregistrés, dans les mêmes conditions puis additionnés s'ils sont égaux afin d'améliorer la précision statistique.

Pour vérifier l'absence d'orientations préférentielles au sein de l'échantillon, on enregistre des spectres après différentes rotations de l'échantillon et on regarde si ces spectres sont identiques.

Des mesures ont été effectuées dans une gamme de températures allant de 2 K jusqu'à 180 K (en moyenne 10 températures étudiées par échantillon).

La calibration de la longueur d'onde est faite en utilisant du silicium en poudre dont le spectre de diffraction est enregistré dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les échantillons.

L'ajustement est effectué sur huit réflexions de Bragg en prenant la valeur du paramètre de maille  $a_{Si} = 5.430825 \text{ \AA}$  [T.I.], on trouve  $\lambda = 1.5939 (1) \text{ \AA}$ .

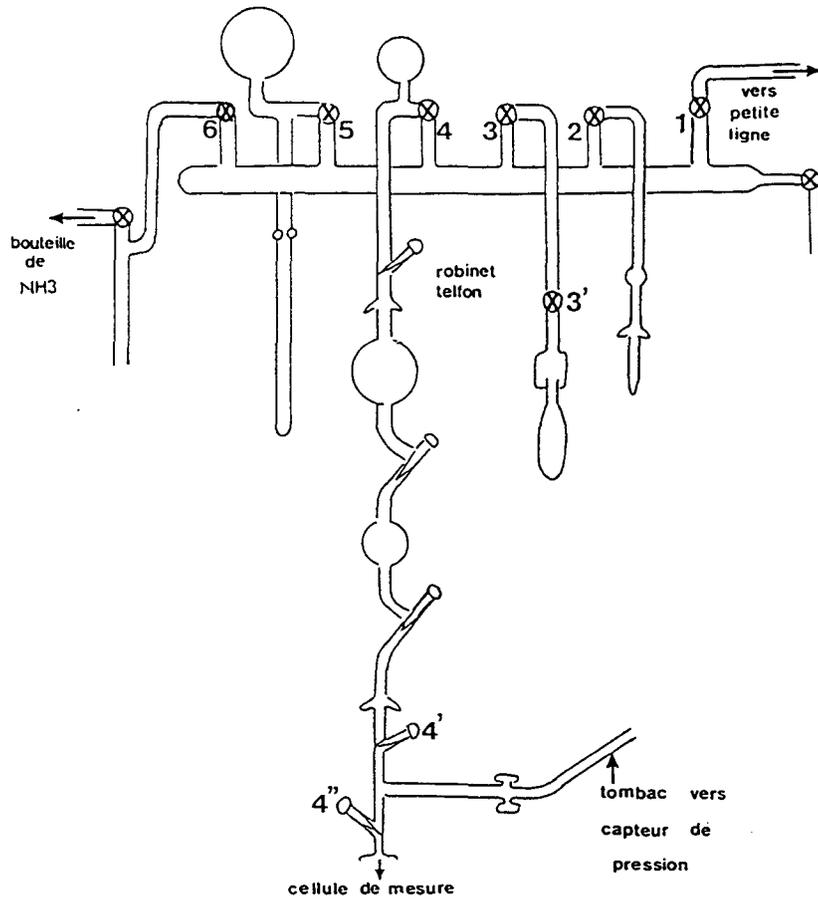


Figure II-10 : Schéma de la ligne à vide

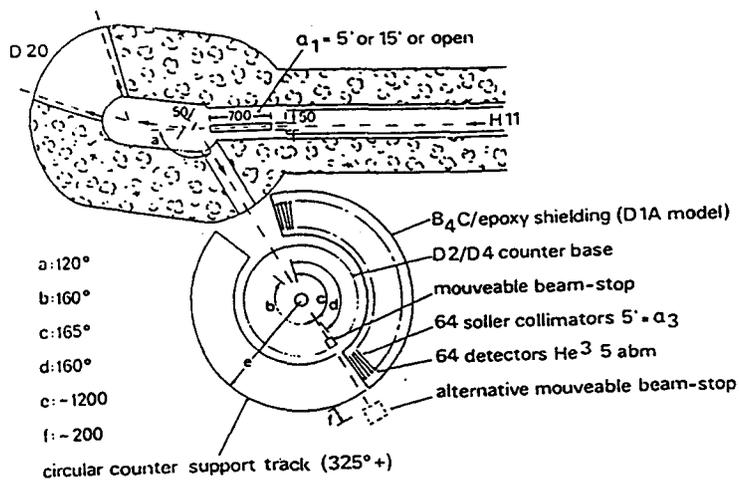


Figure II-11 : Diffractomètre D2B (tiré de Neutron Research Facilities at the I.L.L. High Flux Reactor. Ed. 1986).

## C - TRAITEMENT DES DONNÉES

### *1. Discussion qualitative des spectres de diffraction*

Les spectres de diffraction des échantillons  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{6.3}$  et  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{6.0}$  présentent des pics d'ammoniac deutérés en excès qui recouvrent quelques pics de l'échantillon. Ces échantillons ne seront pas exploités.

Les échantillons de stœchiométrie 5.7, 5.9 et 5.5 ne présentent pas des pics d'ammoniac en excès. Les pics de Bragg dûs au container de niobium sont indexés en position paire (selon une structure cubique centrée) et sont en nombre de 8 dans le domaine de  $Q$  étudié.

Les échantillons  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$  et  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.5}$  présentent des spectres de diffraction très similaires à  $T = 2$  K (avec une faible différence aux grands transferts de moments). C'est l'échantillon  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ , présentant une bonne statistique qui sera étudié plus particulièrement.

L'analyse de la structure en fonction de la température sera effectuée pour les deux échantillons  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  et  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ . Les spectres de diffraction de ces deux échantillons à  $T = 2$  et 65 K sont donnés sur les figures II-12 et II-13.

Les spectres de diffraction des composés  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_n$  sont caractérisés principalement par une décroissance des intensités de Bragg qui sont très atténués aux grands angles à haute température. Cela traduit l'existence du désordre dans les composés. Ce désordre est caractérisé également par une diffusion diffuse en dessous des pics de Bragg très importante, notamment à haute température.

A basse température, le spectre de diffraction du composé 5.7 présente les mêmes caractéristiques qu'à haute température. Par contre le composé 5.9 présente peu de diffusion diffuse et des pics de surstructure de faible intensité qui apparaissent pour  $T \leq 17$  K.

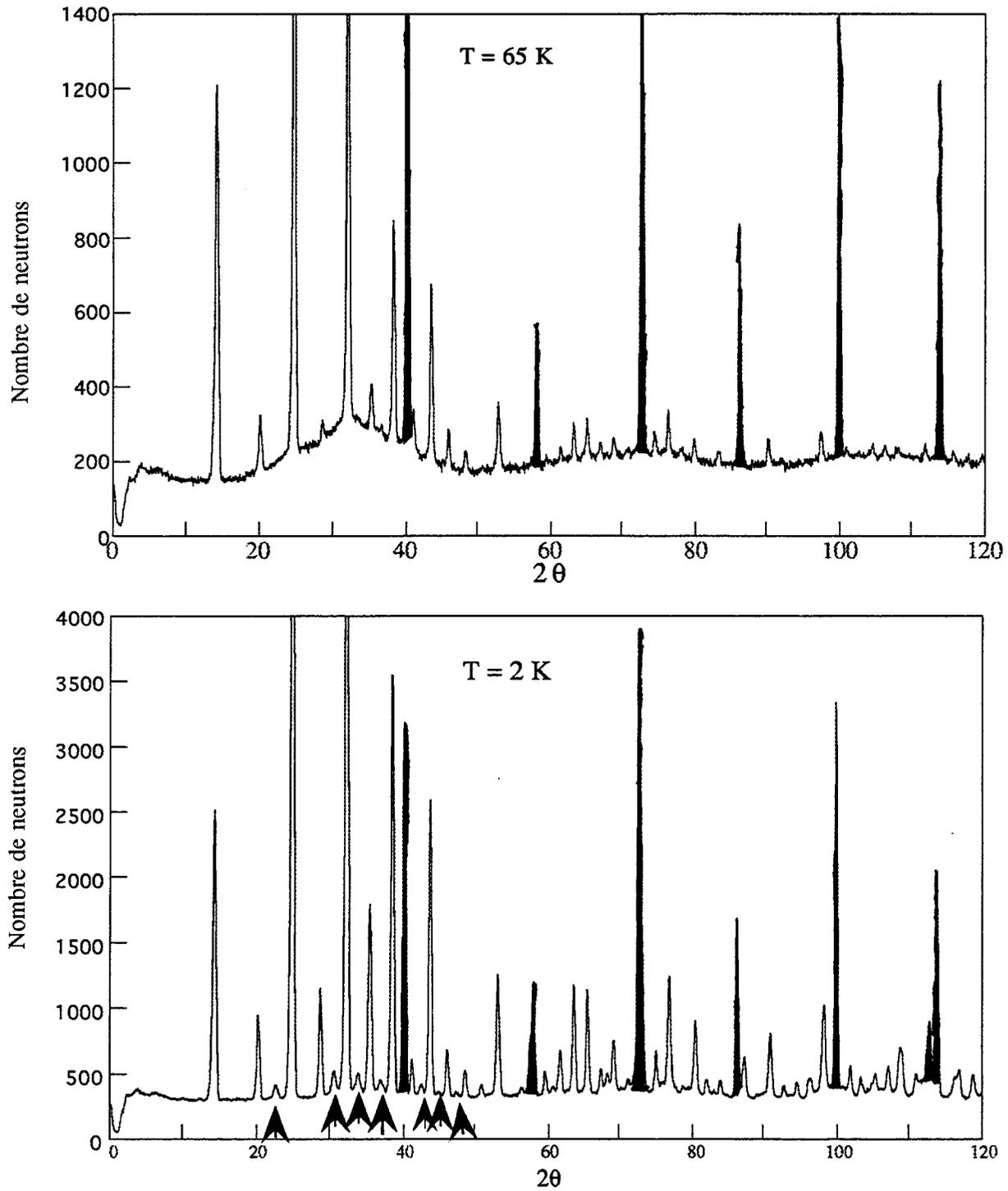


Figure II-12 : Spectres de diffraction du composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$  pour  $T = 2$  et  $65 \text{ K}$ . Les pics hachurés correspondent aux pics du container. Les flèches indiquent les pics de surstructure indexés en position impaire.

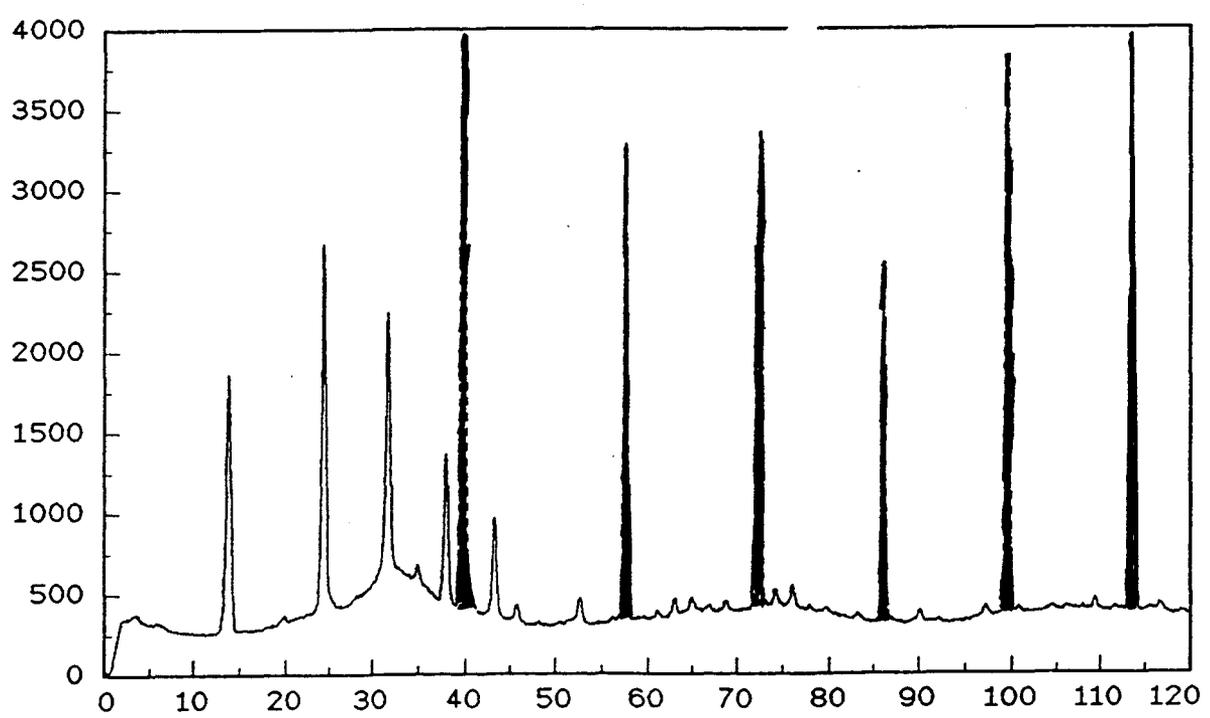
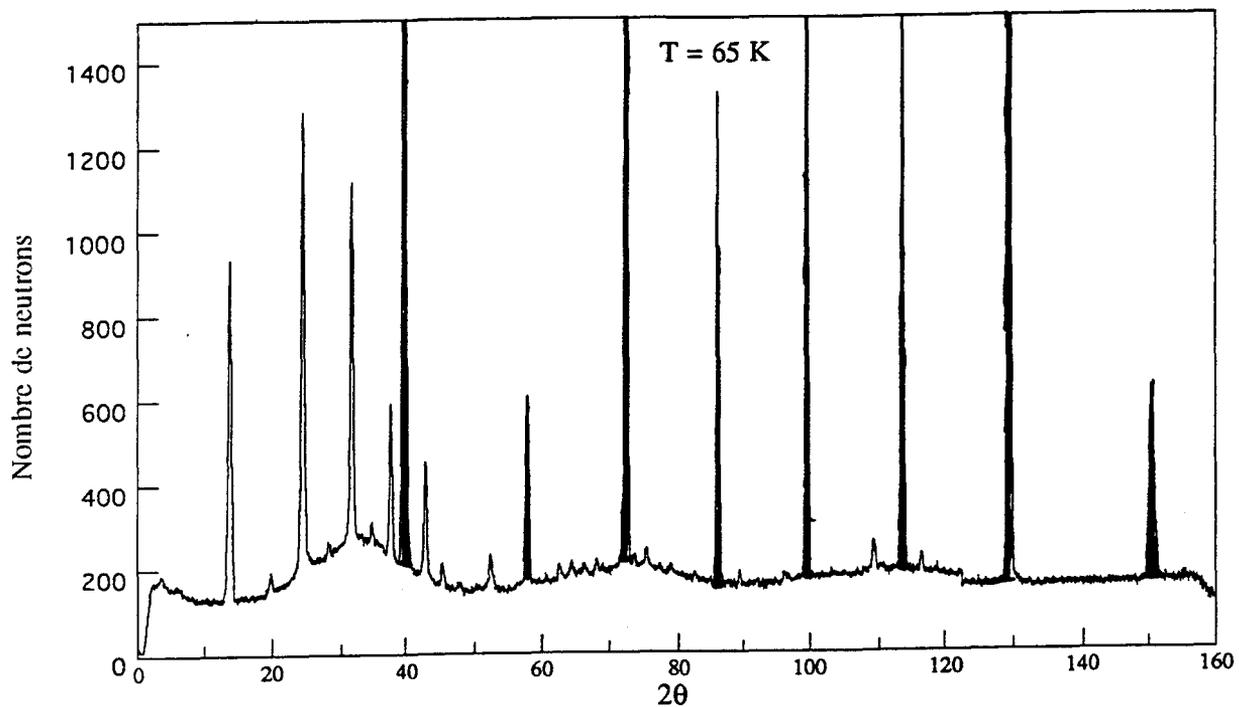


Figure II-13 : Spectres de diffraction pour le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  pour  $T = 2$  et  $65 \text{ K}$ . Les pics hachurés correspondent aux pics du container, comme dans la figure II-12.



## 2. Paramètre de maille

### a/ Méthode de calcul

L'analyse de chaque pic de Bragg est effectuée en utilisant le programme ABFFIT [FIL88] de l'Institut LAUE LANGEVIN.

Les pics de Bragg sont ajustés suivant une forme gaussienne avec trois paramètres caractéristiques (l'intensité, la largeur à mi-hauteur et la position). La ligne de base est ajustée à l'aide d'un polynôme de degré 1 ou 2.

Les pics de Bragg de l'échantillon  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  peuvent être indexés dans la structure cubique centrée ( $\text{Im}3\text{m}$ ) à toutes les températures.

Pour l'échantillon  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ , les pics sont indexés dans le réseau cubique centré à haute température. A basse température, des pics de surstructure apparaissent et sont indexés en position impaire correspondant au réseau cubique simple.

Un programme de moindres carrés permet de déterminer le paramètre de maille connaissant la position des pics et leur indexation.

Le paramètre de maille est donné par la condition de Bragg :

$$a_0 = \frac{\lambda}{2} \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{\sin(\theta_{\text{observé}} - \theta_0)} \quad \text{II-2}$$

avec  $\theta_0$  l'angle zéro du détecteur.

l'angle  $\theta$  observé et  $\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$  sont les paramètres entrés dans l'ajustement. La valeur de  $\lambda$  est imposée suivant le résultat de la calibration par la poudre de silicium et les paramètres restant à déterminer sont  $\theta_0$  et le paramètre de maille  $a_0$ .

## b/ Résultats

Sur la table II-3 sont portées toutes les valeurs du paramètre de maille déterminées à toutes les températures pour les deux composés. Le paramètre de maille croît avec l'augmentation de la température. On note :

$a_0 = 9.1104 (5) \text{ \AA}$  à  $T = 2 \text{ K}$  et  $a_0 = 9.3114 (5) \text{ \AA}$  à  $T = 180 \text{ K}$  pour le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$ .

$a_0 = 9.0784 (2) \text{ \AA}$  à  $T = 2 \text{ K}$  et  $a_0 = 9.2114 (5) \text{ \AA}$  à  $T = 146 \text{ K}$  pour le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ .

L'évolution du paramètre de maille avec la température montre principalement un effet sigmoïdal autour de  $T = 40 \text{ K}$  pour le composé 5.9 (Fig.II-14). Cet effet est similaire à celui observé pour les composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.5}$  et  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{6.0}$ . Autour de cette température, le composé 5.7 ne présente pas d'effet sigmoïdal mais une anomalie apparaît à  $T = 88 \text{ K}$ . A haute température les paramètres de maille ont un comportement linéaire.

Comme on peut le remarquer sur la table II-3, le paramètre de maille de l'échantillon 5.7 est plus grand que celui correspondant à l'échantillon 5.9. Ceci pose le problème de la vraie stœchiométrie des échantillons, puisque, d'après les résultats obtenus sur les composés de calcium, on s'attendrait à ce que le paramètre de maille soit une fonction croissante de la stœchiométrie.

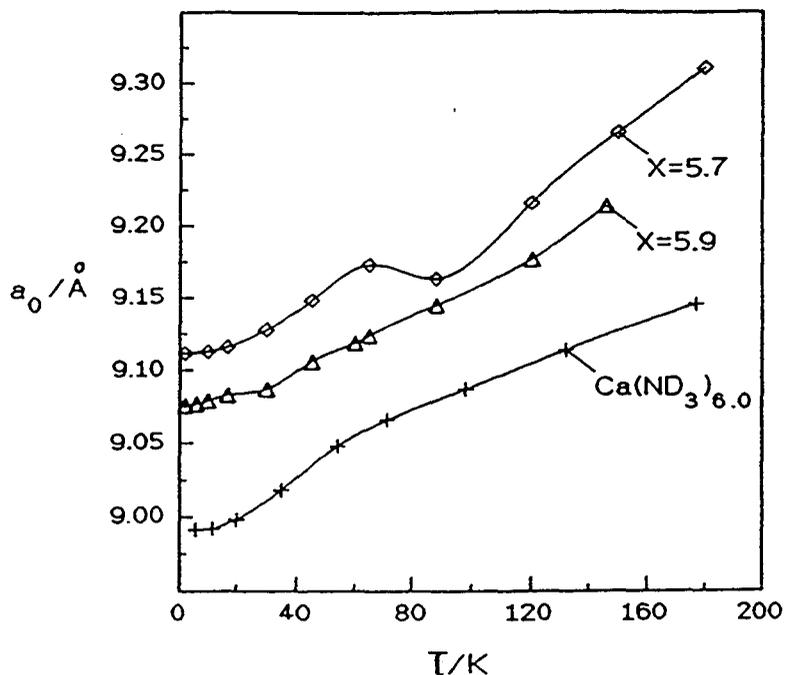


Figure II-14 : Paramètre de maille en fonction de la température pour les échantillons 5.7 et 5.9. On observe un effet sigmoïdal autour de 40 K pour 5.9 et une anomalie autour de 80 K pour 5.7. Le composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{6.0}$  est donné pour comparaison.

Composé 5.7			Composé 5.9		
T	$2\theta_0$ (en degré)	$a_0$ (Å)	T	$2\theta_0$ (en degré)	$a_0$ (Å)
2 K	0.322 (2)	9.1104 (5)	2 K	0.022 (2)	9.0784 (2)
2 K <sub>rot</sub>	0.305 (3)	9.1113 (7)	2 K <sub>rot</sub>	0.045 (2)	9.0774 (4)
10 K	0.302 (3)	9.1145 (7)	6 K	0.050 (2)	9.0774 (3)
17 K	0.302	9.1174 (3)	10 K	0.050 (2)	9.0786 (3)
30 K	0.302	9.1293 (3)	17 K	0.053	9.0812 (2)
45 K	0.302	9.1498 (3)	30 K	0.053	9.0867 (2)
65 K	0.302	9.1744 (3)	45 K	0.053	9.1060 (2)
88 K	0.302	9.1645 (3)	60 K	0.053	9.1197 (4)
120 K	0.302	9.2173 (4)	65 K	0.053	9.1238 (2)
150 K	0.302	9.2665 (4)	88 K	0.053	9.1434 (3)
180. K	0.302	9.3112 (5)	108 K	0.053	9.1672 (5)
	Composé 6.3		116 K	0.053	9.1739 (4)
170 K		9.286 (1)	120 K	0.053	9.1767 (4)
	Composé 5.5		135 K	0.053	9.2021 (7)
2 K		9.093 (2)	146 K	0.053	9.2114 (5)

Table II-3: Variation du paramètre de maille avec la température pour les composés 5.7 et 5.9. Le symbole  $K_{rot}$  correspond aux mesures effectuées à  $T = 2$  K en faisant subir des rotations à l'échantillon.  $2\theta_0$  est l'angle zéro du détecteur.

### 3. Spectres de diffusion diffuse

Le spectre de la diffusion diffuse est obtenu en retirant les pics de Bragg des spectres de diffraction. L'intensité diffuse pour les valeurs de  $Q$  correspondant aux pics de Bragg est obtenue par une interpolation à partir des points qui se trouvent au voisinage de ces pics.

La dépendance en température de l'intensité diffuse, extraite pour  $Q$  allant jusqu'à  $7.6 \text{ \AA}^{-1}$  est donnée sur la figure II-15.

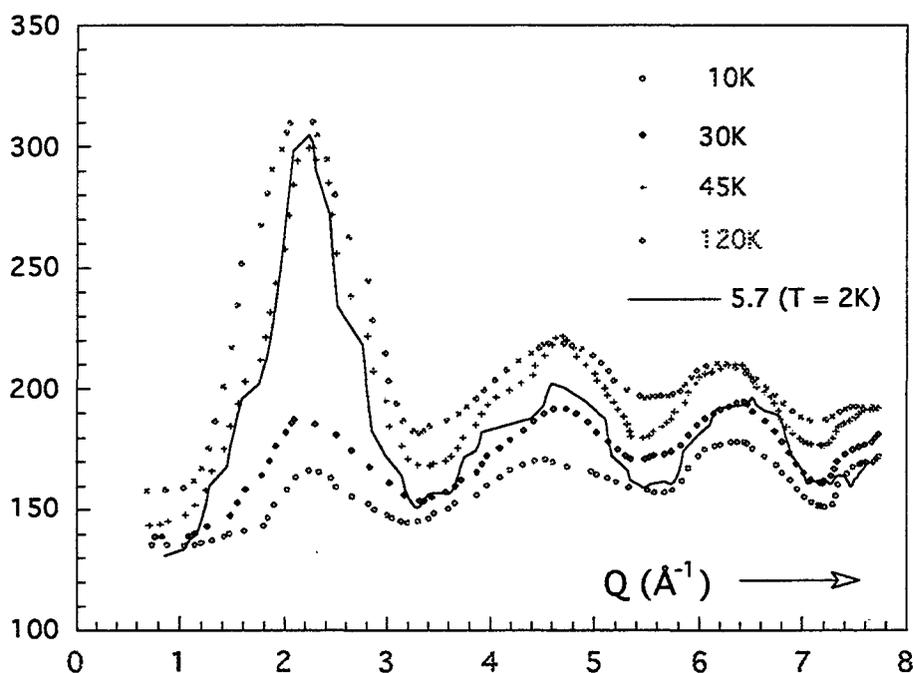


Figure II-15 : Intensité diffuse relevée à différentes températures pour le composé 5.9, et à  $T = 2 \text{ K}$  pour le composé 5.7. Une augmentation importante entre  $T=30$  et  $45 \text{ K}$ . Le composé 5.7 présente une diffusion diffuse très peu sensible à la température.

A basse température en dessous de  $30 \text{ K}$ , les spectres du composé 5.9 présentent 3 maxima de forme et d'intensité équivalente. A haute température à partir de  $40 \text{ K}$ , on observe une augmentation très importante pour  $1 \text{ \AA}^{-1} < Q < 3 \text{ \AA}^{-1}$ .

Par contre, dans le cas du composé 5.7, les spectres varient très peu avec la température. La phase basse température présente un désordre aussi important que la phase haute température. Ce comportement est caractéristique du composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$  qui présente un désordre statique à basse température.

On note la similitude des spectres obtenus pour les composés 5.9 à haute température et celui présenté dans toute la gamme de température par le composé 5.7. C'est donc ce spectre qui sera considéré comme caractéristique du désordre présent dans ces composés et qui servira de référence dans la comparaison avec les spectres calculés.

#### *4. Affinement de la structure*

Dans cette partie, nous donnons les modèles qui ont été utilisés dans le raffinement des intensités de Bragg et qui ont servi au calcul de la diffusion diffuse.

La partie raffinement des intensités de Bragg a été effectuée par C. Nöldeke, au laboratoire de Physique à Kiel, en étroite discussion avec notre groupe (cf article [Nol91] donné en annexe II-F).

Nous nous limitons ici à exposer les différents modèles et à donner les principaux résultats des raffinements. La méthode utilisée dans l'ajustement des intensités, l'étude des résultats et la discussion des différents modèles sont détaillées dans la thèse de C. Nöldeke [NOL93]. Nous exposons également le résultat de l'affinement d'un modèle utilisé par W. Lippik qui faisait partie du groupe de Kiel [LIP91].

Notre attention portera principalement sur le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  dont le comportement sera comparé au composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$  qui a été particulièrement étudié au laboratoire.

##### a/ Modèle 1 : modèle octaédrique

Dans ce modèle nous considérons un complexe quasi-rigide avec un désordre uniquement orientationnel des molécules  $\text{ND}_3$  autour de leurs axes dipolaires, les molécules de  $\text{ND}_3$  occupant les 6 positions octaédriques.

L'axe d'ordre 3 de la molécule  $\text{ND}_3$  (de symétrie  $3m$ ) est surimposé sur l'axe d'ordre 4 du site (de symétrie  $4mm$ ), ce qui conduit à un axe d'ordre 12, par conséquent dans l'équation I-65 nous avons  $l = 12, 24, \text{etc...}$  Le premier terme non nul dans le développement est

$J_{12}(Q_{\perp}\rho_D)$  ; dans la gamme de  $Q$  accessible dans l'expérience, ce terme est négligeable devant  $J_0(Q_{\perp}\rho_D)$  (Fig.I-3) et le modèle se réduit à la rotation uniaxiale libre des protons.

Le facteur de structure de la molécule d'ammoniac  $ND_3$  s'écrit alors :

$$\langle F_{ND_3} \rangle = \left[ b_N + 3 b_D e^{iQ_{\parallel}h_{ND_3}} J_0(Q_{\perp}\rho_D) \right] e^{-DW} \quad \text{II-3}$$

$Q_{\parallel}$  est la composante de  $Q$  suivant les axes de rotation du cube ([100], [001], [010])

$Q_{\perp}$  est la composante suivant le plan perpendiculaire à ces axes,  $h_{ND_3}$  est la distance séparant l'azote du plan de rotation des protons (hauteur du cône Fig.II-16).

Pour décrire les vibrations du centre de masse de la molécule d'ammoniac deux composantes sont utilisées,  $u_{\parallel}$  le déplacement suivant l'axe de rotation et  $u_{\perp}$  le déplacement dans le plan perpendiculaire à l'axe (Fig.II-17), le facteur de Debye-Waller dans II-3 est de la forme :

$$e^{-DW} = e^{-\frac{1}{2} \{ \langle u_{\parallel}^2 \rangle Q_{\parallel}^2 + \langle u_{\perp}^2 \rangle Q_{\perp}^2 \}} \quad \text{II-4}$$

Les paramètres  $h_{ND_3}$  et  $\rho_D$  de la molécule d'ammoniac sont fixés aux valeurs obtenues par P. Damay en analysant le facteur de structure intramoléculaire aux grandes valeurs de transferts de moment [DAM90] ( $h_{ND_3} = 0.43 \text{ \AA}$  et  $\rho_D = 0.92 \text{ \AA}$ ).

L'affinement à partir de ce modèle à basse température ( $T = 2 \text{ K}$ ) donne un résultat assez décevant avec un résidu pondéré  $R_w$  de 40% alors que le résidu attendu  $R_{exp}$  est de 2% (Annexe II-A : Table II-1). Le fait de laisser libres les paramètres  $h_{ND_3}$  et  $\rho_D$  dans l'ajustement n'améliore pas les résultats.

Ce résultat est analogue à celui obtenu pour le composé  $Ca(ND_3)_{5.7}$  et montre que ce modèle octaédrique ne présente pas assez de désordre. Il est donc intéressant de voir si le fait de prendre en compte le désordre de position, permet de décrire la structure du composé 5.7.

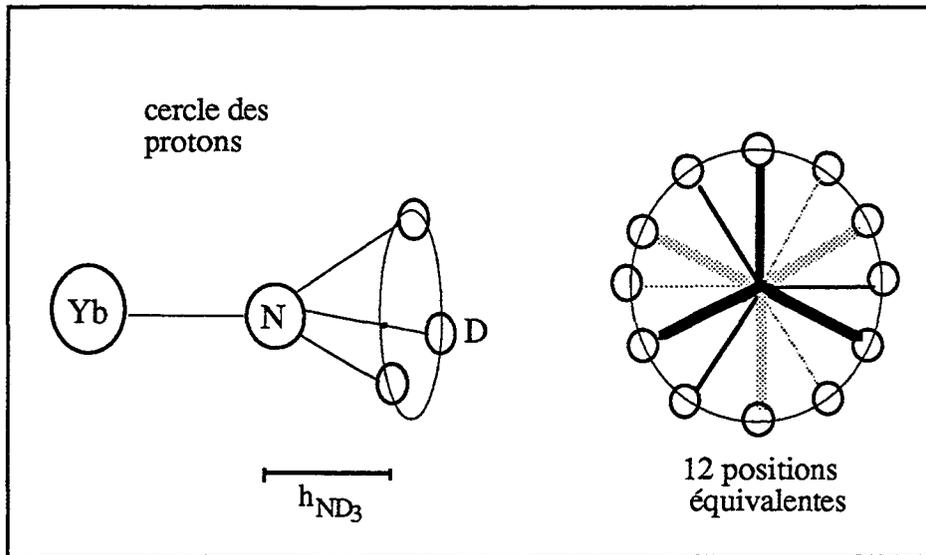


Figure II-16: Désordre d'orientation des protons sur un cercle, suite à l'incompatibilité de la symétrie  $3m$  de la molécule d'ammoniac et la symétrie  $4mm$  du site.

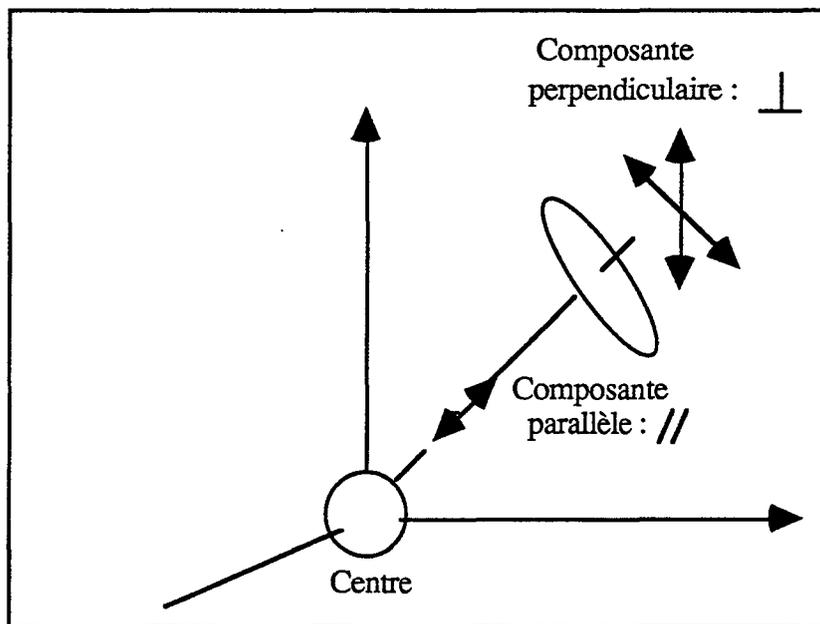


Figure II-17 : Composantes parallèles  $u_{//}$  et perpendiculaires  $u_{\perp}$  du vecteur déplacement quadratique du centre de masse de la molécule d'ammoniac.

## b/ Modèles 2 : modèles tenant compte du désordre de position.

### *1 Modèle octaèdre- tétraèdre:*

Ce modèle est le même que celui utilisé pour le composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5,7}$  [PRE89]. Il consiste à combiner à la fois un désordre de position et un désordre d'orientation de la molécule d'ammoniac. En plus des sites octaédriques, on positionne une fraction des molécules d'ammoniac dans des sites tétraédriques et on suppose un désordre orientationnel isotrope autour des axes dipolaires des molécules  $\text{ND}_3$ .

Le facteur utilisé dans le modèle est:

$$\langle F \rangle = b_{\text{Yb}} + P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{ND}_3} \rangle_{\text{Oct}} + P_{\text{Tet}} \langle F_{\text{ND}_3} \rangle_{\text{Tet}} \quad \text{II-5}$$

Les facteurs de structure rotationnels de la molécule d'ammoniac  $\langle F_{\text{ND}_3} \rangle_{\text{Oct}}$  et  $\langle F_{\text{ND}_3} \rangle_{\text{Tet}}$  sont calculés respectivement dans les directions octaédriques et tétraédriques.  $P_{\text{Oct}}$  et  $P_{\text{Tet}}$  représentent les facteurs d'occupation relatifs aux sites octaédriques et tétraédriques tels que la stœchiométrie du composé soit  $X_c = 6 P_{\text{Oct}} + 4 P_{\text{Tet}}$ .

Deux paramètres  $R_{\text{N}_{\text{Oct}}}$  et  $R_{\text{N}_{\text{Tet}}}$ , exprimant la longueur de la liaison Ytterbium–azote respectivement dans les complexes octaédriques et tétraédriques, sont utilisés dans l'affinement.

Les résultats de l'affinement de ce modèle, à différentes températures, pour le composé 5.7 sont donnés en annexe II-A (Table A-2). Ces résultats ne donnent un accord acceptable  $R_w \approx 4\%$  ( $R_{\text{exp}} \approx 2\%$ ) qu'au dessus de  $T = 120$  K. Cependant, les facteurs de Debye-Waller sont très forts dans les directions tétraédriques et la stœchiométrie des complexes de l'ordre de 8 est nettement différente des valeurs nominales.

D'autres tests ont été effectués en faisant varier les paramètres  $h_{\text{ND}_3}$  et  $\rho_D$  mais ceux-ci n'améliorent pas les résultats.

### *2 Modèle W. Lippik:*

Nous donnons ici le résultat du modèle utilisé par W. Lippik [LIP91] à basse température  $T = 2$  K. Il considère qu'il est probable que, pour une fraction de complexes tétraédriques, l'atome central soit remplacé par un électron comme dans les électrides [DYE87]; les molécules d'ammoniac, avec leurs moments dipolaires dans une position inversée (Fig.II-18) forment ainsi des cavités autour de l'électron (électron solvaté).

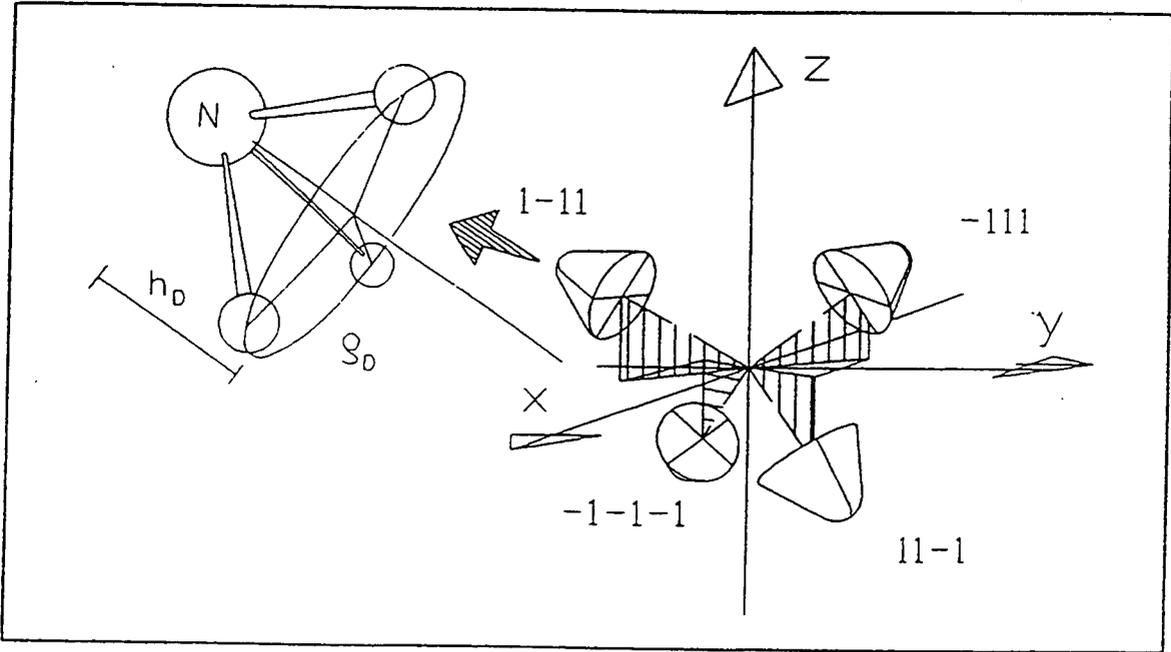


Figure II-18 [LIP91] : Position inversée des molécules d'ammoniac en l'absence de l'ytterbium dans un site tétraédrique.

Le facteur de structure rotationnel pour un tel modèle est de la forme :

$$\langle F \rangle = P_{Yb} b_{Yb} + P_{oct} \langle F_{ND_3} \rangle_{oct} + P_{tet} \langle F_{ND_3} \rangle_{tet} + P_{um} \langle F_{ND_3} \rangle_{tet} \quad \text{II-6}$$

avec  $P_{Yb}$  le nombre de site total occupé par l'Ytterbium, tel que  $P_{Yb} = P_{oct} + P_{tet}$

$P_{um} = 1 - P_{Yb}$ , le facteur d'occupation des sites tétraédriques par les molécules d'ammoniac dans une position inversée

$n$  est le nombre de molécules d'ammoniac par atomes d'Ytterbium

$$n = \frac{6P_{oct} + 4(P_{tet} + P_{um})}{P_{Yb}} \quad \text{II-7}$$

Les résultats de l'affinement de ce modèle sont donnés en annexe II-A (Table A-3). Ce modèle n'apporte pas d'améliorations aux résultats du modèle octaédre-tétraédre. En effet, ce modèle n'a pu être ajusté aux intensités expérimentales ( $R_w = 2.62\%$  avec  $R_{exp} = 0.8\%$ ) qu'au prix d'une stœchiométrie de 7.9 et de facteur de Debye-Waller très importants également dans les directions tétraédriques. Nous avons refait le raffinement de ce modèle, mais le raffinement était instable avec une très forte corrélation entre les paramètres ajustés.

### c/ Modèle 3 : modèles avec fonctions cubiques harmoniques

Dans ce modèle nous utilisons un développement en fonctions cubiques harmoniques pour décrire l'orientation des molécules ND<sub>3</sub>. On considère que les molécules ND<sub>3</sub> sont distribuées sur une sphère autour de l'atome Ytterbium central.

En utilisant l'équation I-52 le facteur de forme rotationnel pour les composés Yb(ND<sub>3</sub>)<sub>n</sub> est alors :

$$F_{\text{rot}} = by_b + x_c b_N \sum_{\ell m} C_{\ell m}^N j_{\ell}(QR_N) K_{\ell m}(\Omega_Q) + 3x_c b_D \sum_{\ell m} C_{\ell m}^D j_{\ell}(QR_D) K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{II-8}$$

avec  $R_D$  : la distance Yb - D

$R_N$  : la distance Yb - N

en tenant compte de la géométrie de la molécule ND<sub>3</sub> (les deutériums formant un cône autour de l'azote), les  $C_{\ell m}^D$  sont couplés au  $C_{\ell m}^N$  suivant la relation [NOL91]

$$C_{\ell m}^D = C_{\ell m}^N P_{\ell}(\cos \theta) \quad \text{II-9}$$

$$\cos \theta = \sqrt{\frac{R_D^2 - \rho_D^2}{R_D^2}}$$

où  $\rho_D$  est le rayon du cercle circonscrit au triangle D<sub>3</sub> et  $P_{\ell}$  est le polynôme de Legendre d'ordre  $\ell$ . Le paramètre  $X_c$  tient compte de l'écart à la stœchiométrie.

En supposant qu'il n'y a pas de couplage entre les mouvements de translation des centres de masse et les mouvements de rotation de l'édifice moléculaire complet, le facteur de structure s'obtient en multipliant les 3 termes dans II-8 par respectivement  $e^{-\langle u_{Yb}^2 \rangle Q^2 / 2}$  et  $e^{-\langle u_{ND_3}^2 \rangle Q^2 / 2}$  correspondant aux facteurs de Debye-Waller isotropes de l'atome central Yb et de la molécule d'ammoniac ND<sub>3</sub>. Pour des raisons de symétrie, seuls les coefficients  $C_{\ell m}$  avec  $m = 1$  pour  $\ell = 0, 4, 6, 8, 10$  et  $m = 1, 2$  pour  $\ell = 12$  sont différents de zéro.

Dans un premier temps, nous nous sommes arrêtés à l'ordre  $\ell = 0$  dans le développement qui correspond au modèle sphérique : désordre orientationnel isotrope sur une sphère.

Des raffinements ont été effectués à basse température ( $T = 2$  K) uniquement pour l'échantillon 5.7, et à haute température ( $T = 120$  K) pour les deux échantillons 5.7 et 5.9. Les résultats des raffinements sont donnés dans la table A-5 en annexe II-A. A basse température, le modèle donne un accord non satisfaisant ( $R_w \approx 60\%$  avec  $R_{exp} = 2\%$ ) pour le composé 5.7. A haute température on obtient le même résultat pour les deux composés. Par conséquent, il est nécessaire de prendre en compte des ordres supérieurs dans le développement.

Les résultats de l'affinement de la structure à partir de ce modèle sont donnés pour plusieurs températures dans la table II-5 et II-6 pour les composés 5.7 et 5.9 (Annexe II-A).

#### composé 5.7:

A haute température,  $T \geq 88$  K le raffinement donne un résultat satisfaisant. La stoechiométrie se rapproche de la valeur visée lors de la préparation de l'échantillon mais en même temps les corrélations entre le facteur de Debye-Waller, le facteur d'échelle et la stoechiométrie deviennent plus importantes.

A basse température, le modèle n'est pas satisfaisant et le fait d'ajouter d'autres paramètres (table II-6: annexeA) dans le raffinement n'améliore pas les résultats.

La dépendance angulaire de la probabilité d'orientation de la liaison Yb-N par rapport aux axes cristallins, calculée à partir des coefficients  $C_{lm}^N$ , est donnée sur les figures (a) II-19 et II-20. A basse température ( $T < 88$  K), le composé 5.7 présente un maximum d'orientation dans la direction [100]. Deux autres maxima, légèrement supérieurs à  $1/4\pi$  (probabilité d'orientation isotrope) apparaissent mais aucun des deux n'est dans la direction [111].

A  $T = 88$  K, la probabilité d'orientation, pour le composé 5.7, présente un faible maximum dans la direction [111], moins important que dans la direction [100].

A haute température  $T > 88$  K, seule la probabilité d'orientation dans la direction [100] est importante. Partout ailleurs la valeur de la probabilité est inférieure à  $1/4\pi$ .

#### composé 5.9

L'analyse de la structure de ce composé à partir de ce modèle est faite uniquement pour  $T \geq 45$  K. En dessous de cette température aucune tentative n'a réussi [NOL93].

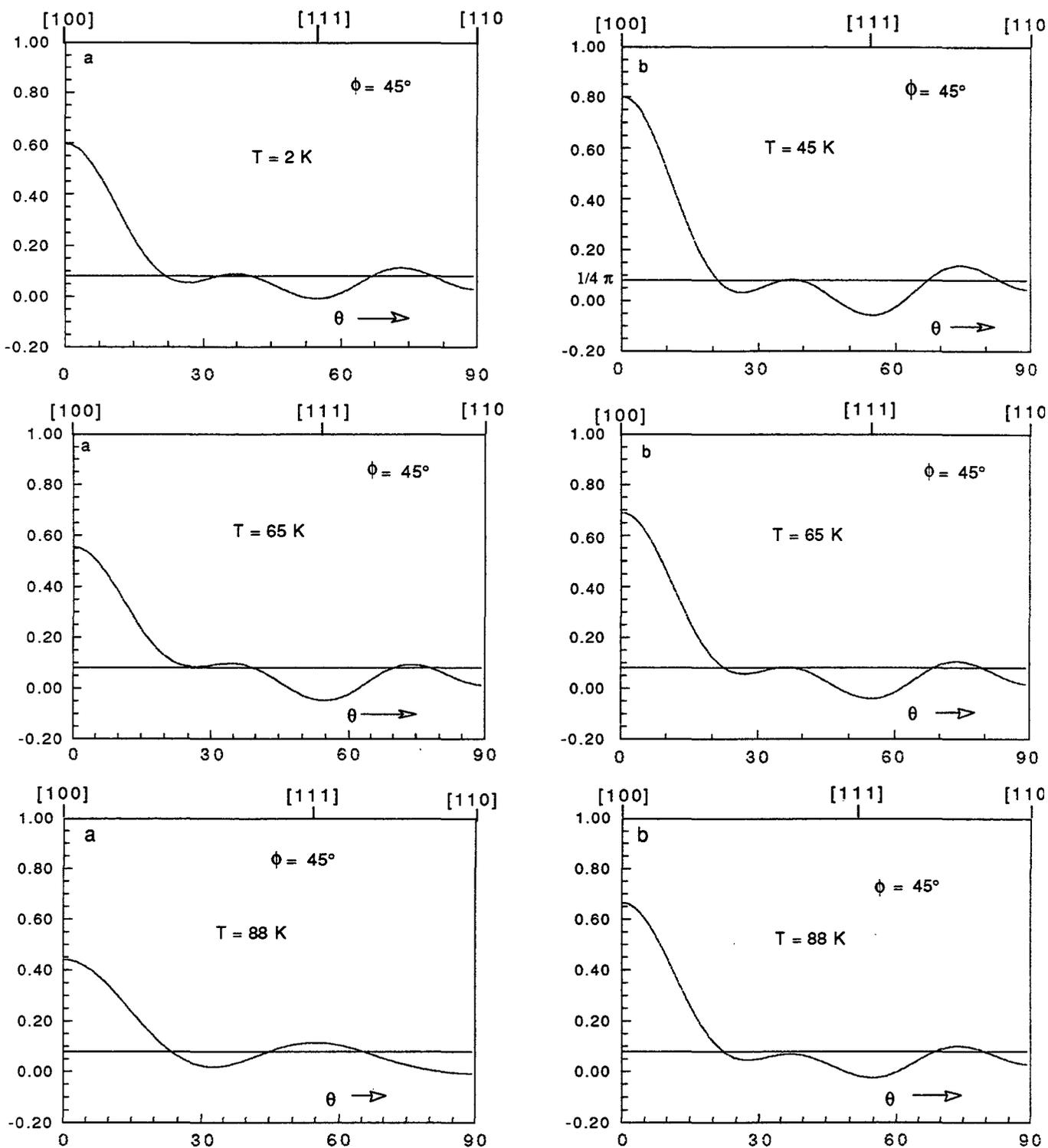


Figure II-19 : Dépendance angulaire de la probabilité d'orientation de la liaison Yb-N calculée à partir des coefficients  $C_{lm}^N$  affinés pour différentes températures. a : composé 5.7 b : composé 5.9

L'horizontale d'ordonnée  $\frac{1}{4\pi}$  symbolise un désordre orientationnel isotrope.

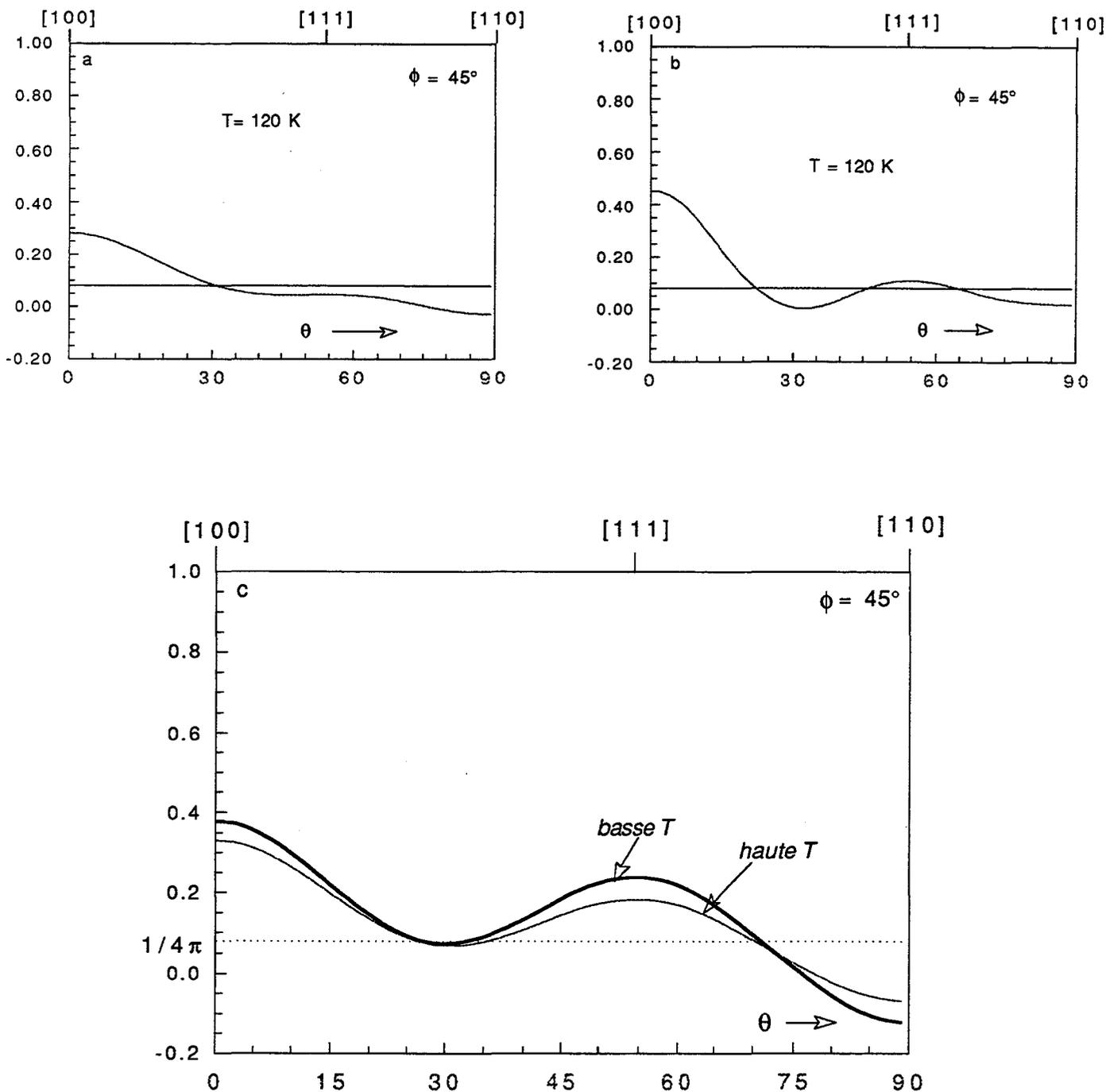


Figure II-20 : Dépendance angulaire de la probabilité d'orientation de la liaison Yb-N calculée à partir des coefficients  $C_{lm}^N$  pour  $T = 120\text{ K}$  pour le composé 5.7 (a) et 5.9 (b). Pour comparaison, les courbes de la figure c représentent la probabilité d'orientation de la liaison Ca-N calculée à partir des coefficients donnés par W. Press [PRE89] pour basse et haute température.

L'horizontale d'ordonnée  $\frac{1}{4\pi}$  symbolise un désordre orientationnel isotrope.

A haute température ( $T = 120$  et  $146$  K) les résultats sont identiques à ceux obtenus à haute température pour le composé 5.7.

De même, la dépendance angulaire de la probabilité d'orientation de la liaison Yb-N par rapport aux axes cristallins pour le composé 5.9 présente les mêmes caractéristiques que pour le composé 5.7 (figures (b) II-19 et II-20).

Nous donnons, pour comparaison la probabilité d'orientation du composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$ , calculée à partir des coefficients  $C_{\ell m}^N$  donnés par W.Press [PRE89]. A basse température la probabilité d'orientation du composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  présente une certaine différence par rapport à la probabilité d'orientation du composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$ . Pour ce dernier composé, la probabilité d'orientation présente deux maxima à basse température dans les directions [100] et [111].

#### d/ Modèle 4 : rotation uniaxiale des atomes D et fluctuation de l'axe Yb-N.

Nous essayons dans un nouveau modèle, dans le cas d'un complexe quasi-rigide, de combiner à la fois une rotation libre des atomes D autour de l'axe dipolaire (Yb-N) et des fluctuations de cet axe par rapport aux axes cristallins. Ces fluctuations d'axe sont données sous forme de développement de fonctions cubiques harmoniques .

Pour les atomes N, la probabilité d'orientation est donnée dans I-47 :

$$P(\Omega) = \sum_{\ell} C_{\ell m} k_{\ell m}(\Omega) \quad \text{avec} \quad \Omega = (\theta, \phi)$$

Les mouvements des atomes D sont caractérisés par l'orientation  $\Omega$  de l'axe Yb-N et par l'angle de rotation  $\phi$  autour de cet axe.

On peut écrire que la probabilité d'orientation des atomes D est de la forme :

$$P(\Omega, \phi) = P(\Omega) P(\phi) \quad \text{II-10}$$

avec  $P(\phi) = 1/2\pi$  probabilité isotrope sur un cercle, et  $P(\Omega)$  est la même probabilité d'orientation que les atomes N.

Le facteur de forme rotationnel du complexe est :

$$\langle F \rangle = \sum_i b_i \langle \exp i \mathbf{Qr} \rangle_{\varphi_1 \dots \varphi_6, \Omega} \quad \text{II-11}$$

$\varphi_1 \dots \varphi_6$  sont introduits pour distinguer les orientations des 6 molécules d'ammoniac avec  $P(\varphi_1) = P(\varphi_2) = \dots = P(\varphi_6) = 1/2\pi$ .

Le terme lié aux atomes N est le même que celui obtenu pour le modèle 3 (équation II-8).

Pour les atomes D, l'intégration suivant  $\varphi$  donne le même terme que le modèle 1 (modèle octaédrique) :

$$\langle \exp i \mathbf{Qr} \rangle_{\varphi} = b_D \exp i \mathbf{Qh}_o J_0(Q_{\perp} \rho_D) \quad \text{II-12}$$

avec  $h_o$  qui exprime la position du centre de cercle, décrit par les 3 atomes D, par rapport à l'origine occupée par l'atome central (Ytterbium).  $Q_{\perp}$  est la composante de  $Q$  dans le plan des perpendiculaires à l'axe de rotation (axe dipolaire)

En supposant que les fluctuations soient assez faibles à basse température pour qu'on puisse considérer l'axe de rotation (axe dipolaire) comme parallèle à l'axe cristallin (axe du cube : Fig.II-21), on peut écrire :

$$\langle e^{i \mathbf{Qr}} \rangle_{\varphi_1, \Omega} = b_D J_0(Q_{\perp} \rho_D) \langle \exp i \mathbf{Qh}_o \rangle_{\Omega} \quad \text{II-13}$$

Comme le centre du cercle est situé sur l'axe Yb-N, il effectue les mêmes mouvements de réorientations que l'atome N; on obtient alors en intégrant sur  $\Omega$ ,

$$\langle e^{i \mathbf{Qr}} \rangle_{\varphi_1, \Omega} = b_D J_0(Q_{\perp} \rho_D) \cdot \sum_{\ell m} i^{\ell} C_{\ell m} j_{\ell}(Q h_o) K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{II-14}$$

On utilise pour les atomes N l'équation II-8 (modèle 3) en fixant  $X_c$  à 6, alors le facteur de forme rotationnel s'écrit :

$$\langle F \rangle = b_{Yb} + 6b_N \sum_{\ell} i^{\ell} C_{\ell m} j_{\ell}(QR_N) K_{\ell m}(\Omega_Q) + 6b_D \sum_{\ell} i^{\ell} C_{\ell m} j_{\ell}(Qh_o) K_{\ell m}(\Omega_Q) \times \{ J_0(Q_1 \rho_D) + J_0(Q_2 \rho_D) + J_0(Q_3 \rho_D) \} \quad \text{II-15}$$

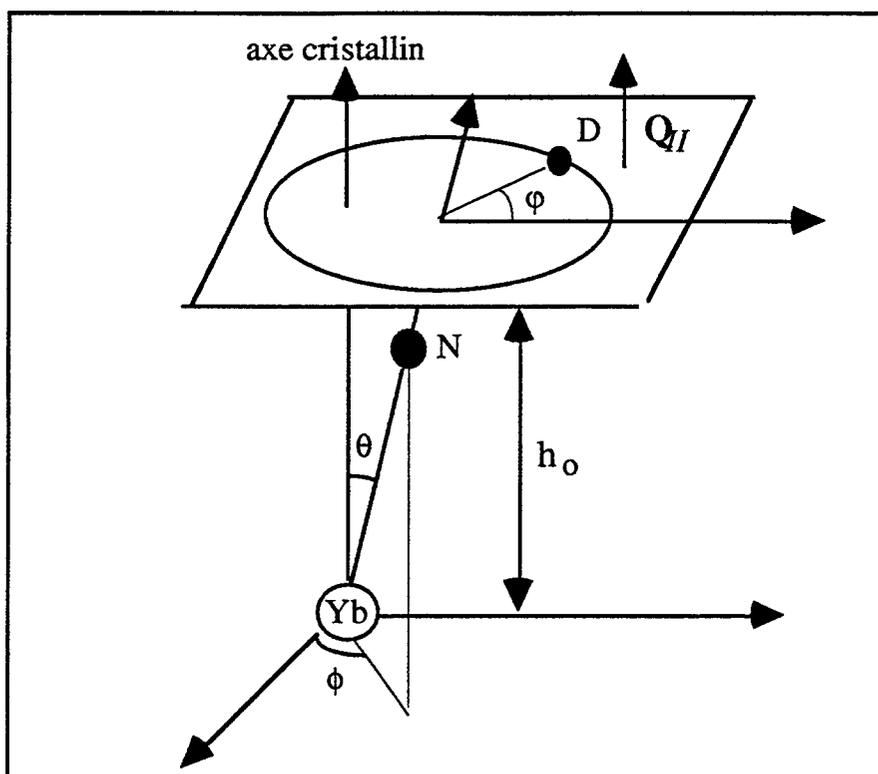


Figure II-21 : La composante  $Q_{II}$  de  $Q$  suivant l'axe de rotation est supposée parallèle à l'axe cristallin . Les fluctuations de l'axe Yb-N sont considérées assez faibles pour que le plan de rotation des atomes D demeure perpendiculaire à l'axe cristallin.

Les composantes  $Q_1$ ,  $Q_2$  et  $Q_3$  sont les composantes perpendiculaires aux axes [100], [010] et [001] dans notre approximation.

Deux facteurs de Debye-Waller isotropes pour l'atome central et pour la molécule d'ammoniac sont utilisés dans ce modèle.

En fixant la stœchiométrie du composé à 6, aucun raffinement n'a été possible avec ce modèle, nous obtenons des valeurs des facteurs de Debye-Waller négatives. Nous avons essayé de faire varier la stœchiométrie et d'utiliser des coefficients allant jusqu'à l'ordre 12 dans le développement, mais sans obtenir d'amélioration; on trouve une mauvaise valeur de la stœchiométrie ( $X_c = 3.2$ ) et une hauteur  $h_{ND_3} = h - R_N$  de l'ordre de 0.18 Å au lieu de 0.43 Å (Annexe II-A, table II-8). Ce modèle conçu pour un complexe rigide, comme le modèle octaédrique, ne peut pas être adapté pour comprendre la structure désordonnée à basse température.

## D - DISCUSSION

### 1. *Stoechiométrie*

A toute température, le paramètre de maille du composé 5.7 est supérieur à celui du composé 5.9. Il est également supérieur à celui du composé 6.3, qui est seulement mesuré à  $T = 170$  K. De plus, les échantillons 6.3 et 6.0 présentent des pics d'ammoniac en excès, tout l'ammoniac n'est donc pas absorbé par le complexe.

La mesure de pression de vapeur a montré que la mise en solution de l'ytterbium était très lente et difficile. Par exemple, un morceau d'ytterbium non dissout a été isolé à la fin de l'une des expériences de mesure de pression de vapeur [FOU90]. Ces difficultés posent le problème de la stoechiométrie réelle au sein de l'échantillon.

Tous les résultats de l'analyse de la structure notamment à basse température ont mis en évidence une forte corrélation entre les paramètres affinés et la stoechiométrie [NOL93]. Par conséquent, il faudra trouver un autre procédé expérimental pour une détermination précise de la stoechiométrie.

### 2. *Transition ordre - désordre*

L'apparition des pics de surstructure en dessous de  $T = 17$  K pour le composé 5.9 est accompagnée par un abaissement de symétrie, traduisant ainsi l'existence d'un ordre local à grande distance à basse température. Il s'agit bien d'une transition ordre-désordre, caractérisée également par l'augmentation importante de la diffusion diffuse entre 30 K et 45 K, et par l'effet sigmoïdal sur le paramètre de maille dans cette gamme de températures.

Cette transition a été également observée pour les composés  $\text{Sr}(\text{NH}_3)_6$ ,  $\text{Ba}(\text{NH}_3)_6$  [GLA84] et certains composés  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_n$  [LEC90].

Pour le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$ , l'absence de transition ordre-désordre est caractérisée par un gel du désordre avec une diffusion diffuse aussi importante à basse température qu'à haute température.

Comme dans les composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  [LEC90], le gel du désordre dépend de la stoechiométrie. L'anomalie présentée par la variation du paramètre de maille pour l'échantillon  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  à  $T = 88 \text{ K}$  n'est pas complètement comprise. Ceci pourrait être un problème de trempe, si l'on considère l'évolution avec la température de la probabilité d'orientation de Yb-N par rapport aux axes cristallins, on remarque que celle-ci a un comportement différent en dessous et au dessus de 88 K. Cependant on observe le même comportement pour le composé 5.9. Il sera nécessaire d'effectuer d'autres expériences tenant compte de l'histoire thermique de l'échantillon.

### 3. Affinement

A basse température, l'analyse de la structure du composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$ , a montré que les modèles basés sur un composé rigide (modèle octaédrique [1] et modèle [4] combinant rotation libre uniaxiale des atomes D autour de l'axe dipolaire de la molécule  $\text{ND}_3$  et fluctuation de l'axe Yb-N) sont insuffisants pour préciser le désordre dans ces composés Ytterbium ammoniac. Ce résultat est similaire à celui obtenu du modèle octaédrique pour l'échantillon  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$ .

Contrairement à ce qui a été observé pour le composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$ , les raffinements tenant compte du désordre de position ne donnent pas de bons résultats à basse température. A haute température les raffinements sont meilleurs, ce pendant la stoechiométrie ajustée par le calcul est incompatible avec la valeur nominale calculée lors de la préparation.

A haute température, le modèle utilisant les fonctions harmoniques cubiques est le mieux adapté pour décrire le désordre dans les composés Ytterbium ammoniac. Les résultats de l'affinement sont satisfaisants avec une stoechiométrie très proche de la valeur nominale. A l'ordre 0 dans le développement, ce modèle se réduit au modèle isotrope et ne décrit pas correctement les intensités expérimentales. Ceci est confirmée par l'étude de la dépendance angulaire de la probabilité d'orientation. Celle-ci, en effet, présente un ordre orientationnel préférentiel dans la direction [100].

## E - CALCUL DE LA DIFFUSION DIFFUSE

Dans cette partie nous donnons le calcul de la diffusion dans les composés solides Ytterbium ammoniac, ce qui constitue l'objet principal de cette thèse. Tous les modèles qui ont servi dans l'affinement de la structure, à partir des intensités de Bragg sont étudiés.

Pour ces composés solides métalliques et fortement expansés nous supposons en première approximation que les corrélations intercomplexes sont négligeables.

Les calculs effectués sont limités à la diffusion diffuse monocomplexe qui résulte du désordre d'orientation ou/et du désordre de position des complexes pris individuellement. Le facteur de diffusion diffuse est dans ce cas:  $S_d(Q) = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 e^{-\langle u^2 Q^2 \rangle}$ , un seul terme du facteur de Debye Waller lié au centre de masse des complexes est pris en compte.

Nous donnons les calculs et les résultats des modèles basés sur la rotation uniaxiale des molécules d'ammoniac dans des positions octaédriques seules (modèle octaédrique rigide: stœchiométrie 6) puis combinés à des positions tétraédriques (modèles tenant compte du désordre de position: écart à la stœchiométrie 6). Les modèles utilisant un développement en fonctions harmoniques cubiques sont donnés dans le cas d'un complexe rigide.

Nous regarderons l'influence de la stœchiométrie (en faisant varier le facteur d'occupation  $P_{\text{Oct}}$  des positions octaédriques), du facteur de Debye-Waller et de la longueur Yb-N caractéristique du complexe, les longueurs de liaison intra-groupement ammoniac étant fixées aux valeurs déterminées par P. Damay [DAM90].

Les résultats des modèles calculés ne donnent pas une description complète des données expérimentales mais nous montrent que la structure désordonnée de ces composés ne peut être probablement décrite que par un modèle qui combine à la fois un désordre d'orientation et un désordre de position des molécules d'ammoniac.

Dans la comparaison des résultats du calcul de la diffusion diffuse avec les données expérimentales, les spectres expérimentaux de l'intensité diffuse sont donnés bruts sans corrections (correction de la diffusion multiple, incohérente et d'inélasticité). Nous verrons par la suite l'importance des corrections d'inélasticité dans le cas du spectromètre D2B. Par contre,

les spectres calculés donnés pour comparaison, sont normés et ne contiennent que la contribution cohérente (la contribution du terme incohérent, qui est sans structure en Q, est retirée)

### 1. Modèle octaédrique

Le facteur de forme rotationnel de tout le complexe considéré quasi-rigide (stœchiométrie 6) s'obtient en effectuant séparément les moyennes sur les orientations des six molécules d'ammoniac le formant :

$$\langle F \rangle = \sum_i b_i \langle \exp i \mathbf{Q} \mathbf{r}_i \rangle_{\varphi_1 \dots \varphi_6} \quad \text{II-16}$$

$\varphi_1 \dots \varphi_6$  sont les orientations des six molécules non couplées

Nous rappelons que le facteur de forme rotationnel pour une molécule d'ammoniac ND<sub>3</sub> dans le cas de la rotation libre (équation II-3) est  $\langle F_{\text{ND}_3} \rangle = b_N + 3 b_D e^{i \mathbf{Q}_{\parallel} h_{\text{ND}_3}} J_0(Q_{\perp} \rho_D)$ .

De même pour une molécule ND<sub>3</sub> individuelle, en utilisant I-66 et 67, le terme  $\langle F^2 \rangle$  est  $\langle F^2 \rangle = b_N^2 + 3 b_D^2 + 6 b_N b_D \cos(Q_{\parallel} h_{\text{nd}_3}) J_0(Q_{\perp} \rho_D) + 6 b_D^2 J_0(Q_{\perp} \rho_D \sqrt{3})$  II-17

En positionnant les atomes d'azote dans le cube et en tenant compte des composantes parallèles  $Q_x, Q_y, Q_z$  et des composantes perpendiculaires  $Q_1, Q_2, Q_3$  aux axes de rotation ([100], [010] et [001]) du vecteur  $\mathbf{Q}$  avec  $Q_1 = \sqrt{Q_y^2 + Q_z^2}$ ,  $Q_2 = \sqrt{Q_x^2 + Q_z^2}$  et  $Q_3 = \sqrt{Q_x^2 + Q_y^2}$ , le facteur de forme rotationnel de tout le complexe s'écrit alors :

$$\langle F \rangle = b_{Yb} + 2 b_N \left\{ \cos(Q_x R_N) + \cos(Q_y R_N) + \cos(Q_z R_N) \right\} + 6 b_D \left\{ \cos(Q_x h_o) J_0(Q_1 \rho_D) + \cos(Q_y h_o) J_0(Q_2 \rho_D) + \cos(Q_z h_o) J_0(Q_3 \rho_D) \right\} \quad \text{II-18}$$

où  $R_N$  est la longueur de la liaison Yb-N, et  $h_o = R_N + h_{\text{ND}_3}$  est la distance qui sépare le plan de rotation D<sub>3</sub> de l'atome central Yb à l'origine.

Pour tout le complexe :

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{i,j} b_i b_j \langle \exp i \mathbf{Q} \mathbf{r}_{ij} \rangle_{\varphi_1 \dots \varphi_6} \quad \text{II-19}$$

Dans ce terme, à part les contributions pour lesquelles  $i = j$  avec  $\mathbf{r}_{ij} = 0$  qui sont  $b_{Yb}^2$ ,  $b_N^2$ ,  $b_D^2$  interviennent les contributions Yb-N, Yb-D, N-D, N-N et D-D.

\* Contributions Yb-N et Yb-D :

Comme Yb est l'atome central, les termes sont de la forme :

$$b_{Yb} b_N \cos(Q_x R_N),$$

et 
$$b_{Yb} b_D \cos(Q_x h_0) J_0(Q_1 \rho_D).$$

\* Contributions N - D :

Trois cas de figures se présentent :

- les atomes N et D appartiennent à la même molécule  $ND_3$ , on retrouve le terme :

$$b_N b_D \cos(Q_x h_{ND_3}) J_0(Q_1 \rho_D).$$

- les atomes N et D appartiennent à deux molécules d'ammoniac différentes se trouvant sur un même axe (schéma 1). Les termes sont de la forme :

$$b_N b_D \cos[Q_x(h_0 + R_N)] J_0(Q_1 \rho_D).$$

- les atomes N et D appartenant à deux molécules différentes sur deux axes perpendiculaires. Selon la schéma 2, en prenant un atome suivant l'axe [100] et l'autre suivant [010], on trouve des termes comme :

$$b_N b_D \left\{ \cos(Q_x h_0 - Q_y R_N) J_0(Q_1 \rho_0) + \cos(Q_y h_0 - Q_x R_N) J_0(Q_2 \rho_D) \right\}.$$

\* Contributions N-N :

Deux contributions sont possibles,

$$- b_N^2 \cos(2Q_x R_N) \text{ (schéma 1)}$$

et

$$- b_N^2 \cos[2(Q_x - Q_y) R_N] \text{ (schéma 2)}$$

\* Contributions D - D :

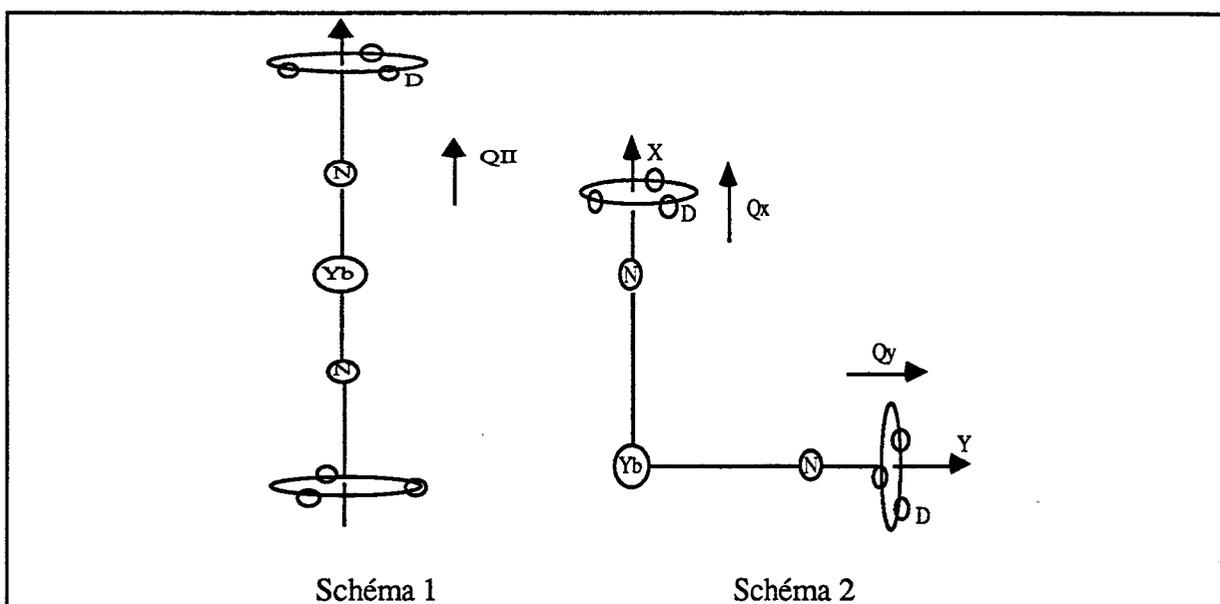
De la même façon que les contributions N-D, on retrouve le terme  $b_D^2 J_0^2(q_{\perp} \rho_D \sqrt{3})$

dans II-17 si les deux atomes D appartiennent à la même molécule, et des termes sous forme :

$$- b_D^2 \cos(2Q_x h_0) J_0^2(Q_1 \rho_D) \text{ (schéma 1)}$$

et

$$- b_D^2 \cos(Q_x h_0) \cos(Q_y h_0) J_0(Q_1 \rho_D) J_0(Q_2 \rho_D) \text{ (schéma 2)}$$



Finalement en tenant compte de toutes les contributions, on obtient :

$$\begin{aligned}
\langle F^2 \rangle = & b_{Yb}^2 + 6b_N^2 + 18b_D^2 \\
& + 12b_{Yb}b_D \left\{ \begin{aligned} & \cos(Q_x h_o) J_0(Q_1 \rho_D) + \cos(Q_y h_o) J_0(Q_2 \rho_D) \\ & + \cos(Q_z h_o) J_0(Q_3 \rho_D) \end{aligned} \right\} \\
& + 4b_{Yb}b_D \left\{ \cos(Q_x R_N) + \cos(Q_y R_N) + \cos(Q_z R_N) \right\} \\
& + 24b_N b_D \left\{ \cos(Q_x R_N) + \cos(Q_y R_N) + \cos(Q_z R_N) \right\} \times \\
& \quad \left\{ \cos(Q_x h_o) J_0(Q_1 \rho_D) + \cos(Q_y h_o) J_0(Q_2 \rho_D) + \cos(Q_z h_o) J_0(Q_3 \rho_D) \right\} \\
& + 8b_N^2 \left\{ \cos(Q_x R_N) \cdot \cos(Q_y R_N) + \cos(Q_x R_N) \cdot \cos(Q_z R_N) + \cos(Q_y R_N) \cdot \cos(Q_z R_N) \right\} \\
& + 2b_N^2 \left\{ \cos(2Q_x R_N) + \cos(2Q_y R_N) + \cos(2Q_z R_N) \right\} \\
& + 12b_D^2 \left\{ J_0(Q_1 \rho_D \sqrt{3}) + J_0(Q_2 \rho_D \sqrt{3}) + J_0(Q_3 \rho_D \sqrt{3}) \right\} \\
& + 18b_D^2 \left\{ \cos(2Q_x h_o) J_0^2(Q_1 \rho_D) + \cos(2Q_y h_o) J_0^2(Q_2 \rho_D) + \cos(2Q_z h_o) J_0^2(Q_3 \rho_D) \right\} \\
& + 72b_D^2 \left\{ \begin{aligned} & \cos(Q_x h_o) \cos(Q_y h_o) J_0(Q_1 \rho_D) J_0(Q_2 \rho_D) + \\ & \cos(Q_y h_o) \cos(Q_z h_o) J_0(Q_2 \rho_D) J_0(Q_3 \rho_D) + \\ & \cos(Q_x h_o) \cos(Q_z h_o) J_0(Q_1 \rho_D) J_0(Q_3 \rho_D) \end{aligned} \right\}
\end{aligned}
\tag{II-20}$$

comme seul le désordre orientationnel de la molécule d'ammoniac est pris en compte, le terme  $\Delta F^2 = 18b_D^2 \left[ 1 + 2J_0(Q_{II} \rho_D \sqrt{3}) - 3J_0^2(Q_{\perp} \rho_D) \right] + \frac{\sigma_{inc}^0}{4\pi}$  ne fait apparaître que les termes en  $b_D^2$ . Les autres termes interviennent en tenant compte de la contribution du mouvement de translation du centre de masse.

$$\sigma_{inc}^0 = \sum_i \sigma_{inc}^i = 18 \cdot \sigma_{inc}^D + 6 \cdot \sigma_{inc}^N + \sigma_{inc}^{Yb}, \text{ est le terme de la diffusion incohérente.}$$

Les valeurs des paramètres pertinents utilisés dans le calcul sont celles qui représentent en moyenne les valeurs ajustées à partir des pics de Bragg:

$$\begin{aligned}
R_N &= 2.6 \text{ \AA} \\
\langle u^2 \rangle_{Yb} &= 0.06 \text{ \AA} \\
\rho_D &= 0.92 \text{ \AA} \text{ et } h_{ND_3} = 0.43 \text{ \AA} \text{ [DAM90]}
\end{aligned}$$

L'intégration sur toutes les directions du vecteur  $Q$  (moyenne de poudre) est effectuée par une intégration numérique (vecteur  $Q$  tiré au hasard: méthode de Monte Carlo); le programme d'intégration est donné dans l'annexe II-A.

Les spectres calculés dont nous avons retiré la contribution de la partie incohérente sont normalisés ( $S_d(Q=0) = 0$  et  $S_d(Q \rightarrow \infty) \rightarrow 1$ ).

Les résultats du calcul sont donnés sur les figures E-1.de a à c. Le comportement des différents termes composant la diffusion diffuse est porté sur la figure E-1.b ; on observe l'atténuation du terme  $\langle F \rangle^2$  par le facteur de Debye-Waller quand  $Q$  augmente.

Le terme  $\Delta F^2$  correspondant à la diffusion diffuse dûe uniquement au désordre orientationnel de la molécule d'ammoniac ne présente qu'un seul pic (Figure II-1.b) pour  $Q$  compris entre 0 et  $8 \text{ \AA}^{-1}$ . L'absence du grand pic, situé à  $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$  sur le spectre expérimental figure II-1.c, montre bien que le désordre de la molécule d'ammoniac positionnée dans des sites octaédriques (complexe quasi-rigide) ne peut être seul responsable de la diffusion diffuse. Le fait de tenir compte de la contribution du facteur de Debye Waller lié au centre de masse du complexe, fait apparaître un pic à  $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$ , mais qui n'est pas aussi important que le pic expérimental (figure II-1.c).

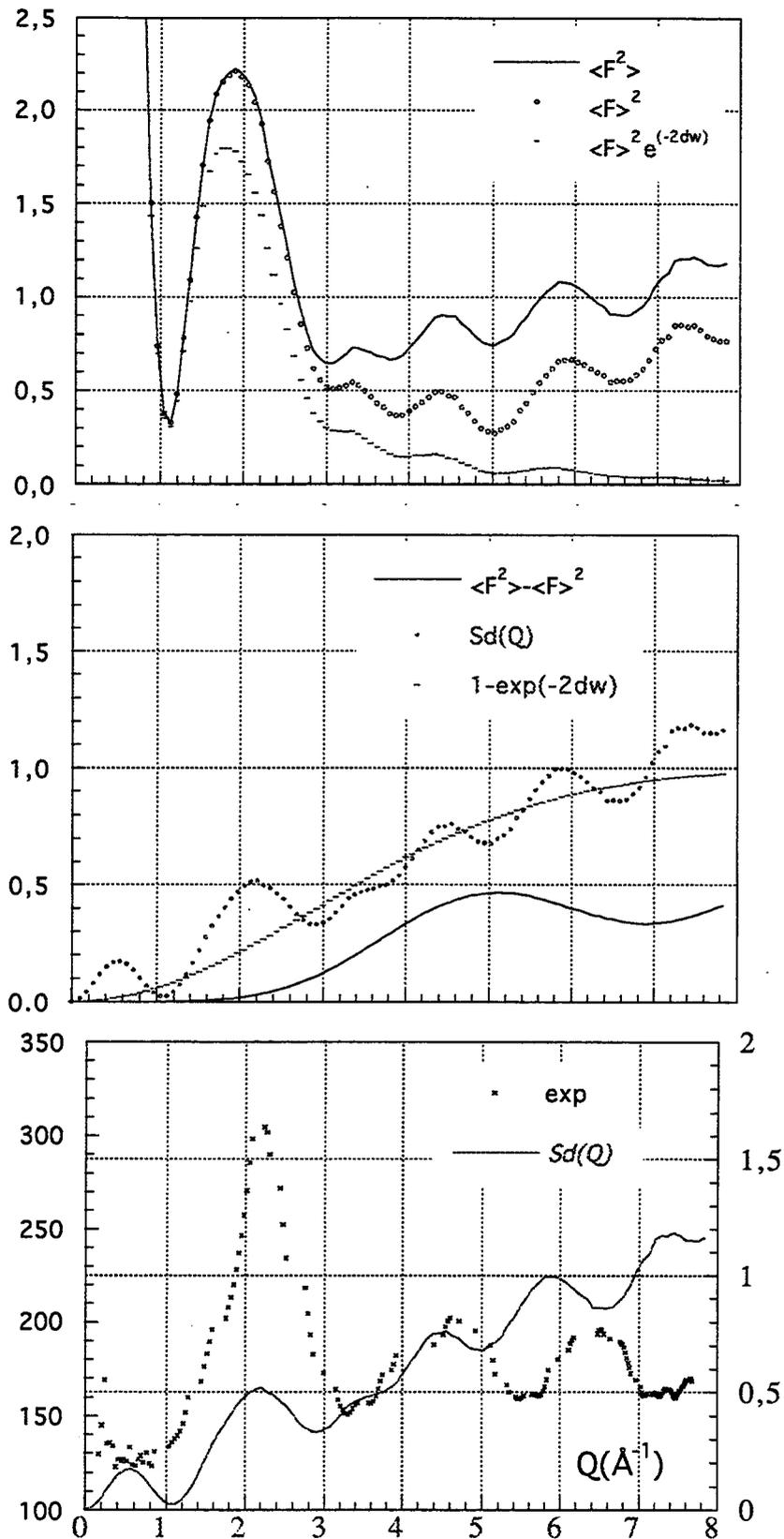


Figure II-1.a b c : modèle octaédrique :  $R_N = 2.6 \text{ Å}$ ,  $\langle u^2 \rangle = 0.06 \text{ Å}^2$

a - comportement de deux termes  $\langle F^2 \rangle$  et  $\langle F \rangle^2 e^{-2Dw}$

b - contribution de la diffusion diffuse due uniquement au désordre orientationnel.

c - comparaison du modèle avec les données expérimentales.

## 2. Modèles tenant compte du désordre de position

Dans ces modèles, nous allons calculer la diffusion diffuse en combinant à la fois un complexe tétraédrique et un complexe octaédrique. On tiendra en compte les facteurs d'occupation des sites relatifs aux deux complexes

Si on considère les quatre directions tétraédriques [1-11], [11-1], [-111] et [-1-1-1] parmi les huit directions dans le cube, les composantes du vecteur  $Q$  parallèles à ces axes qu'on appellera  $Q_7, Q_8, Q_9, Q_{10}$  sont :

$$\begin{aligned} Q_7 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(Q_x - Q_y + Q_z) \\ Q_8 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(Q_x + Q_y - Q_z) \\ Q_9 &= \frac{1}{\sqrt{3}}(Q_x - Q_y - Q_z) \\ Q_{10} &= \frac{1}{\sqrt{3}}(Q_x + Q_y + Q_z) \end{aligned} \quad \text{II-21}$$

De même, les composantes perpendiculaires à ces axes qu'on notera  $Q_{7\perp}, Q_{8\perp}, Q_{9\perp},$

$$\begin{aligned} Q_{10\perp} \text{ sont : } \quad Q_{7\perp} &= \sqrt{Q^2 - \frac{1}{3}(Q_x - Q_y + Q_z)^2} \\ Q_{8\perp} &= \sqrt{Q^2 - \frac{1}{3}(Q_x + Q_y - Q_z)^2} \\ Q_{9\perp} &= \sqrt{Q^2 - \frac{1}{3}(Q_x - Q_y - Q_z)^2} \\ Q_{10\perp} &= \sqrt{Q^2 - \frac{1}{3}(Q_x + Q_y + Q_z)^2} \end{aligned} \quad \text{II-22}$$

### a/ Modèle octaèdre-tétraèdre

Le complexe tétraédrique a deux orientations équiprobables qui s'obtiennent l'une de l'autre par simple inversion par rapport à son centre de masse qui occupe le centre du cube.

Si on appelle  $\langle F_{\text{tet}_1} \rangle$  et  $\langle F_{\text{tet}_2} \rangle$  les facteurs de forme rotationnels du complexe tétraédrique correspondant aux deux orientations possibles, le facteur de forme rotationnel pour une combinaison d'un complexe tétraédrique et un complexe octaédrique est :

$$\begin{aligned} \langle F \rangle &= P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{Oct}} \rangle + \frac{P_{\text{tet}}}{2} \{ \langle F_{\text{tet}_1} \rangle + \langle F_{\text{tet}_2} \rangle \} \\ &= P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{Oct}} \rangle + P_{\text{tet}} \langle F_{\text{tet}} \rangle \end{aligned} \quad \text{II-23}$$

de même

$$\begin{aligned}\langle F^2 \rangle &= P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{Oct}}^2 \rangle + \frac{P_{\text{Tet}}}{2} \left\{ \langle F_{\text{Tet}_1}^2 \rangle + \langle F_{\text{Tet}_2}^2 \rangle \right\} \\ &= P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{Oct}}^2 \rangle + P_{\text{Tet}} \langle F_{\text{Tet}}^2 \rangle\end{aligned}$$

II-24

avec  $\langle F_{\text{Tet}} \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \langle F_{\text{Tet}_1} \rangle + \langle F_{\text{Tet}_2} \rangle \right\}$  .et  $\langle F_{\text{Tet}}^2 \rangle = \frac{1}{2} \left\{ \langle F_{\text{Tet}_1}^2 \rangle + \langle F_{\text{Tet}_2}^2 \rangle \right\}$

$P_{\text{Oct}}$  et  $P_{\text{Tet}}$  expriment les contributions dans la diffusion diffuse des termes correspondant aux complexes tétraédrique et octaédrique, et sont liés par la relation :  $P_{\text{Oct}} + P_{\text{Tet}} = 1$ .

Le principe de calcul est le même que celui utilisé dans le modèle octaédrique, il faut uniquement tenir compte des directions tétraédriques. Par exemple, le facteur de forme rotationnel dans les quatre directions citées au-dessus s'écrit:

$$\begin{aligned}\langle F_{\text{Tet}_1} \rangle &= \sum_i b_i \langle e^{iQr_i} \rangle_{\varphi_7 \dots \varphi_{10}} \\ &= b_{Yb} + b_N \left( e^{iQ_7 R_N} + e^{iQ_8 R_N} + e^{iQ_9 R_N} + e^{iQ_{10} R_N} \right) \\ &+ 3b_D \left\{ e^{iQ_7 R_N} J_0(Q_{7\perp} \rho_D) + e^{iQ_8 R_N} J_0(Q_{8\perp} \rho_D) + e^{iQ_9 R_N} J_0(Q_{9\perp} \rho_D) + e^{iQ_{10} R_N} J_0(Q_{10\perp} \rho_D) \right\}\end{aligned}$$

II - 25

En tenant compte de la symétrie par rapport à l'origine, le facteur  $\langle F_{\text{Tet}_2} \rangle = \langle F_{\text{Tet}_1} \rangle^*$  et le facteur de forme rotationnel du complexe tétraédrique est :

$$\begin{aligned}\langle F_{\text{Tet}} \rangle &= b_{Yb} + b_N \left\{ \cos(Q_7 R_N) + \cos(Q_8 R_N) + \cos(Q_9 R_N) + \cos(Q_{10} R_N) \right\} \\ &+ 3b_D \left\{ \begin{aligned} &\cos(Q_7 h_o) J_0(Q_{7\perp} \rho_D) + \cos(Q_8 h_o) J_0(Q_{8\perp} \rho_D) \\ &+ \cos(Q_9 h_o) J_0(Q_{9\perp} \rho_D) + \cos(Q_{10} h_o) J_0(Q_{10\perp} \rho_D) \end{aligned} \right\}\end{aligned}$$

II-26

Le terme  $\langle F_{\text{Tet}_1}^2 \rangle$  s'obtient aisément de la même façon que  $\langle F_{\text{Oct}}^2 \rangle$  et on trouve :

$$\begin{aligned}
\langle F_{\text{tet}_1}^2 \rangle &= b_{\text{Yb}}^2 + 4b_{\text{N}}^2 + 12b_{\text{D}}^2 + 2b_{\text{Yb}} b_{\text{N}} \left\{ \underbrace{\cos(Q_7 R_{\text{N}}) + \cos(Q_8 R_{\text{N}}) + \cos(Q_9 R_{\text{N}}) + \cos(Q_{10} R_{\text{N}})}_{\text{A}} \right\} \\
&+ 6b_{\text{Yb}} b_{\text{D}} \left\{ \underbrace{\cos(Q_7 h_o) J_o(Q_{7\perp} \rho_{\text{D}}) + \cos(Q_8 h_o) J_o(Q_{8\perp} \rho_{\text{D}})}_{\text{B}} \right. \\
&\quad \left. + \cos(Q_9 h_o) J_o(Q_{9\perp} \rho_{\text{D}}) + \cos(Q_{10} h_o) J_o(Q_{10\perp} \rho_{\text{D}}) \right\} + \\
&6b_{\text{N}} b_{\text{D}} \left\{ \begin{aligned} &AB + [\sin(Q_7 R_{\text{N}}) + \sin(Q_8 R_{\text{N}}) + \sin(Q_9 R_{\text{N}}) + \sin(Q_{10} R_{\text{N}})] * \\ &\left[ \begin{aligned} &\sin(Q_7 h_o) J_o(Q_{7\perp} \rho_{\text{D}}) + \sin(Q_8 h_o) J_o(Q_{8\perp} \rho_{\text{D}}) \\ &+ \sin(Q_9 h_o) J_o(Q_{9\perp} \rho_{\text{D}}) + \sin(Q_{10} h_o) J_o(Q_{10\perp} \rho_{\text{D}}) \end{aligned} \right] \end{aligned} \right\} \\
&+ 6b_{\text{D}}^2 \left\{ J_o(Q_{7\perp} \rho_{\text{D}} \sqrt{3}) + J_o(Q_{8\perp} \rho_{\text{D}} \sqrt{3}) + J_o(Q_{9\perp} \rho_{\text{D}} \sqrt{3}) + J_o(Q_{10\perp} \rho_{\text{D}} \sqrt{3}) \right\} \quad \text{II-27} \\
&+ 2b_{\text{N}}^2 \left\{ \begin{aligned} &\cos[(Q_7 - Q_8) R_{\text{N}}] + \cos[(Q_7 - Q_9) R_{\text{N}}] + \cos[(Q_7 - Q_{10}) R_{\text{N}}] + \\ &\cos[(Q_8 - Q_9) R_{\text{N}}] + \cos[(Q_8 - Q_{10}) R_{\text{N}}] + \cos[(Q_9 - Q_{10}) R_{\text{N}}] \end{aligned} \right\} \\
&+ 18b_{\text{D}}^2 \left\{ \begin{aligned} &\cos[(Q_7 - Q_8) h_o] J_o(Q_{7\perp} \rho_{\text{D}}) \cdot J_o(Q_{8\perp} \rho_{\text{D}}) + \cos[(Q_7 - Q_9) h_o] J_o(Q_{7\perp} \rho_{\text{D}}) \cdot J_o(Q_{9\perp} \rho_{\text{D}}) \\ &+ \cos[(Q_7 - Q_{10}) h_o] J_o(Q_{7\perp} \rho_{\text{D}}) \cdot J_o(Q_{10\perp} \rho_{\text{D}}) + \cos[(Q_8 - Q_9) h_o] J_o(Q_{8\perp} \rho_{\text{D}}) \cdot J_o(Q_{9\perp} \rho_{\text{D}}) \\ &+ \cos[(Q_8 - Q_{10}) h_o] J_o(Q_{8\perp} \rho_{\text{D}}) \cdot J_o(Q_{10\perp} \rho_{\text{D}}) + \cos[(Q_9 - Q_{10}) h_o] J_o(Q_{9\perp} \rho_{\text{D}}) \cdot J_o(Q_{10\perp} \rho_{\text{D}}) \end{aligned} \right\}
\end{aligned}$$

Aussi  $\langle F_{\text{tet}_1}^2 \rangle = \langle F_{\text{tet}_2}^2 \rangle$  et compte tenu de l'équation II-24, nous avons  $\langle F_{\text{tet}}^2 \rangle = \langle F_{\text{tet}_1}^2 \rangle$

Nous avons pris une seule distance  $R_{\text{N}}$  pour les complexes octaédriques et tétraédriques.

La contribution du terme incohérent  $\frac{\sigma_{\text{inc}}^{\text{OT}}}{4\pi}$  est la somme des deux termes incohérents liés aux deux complexes octaédrique ( $\sigma_{\text{inc}}^{\text{O}}$ ) et tétraédrique ( $\sigma_{\text{inc}}^{\text{T}}$ ) multipliés par leurs facteurs d'occupation respectifs:

$$\sigma_{\text{inc}}^{\text{OT}} = P_{\text{Oct}} \sigma_{\text{inc}}^{\text{O}} + P_{\text{Tet}} \sigma_{\text{inc}}^{\text{T}} \quad \text{avec} \quad \sigma_{\text{inc}}^{\text{T}} = 12\sigma_{\text{inc}}^{\text{D}} + 4\sigma_{\text{inc}}^{\text{N}} + \sigma_{\text{inc}}^{\text{Yb}}$$

Cette contribution sera retirée des spectres calculés. Etant donné que le nombre d'atomes dans les deux complexes octaédriques et tétraédriques est différent, leur section de diffusion est différente, la diffusion diffuse  $S_{\text{d}}(Q)$  est non nulle à  $Q = 0$  (diffusion de Laue aux petits angles) qui a pour valeur :

$$S_{\text{d}}(Q = 0) = P_{\text{Oct}}(1 - P_{\text{Oct}}) \left( \left( 18b_{\text{coh}}^{\text{D}} + 6b_{\text{coh}}^{\text{N}} + b_{\text{coh}}^{\text{Yb}} \right) - \left( 12b_{\text{coh}}^{\text{D}} + 4b_{\text{coh}}^{\text{N}} + b_{\text{coh}}^{\text{Yb}} \right) \right)^2$$

Par contre, pour  $P_{\text{Oct}} = 0$  ou 1 ce terme s'annule.

Les deux orientations équiprobables du complexe tétraédrique dans le site  $m\bar{3}m$  sont équivalentes à huit positions pour la molécule d'ammoniac. Par conséquent, nous avons calculé un modèle correspondant à un complexe contenant 8 molécules d'ammoniac confinées dans un cube autour d'un atome d'ytterbium au centre du cube :  $Yb(ND_3)_8$ .

### b/ Modèle octaèdre-cube

Le facteur de forme rotationnel  $\langle F_c \rangle$  pour un complexe  $Yb(ND_3)_8$  s'obtient à partir de l'équation (II-27) avec :

$$\langle F_c \rangle = 2 \langle F_{tet} \rangle - b_{Yb} \quad \text{II-29}$$

Dans le terme  $\langle F_c^2 \rangle$ , il existe un plus nombre de contributions entre molécules d'ammoniac, en effet dans le terme  $\langle F_{tet}^2 \rangle$  seules les contributions entre molécules d'ammoniac dans l'une ou l'autre orientation du complexe sont prises en compte. Par contre dans le terme  $\langle F_c^2 \rangle$ , il faut rajouter les contributions entre molécules d'ammoniac dans les deux orientations du complexe.

On obtient à la fin :

$$\begin{aligned} \langle F_c^2 \rangle = & b_{Yb}^2 + 4b_{Yb} b_N \left\{ \underbrace{\cos(Q_7 R_N) + \cos(Q_8 R_N) + \cos(Q_9 R_N) + \cos(Q_{10} R_N)}_A \right\} \\ & + 12b_{Yb} b_D \left\{ \underbrace{\begin{aligned} & \cos(Q_7 h_o) J_0(Q_{7\perp PD}) + \cos(Q_8 h_o) J_0(Q_{8\perp PD}) + \\ & \cos(Q_8 h_o) J_0(Q_{8\perp PD}) + \cos(Q_9 h_o) J_0(Q_{9\perp PD}) \end{aligned}}_B \right\} \quad \text{II - 30} \\ & + 24b_N b_D \{A\} \{B\} + 4b_N^2 \{A\}^2 \\ & + 6b_D^2 \left\{ \begin{aligned} & 4 + 2(J_0(Q_{7\perp PD}\sqrt{3}) + J_0(Q_{8\perp PD}) + J_0(Q_{9\perp PD}\sqrt{3}) + J_0(Q_{10\perp PD}\sqrt{3})) \\ & - 3(J_0^2(Q_{7\perp PD}\sqrt{3}) + J_0^2(Q_{8\perp PD}) + J_0^2(Q_{9\perp PD}\sqrt{3}) + J_0^2(Q_{10\perp PD}\sqrt{3})) + 6(B)^2 \end{aligned} \right\} \end{aligned}$$

### c/ Modèle W. Lippik

Dans ce modèle [LIP91], on combine trois complexes à la fois, Deux complexes octaédrique et tétraédrique comme dans le modèle 2a et un troisième complexe tétraédrique avec des molécules d'ammoniac dans une position inversée (FigII-3).

Dans le calcul, on tient compte des trois distances de l'azote par rapport à l'origine selon les trois formes de complexe ( annexe II-A : table II-3).

Le facteur de forme rotationnel en tenant compte des trois complexes est,

$$\langle F \rangle = P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{Oct}} \rangle + P_{\text{tet}} \langle F_{\text{tet}_1} \rangle + P_{\text{um}} \langle F_{\text{tet}_2} \rangle \quad \text{II-31}$$

de même  $\langle F^2 \rangle = P_{\text{Oct}} \langle F_{\text{Oct}}^2 \rangle + P_{\text{tet}} \langle F_{\text{tet}_1}^2 \rangle + P_{\text{um}} \langle F_{\text{tet}_2}^2 \rangle \quad \text{II-32}$

Soient  $R_{\text{nt}_1}$  et  $R_{\text{nt}_2}$ , les distances de l'azote par rapport à l'origine correspondant respectivement au premier complexe tétraédrique et au second complexe tétraédrique dont les molécules  $\text{ND}_3$  sont dans une position inversée.

$\langle F_{t_1} \rangle$  et  $\langle F_{t_1}^2 \rangle$  sont les mêmes que ceux donnés dans II-25 et II-27 avec  $R_{\text{nt}_1} = R_{\text{N}}$  utilisé précédemment,  $\langle F_{t_2} \rangle$  et  $\langle F_{t_2}^2 \rangle$  s'obtiennent également à partir des mêmes équations en annulant tous les termes mettant en jeu  $b_{\text{Yb}}$  (pas d'atome d'Ytterbium au centre) et en effectuant les changements:

$R_{\text{N}} = R_{\text{nt}_2}$  et  $h_0 = R_{\text{nt}_2} - h_{\text{ND}_3}$  (hauteur du cône), qui correspond à la distance du plan des protons par rapport au centre du complexe non occupé.

Les résultats des trois modèles tenant compte du désordre de position sont donnés sur les figures II-E-2.a-c. Pour les deux premiers modèles E-2.a et 2.b (octaèdre+tétraèdre et octaèdre+cube) les résultats sont donnés pour une distance moyenne  $R_{\text{N}} = 2.6 \text{ \AA}$  et  $\langle u^2 \rangle_{\text{Yb}} = 0.06 \text{ \AA}^2$

Pour le modèle de W. Lippik (Fig. II-E-2c), nous avons utilisé les distances ajustées dans l'étude des pics de Bragg à  $T = 2 \text{ K}$  :  $R_{\text{N}} = 2.55 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{nt}_1} = 2.34 \text{ \AA}$ ,  $R_{\text{nt}_2} = 3.07 \text{ \AA}$ ,  $P_{\text{Oct}} = 0.49$ ,  $P_{\text{tet}} = 0.14$ ,  $P_{\text{um}} = 0.49$  et  $\langle u^2 \rangle = 0.02 \text{ \AA}^2$  (table II-3, Annexe II-A)).

Les trois modèles présentent les mêmes caractéristiques pour  $Q > 1$ : les positions des maximums ne coïncident pas avec celles des maxima correspondant aux données expérimentales, et une allure de la diffusion diffuse structuré en Q autour d'une valeur moyenne fonction croissante de Q.

Pour  $Q$  autour de  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$ , les trois modèles présentent un maximum plus important comparé au maximum présenté par le modèle octaédrique. Ce pic résulte du désordre de position des molécules d'ammoniac.

Pour  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ , le modèle E-2.a (octaèdre + tétraèdre) présente un pic à  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . De même le modèle E-2.c (W.lippik) présente un pic plus important à cet endroit. Pour comprendre l'origine de ce pic et ses corrélations avec les positions tétraédriques, nous avons fait varier les facteurs d'occupation relatifs aux positions octaédriques et tétraédriques. Sur la figure II-E-3.a est donnée la courbe de la diffusion diffuse pour différentes valeurs de  $P_{\text{Oct}}$ , on remarque que le pic à  $0.5 \text{ \AA}^{-1}$  est très important pour  $P_{\text{Oct}} = 0$  et diminue au fur et à mesure que  $P_{\text{Oct}}$  augmente. On peut dire par conséquent que l'existence de ce pic résulte essentiellement du désordre de position (position tétraédrique). Plus précisément, ce pic provient du fait que les deux différentes positions tétraédriques sont prises séparément puisque dans le cas du modèle 2.b (octaèdre+cube) ce pic disparaît.

La figure II-3-b montre l'influence du facteur de Debye-Waller sur l'intensité diffuse. Les deux premiers maxima augmentent avec le facteur de Debye-Waller.

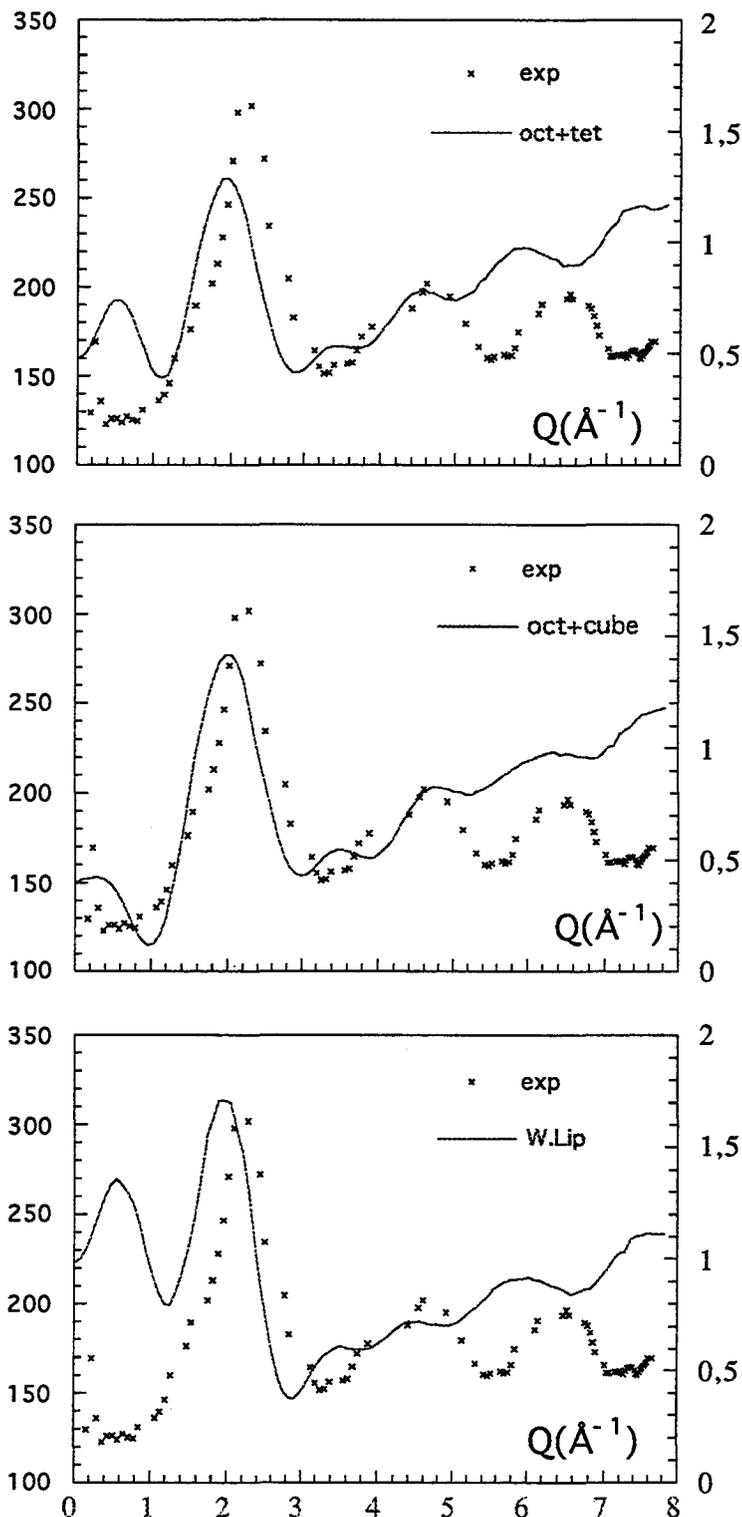


Figure II-E-2a.b.c

a - modèle 2.a (octaèdre+tétraèdre) pour  $X_c = 5.5$   $P_{\text{oct}} = 0.75$ ,  $R_N = 2.6\text{\AA}$  et  $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.06\text{\AA}^2$   
 b - modèle 2.b (octaèdre + cube) pour  $X_c = 7$   $P_{\text{oct}} = 0.5$ ,  $R_N = 2.6\text{\AA}$  et  $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.06\text{\AA}^2$   
 c - modèle 2.c (W. Lippik) pour  $X_c = 7.5$ , les paramètres utilisés sont donnés dans la table II-3 (Annexe II-A). Tous les spectres calculés sont normalisés à 1.



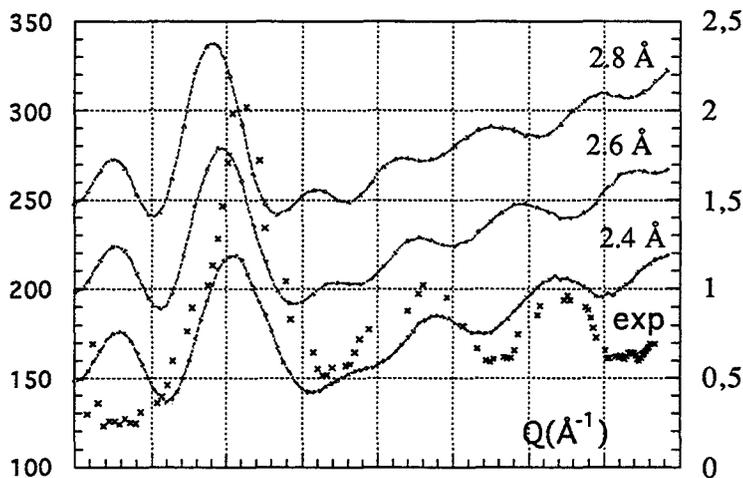
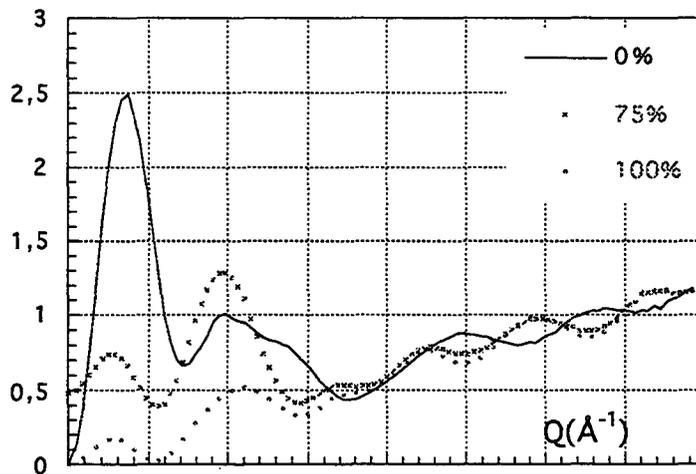
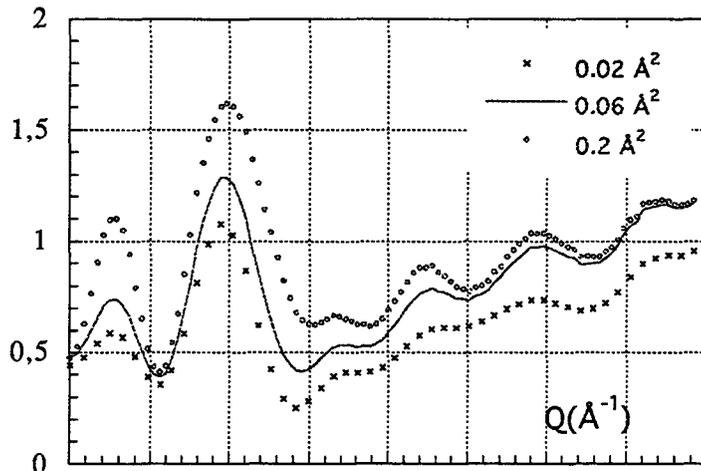


Figure II-E-3 a.b.c : Diffusion diffuse normalisée en fonction de  $P_{\text{oct}}$ ,  $\langle u^2_{Yb} \rangle$  et  $R_N$   
a - Diffusion diffuse pour  $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.02, 0.06$  et  $0.2 \text{ \AA}^2$  ( $P_{\text{oct}} = 0.75$ ,  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$ ).  
b - Diffusion diffuse pour  $P_{\text{oct}} = 0.50, 75$  et  $100\%$  ( $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ ,  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$ )  
c - Diffusion diffuse pour  $R_N = 2.4, 2.6$  et  $2.8 \text{ \AA}$  ( $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ ,  $P_{\text{oct}} = 0.75$   
 $R_N = 2.6 \text{ \AA}$  :  $S_d(Q) + 0.5$  et  $R_N = 2.8 \text{ \AA}$  :  $S_d(Q) + 1$ ).

La Figure II-E-3.c reporte le calcul de la diffusion diffuse pour différentes longueurs de la liaison Yb-N. Les facteurs de structure sont décalés ( $Sd(Q)+0.5$  pour  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$ ,  $Sd(Q)+1$  pour  $R_N = 2.8 \text{ \AA}$  simplement pour mieux les distinguer). On observe que la position du pic principal à  $Q = 2.2 \text{ \AA}$  correspond sur la courbe théorique à  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$ , ce qui est incompatible avec les résultats de l'affinement de la structure qui donne une valeur moyenne de  $2.6 \text{ \AA}$  pour  $R_N$ .

### 3. Modèles utilisant les fonctions harmoniques cubiques

Dans ce modèle, la diffusion diffuse est calculée pour un complexe quasi rigide; nous fixons la stœchiométrie à 6 et nous considérons des positions fixes pour les atomes D

Nous allons tout d'abord donner l'expression générale du terme  $\Delta F^2$  (I-30), le premier terme  $\langle F^2 \rangle$  est donné dans l'équation (I-72) pour l'échantillon poudreux, en utilisant (I-52) le second terme est de la forme,

$$\langle F \rangle^2 = \sum_{ij} b_i b_j \sum_{\ell} i^{\ell} (-i)^{\ell} j_{\ell}(Qr_i) j_{\ell}(Qr_j) C_{\ell 1}^i C_{\ell 1}^j K_{\ell 1}^*(\Omega_Q) K_{\ell 1}(\Omega_Q) \quad \text{II-33}$$

la première somme est effectuée sur tous les atomes constituant le complexe; compte tenu de la relation d'orthogonalité A.I-3, l'intégration sur toutes les orientations du vecteur  $Q$  (moyenne de poudre) donne,

$$\langle \langle F \rangle^2 \rangle_{\Omega_Q} = \sum_{ij} b_i b_j \sum_{\ell} C_{\ell 1}^i C_{\ell 1}^j j_{\ell}(Qr_i) j_{\ell}(Qr_j) \quad \text{II-34}$$

On obtient alors,

$$\Delta F^2 = \sum_{ij} b_i b_j \sum_{\ell} \left\{ j_0(Qr_{ij}) \delta_{\ell 0} - C_{\ell 1}^i C_{\ell 1}^j j_{\ell}(Qr_i) j_{\ell}(Qr_j) \right\} \quad \text{II-35}$$

Les atomes D n'ont pas une position unique sur le cercle situé sur le plan perpendiculaire à l'axe de rotation de la molécule; la molécule d'ammoniac possède quatre orientations possibles dans le site, par conséquent, il existe plusieurs distances  $r_{ij}$  entre deux atomes appartenant à deux molécules différentes. Par exemple, les distances interatomiques D-D inter-moléculaires d'ammoniac sont données par l'équation,

$$r_{DD} = \sqrt{(\rho_D \cos \alpha + \rho_D \cos \beta)^2 + (h_0 + \rho_D \cos \alpha)^2 + (h_0 + \rho_D \cos \beta)^2} \quad \text{II-36}$$

avec  $\alpha$  et  $\beta$  sont les angles polaires de deux atomes D sur deux plans de rotation perpendiculaires.

A partir de cette équation, on peut déduire les distances maximale et minimale  $r_{DD}$  pour  $\rho_D = 0.92 \text{ \AA}$  et  $h_o = 3.0 \text{ \AA}$

$$r_{DD_{\min}} = \sqrt{2}(h_o - \rho_D) = 2.54 \text{ \AA}$$

$$r_{DD_{\max}} = \sqrt{2}(h_o + \rho_D) = 5.94 \text{ \AA}$$

Les distances intermédiaires sont obtenues en faisant varier les angles  $\alpha$  et  $\beta$  de 0 à  $2\pi$ . On obtient (Fig. II-E-4) comme valeur la plus probable  $r_{DD} = 4.4 \approx \sqrt{2} h_o$ .

De la même façon, pour les distances ND on trouve

$$ND_{\min} = \sqrt{h_o^2 + (R_N - \rho_D)^2} \approx 3.42 \text{ \AA}$$

$$ND_{\max} = \sqrt{h_o^2 + (R_N + \rho_D)^2} \approx 4.59 \text{ \AA}$$

$$ND = 4.00 \text{ \AA} \approx \sqrt{h_o^2 + R_N^2} \text{ (la valeur la plus probable).}$$

Pour deux molécules d'ammoniac situées sur un même axe (schéma 1), les distances NN et ND,  $r_{ND}$  et  $r_{NN}$  sont fixes avec  $r_{ND} = \sqrt{(h_o + R_N)^2 + \rho^2}$ ,  $r_{NN} = 2\rho_N$ , et les distances DD s'obtiennent aisément à partir de l'équation II-36 et on obtient comme valeur la plus probable  $r_{DD} = 2 h_o$ .

Dans un premier temps, nous avons fixé les distances DD et ND à leurs valeurs les plus probables.

En posant  $r_{ND} = \sqrt{\rho_D^2 + h_{ND_3}}$  distance entre deux atomes N, D appartenant à la même molécule d'ammoniac, l'équation II-35 devient pour le complexe dans ce cas,

$$\Delta F^2 = 6b_N^2 \left\{ 1 + j_o(2QR_N) + 4j_o(\sqrt{2}QR_N) - 6 \left[ j_o^2(QR_N) + C_{41}^N{}^2 j_4^2(QR_N) + \dots \right] \right\}$$

$$+ 36b_N b_D \left\{ \begin{array}{l} j_o(Qr_{nd}) + j_o(Q(h_o + 2R_N)) + 4j_o(Qr_{nd}) \\ -6 \left[ j_o(QR_D)j_o(QR_N) + C_{41}^N C_{41}^D j_4(QR_D)j_4(QR_N) \dots \right] \end{array} \right\} \quad \text{II-37}$$

$$+ 18b_D^2 \left\{ \begin{array}{l} 1 + 2j_o(Q\sqrt{3}\rho_D) + 3j_o(2Qh_o) + 12j_o(Q_{dd}) \\ -18 \left[ j_o^2(QR_D) + C_{41}^D{}^2 j_4^2(QR_D) + \dots \right] \end{array} \right\}$$

A cause de la moyenne de poudre le modèle se réduit quasiment à la rotation libre des atomes sur des sphères. Sur la figure II-E-5, est donnée la variation des termes :

$$j_o(Qr_{ij}) - \left\{ j_o(Qr_i)j_o(Qr_j) + C_{41}^i C_{41}^j j_4(Qr_i)j_4(Qr_j) + \dots \right\}$$

pour  $r_i = r_j = R_N$  et  $r_{ij} = 2R_N$ .

Comme on peut le constater sur la figure, la contribution des coefficients  $C_{lm}$  d'ordre supérieur à 0 a un faible effet seulement entre 2 et  $5 \text{ \AA}^{-1}$ .

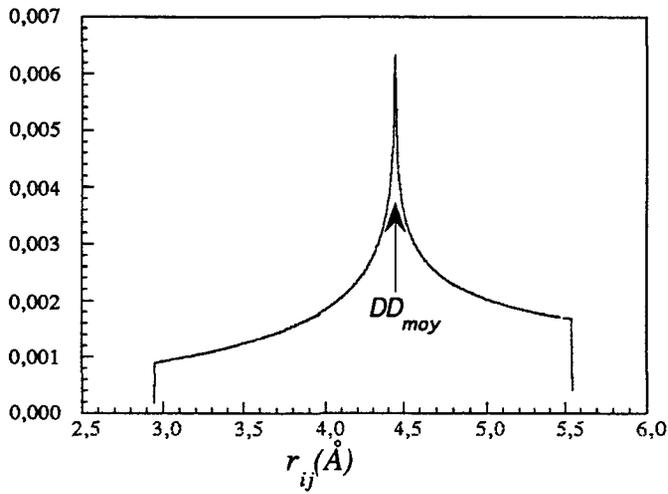


Figure II-E-4: Distances entre deux atomes D appartenant à deux molécules différentes situés sur deux axes perpendiculaires.  $DD_{moy}$  (4.4 Å) est la distance la plus probable.

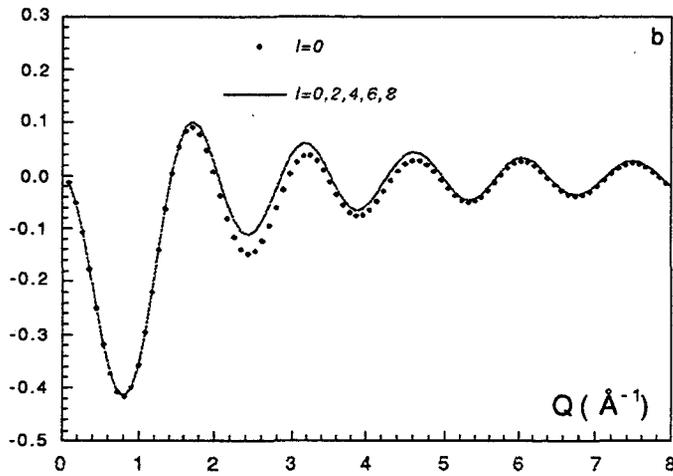


Figure II-E-5: variation du terme  $j_0(Qr_{ij}) - \{j_0(Qr_i)j_0(Qr_j) + C_{41}^i C_{41}^j j_4(Qr_i)j_4(Qr_j) + \dots\}$  pour  $r_i = r_j = R_N$  et  $r_{ij} = 2R_N$ . Le fait de tenir compte des coefficients d'ordre  $\ell$  supérieur à 0 n'a pas d'effet significatif.

Pour tenir compte de toutes les distances interatomiques  $r_{ij}$ , nous avons choisi une configuration des molécules d'ammoniac parmi les  $4^6$  possibles dans le complexe et avons fixé les positions des atomes D. Les distances considérées et le calcul de la diffusion diffuse sont données en annexe II (C et D).

Les résultats de l'affinement de la structure ont montré que ce modèle est celui qui décrit le mieux la structure à haute température, mais dans le calcul de la diffusion diffuse les coefficients  $C_{lm}$  n'interviennent pratiquement pas dans les résultats (à cause de la moyenne de poudre), ce modèle, réduit à une rotation isotrope sur une sphère (qui donne un très pauvre affinement), est limité en informations.

Sur les figures II-E-6.7 sont donnés les résultats du calcul de la diffusion diffuse pour différentes valeurs de  $R_N$ . Contrairement au modèle octaédrique, ce modèle présente un maximum important à  $Q$  autour de  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Pour  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$ , le résultat est assez concordant avec un facteur de Debye-Waller de  $0.06 \text{ \AA}^2$ . Pour  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$ , comme dans le modèle 2.b (octaèdre-tétraèdre), les pics principaux se déplacent vers la gauche. De plus pour  $R_N = 2.6$ , il existe un pic beaucoup plus prononcé entre 3 et  $4 \text{ \AA}^{-1}$ .

L'étude en fonction des facteurs de Debye-Waller liés au centre de masse pour différents  $R_N$  (Fig.II-E-8) n'apporte pas de changements significatifs sauf l'apparition d'un pic à  $Q = 0.5 \text{ \AA}$  qui croît d'intensité avec le Debye-Waller à partir de  $\langle u^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ .

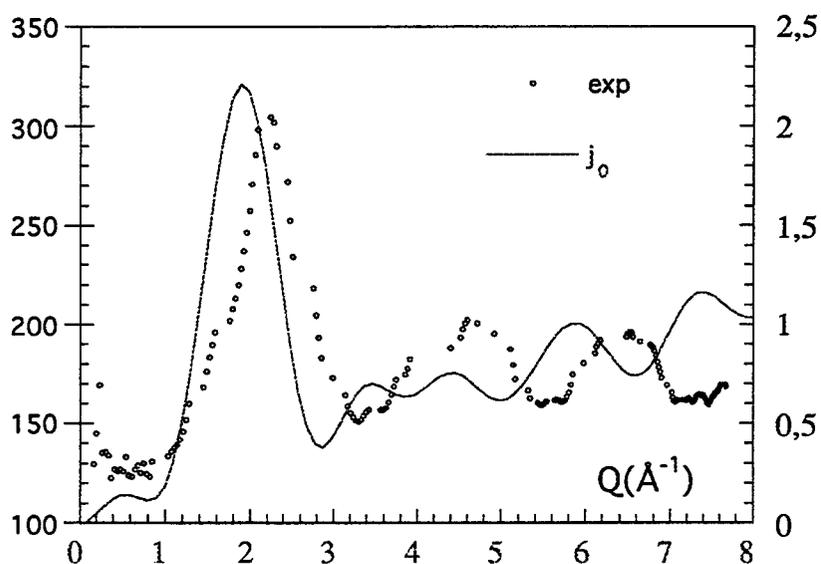


Figure II-E-6 : Comparaison du calcul théorique avec les données expérimentales pour une valeur de  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$  avec un Debye-Waller du centre de masse  $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$

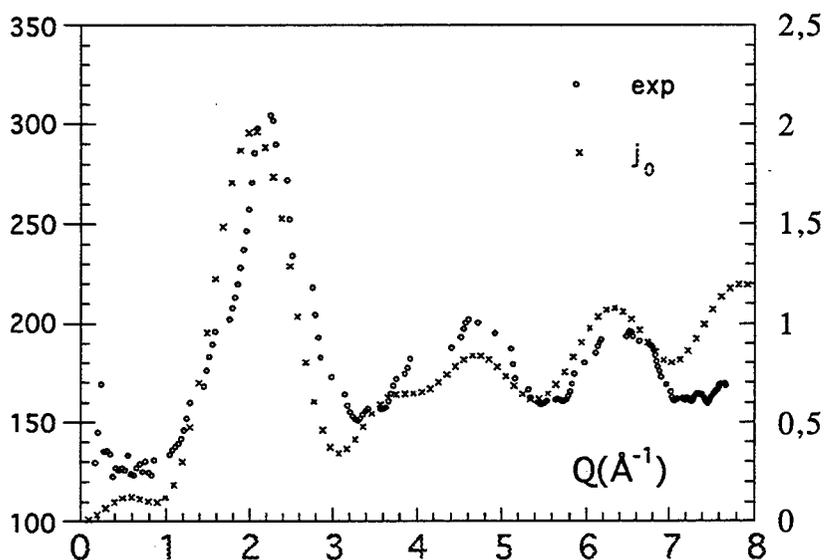


Figure II-E-7 : Comparaison du calcul théorique dans le cas de la rotation libre avec les données expérimentales pour une valeur de  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$  avec un Debye-Waller du centre de masse  $\langle u^2_{Yb} \rangle = 0.06 \text{ \AA}^{-1}$ . Cette valeur donne de meilleures positions des principaux pics.

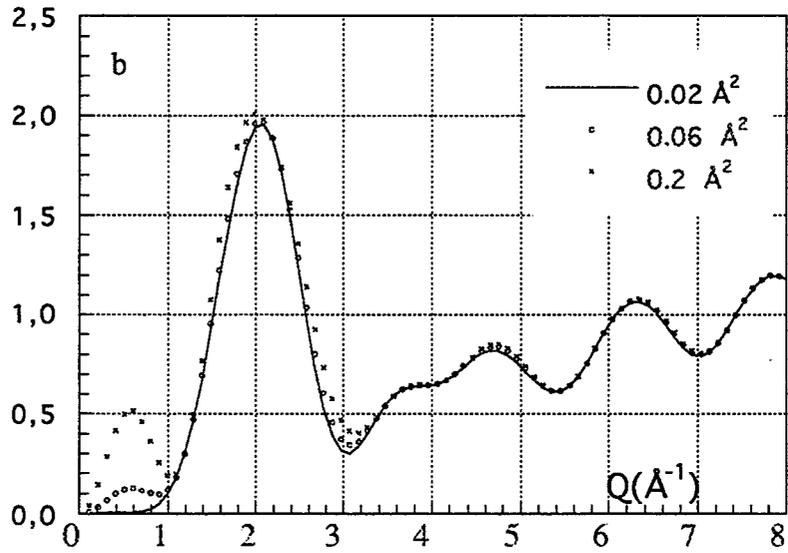
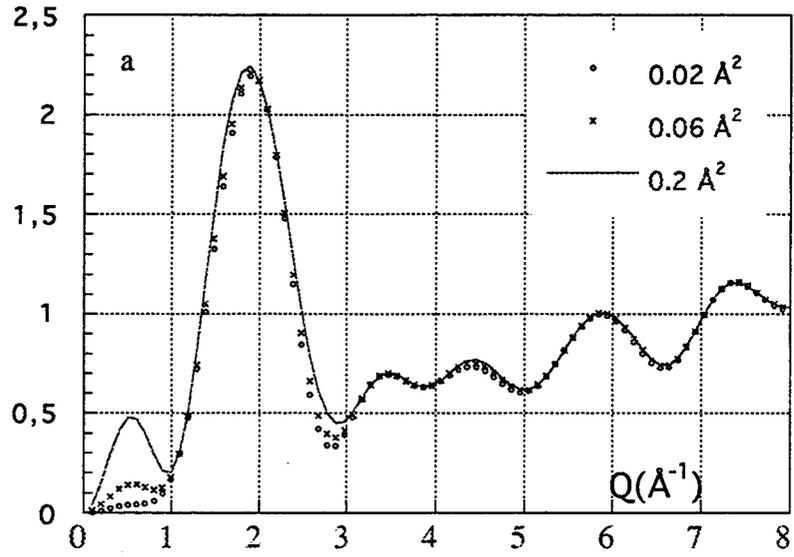


Figure II-E-8: Diffusion diffuse en fonction pour différents Debye-Waller pour les deux valeurs de  $R_N$ : 2.6 Å (a), 2.4 Å (b)

#### 4. modèle 4: rotation uniaxiale des atomes D et fluctuation de l'axe Yb-N

Comme la nature des mouvements des atomes N et D dans ce modèle, n'est pas la même, nous ne pouvons pas donner une expression simple et générale du terme  $\Delta F^2$  comme dans II-35. D'autre part, la moyenne sur toutes les orientations  $\Omega_Q$  ne peut être effectuée que par une intégration numérique.

Le terme  $\langle F \rangle$  est donné dans l'équation II-15, et seul le terme  $\langle F^2 \rangle$  reste à déterminer pour obtenir  $\Delta F^2$ .

$$\langle F^2 \rangle = \sum_{ij} b_i b_j \langle \exp i Q r_{ij} \rangle_{\varphi_1 \dots \varphi_6, \Omega} \quad \text{II-38}$$

Les contributions Yb-N et Yb-D sont obtenues dans  $\langle F \rangle$ , en effectuant la moyenne sur  $\Omega$ , les contributions N-N sont de la forme de I-58.

Pour les contributions N-D, si on appelle  $D_o$  le centre du cercle  $D_3$ , l'intégration sur  $\varphi_i$  d'abord dans le cas du découplage des orientations, donne des termes

$$b_N b_D \exp i Q r_{ND_o} J_o(Q_{\perp} \rho_D) \quad \text{II-39}$$

après la moyenne effectuée sur  $\Omega$  on obtient

$$b_N b_D J_o(Q_{\perp} \rho_D) \sum_{\ell m} i^{\ell} C_{\ell m} j_{\ell}(Q r_{ND_o}) K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{II-40}$$

De la même façon, pour les contributions D-D sont de la forme

$$b_D^2 J_o(Q_{\perp i} \rho_D) J_o(Q_{\perp j} \rho_D) \sum_{\ell m} i^{\ell} C_{\ell m} j_{\ell}(Q r_{D_{\alpha} D_{\beta j}}) K_{\ell m}(\Omega_Q) \quad \text{II-41}$$

pour deux atomes  $i, j$  appartenant à deux molécules  $ND_3$  différentes et on retrouve bien sûr le terme  $J_o(Q_{\perp} \rho \sqrt{3})$  dans le cas où ils appartiennent à la même molécule. On rappelle que  $Q_{\perp i}$  et  $Q_{\perp j}$  sont les composantes perpendiculaires de  $Q$  aux axes de rotations des molécules correspondant respectivement aux atomes  $i$  et  $j$ .

En additionnant toutes les contributions, on obtient pour l'ordre  $\ell = 0$ ,

$$\begin{aligned}
 \langle F^2 \rangle = & b_{Yb}^2 + 6b_N^2 + 18b_D^2 + 12b_{Yb} b_N j_0(QR_N) \\
 & + 12b_{Yb} b_D j_0(Qh_o) \{J_0(Q_1\rho_D) + J_0(Q_2\rho_D) + J_0(Q_3\rho_D)\} \\
 & + 12b_N b_D \left\{ j_0(Qh_{ND_3}) + j_0(Q(R_N + h_o)) + 4j_0\left(Q\sqrt{R_N^2 + h_o^2}\right) \right\} \\
 & \quad \{J_0(Q_1\rho_D) + J_0(Q_2\rho_D) + J_0(Q_3\rho_D)\} \\
 & + 6b_N^2 \{j_0(2QR_N) + 4j_0(\sqrt{2}QR_N)\} \\
 & + 12b_D^2 \{J_0(\sqrt{3}Q_1\rho_D) + J_0(\sqrt{3}Q_2\rho_D) + J_0(\sqrt{3}Q_3\rho_D)\} \\
 & + 18b_D^2 j_0(2Qh_o) \{J_0^2(Q_1\rho_D) + J_0^2(Q_2\rho_D) + J_0^2(Q_3\rho_D)\} \\
 & + 72b_D^2 j_0(\sqrt{2}Qh_o) \{J_0(Q_1\rho_D)J_0(Q_2\rho_D) + J_0(Q_1\rho_D)J_0(Q_3\rho_D) + J_0(Q_2\rho_D)J_0(Q_3\rho_D)\}
 \end{aligned}$$

II - 42

Le calcul de la diffusion diffuse en tenant compte des autres coefficients dans le développement est donné en annexe II (D).

Les résultats de ce modèle sont donnés pour différentes valeurs de  $R_N$  avec  $\ell = 0$ . Le fait de tenir compte des coefficients d'ordre  $\ell \neq 0$  ne change rien au résultat obtenu.

Le résultat de l'analyse de la structure à partir de ce modèle donne un très pauvre affinement. A l'ordre 0, ce modèle est très désordonné (rotation uniaxiale des molécules d'ammoniac combinée à une rotation sphérique de tout le complexe). Cependant le calcul de la diffusion avec ce modèle est fort intéressant. En effet, la structure du spectre théorique ressemble d'assez près à celle du spectre expérimental mais avec des positions des principaux pics très décalées (Figure II-E-8:  $R_N = 2.6$  et  $\langle u^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ ).

Comme on peut le constater sur la figure II-E-9, le spectre théorique reproduit assez bien les données expérimentales mais pour une valeur de  $R_N = 2.3 \text{ \AA}$  avec une variation de la diffusion diffuse autour d'une densité moyenne égale à 1 et non une fonction croissante de  $Q$  comme dans les autres modèles.

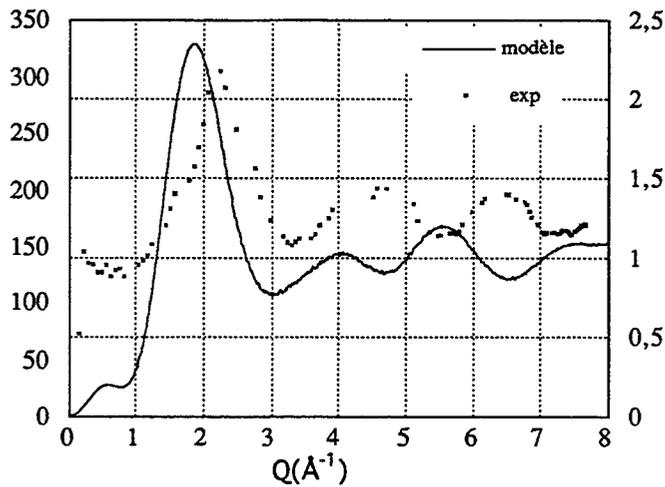


Figure II-E-8: courbe de la diffusion diffuse calculée et normalisée (pour  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$  et  $\langle u_{Yb}^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$   $T = 2 \text{ K}$ ) comparée à la diffusion diffuse expérimentale.

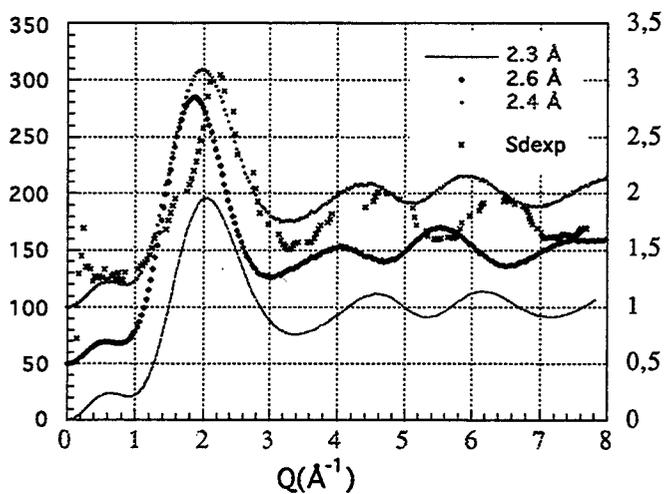


Figure E-II-9 : courbe de la diffusion diffuse calculée pour différentes valeurs de  $R_N$  ( $\langle u_{Yb}^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$   $T = 2 \text{ K}$ ) comparée à la diffusion diffuse expérimentale.  $S_d(Q)+1$  pour  $R_N = 2.3 \text{ \AA}$ ,  $S_d(Q)+0.5$  pour  $R_N = 2.6 \text{ \AA}$



## 5. Corrections d'inélasticité:

La diffusion diffuse pour  $Q$  compris entre 3 et 8  $\text{\AA}^{-1}$  présente une allure structurée en  $Q$  autour d'une valeur moyenne fonction croissante de  $Q$  pour les modèles tenant compte du désordre de position alors que ceci n'apparaît pas sur le spectre expérimental. Cette différence peut s'interpréter en considérant les corrections d'inélasticité.

L'étude de la diffusion diffuse du composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_6$  aux grands transferts de moment a mis en évidence l'importance des corrections de Placzek [DAM90]. La figure E-II-10 donne le spectre de diffusion du composé de calcium obtenu sur le spectromètre D4B dans un domaine de  $Q$  allant de 0 à 23  $\text{\AA}^{-1}$  et le signal corrigé des effets d'inélasticité pris en compte dans l'ajustement du facteur de structure par un polynôme :  $A_0 + A_1Q^2 + A_2Q^4$  (cf. Chap. 1-A-4).

Le formalisme de Yarnell [YAR73] permet une approximation des corrections d'inélasticité par un polynôme limité au terme quadratique :  $K_{\text{Yarnell}} = A - BQ^2$

où les paramètres  $A$  et  $B$  sont fonctions de l'efficacité des détecteurs et de la masse moyenne du diffuseur impliqué dans le choc inélastique [EGE87] (cf. annexe I-B).

La détermination de la masse "effective" pour les systèmes à haute densité de protons est un problème assez délicat [DOR85] et dépend notamment des domaines d'angles considérés pour ajuster la décroissance de l'intensité due aux échanges inélastiques.

Pour le complexe de calcium, cette masse a pu être évaluée à 3,2 g à partir des coefficients du polynôme rendant compte des corrections d'inélasticité dans un domaine de  $Q$  allant jusqu'à 23  $\text{\AA}^{-1}$  (spectromètre D4B,  $\lambda = 0.5 \text{\AA}$ ).

Pour évaluer cette correction sur le spectromètre D2B ( $\lambda = 1.59 \text{\AA}$ ), nous avons appliqué le formalisme de Yarnell aux valeurs d'intensité diffuse calculée dans le cas du modèle 2-a (octaèdre + tétraèdre); le calcul des effets d'inélasticité prend en compte l'efficacité des détecteurs de D2B et plusieurs valeurs de masse variant de 20g (masse de l'entité  $\text{ND}_3$  attendue aux petites valeurs de  $Q$ ) à 2,8 g (masse réduite de 3 atomes D et d'un atome N pondérée par leurs sections de diffusion attendue aux grandes valeurs de  $Q$ ).

La figure II-E-11 permet de comparer l'allure des spectres calculés avec le signal expérimental.

On note que dans le domaine de  $Q$  qui nous intéresse ( $0 - 8 \text{ \AA}^{-1}$ ) les corrections d'inélasticité sont assez bien prises en compte par une masse effective de l'ordre de 5 g valeur légèrement supérieure à celle déterminée sur D4B pour le complexe de calcium. Cet effet peut s'interpréter en considérant qu'aux plus petits transferts de moment, le diffuseur est plus proche de l'entité rigide  $\text{ND}_3$ .

En prenant une masse effective égale à la masse d'ammoniac, ces corrections sont de l'ordre de 12 % de l'intensité à  $Q = 8 \text{ \AA}^{-1}$  par conséquent ces corrections doivent être prises en compte quelque soit le modèle utilisé.

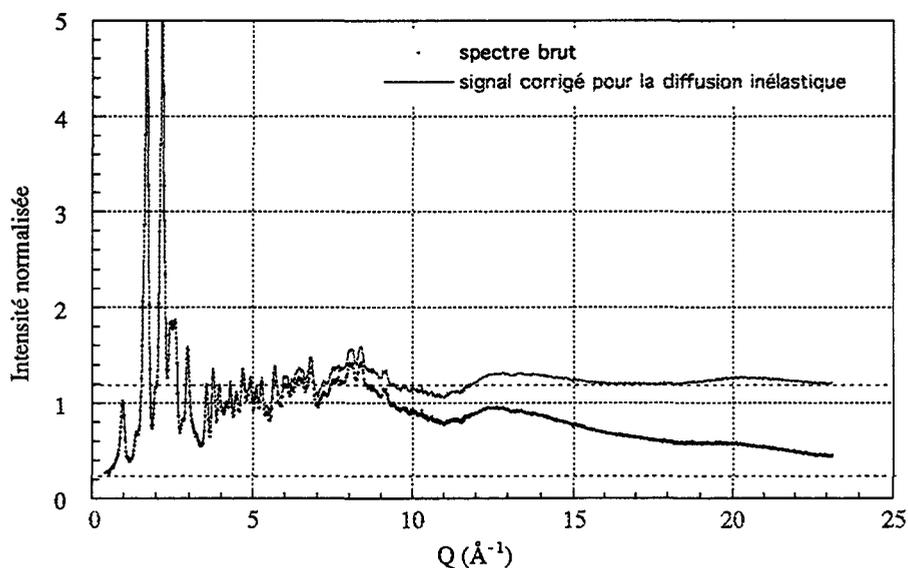


Figure E-II-10: Spectre de diffraction expérimental brut et expérimental corrigé pour la diffusion inélastique pour le composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_6$  à  $T = 4 \text{ K}$  pour  $\lambda = 0.5 \text{ \AA}$  [DAM90].

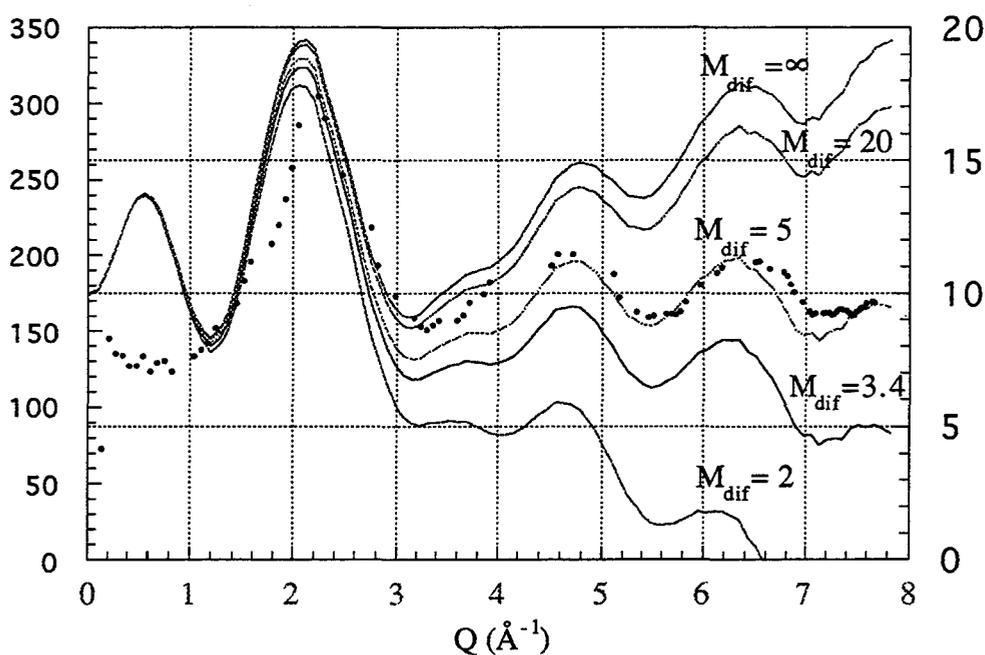


Figure E-II-11: Corrections de la diffusion inélastique apportée au spectre calculé à partir du modèle 2-b (octèdre+tétraèdre) avec  $P_{\text{oct}} = 75\%$ ,  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$  et  $\langle u_{\text{Yb}}^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ . Les corrections sont assez bien prises en compte par une masse effective de l'ordre de 5g.



## 6. Discussion

Les résultats du calcul de la diffusion diffuse pour différents modèles, ne donnent pas, en général, une bonne description des données expérimentales. Ces résultats sont compatibles avec ceux obtenus à partir de l'analyse de la structure. Le problème majeur rencontré est l'incompatibilité entre la valeur  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$  qui donne les meilleures positions des maxima et les valeurs moyennes ajustées dans l'analyse de la structure.

Comme nous l'avons constaté, le modèle octaédrique ne présente pas assez de désordre, les modèles tenant compte du désordre de position mettent bien en évidence un pic principal aussi important que le pic expérimental pour une valeur de  $Q$  proche de  $2.2 \text{ \AA}^{-1}$ . De même les modèles basés sur un composé rigide, modèle 3 (rotation libre sur une sphère) et modèle 4 (rotation uniaxiale et fluctuation d'axe) montrent également un pic important autour de cette même valeur de  $Q$ . Par conséquent on peut dire que ce pic provient soit d'un désordre de position combiné au désordre d'orientation des molécules d'ammoniac soit d'un désordre d'orientation de l'ensemble du complexe supposé rigide.

Les modèles tenant compte du désordre de position (octaèdre + tétraèdre (2a) et W.Lippik (2c)) présentent un pic à  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$  qui provient des différentes positions tétraédriques prises séparément.

Puisque le complexe n'est pas rigide, il serait intéressant d'introduire des facteurs de Debye-Waller intra-complexes et de savoir si le fait de ne pas tenir compte des facteurs de Debye-Waller intra-complexe est à l'origine de l'existence du pic aux petites valeurs de  $Q$ .

L'étude de l'ammoniac solide  $\text{ND}_3$  dans les composés solides métal ammoniac par diffusion de neutrons aux grands transferts de moment [DAM90] a montré que les facteurs de Debye-Waller liés aux liaisons intramoléculaires de la molécule d'ammoniac n'interviennent qu'à partir de  $Q > 7 \text{ \AA}^{-1}$ . Seuls les termes de fluctuations des distances N-N, N-D, D-D entre deux atomes appartenant à deux molécules d'ammoniac doivent être pris en compte.

Pour pouvoir répondre d'une manière qualitative, nous avons introduit à priori des Debye-Waller intramoléculaires. La figure II-E-12 présente le résultat de la diffusion diffuse

pour les modèles 2.a (octaèdre-tétraèdre) en tenant compte des facteurs de Debye-Waller intra-complexe liés uniquement aux distances D-D. Ce résultat est donné pour une stœchiométrie  $X_c = 5.5$ , ( $P_{\text{oct}} = 75\%$ ),  $\langle u_{Yb}^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ ,  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$  et  $\langle u_{DD}^2 \rangle = 0.04 \text{ \AA}^2$ .

On remarque que le facteur de Debye-Waller intra-complexe  $\langle u_{DD}^2 \rangle$  n'a pas d'effet sur le premier pic à  $Q = 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Cependant on observe une diminution d'intensité diffuse aux grandes valeurs de  $Q$ .

On obtient presque le même résultat en tenant compte d'un même terme correctif lié à la fois aux distances N-N, N-D et D-D (Fig. II-E-13). Il faudra peut-être refaire l'étude de la diffusion diffuse en tenant compte des Debye-Waller intramoléculaires de façon plus précise et quantitative, mais il est fort probable que cela ne réponde au problème de l'origine du premier pic.

Les corrélations intermoléculaires interviennent dans le domaine de faibles valeurs de  $Q$ , leurs distances caractéristiques étant de l'ordre des distances séparant les centres de masse de deux molécules voisines.

L'étude du désordre orientationnel dans les cristaux plastiques a généralement mis en évidence la présence des corrélations intermoléculaires par des empêchements stériques dans des directions bien précises [DES82].

L'étude de la dépendance angulaire de la probabilité d'orientation pour les échantillons 5.9 et 5.7 montre un maximum d'orientation dans les directions [100], le diamètre de la sphère Van Der Waals pour ces composés est de l'ordre de  $7 \text{ \AA}$  alors que la distance séparant les centres de masse de deux complexes est de l'ordre de  $9 \text{ \AA}$  dans cette direction et de l'ordre de  $7.8 \text{ \AA}$  dans la direction [111] donc il ne peut exister du moins dans ces directions des empêchements stériques. Il se peut que d'autres corrélations existent mais elles doivent être faibles vu la nature métallique et expansée de ces systèmes.

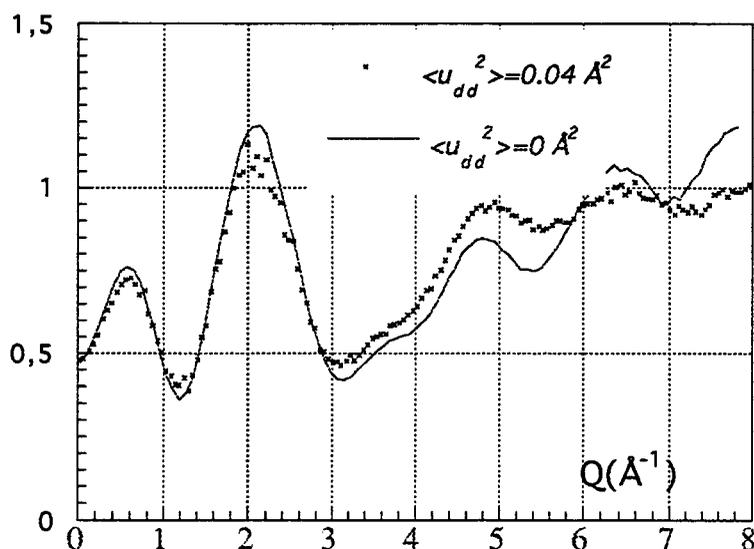


Figure II-E.12 : Diffusion diffuse calculée à partir du modèle 2.b (octaèdre-tétraèdre) en tenant compte d'un terme de Debye-Waller intramoléculaire lié aux distances D-D avec :  $P_{\text{oct}} = 75\%$ ,  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$  et  $\langle u_{Yb}^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$  et  $\langle u_{DD}^2 \rangle = 0.04 \text{ \AA}^2$

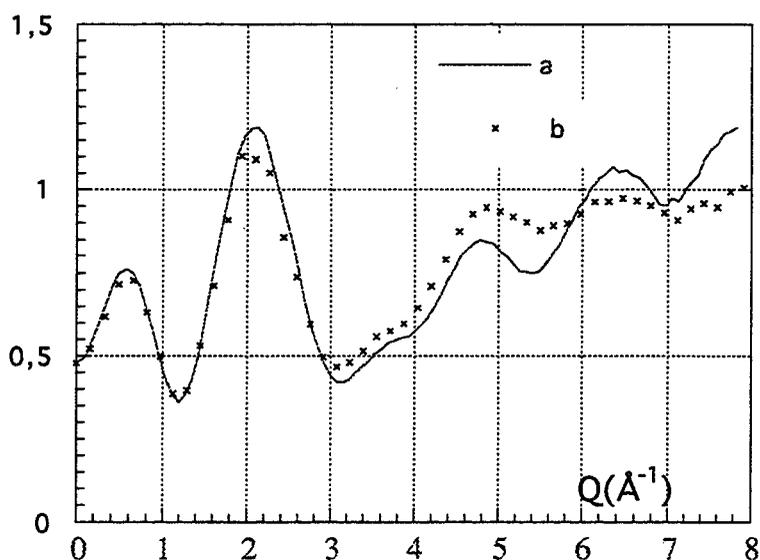


Figure II-E.13 : Résultat de la diffusion diffuse à partir du modèle 2-b (octaèdre + tétraèdre) en tenant compte d'un facteur de Debye-Waller  $\langle u_{\text{int}}^2 \rangle = 0.04 \text{ \AA}^2$  liés aux distances N-N, N-D et D-D ( $P_{\text{oct}} = 75\%$ ,  $R_N = 2.4 \text{ \AA}$  et  $\langle u_{Yb}^2 \rangle = 0.06 \text{ \AA}^2$ ).  
 a : sans facteur de Debye-Waller  
 b : avec facteur de Debye-Waller



## ANNEXE II-A

### 1 - Modèle octaédrique :

Dans ce modèle, cinq paramètres sont ajustés, le facteur d'échelle, la distance Yb-N, les déplacements quadratiques  $\langle u^2 \rangle_{Yb}$ ,  $\langle u_{\perp}^2 \rangle_{ND_3}$  et  $\langle u_{\parallel}^2 \rangle_{ND_3}$ . La stoechiométrie 6 et la géométrie de la molécule d'ammoniac  $h_{ND_3} = 0.43$ ,  $\rho_D = 0.72$ , [DAM89] sont fixés.

Les paramètres  $R_w$  et  $R_{exp}$  sont respectivement les résidus (facteurs de reliabilité) pondérés et attendus avec  $R_w = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (I_{i,obs} - I_{i,calc})^2}{\sum_i w_i I_{i,obs}^2}}$  et  $R_{exp} = \sqrt{\frac{N - P}{\sum_i w_i (I_{i,obs})^2}}$  S étant

le rapport  $R_w / R_{exp}$ .

Paramètres	Valeur
facteur d'échelle	0.40014
$R_N = Yb-N$	2.383
$X_c$	6
$\langle u^2 \rangle_{Yb}$	0.110
$\langle u_{\perp}^2 \rangle_{ND_3}$	0.076
$\langle u_{\parallel}^2 \rangle_{ND_3}$	0.603
$R_w$	0.404
$R_{exp}$	0.020
$S = R_w / R_{exp}$	20.011

Table II-1 : Résultat du raffinement du modèle octaédrique à T = 2 K pour le composé 5.7.

### 2. Modèle 2 :

#### a - Modèle octaèdre + tétraèdre

$Yb-N_{oct}$  et  $Yb-N_{tet}$  sont respectivement la distance Ytterbium-azote dans le complexe octaédrique et tétraédrique.

	2 K	2 K <sub>rot</sub>	10 K	17 K	30 K	45 K	65 K	88 K	120 K	150 K	180 K
Facteur d'échelle	0.39 (4)	0.17 (2)	0.19 (2)	0.16 (1)	0.16 (1)	0.15 (1)	0.15 (1)	0.15 (1)	0.15 (1)	0.38 (3)	0.16 (2)
P <sub>oct</sub>	0.75 (4)	0.77 (5)	0.69 (5)	0.79 (4)	0.80 (4)	0.88 (5)	0.87 (5)	1.00 (7)	0.81 (5)	0.36 (2)	0.62 (9)
P <sub>tet</sub>	1.0 (1)	1.1 (1)	1.1 (1)	1.0 (1)	1.0 (1)	0.8 (1)	0.8 (1)	0.6 (1)	0.7 (1)	1.4 (1)	1.0 (2)
X <sub>c</sub>	8.5	8.9	8.5	8.6	8.7	8.6	8.6	8.4	7.6	7.8	7.8
Yb-N <sub>oct</sub>	2.59 (2)	2.56 (2)	2.58 (2)	2.57 (2)	2.55 (2)	2.55 (2)	2.55 (2)	2.57 (2)	2.54 (2)	2.46 (2)	2.57 (2)
Yb-N <sub>tet</sub>	2.52 (2)	2.53 (2)	2.50 (3)	2.48 (2)	2.51 (2)	2.55 (2)	2.53 (2)	2.46 (2)	2.46 (2)	2.52 (2)	2.45 (2)
$\langle u^2 \rangle_{\text{Yb}}$	0.058 (9)	0.040 (9)	0.06 (2)	0.037 (7)	0.038 (8)	0.038 (9)	0.041 (7)	0.07 (1)	0.09 (1)	0.26 (2)	0.16 (3)
$\langle u_{//}^2 \rangle_{\text{ND}_3}$	0.15 (3)	0.13 (2)	0.13 (3)	0.12 (2)	0.12 (2)	0.12 (2)	0.13 (2)	0.12 (2)	0.13 (2)	0.20 (2)	0.22 (4)
$\langle u_{\perp}^2 \rangle_{\text{ND}_{3\text{oct}}}$	0.13 (3)	0.14 (3)	0.08 (2)	0.15 (3)	0.14 (3)	0.18 (4)	0.21 (4)	0.32 (5)	0.31 (4)	0.06 (2)	0.28 (8)
$\langle u_{\perp}^2 \rangle_{\text{ND}_{3\text{tet}}}$	0.7 (1)	0.7 (1)	0.8 (1)	0.7 (1)	0.7 (1)	0.6 (1)	0.7 (1)	0.3 (1)	0.7 (2)	1.7 (1)	1.0 (3)
N	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9	9
R <sub>w</sub>	0.078	0.091	0.098	0.068	0.085	0.089	0.064	0.064	0.048	0.040	0.038
R <sub>exp</sub>	0.019	0.027	0.027	0.021	0.028	0.026	0.023	0.028	0.029	0.027	0.024
S	4.1	3.4	3.6	3.2	3.0	3.4	2.8	2.3	1.7	1.5	1.6

Table II-2 : Résultat de l'affinement du modèle 2 (octaèdre + tétraèdre) pour le composé 5.7.

9 paramètres sont ajustés. P<sub>oct</sub> et P<sub>tet</sub> indiquent les facteurs d'occupation relatifs respectivement aux sites octaédriques et tétraédriques avec  $X_c = 6 P_{\text{oct}} + 4 P_{\text{tet}}$ .

R<sub>Noct</sub> et R<sub>Ntet</sub> correspondent aux distances Yb-N dans les complexes octaédriques et dans les complexes tétraédriques.

$\langle u^2 \rangle_{\text{Yb}}$  est le facteur de Debye-Waller isotope lié à l'atome central (Ytterbium)

$\langle u_{//}^2 \rangle_{\text{ND}_{3\text{oct}}}$  et  $\langle u_{//}^2 \rangle_{\text{ND}_{3\text{tet}}}$  sont les facteurs de Debye-Waller parallèles aux directions respectivement octaédrique et tétraédrique.

Un seul facteur  $\langle u_{\perp}^2 \rangle_{\text{ND}_{3\text{oct}}}$  est utilisé dans le plan perpendiculaire aux deux directions [100] et [111].

## 2. Modèle 2 :

### b - Modèle W. Lippik

Dans ce modèle, en plus des distances Ytterbium azote utilisés dans le modèle octaédre + tétraédre, un autre paramètre  $R_{N_m}$  lié à la distance par rapport à l'origine de l'azote dans l'ammoniac inversé (Fig. II-3)

Paramètres	T = 2 K
$P_{Yb}$	$63\% \pm 2\%$
$P_{oct}$	$P_{Yb} - P_{tet} = (49\%)$
$P_{tet}$	$14\% \pm 2\%$
$P_{um}$	$1 - P_{Yb} = (37\%)$
Yb- $N_{oct}$	$2,55 \pm 0,01 \text{ \AA}$
Yb- $N_{tet}$	$2,34 \pm 0,17 \text{ \AA}$
$R_{N_m}$	$3,07 \pm 0,06 \text{ \AA}$
$\langle u^2 \rangle_{Yb}$	$0,05 \pm 0,01 \text{ \AA}^2$
$\langle u_{//}^2 \rangle_{ND_3}$	$0,08 \pm 0,02 \text{ \AA}^2$
$\langle u_{\perp}^2 \rangle_{ND_3oct}$	$0,12 \pm 0,02 \text{ \AA}^2$
$\langle u_{\perp}^2 \rangle_{ND_3tet}$	$0,65 \pm 0,12 \text{ \AA}^2$
$\langle u_{\perp}^2 \rangle_{ND_3um}$	$0,47 \pm 0,09 \text{ \AA}^2$
n	7,9
$R_w$	2,62%
$R_{exp}$	0,8%
S	3,28

Table II-3 : Résultat de l'affinement du modèle W. Lippik.

Dans ce modèle, en plus des paramètres donnés dans la table II-2 (modèle octaédre et tétraédre), il y a 3 autres paramètres :

$P_{Yb}$  : le nombre de site occupé par l'ytterbium (tel que  $P_{Yb} = P_{oct} + P_{tet}$ )

$P_{um} = (1 - P_{Yb})$  facteur d'occupation des sites tétraédriques par des molécules d'ammoniac dans des positions inversées et  $\langle u_{II} \rangle_{ND_3um}$  est le facteur de Debye-Waller lié à ces dernières molécules, qui est perpendiculaire aux directions [111].

### 3. Modèles 3 : modèles avec fonctions cubiques harmoniques

#### a - Modèle isotrope

Paramètres	Composé 5.7		Composé 5.9
	2K	120K	120K
Facteur d'échelle	0.33487	0.044	0.067
$\langle u^2 \rangle_{Yb}$	0.07392	0.146	0.152
$X_c$	6.96653	9.490	9.785
$\langle u^2 \rangle_{ND_3}$	0.01537	0.009	-0.000
$R_N$	2.56984	2.642	2.580
$R_D$	3.16589	2.950	2.980
$R_w$	0.6335	0.546	0.677
$R_{exp}$	0.0213	0.031	0.038
S	29.7013	17.160	17.71

Table II-5 : Résultats du modèle sphérique.

$\langle u^2 \rangle_{Yb}$  et  $\langle u_{ND_3} \rangle$  sont les facteurs de Debye-Waller isotopes liés à l'Ytterbium et aux molécules d'ammoniac.

$X_c$  : stoechiométrie ajustée

$R_N$  et  $R_D$  sont les distances Yb-N et Yb-D.

Aucun raffinement satisfaisant n'est obtenu pour les deux composés.

#### b - modèles avec fonctions cubiques harmoniques

Yb(ND <sub>3</sub> ) <sub>5.7</sub>											
Paramètres	2K	2K <sub>(rot)</sub>	10 K	17 K	30 K	45 K	65 K	88 K	120 K	150 K	180 K
Facteur d'échelle	0.32 (2)	0.14 (1)	0.14 (1)	0.14 (1)	0.14 (1)	0.14 (1)	0.14 (1)	0.14 (1)	0.148 (5)	0.17 (1)	0.17 (1)
$\langle u^2 \rangle_{\text{Yb}}$	0.07 (1)	0.04 (1)	0.05 (2)	0.04 (1)	0.04 (1)	0.05 (1)	0.05 (1)	0.08 (1)	0.10 (1)	0.17 (2)	0.24 (2)
$\langle u^2 \rangle_{\text{ND}_3}$	0.02 (1)	0.03 (2)	0.02 (2)	0.03 (2)	0.02 (12)	0.01 (1)	0.02 (1)	0.05 (1)	0.04 (1)	0.05 (1)	0.08 (1)
X <sub>c</sub>	7.0 (3)	7.5 (3)	7.3 (4)	7.4 (3)	7.4 (3)	7.2 (3)	7.3 (2)	7.3 (2)	6.3 (1)	5.9 (2)	5.6 (2)
ρ <sub>N</sub>	2.57 (1)	2.57 (2)	2.55 (2)	2.56 (1)	2.54 (1)	2.56 (1)	2.55 (1)	2.581 (4)	2.581 (3)	2.597 (6)	2.599 (1)
ρ <sub>D</sub>	3.17 (1)	3.18 (1)	3.19 (2)	3.17 (1)	3.18 (1)	3.16 (1)	3.18 (1)	3.15	3.15	3.17	3.17
h <sub>ND<sub>3</sub></sub>	0.46	0.48	0.50	0.47	0.50	0.46	0.48	0.43	0.43	0.43	0.43
a <sub>4.1</sub> <sup>N</sup>	0.85 (2)	0.82 (3)	0.83 (3)	0.85 (2)	0.88 (2)	0.94 (2)	0.93 (2)	0.97 (1)	0.88 (1)	0.74 (2)	0.69 (2)
a <sub>6.1</sub> <sup>N</sup>	0.70 (5)	0.74 (6)	0.76 (7)	0.70 (5)	0.71 (5)	0.70 (5)	0.61 (5)	0.66 (3)	0.41 (3)	0.31 (4)	0.39 (5)
a <sub>8.1</sub> <sup>N</sup>	0.8 (1)	0.8 (2)	0.8 (2)	0.8 (1)	0.7 (1)	0.7 (1)	0.6 (2)	0.5 (2)			
a <sub>10.1</sub> <sup>N</sup>	0.7 (2)	0.8 (2)	1.1 (2)	0.8 (2)	0.7 (1)	0.6 (2)	0.7 (2)				
N	10	10	10	10	10	10	10	8	7	7	7
R <sub>w</sub>	0.062	0.082	0.084	0.060	0.079	0.075	0.056	0.049	0.034	0.051	0.037
R <sub>exp</sub>	0.019	0.026	0.026	0.021	0.028	0.026	0.022	0.028	0.030	0.028	0.026
S	3.3	3.1	3.2	2.9	2.8	2.9	2.5	1.7	1.1	1.8	1.5

Table II-6 : N : Nombre de paramètres ajustés. Deux facteurs de Debye-Waller isotopes sont utilisés pour l'ytterbium et les molécules d'ammoniac. A T < 88, les rayons R<sub>N</sub> (Yb - N) et R<sub>D</sub> (Yb - D) sont ajustés comme deux paramètres indépendants. Les valeurs h<sub>ND<sub>3</sub></sub> obtenus sont différents de h<sub>ND<sub>3</sub></sub> = 0.43 Å [DAM90].

Pour T ≥ 88, la géométrie de la molécule de l'ammoniac est fixée (h<sub>ND<sub>3</sub></sub> = 0.43 Å), seul le paramètre R<sub>N</sub> est ajusté. R<sub>D</sub> s'obtient suivant la relation

$$R_D = (R_N + h_{\text{ND}_3})^2 + \rho_D^2 \text{ avec } \rho_D \text{ et le rayon du cercle circonscrit au triangle D}_3. (\text{pas de différence de résultat quand on laisse libre le paramètre } R_D).$$

Yb(ND <sub>3</sub> ) <sub>5.9</sub>										
Paramètres	45 K	60 K	65 K	88 K	108 K	116 K	120 K	135 K	146 K	
Facteur d'échelle	0.16 (1)	0.16 (1)	0.159 (8)	0.156 (1)	0.14 (1)	0.173(9)	0.175 (7)	0.24 (1)	0.237(7)	
$\langle u^2 \rangle_{\text{Yb}}$	0.011 (3)	0.003 (3)	0.017 (3)	0.028 (4)	0.01 (1)	0.06 (1)	0.06 (1)	0.15 (2)	0.14 (1)	
$\langle u^2 \rangle_{\text{ND}_3}$	0.04 (1)	0.05 (1)	0.038 (9)	0.052 (9)	0.10 (2)	0.07 (1)	0.067 (8)	0.05 (1)	0.058 (8)	
X <sub>C</sub>	8.4 (2)	8.7 (3)	8.3 (2)	8.3 (2)	9.0 (4)	7.7 (2)	7.6 (2)	5.9	5.9	
$\rho_{\text{N}}$	2.57 (1)	2.57 (1)	2.57 (1)	2.58 (1)	2.57 (1)	2.58 (1)	2.579 (4)	2.59 (1)	2.59 (1)	
$\rho_{\text{D}}$	3.14	3.14	3.14	3.14	3.14	3.15	3.15	3.16	3.16	
$a_{4.1}^{\text{N}}$	1.12 (2)	1.09 (2)	1.10 (2)	1.07 (1)	1.02 (3)	0.96 (2)	0.95 (1)	0.85 (3)	0.81 (2)	
$a_{6.1}^{\text{N}}$	0.85 (5)	0.84 (5)	0.78 (4)	0.72 (3)	0.64 (8)	0.62 (4)	0.58 (3)	0.45 (8)	0.42 (4)	
$a_{8.1}^{\text{N}}$	1.2 (1)	1.0 (2)	0.9 (1)	0.9 (1)	0.8 (3)	0.6 (1)	0.6 (1)			
$a_{10.1}^{\text{N}}$	1.0 (2)	0.9 (1)	0.8 (1)	0.7 (1)	1.0 (5)					
$a_{12.1}^{\text{N}}$										
$a_{12.2}^{\text{N}}$										
N	9	9	9	9	9	8	8	6	6	
R <sub>w</sub>	0.092	0.089	0.081	0.060	0.113	0.059	0.047	0.100	0.056	
R <sub>exp</sub>	0.033	0.052	0.035	0.034	0.055	0.041	0.036	0.054	0.044	
S	2.8	1.7	2.3	1.8	2.0	1.5	1.3	1.9	1.3	

Table II-7 : Les mêmes paramètres que ceux de la table II-6 sont utilisés. Seule la géométrie de la molécule de l'ammoniac est fixée ( $h_{\text{ND}_3} = 0.43 \text{ \AA}$ ).

A T = 136 et 145 K, la valeur de la stœchiométrie est fixée à sa valeur nominale.

#### 4. Modèle 4 : rotation uniaxiale et fluctuation d'axe

Paramètres	T = 1.78 K
Facteur d'échelle	0.54956
$\langle u^2 \rangle_{Yb}$	0.08893
$X_c$	3.20540
$\langle u^2 \rangle_{ND_3}$	0.00618
$R_N$	2.89574
$h_0$	3.07053
$C_{41}$	0.93873
$C_{61}$	1.54546
$C_{81}$	0.81388
$C_{101}$	-0.23553
$C_{121}$	0.34403
$C_{122}$	0.32422
$R_w$	0.1070
$R_{exp}$	0.0188
S	5.69

Table II-8

## ANNEXE II-B

### Intégration Numérique

Ce programme est utilisé pour effectuer la moyenne de poudre par une intégration numérique selon la méthode de Monte Carlo [NUM86] pour tous les modèles. Pour chaque valeur de  $Q$  les orientations sont tirées au hasard en faisant appel à une procédure générant des nombres au hasard compris entre 0 et 1 (ran3 [NUM86])

```

        program integration;

USES sane;
const
    pi=3.1415926535897323;
var
    Qx, Qy, Qz, qmin, qmax, pas, Q, SQ, SQint, sint, sinp,
    cost, cosp, phi, ρD, hnd3:real;
    i, k, npoints,ninteg,idum:integer;
    ex,outname,inname:string[32];
    resfile,textfile :text;
        {variables déclarées pour la procédure ran3}
    yint, sqver:ARRAY[1..300] of EXTENDED;
    gliy: longint;
    glir: ARRAY [1..97] OF longint;
    glinext,glinextp: integer;
    glma: ARRAY [1..55] OF longint;
    keypressed : boolean;

{$I bessJ0.pas} appel de la fonction de Bessel cylindrique J0
{$I ran3.pas }    ,, de la procédure ran3
{$I plgndr.pas}  ,, des polynômes de Legendre
{$I jn.pas}     ,, des fonctions de Bessel sphériques
{$I Kh.pas}    ,, des fonctions harmoniques cubiques
{$I Sd }       ,, de la fonction diffusion diffuse pour un modèle donné

        programme principal
BEGIN
    npoints:=400;
    ninteg :=1000;
    write('Extension du Fichier de sortie: ');readln(ex);
    outname:=ex;
    rewrite(resfile,outname);
    rewrite(resfile);

    qmin  := 0.100;
    qmax  := 8;
    idum  := -133; {initialise ran3}
    ρD    := 0.928; {rayon du cercle D3 [DAM90]}
    hnd3  := 0.43; {hauteur du cône [DAM 90]}
    pas   := (qmax-qmin)/(npoints-1);

    FOR i := 1 to npoints do BEGIN
        Q := qmin + pas * (i- 1);
        SQ:= 0; {initialiser la fonction diffusion diffuse}

```

```

for k := 1 to ninteg do begin

phi := 2*pi*ran3(idum); {sphere complète}
{phi := 0.5*pi*ran3(idum);} {phi de [ 0,pi/2 ]:1/8 sphere}
cosp := cos(phi);
sinp := sin(phi);
cost := 1.0-2*ran3(idum);
sint := sqrt(1.0-cost*cost);

Qx := Q * sint * cosp ;
Qy := Q * sint * sinp ;
Qz := Q * cost;

SQ := SQ + Sd(Q) ;
end;

SQint := SQ/ninteg ; {fonction diffusion diffuse intégrée}

writeln(resfile, q:15 , ' ',chr(9), sqint:14);

writeln( q:15 , ' ',chr(9),sqint:14);

end ;

close(resfile);

END.

```

## ANNEXE II-C

### Distances

Dans cette annexe sont données toutes les distances utilisées dans le calcul de la diffusion diffuse pour le modèle avec les fonctions harmoniques cubiques.

Ces distances sont calculées à partir d'une configuration choisie au hasard parmi les 4096 possibles du complexe dans un site octaédrique.

Les nombres entre accolades donnent la multiplicité des distances.

```
procedure distances;
begin

    {distances ajustées}

    RN:= 2.56;
    hnd3:= 0.43;
    h0:= RN+hnd3;
    pD:= 0.928 [DAM90];

    {distances N-N:36}

    n2:= 2*RN; {6}
    n2w:= sqrt(2)*RN; {24}

    {distances N-D:216}

    nd1:= sqrt (sqr (h0-RN)+pD*pD); {18}
    nd2:= sqrt (sqr (RN-pD)+h0*h0); {6}
    nd3:= sqrt (sqr (RN-pD/2)+h0*h0+3/4*pD*pD); {12}
    nd4:= sqrt (sqr (RN-pD*sqrt(3)/2)+h0*h0+1/4*pD*pD); {12}
    nd5:= sqrt (pD*pD+RN*RN+h0*h0); {12}
    nd6:= sqrt (sqr (RN+pD*sqrt(3)/2)+h0*h0+1/4*pD*pD); {12}
    nd7:= sqrt (sqr (RN+pD/2)+h0*h0+3/4*pD*pD); {12}
    nd8:= sqrt (sqr (RN+pD)+h0*h0); {6}
    nd9:= sqrt (sqr (h0+RN)+pD*pD); {18}

    {distances D-D:324}

    dd1:= pD*sqrt(3); {36}
    dd2:= 2*sqrt(h0*h0+pD*pD); {18}
    dd3:= sqrt(sqr(2*h0)+pD*pD); {36}
    dd4:= sqrt(2*(pD*pD+h0*h0)); {8}
    dd5:= sqrt(2*(pD*pD+h0*h0)+3*pD*h0); {16}
    dd6:= sqrt(2)*h0; {4}
    dd7:= sqrt(3*pD*pD+2*h0*h0-sqrt(3)*h0*pD); {8}
    dd8:= sqrt(3*pD*pD+2*h0*h0+sqrt(3)*h0*pD); {8}
    dd9:= sqrt(2*pD*pD+2*h0*h0-3*h0*pD); {16}
```

```

dd10:= sqrt (2*(h0*h0+2*pD*pD)); {4}
dd11:= sqrt (pD*pD+2*h0*h0+sqrt (3)*h0*pD); {8}
dd12:= sqrt (pD*pD+2*h0*h0-sqrt (3)*h0*pD); {8}
dd13:= sqrt (7*pD*pD/2+2*h0*h0); {16}
dd14:= sqrt (pD*pD/2+2*h0*h0); {16}
dd15:= sqrt (2)*(h0-sqrt (3)/2*pD); {4}
dd16:= sqrt (3*pD*pD/2+2*h0*h0); {8}
dd17:= sqrt (5*pD*pD/2+2*h0*h0+2*sqrt (3)*h0*pD); {8}
dd18:= sqrt (5*pD*pD/2+2*h0*h0); {4}
dd19:= sqrt (2)*(h0+sqrt (3)/2*pD); {4}
dd20:= sqrt (5*pD*pD/2+2*h0*h0-2*sqrt (3)*h0*pD); {4}
dd21:= sqrt (2*(pD*pD+h0*h0+pD*h0)); {4}
dd22:= sqrt (pD*pD*(2-sqrt (3))+2*h0*h0-pD*h0); {4}
dd23:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3))+2*h0*h0-pD*h0); {4}
dd24:= sqrt (2*(pD*pD+h0*h0-pD*h0)); {4}
dd25:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3))+2*h0*h0+pD*h0); {4}
dd26:= sqrt (pD*pD*(2-sqrt (3))+2*h0*h0+pD*h0); {4}
dd27:= sqrt (2*pD*pD+2*h0*h0+pD*h0*(2+sqrt (3))); {4}
dd28:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3)/2)+2*h0*h0+pD*h0*
(sqrt (3)-1)); {4}
dd29:= sqrt (pD*pD*(2-sqrt (3)/2)+2*h0*h0+pD*h0*
(sqrt (3)-1)); {4}
dd30:= sqrt (2*pD*pD+2*h0*h0+pD*h0*(-2-sqrt (3))); {4}
dd31:= sqrt (pD*pD*(2-sqrt (3)/2)+2*h0*h0+pD*h0*
(1-sqrt (3))); {4}
dd32:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3)/2)+2*h0*h0+pD*h0*
(1-sqrt (3))); {4}
dd33:= sqrt (2*pD*pD+2*h0*h0+pD*h0*(2-sqrt (3))); {4}
dd34:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3)/2)+2*h0*h0-pD*h0*
(1+sqrt (3))); {4}
dd35:= sqrt (pD*pD*(2-sqrt (3)/2)+2*h0*h0- pD*h0*
(1+sqrt (3))); {4}
dd36:= sqrt (2*pD*pD+2*h0*h0+pD*h0*(sqrt (3)-2)); {4}
dd37:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3)/2)+2*h0*h0+pD*h0*
(1+sqrt (3))); {4}
dd38:= sqrt (pD*pD*(2+sqrt (3)/2)+2*h0*h0+h0*pD*
(1+sqrt (3))); {4}
end;

```

## ANNEXE II-D

### Fonction $S_d(Q)$ : Développement en Fonctions Harmoniques Cubiques

Nous donnons ici le calcul de la diffusion diffuse pour le modèle utilisant un développement en fonctions harmoniques cubiques.

Nous utilisons toutes les distances calculées pour une configuration donnée (annexe II-C).

```
Function  $S_d(Q: \text{real}): \text{real};$   
begin
```

#### Préparation des fonctions Bessel sphériques :

On définit des fonctions pour chaque distance caractéristique du complexe octaédrique.

- distance des atomes N et D par rapport à l'origine

```
 $j_{0N} := j_0(Q * R_N);$   
 $j_{4N} := j_4(Q * R_N);$   
 $j_{6N} := j_6(Q * R_N);$   
 $j_{8N} := j_8(Q * R_N);$ 
```

```
 $j_{0D} := j_0(Q * R_D);$   
 $j_{4D} := j_4(Q * R_D);$   
 $j_{6D} := j_6(Q * R_D);$   
 $j_{8D} := j_8(Q * R_D);$ 
```

- distances N-N (nombre 30 )

```
 $j_{0n2} := 6 * j_0(Q * 2 * R_N);$   
 $j_{0n2w} := 24 * j_0(Q * \text{sQrt}(2) * R_N);$ 
```

en additionnant les deux termes on obtient toutes les contributions de paire N-N s

```
 $j_{0nn} := j_{0n2} + j_{0n2w};$ 
```

- distances N-D (nombre 216 annexe II-C)

```
 $j_{0nd1} := 18 * j_0(Q * nd1);$   
 $j_{0nd2} := 6 * j_0(Q * nd2);$   
 $j_{0nd3} := 12 * j_0(Q * nd3);$   
 $j_{0nd4} := 12 * j_0(Q * nd4);$   
 $j_{0nd5} := 12 * j_0(Q * nd5);$   
 $j_{0nd6} := 12 * j_0(Q * nd6);$   
 $j_{0nd7} := 12 * j_0(Q * nd7);$   
 $j_{0nd8} := 6 * j_0(Q * nd8);$   
 $j_{0nd9} := 18 * j_0(Q * nd9);$ 
```

en sommant tous les termes les contributions N-D sont représentées par la fonction,

$j_{0nd} := 2 * (j_{0nd1} + \dots + j_{0nd9});$

- distances D-D ( nombre 306 annexe II-C)

$j_{0dd1} := 36 * j_0(Q * dd1);$   
 $j_{0dd2} := 18 * j_0(Q * dd2);$   
 $j_{0dd3} := 36 * j_0(Q * dd3);$   
 $j_{0dd4} := 8 * j_0(Q * dd4);$   
 $j_{0dd5} := 16 * j_0(Q * dd5);$   
 $j_{0dd6} := 4 * j_0(Q * dd6);$   
 $j_{0dd7} := 8 * j_0(Q * dd7);$   
 $j_{0dd8} := 8 * j_0(Q * dd8);$   
 $j_{0dd9} := 16 * j_0(Q * dd9);$   
 $j_{0dd10} := 4 * j_0(Q * dd10);$   
 $j_{0dd11} := 8 * j_0(Q * dd11);$   
 $j_{0dd12} := 8 * j_0(Q * dd12);$   
 $j_{0dd13} := 16 * j_0(Q * dd13);$   
 $j_{0dd14} := 16 * j_0(Q * dd14);$   
 $j_{0dd15} := 4 * j_0(Q * dd15);$   
 $j_{0dd16} := 8 * j_0(Q * dd16);$   
 $j_{0dd17} := 8 * j_0(Q * dd17);$   
 $j_{0dd18} := 4 * j_0(Q * dd18);$   
 $j_{0dd19} := 4 * j_0(Q * dd19);$

$j_{0dd20} := 4 * j_0(Q * dd20);$   
 $j_{0dd21} := 4 * j_0(Q * dd21);$   
 $j_{0dd22} := 4 * j_0(Q * dd22);$   
 $j_{0dd23} := 4 * j_0(Q * dd23);$   
 $j_{0dd24} := 4 * j_0(Q * dd24);$   
 $j_{0dd25} := 4 * j_0(Q * dd25);$   
 $j_{0dd26} := 4 * j_0(Q * dd26);$   
 $j_{0dd27} := 4 * j_0(Q * dd27);$   
 $j_{0dd28} := 4 * j_0(Q * dd28);$   
 $j_{0dd29} := 4 * j_0(Q * dd29);$   
 $j_{0dd30} := 4 * j_0(Q * dd30);$   
 $j_{0dd31} := 4 * j_0(Q * dd31);$   
 $j_{0dd32} := 4 * j_0(Q * dd32);$   
 $j_{0dd33} := 4 * j_0(Q * dd33);$   
 $j_{0dd34} := 4 * j_0(Q * dd34);$   
 $j_{0dd35} := 4 * j_0(Q * dd35);$   
 $j_{0dd36} := 4 * j_0(Q * dd36);$   
 $j_{0dd37} := 4 * j_0(Q * dd37);$   
 $j_{0dd38} := 4 * j_0(Q * dd38);$

Les contributions D-D sont représentées par la fonction,

$j_{0dd} := j_{0dd1} + \dots + j_{0dd38};$

Coefficients obtenus par le raffinement des intensités de Bragg à  
T = 120 K:

$C_{41}^N := 0.95;$

$C_{61}^N := 0.58;$

$$C_{81}^N := 0.6;$$

Les coefficients correspondant aux atomes D sont obtenus en utilisant la relation II 10

calcul de  $S_d(Q)$

$$\begin{aligned} \langle F \rangle^2 := & \text{byb} * \text{byb} + \\ & \text{byb} * \text{bn} * 12 * j_{0n} + \\ & \text{byb} * \text{bd} * 36 * j_{0d} + \\ & \text{bn} * \text{bn} * 36 * (j_{0n} * j_{0n} + C_{41}^N * C_{41}^N * j_{4n} * j_{4n} \\ & \quad + C_{61}^N * C_{61}^N * j_{6n} * j_{6n} \\ & \quad + C_{81}^N * C_{81}^N * j_{8n} * j_{8n}) + \\ & \text{bd} * \text{bd} * 324 * (j_{0d} * j_{0d} + \\ & \quad \text{sqr}(C_{41}^N * P_4(\cos(\theta)) * j_{4d} + \\ & \quad \text{sqr}(C_{61}^N * P_6(\cos(\theta)) * j_{6d} + \\ & \quad \text{sqr}(C_{81}^N * P_8(\cos(\theta)) * j_{8d})) + \\ & \text{bn} * \text{bd} * 216 * (j_{0n} * j_{0d} + \\ & \quad j_{4n} * j_{4d} * C_{41}^N * C_{41}^N * P_4(\cos(\theta)) + \\ & \quad j_{6n} * j_{6d} * C_{61}^N * C_{61}^N * P_6(\cos(\theta)) + \\ & \quad j_{8n} * j_{8d} * C_{81}^N * C_{81}^N * P_8(\cos(\theta))); \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \langle F^2 \rangle := & \text{byb} * \text{byb} + \text{bn} * \text{bn} * (6 + j_{0nn}) + \\ & \text{bd} * \text{bd} * (18 + j_{0dd}) + \text{bn} * \text{bd} * j_{0nd} + \\ & \text{byb} * \text{bn} * 12 * j_{0n} + \text{byb} * \text{bd} * 36 * j_{0d}; \end{aligned}$$

$$\Delta F^2 := \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2;$$

$$S_d(Q) := \Delta F^2 + \langle F \rangle^2 * (1 - \exp(-2 * dw * Q * Q));$$

end;

## ANNEXE II-E

### Fonction $S_d(Q)$ : Modèle 4

Ce programme a pour but de calculer la diffusion diffuse à partir du modèle combinant à la fois une distribution des azotes développée en fonctions harmoniques cubiques  $P(\Omega)$  et une distribution des protons sur des cercles découplés  $P(\phi)$ .

```
function  $S_d(Q : \text{real}) : \text{real};$   
begin
```

```
    sq13 := 1.0/sqrt(3.0) ;
```

Composantes parallèles et perpendiculaires du vecteur  $Q$  par rapport aux axes de rotation des atomes D sur le cercle :

```
    Qx2 := Qx * Qx;  
    Qy2 := Qy * Qy;  
    Qz2 := Qz * Qz;  
    Q    := sqrt(Qx2 + Qy2 + Qz2);  
    Q1   := sqrt(Qy2 + Qz2);  
    Q2   := sqrt(Qx2 + Qz2);  
    Q3   := sqrt(Qx2 + Qy2);
```

Contributions de la fonction cylindrique  $J_0$  correspondant au désordre d'orientation des atomes D sur le cercle

```
    Jx    := J0(Q1 * rhoD);  
    Jy    := J0(Q2 * rhoD);  
    Jz    := J0(Q3 * rhoD);  
    Jx3   := j0(Q1 * rhoD * sqrt(3.0)) ;  
    Jy3   := J0(Q2 * rhoD * sqrt(3.0) );  
    Jz3   := J0(Q3 * rhoD * sqrt(3.0) );  
    Jxyz  := Jx + Jy + Jz;
```

Préparation des fonctions de Bessel sphériques:

- Contribution YB-centre de cercle

```
    j0d := j0(Q * ho);  
    j4d := j4(Q * ho);  
    j6d := j6(Q * ho);  
    j8d := j8(Q * ho);  
    j10d:= j10(Q * ho);
```

- Contribution centre- centre situés sur un même axe

```
    j0d2 := j0(Q * 2 * ho);  
    j4d2 := j4(Q * 2 * ho);  
    j6d2 := j6(Q * 2 * ho);  
    j8d2 := j8(Q * 2 * ho);
```

j10d2:= j10(Q \* 2 \* h0);

- Contribution centre - centre situés sur deux axes perpendiculaires

j0dw := j0(Q \* h0 \* sqrt(2));  
j4dw := j4(Q \* h0 \* sqrt(2));  
j6dw := j6(Q \* h0 \* sqrt(2) );  
j8dw := j8(Q \* h0 \* sqrt(2));  
j10dw := j10(Q \* h0 \* sqrt(2));

- Contribution Yb-N

j0n := j0(Q \* RN);  
j4n := j4(Q \* RN);  
j6n := j6(Q \* RN) ;  
j8n := j8(Q \* RN );  
j10n:= j10(Q \* RN);

- Contribution N - N:

- Contribution N - N sur un même axe

j0n2 := j0(Q \* 2 \* RN) ;  
j4n2 := j4(Q \* 2 \* RN) ;  
j6n2 := j6(Q \* 2 \* RN) ;  
j8n2 := j8(Q \* 2 \* RN) ;  
j10n2:= j10(Q \* 2 \* RN) ;

- Contribution N - N sur deux axes perpendiculaires

j0nw := j0(Q \* RN \* sqrt(2));  
j4nw := j4(Q \* RN \* sqrt(2));  
j6nw := j6(Q \* RN \* sqrt(2));  
j8nw := j8(Q \* RN \* sqrt(2));  
j10nw := j10(Q \* RN \* sqrt(2));

- Contributions N-D:

- Contribution N-D du même groupement d'Ammoniac : hauteur du cône

j0dnn := j0(Q \* (h0 - RN));  
j4dnn := j4(Q \* (h0 - RN));  
j6dnn := j6(Q \* (h0 - RN));  
j8dnn := j8(Q \* (h0 - RN));  
j10dnn:= j10(Q \* (h0 - RN));

- Contribution N-D<sub>0</sub> (centre du cercle) de deux groupements situés sur un même axe:

j0dnp := j0(Q \* (h0 + RN));  
j4dnp := j4(Q \* (h0 + RN));  
j6dnp := j6(Q \* (h0 + RN));  
j8dnp := j8(Q \* (h0 + RN));  
j10dnp := j10(Q \* (h0 + RN));

- Contribution N - D<sub>0</sub> sur des axes perpendiculaires

```

j0dn := j0(Q * sqrt(ho * ho + RN * RN));
j4dn := j0(Q * sqrt(ho * ho + RN * RN));
j6dn := j6(Q * sqrt(ho * ho + RN * RN));
j8dn := j8(Q * sqrt(ho * ho + RN * RN));
j10dn := j10(Q * sqrt(ho * ho + RN * RN));

```

### Préparation des fonctions harmoniques cubiques:

Les fonctions cubiques harmoniques auxquelles nous faisons appel dans ce programme sont données dans l'annexe I. Elles sont pour  $(x, y, z)$  tel que  $x^2+y^2+z^2=1$ , pour que cette condition soit respectée nous posons,

```

x:= Qx / Q;
y:= Qy / Q;
z:= Qz / Q;

```

Coefficients calculés à partir de la géométrie de la molécule qui sont donnés dans la table I (chap I):

-Les vecteurs  $r_{ij}$  sont suivant les directions [100],

```

b41[100] := sqrt(21) / 2;
b61[100] := sqrt(26) / 4;
b81[100] := sqrt(561) / 8;
b101[100] := sqrt(227 * 5) / 8;

```

-Les vecteurs  $r_{ij}$  sont suivant les directions [110] tels que les vecteurs joignant, deux atomes N, deux centres de cercles ou N-centre du cercle, situés sur deux axes perpendiculaires,

```

b41[110] := - sqrt( 21 ) / 2;
b61[110] := - 13 * sqrt( 26 ) / 32;
b81[110] := 9 * sqrt( 561 ) / 128;
b101[110] := - sqrt( 227 * 5 ) / 256;

```

Coefficients obtenus par le raffinement des intensités de Bragg:

```

C41:= 0.645;
C61 := 0.412;
C81 := 0.135;
C101 := 0.0;

```

Coefficients qui déterminent la probabilité d'orientation de la molécule dans le système cristallin:

```

A114 := C41 / b41[100];
A116 := C61 / b61[100];
A118 := C81 / b81[100];
A1110 := C101 / b101[100];

```

**Calcul de  $S_d(Q)$  pour  $l$  allant à 10:**

A partir de l'équation II 15

$$\begin{aligned} \langle F \rangle^2 := & \text{sqr}(\text{byb} \\ & + 6.0 * \text{bn} * (\text{j0n} + \text{j4n} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \\ & \text{j6n} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) + \text{j8n} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10n} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z) ) \\ & + 6.0 * \text{bd} * (\text{j0d} + \text{j4d} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \\ & \text{j6d} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) + \text{j8d} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10d} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z) ) * \text{Jxyz} ); \end{aligned}$$

En tenant compte de toutes les contributions,

$$\begin{aligned} \langle F^2 \rangle := & \text{byb} * \text{byb} + \\ & \text{bn} * \text{byb} * 12 (\text{j0n} + \text{j4n} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \\ & \text{j6n} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) + \text{j8n} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10n} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z) ) + \\ & \text{bd} * \text{byb} * 12 (\text{j0d} + \text{j4d} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \\ & \text{j6d} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) + \text{j8d} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10d} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z) ) * \text{Jxyz} + \\ & \text{bd} * \text{bn} * 12 * \text{jxyz} * ((\text{j0dnn} \\ & + \text{j4dnn} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \text{j6dnn} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) \\ & + \text{j8dnn} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) - \text{j10dnn} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z)) \\ & + (\text{j0dnn} + \text{j4dnn} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \text{j6dnn} * \text{c61} \\ & * \text{K61}(x,y,z) + \text{j8dnn} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10dnn} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z)) \\ & + 4.0 * (\text{j0dn} + \text{j4dn} * \text{A11}^4 * \text{b41}[110] * \text{K41}(x,y,z) \\ & - \text{j6dn} * \text{A11}^6 * \text{b61}[110] * \text{K61}(x,y,z) \\ & + \text{j8dn} * \text{A11}^8 * \text{b81}[110] * \text{t81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10dn} * \text{A11}^{10} * \text{b101}[110] * \text{K101}(x,y,z)); \\ & + \text{bn} * \text{bn} * 6.0 * (1.0 + (\text{j0n2} + \text{j4n2} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) \\ & - \text{j6n2} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) + \text{j8n2} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10n2} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z)) \\ & + 4.0 * (\text{j0nw} + \text{j4nw} * \text{A11}^4 * \text{b41}[110] * \text{K41}(x,y,z) \\ & - \text{j6nw} * \text{A11}^6 * \text{b61}[110] * \text{K61}(x,y,z) \\ & + \text{j8nw} * \text{A11}^8 * \text{b81}[110] * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10nw} * \text{A11}^{10} * \text{b101}[110] * \text{K101}(x,y,z)); \\ & \text{bd} * \text{bd} * 18.0 * (1.0 + 2.0/3.0 * (\text{jx3} + \text{jy3} + \text{jz3}) + \\ & (\text{j0d2} + \text{j4d2} * \text{c41} * \text{K41}(x,y,z) - \text{j6d2} * \text{c61} * \text{K61}(x,y,z) \\ & + \text{j8d2} * \text{c81} * \text{K81}(x,y,z) - \text{j10d2} * \text{c101} * \text{K101}(x,y,z)) \\ & * (\text{jx} * \text{jx} + \text{jy} * \text{jy} + \text{jz} * \text{jz}) \\ & + 4.0 * (\text{j0dw} + \text{j4dw} * \text{A11}^4 * \text{b41}[110] * \text{K41}(x,y,z) \\ & - \text{j6dw} * \text{A11}^6 * \text{b61}[110] * \text{K61}(x,y,z) \\ & + \text{j8dw} * \text{A11}^8 * \text{b81}[110] * \text{K81}(x,y,z) \\ & - \text{j10dw} * \text{A11}^{10} * \text{b10}[1110] * \text{K101}(x,y,z)) \\ & * (\text{jx} * \text{jy} + \text{jy} * \text{jz} + \text{jx} * \text{jz}); \\ & \{ \text{resultat final} \} \\ S_d(Q) := & \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 * \exp(-dw * Q^2); \\ \text{end}; \end{aligned}$$

L'intégration sur toutes les orientations du vecteur  $Q$  est effectuée en utilisant le programme donné dans l'annexe II-B.

# ANNEXE II - F

## THE STRUCTURE OF $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$

C. NÖLDEKE, P. DAMAY\*, W. PRESS, F. LECLERCQ\*, W. LIPPIK and M. FOUKANI\*

*Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel, Leibnizstrasse 19, D-2300 Kiel, Germany*

*\*URA 253 du CNRS, HEI, 13 rue de Toul, F-59046 Lille cedex, France*

**Abstract** Neutron powder diffraction was performed on five  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_x$  samples prepared with  $x = 5.5, 5.7, 5.9, 6.0$  and  $6.3$ . Two different low temperature (2 K) structures are observed; one (i) mainly showing peaks of a bcc lattice with  $a_0 = 9.076 \text{ \AA}$  but also weak sc peaks, the other (ii) presenting bcc peaks only with  $a_0 = 9.111 \text{ \AA}$ . At 17 K the sc peaks in (i) vanish, which indicates the presence of an order-disorder phase transition. For the orientationally disordered structure (ii),  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$ , showing more disorder at low temperature, a structure refinement with cubic harmonic functions is given.

### I. Introduction.

Neutron scattering experiments on  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_x$  and  $\text{Ca}(\text{NH}_3)_x$  with  $x$  ranging from 5.0 to 6.5 have provided a series of interesting results /1, 2, 3, 4/. One is the frozen-in orientational disorder of the ammonia groups at low temperatures /2/. This indicates the presence of a rather weak orientational potential, for which further evidence is given by the observation of nearly free uniaxial quantum rotations of the  $\text{NH}_3$  groups /3/.

From a similar study on  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_x$  and  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_x$  compounds, we expected to learn about the effect of ion substitution. Up to now, only one sample ( $\text{Yb}(\text{NH}_3)_{5.5}$ ) showed quantum excitations of the ammonia groups /5/. This can be related to the results of the structure determination presented in this paper.

### II. Experimental

Samples were prepared as described in ref. 2, the last step before sealing off the container being the addition of the proper amount of  $\text{ND}_3$  to the powdered Yb. This way the nominal values for the stoichiometry  $x$  were obtained. Five samples were chosen for the experiments, three in a niobium can ( $x = 5.5, 5.7, 5.9$ ), the other two ( $x = 6.0, 6.3$ ) in a quartz cell.

Data were taken with the neutron powder diffractometer D2B at the ILL in Grenoble with  $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ . After cooling down to 2 K within about an hour, several powder patterns were taken with a stepwise increase of temperature up to 180 K during ten hours. At 2 K measurements with different sample orientations were performed to ensure the absence of preferred orientation.

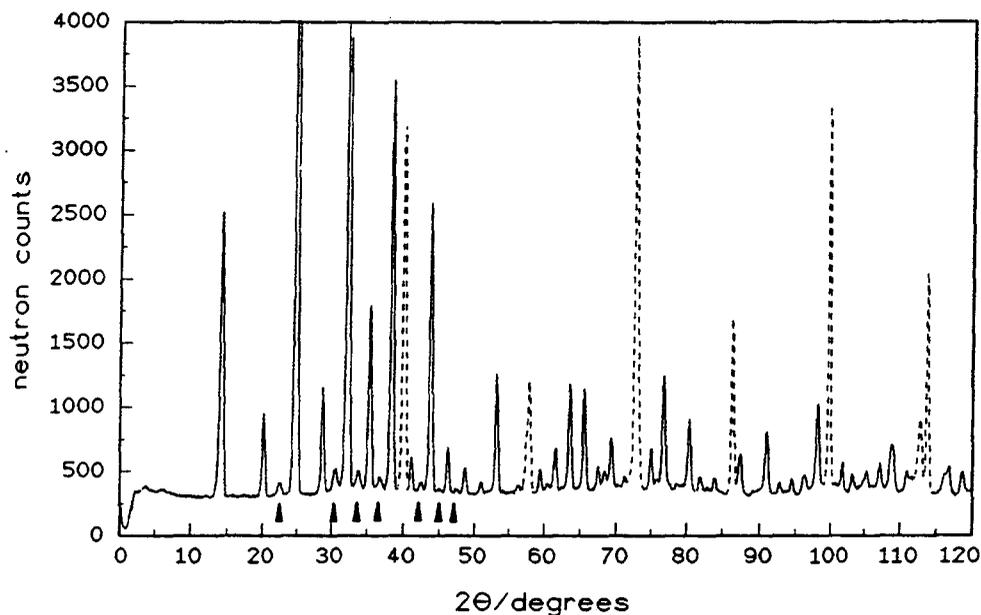


Figure 1. Powder pattern of  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$  at  $T = 2 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ , measured at the high resolution powder diffractometer D2B. The peaks which originate from the niobium sample container and cryostat are drawn with dashed lines, the arrows mark the simple cubic peaks.

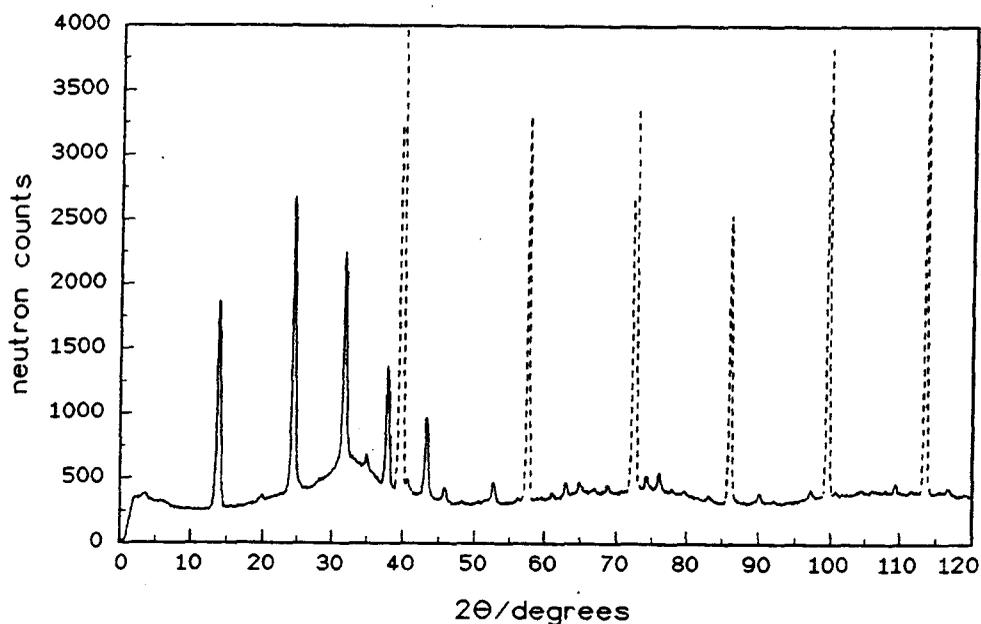


Figure 2. Powder pattern of  $\text{YB}(\text{ND}_3)_{5.7}$  at  $T = 2 \text{ K}$ ,  $\lambda = 1.594 \text{ \AA}$ . The container peaks are marked the same way as in figure 1. Note the vanishing peaks for larger angles and the diffuse scattering.

### III Results

#### a) First evaluation of the 2 K powder patterns

Apart from a scale factor the observed intensities of the  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_x$  peaks are identical for the samples with  $x = 5.5, 5.9, 6.0$  and  $6.3$ . The last two samples showed additional peaks from crystalline  $\text{ND}_3$  which indicates an incomplete reaction. A consequence are lower values for the stoichiometries than the nominal values  $x$ . The powder pattern of the  $x = 5.9$  compound is shown in figure 1. This sample is discussed as a representative of all four in the following. The different powder pattern of  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  is shown in figure 2.

Comparing both patterns a common feature are high intensity peaks at low angles only, indicating the presence of disorder. As the intensities decrease faster with increasing angle for the  $x = 5.7$  compound, this particular sample shows more disorder, in agreement with the larger amount of diffuse scattering.

#### b) Lattice type / cell parameters

The peaks of the  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  sample (fig. 2) all could be indexed as bcc with  $a_0 = 9.111$  (1) Å. The other powder pattern (fig. 1) shows some small additional peaks which give a simple cubic lattice with  $a_0 = 9.076$  (1) Å. As the relative intensities tell, the deviations from a bcc lattice with the same lattice constant are small. Above 17 K the superlattice peaks are no longer observed. The temperature dependence of the lattice constants is given in figure 3. Remarkable features are the anomaly around 80 K for the  $x = 5.7$  sample and the indication of a sigmoidal shape around 40 K in the other case.

#### c) Diffuse scattering

Between 30 K and 45 K we observe a considerable increase in the diffuse scattering for the sample with  $x = 5.9$  (fig. 4). The  $Q$  dependence at 45 K is similar to the one of the other sample at 2 K, which changes little with temperature.

#### d) Structure refinement

So far no acceptable model for the structure with superlattice peaks ( $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ ) has been found. For the structure refinement of  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  we used an approach with cubic harmonics. This description is especially suitable in the present case of an orientationally disordered molecular crystal. The rotational form factor /6/ is given by:

$$F_{\text{rot}}(\mathbf{Q}) = b_{\text{Yb}} + x_c b_N \sum_I a_I^N i^l j_l(Q\rho_N) K_l(\Omega_Q) + 3x_c b_D \sum_I a_I^D i^l j_l(Q\rho_D) K_l(\Omega_Q) \quad (1)$$

Possible deviations in the stoichiometry from six are taken into account by the coefficient  $x_c$ .  $\Omega_Q = (\varphi_Q, \Theta_Q)$  are the polar angles of  $\mathbf{Q}$  in the cubic frame, the  $j_l(Q\rho)$  denote spherical Bessel functions of the order  $l$  and the  $K_l(\Omega_Q)$  are cubic harmonics of the order  $l = 0, 4, 6, 8$  and  $10$ . The coefficients  $a_I^N$  and  $a_I^D$  are coupled via the ammonia geometry by (adapted from ref. 7):

$$a_I^D = P_l(\cos \vartheta) a_I^N \quad (2) \quad \text{with} \quad \cos \vartheta = \frac{\sqrt{\rho_D^2 - r_D^2}}{\rho_D} \quad (3)$$

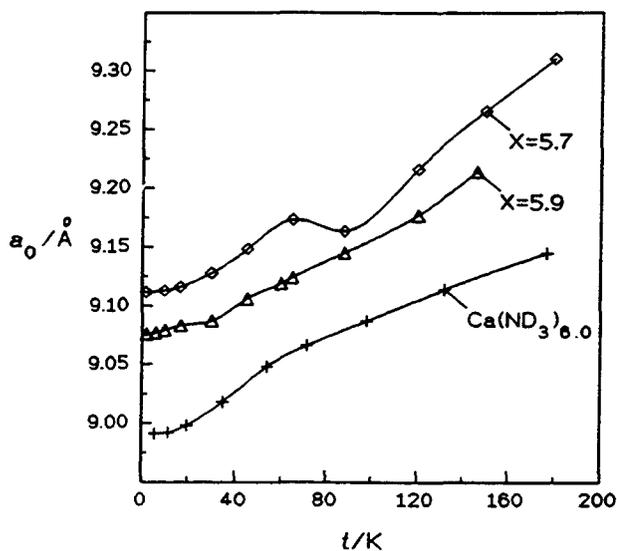


Figure 3. Temperature dependence of the lattice constants. The values for  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{6.0}$  are given for comparison. The lines are drawn as guides to the eye only.

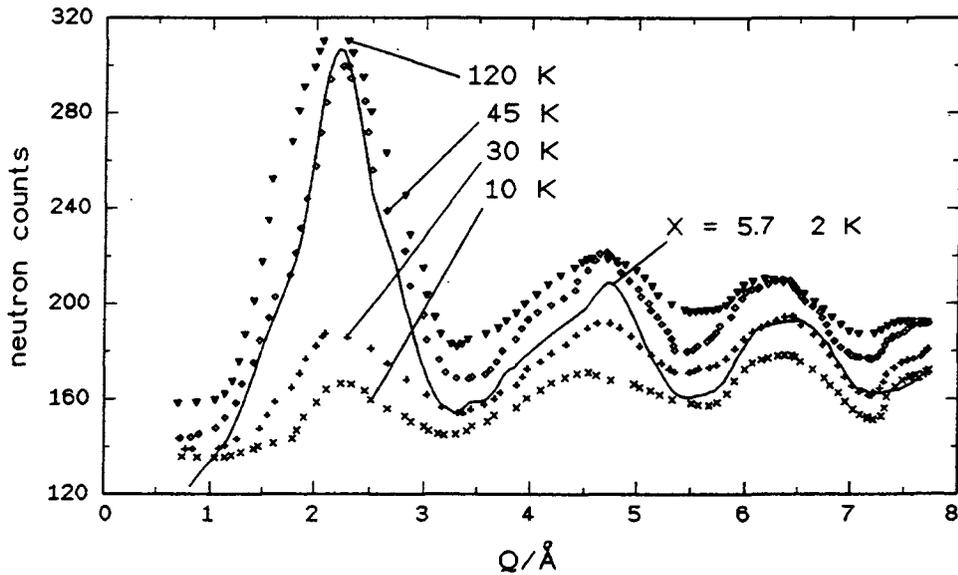


Figure 4. Diffuse scattering of  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ . The  $Q$  dependence is given for four different temperatures to show the increase above 30 K. The line gives the diffuse scattering of  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  at 2 K.

where  $P_l(\cos \vartheta)$  denotes the Legendre polynomials.  $\rho_D$  the Yb-D distance and  $r_D$  the distance of the deuterium atom from the symmetry axis of the ammonia molecule.

The parameter values obtained from the least squares fit to the powder pattern are given in the table. Adding the contribution of higher orders of cubic harmonics did not significantly improve the fit. The value of  $x_c$  was expected to be about the same as the nominal value of the stoichiometry  $x = 5.7 \pm 0.1$ . The result of the fit gives a strikingly different value of  $x_c = 7.0$ , which is not within the error estimated from preparation. As can be seen from the table  $\rho_N$  and  $\rho_D$  were not coupled in the fit. The height of the ammonia tetrahedron calculated from these values via

$$h_{\text{ND}_3} = \sqrt{\rho_D^2 - r_D^2} - \rho_N \quad (4)$$

gives  $h_{\text{ND}_3} = 0.46 \text{ \AA}$  which is close to the nominal value of  $0.43 \text{ \AA} / 4$ .

Table:  
Parameters obtained from the structure refinement with cubic harmonics on the powder pattern of  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$

scale factor	=	1.82 (8)	
$\langle u^2 \rangle_{\text{Yb}}$	=	0.06 (1) $\text{\AA}^2$	
$\langle u^2 \rangle_{\text{ND}}$	=	0.02 (1) $\text{\AA}^2$	
$x_c$	=	7.0 (2)	
$\rho_N$	=	2.57 (1) $\text{\AA}$	
$\rho_D$	=	3.17 (1) $\text{\AA}$	
$r_D$	=	0.84 (2)	
$Z_0$	=	0.71 (5)	
$Z_1$	=	0.8 (1)	
$Z_2$	=	0.8 (2)	
$R_{\text{wp}}$	=	0.10	$R_{\text{exp}} = 0.053$

The structure refinement has been also performed for a series of models, which place orientationally disordered ammonia in positions of special symmetry. A model with ammonia coordinated octahedrally to the Yb did not give any acceptable agreement. Allowing for ammonia in tetrahedral positions also, resulted in R values close to the fit with cubic harmonics. This is the same model which has been used in the case of  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$  /2/. A further improvement was achieved when a fraction of the ammonia in tetrahedral positions was oriented with the nitrogen atoms pointing outward. In both cases the values obtained for  $x_c$  were about 7.

#### IV Discussion

##### a) Stoichiometry

In vapor pressure experiments the stoichiometry of solid  $\text{Yb}(\text{NH}_3)_x$  was determined by removal of ammonia from a  $\text{Yb}/\text{NH}_3$  solution. The results give a composition close to 6.5./8.9/. That questions the value  $x_c = 7.0$  obtained from the structure refinement ; one will have to check carefully the correlations between this parameter, the Debye-Waller factors and the coefficients of the cubic harmonics.

The samples prepared with  $x = 5.5, 5.9, 6.0$  and  $6.3$  show similar diffraction patterns, which suggests an identical composition in all four cases. Since additional  $\text{ND}_3$  peaks are found only for the 6.0 and 6.3 samples and not for the 5.9, nor Yb peaks for the 5.5 or 5.7 sample, an open problem remains, which will require further efforts.

## b) order-disorder transition

The disappearance of the sc peaks at 17 K is a clear indication of an order-disorder phase transition. It explains the increase of the diffuse scattering for the  $x = 5.9$  sample, and the sigmoidal shape of the temperature dependence of the lattice parameter. Basically the same type of disorder freezes in for the  $x = 5.7$  sample. As a result of the structure refinement this is understood as combination of positional disorder of  $\text{ND}_3$  around the Yb ion with the polar axis pointing at the Yb, and an orientational disorder of the ammonia groups around this axis.

## V Conclusion

The results obtained in this study are in agreement with the present knowledge about solid metal ammonia compounds. The orientational order-disorder phase transition is observed for the other compounds too /1/. As in the case of  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_x$  the stoichiometry determines whether the disorder freezes in or not /2/. The discrepancy of the nominal values for the stoichiometry from preparation and the ones obtained from structure refinement for the Ca compounds again shows up. This time they are more significant due to the larger scattering length of the Yb ( $b_{\text{Yb}} = 1.24 \cdot 10^{-12}$  cm vs.  $b_{\text{Ca}} = 0.49 \cdot 10^{-12}$  cm).

Within experimental errors earlier results from x-ray powder diffraction are reproduced (at 198 K: bcc 9.30 Å, distance Yb - N  $3.0 \pm 0.3$  Å /10/).

The anomaly of the lattice constant of the  $x = 5.7$  compound at 80 K is not yet explained. Further experimental evidence, with different cooling and heating rates ( $T_{\text{glass}}?$ ) would be helpful to find a convincing interpretation.

## Acknowledgements

Part of this work was supported by the Bundesminister für Forschung und Technologie (BMFT) under Grant No. PR2KIE. Instrument time, technical and scientific support was provided by the Institut Laue Langevin, Grenoble, France, which is gratefully acknowledged.

## References

- /1/ W. S. Glaunsinger, R. B. von Dreele, R. F. Marzke, R. C. Hansen, P. Chieux, P. Damay and R. Catterall, *J. Phys. Chem.* **88**, 3860 (1984)
- /2/ W. Press, P. Damay, F. Leclercq and P. Chieux, *J. Chem. Phys.* **91** (2), 1167 (1989)
- /3/ P. Damay, F. Leclercq, A. J. Dianoux and W. Press, *Springer Proc. in Physics*, Vol. 37 ed. D. Richter, p. 266 (1989)
- /4/ F. Leclercq, P. Damay and P. Chieux, *J. Phys. Chem.* **94**, 7300 (1990)
- /5/ C. Nöldeke et al., unpublished results
- /6/ W. Press and A. Hüller, *Acta Crystallogr. A* **35**, 876 (1979)
- /7/ M. Bée, *Quasielastic Neutron Scattering*, p. 253-257 (1988)
- /8/ R. Hagedorn and J. P. Lelieur, *J. Phys. Chem.* **85**, 275 (1981)
- /9/ M. Foukani, *diplome d'études approfondies sciences des matériaux*, HEI, Lille (1990)
- /10/ N. Mammano, in *Metal ammonia Solutions*, edited by J. Lagowski, M. Sienko, London (1970)

## BIBLIOGRAPHIE

- [BLI20] V. W. Blitz, G. F. Huttig  
Z. Anorg. Allg. Chem., **114**, 241 (1920).
- [COH69] M. H. Cohen, J. C. Thompson  
Adv. Phys., **17**, 857 (1969).
- [DAM90] P. Damay, F. Leclercq, P. Chieux  
Phys. Rev. B, **41**, 9676 (1990).
- [DOR85] J. Dore  
*in Water Science Reviews 1*,  
Ed. F. Franck, Cambridge University Press, 1 (1985).
- [DES82] M. Descamps  
J. Phys. Chem., **15**, 725 (1982).
- [DRE75] R.B. Von Dreele, W.S. Glaunsinger, A. Bowman, J. Yarnell  
J. Phys. Chem., **79**, 2992 (1975).
- [DYE87] J.L. Dye  
Scientific American, Sept 87, 58 (1987).
- [EGE87] P. Egelstaff  
*in Neutron Scattering*  
Eds. R. Celotta, J. Levine, Academic Press, San Diego, Part. 1, p. 405 (1987).
- [FIL88] A. Filhol, J.Y. Blanc, A. Antoniadis, J. Berryer, J. Abffit  
For the vax, ILL Report, 88 FIOST (1988).
- [FOU90] M. Foukani  
DEA Sciences des matériaux, Lille, (Sept. 1990).
- [GLA84] W.S Glausinger  
J; Phys. Chem., **88**, 3860 (1984).

- [HAG81] R. Hagedorn, J.P. Lelieur  
J. Phys. Chem., **85**, 275 (1981).
- [HER27] K. M. Herzfeld  
Phys. Rev., **29**, 701 (1927).
- [JOL64] W.L. Jolly, C.J. Hallada, M. Gold  
*In Solutions Metal Ammoniac*, G. Lepoutre, M.J. Sienko  
Eds., Benjamin, New York, 180 (1964).
- [KRA08] C.A. Kraus  
J. Am. Chem. Soc., **30**, 653 (1908).
- [LEC84] F. Leclercq, P. Damay, Chieux  
J. Phys. Chem., **88**, 3886 (1984).
- [LEC87] F. Leclercq, P. Damay, A.J. Dianoux, W. Press  
*In Quantum Aspects of Molecular Motions in Solids*,  
Eds. A. Heidemann *et al*, Springer Proc in Phys, **17**, 103 (1987).
- [LEC89] F. Leclercq, P. Damay, A.J. Dianoux, W. Press  
*In Dynamics of Disordered Materials*, D. Richter *et al*  
Eds., Springer Proc in Phys, **37**, 266 (1989).
- [LEC90] F. Leclercq, P. Damay, P. Chieux  
J. Phys. Chem., **94**, 7300 (1990).
- [LIP91] W. Lippik  
Diplomarbeit an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät, Kiel, Sept. 1991.
- [MAM70] N. Mammamo  
*in Metal Ammonia Solutions*, J.J. Lagowski and M.J. Sienko  
Eds., Butterworth, London, p. 367 (1970).
- [MAR56] P.R. Marshall, H. Hunt  
J. Phys. Chem., **60**, 732 (1956).

- [MEN03] R.C. Mentree  
Bull. Soc. Chim. Fr., **29**, 493 (1903)
- [NOL91] C. Nöldeke, P. Damay, W. Press, F. Leclercq, W. Lippik, M. Foukani  
Conférence Colloque Weyl VII, Aussois (1991)
- [NOL93] C. Nöldeke, P. Damay, W. Press, F. Leclercq, W. Lippik, M. Foukani  
J. Phys. IV, Colloque C5, Suppl. au J. Phys. I, **1**, 339-344 (déc. 1991).
- [PRE89] W. Press, P. Damay, F. Leclercq, P. Chieux  
J. Phys. Chem., **91**, 1167 (1989).
- [ROE05] G. Roederer  
C.R. Acad. Sci., **140**, 1252 (1905).
- [SEE71] C. A. See  
Chem. News, **23**, 169 (1971).
- [TEO71] H. Teoh, P.R. Antoniewicz, J. C. Thompson  
J. Phys. Chem., **75**, 399 (1971).
- [THO66] D.S. Thompson, M.J. Stone, J.S. Waugh  
J. Phys. Chem., **70**, 934 (1966).
- [WEY64] W. Weyl  
Ann. Phys., **121**, 01 (1864).

## Chapitre III

Détermination de la Géométrie de la molécule  
C<sub>60</sub> par diffusion de neutrons aux grands  
transferts de Moment

*Le printemps doucement évente le visage de la rose;  
Dans l'ombre du jardin, comme un visage aimé est doux !  
Rien de ce que tu peux dire du passé ne m'est un charme;  
Sois heureux d'Aujourd'hui, ne parle pas d'Hier.*

*Comme l'eau du fleuve ou le vent du désert,  
Un nouveau jour s'enfuit de mon existence...  
Le chagrin ne fit jamais languir ma pensée, à propos de deux jours :  
Celui qui n'est pas encore, celui qui est passé.*

**O. KHAYYAM.**

Introduction .....	127
A - Bibliographie .....	128
B - Préparation de l'échantillon et conditions expérimentales. ....	131
C - Analyse des données et raffinement .....	134
1. Facteur de structure intramoléculaire ajusté aux grands Q.....	135
2. Domaine de Q utilisé dans l'ajustement.....	135
D - Résultats aux grands transferts de moment .....	136
1. Etude des facteurs de Debye-Waller intramoléculaires.....	136
2. Analyse des ajustements des facteurs de structure intramoléculaires..	138
3. Effet de la température .....	143
4. Détermination des impuretés .....	147
E - Description du facteur de structure total à T = 295 K (rotation libre sur une sphère).....	148
1. Facteur de diffusion élastique $S_c(Q)$ .....	148
2. Facteur de diffusion diffuse $S_d(Q)$ .....	150
F - Discussion .....	153
Annexe III-A Calibration .....	155
Annexe III-B Precise determination of the molecular geometry in fullerene C <sub>60</sub> powder	
Bibliographie.....	156

## INTRODUCTION

Depuis que Krätshmer, Fostiropoulos et Huffman [KRA90] ont découvert une façon de préparer de grandes quantités de fullerène  $C_{60}$ , de nombreuses études ont été faites pour déterminer les propriétés physiques et chimiques de ce composé unique.

Le modèle icosaédrique tronqué de la molécule, selon lequel tous les atomes de carbone sont équivalents et forment des anneaux pentagonaux reliés entre eux par une double liaison, furent introduits par Kroto et al. [KR085]. Ce modèle a été confirmé par d'autres études, spectroscopie RMN [YAN191], et des études de structure [HED91] → [SOP92]

Dans l'hypothèse de la géométrie d'icosaèdre tronqué, le point important consistait à déterminer les deux longueurs de liaison caractéristiques, les liaisons simples C-C appelées p (liaisons entre deux atomes de carbone dans un pentagone) et les liaisons doubles C=C appelées h (pour hexagone).

Le but principal de notre étude est de déterminer avec une grande précision les paramètres h et p de la molécule  $C_{60}$  par analyse de la diffusion de neutrons aux grands vecteurs de transfert de moment.

Cette étude sera effectuée pour trois températures correspondant aux 3 phases solides du  $C_{60}$  décrites par David et al. [DAV92] afin d'observer le comportement de ces paramètres h et p en fonction de la température.

Nous donnons également une description complète du facteur de structure statique total (intensités de Bragg et diffusion diffuse) à haute température.

Ce travail a fait l'objet d'une publication donnée en annexe III-B

## A - BIBLIOGRAPHIE

Dans cette partie bibliographique, nous nous limitons à donner un résumé des résultats qui sont les plus pertinents pour notre étude.

L'étude de la structure du fullerène  $C_{60}$  par diffusion de neutrons [DAV92] a montré qu'il existe trois phases dans l'état solide. La figure III-1 donne l'évolution du paramètre de maille avec la température entre  $T = 5$  K et  $T = 290$  K.

Dans la phase haute température (phase III), le fullerène  $C_{60}$  cristallise dans le système cubique à faces centrées  $Fm\bar{3}m$ . Cette phase est caractérisée par un désordre orientationnel complet avec des molécules  $C_{60}$  effectuant des rotations libres autour de leur centre de masse. Cette rotation libre est confirmée par différentes études, RMN [YAN191] et diffusion quasi élastique de neutrons [NEW91].

A  $T = 260$  K, on observe une chute abrupte du paramètre de maille (de  $a = 14.150$  à  $14.101$  Å, Fig.III-1) correspondant à une transition du premier ordre. C'est une transition vers une structure ordonnée (phase II) correspondant au système cubique simple  $Pa\bar{3}$ . Dans cette phase, les molécules  $C_{60}$  effectuent des sauts de réorientations uniaxiales (de  $60^\circ$  autour des directions  $[111]$ ) entre deux positions situées à  $98^\circ$  et  $38^\circ$  des directions tétraédriques.

Autour de  $T=90$  K, Le fullerène  $C_{60}$  présente une seconde transition vers une phase plus ordonnée. Cette transition est caractérisée par une diminution du paramètre de maille (Fig III-1). Dans cette phase très basse température (phase I :  $90$  à  $5$  K) tous les mouvements de réorientations sont gelés. Cependant, il persiste un désordre statique dû aux deux orientations possibles des molécules  $C_{60}$ .

Dans le modèle icosaédrique tronqué de la molécule  $C_{60}$ , il existe 23 distances interatomiques distinctes avec deux longueurs de liaison carbone-carbone différentes permises:  $p$  (longueur de liaison simple C-C) et  $h$  (longueur de liaison double C=C).

La détermination de ces deux longueurs de liaison a fait l'objet de nombreuses études.

Yannoni et al. [YAN291] ont effectué des mesures, par RMN, du couplage dipolaire magnétique (qui est inversement proportionnel au cube des distances internucléaires) et ils ont montré que les distances  $h$  et  $p$  ne sont pas égales et que leur différence est de l'ordre de  $0.04 \text{ \AA}$  ( $p = 1.45 \pm 0.015 \text{ \AA}$  et  $h = 1.40 \pm 0.015 \text{ \AA}$ ). La différence entre ces deux longueurs caractéristiques montre bien l'anisotropie de la distribution électronique de la molécule  $C_{60}$ , et confirme les calculs théoriques effectués ab-initio [HAE91] qui donnent  $p = 1.445 \text{ \AA}$  et  $h = 1.405 \text{ \AA}$ .

David [DAV91] et Burgi [BUR92] ont pu déterminer indirectement les longueurs  $h$  et  $p$  à partir de l'affinement de la structure dans la phase ordonnée correspondant aux deux orientations possibles pour la molécule  $C_{60}$ , ils ont obtenu :  $h = 1.391(18) \text{ \AA}$  et  $p = 1.455(12) \text{ \AA}$  pour  $T = 5 \text{ K}$  [DAV91] et  $h = 1.399(7) \text{ \AA}$  et  $p = 1.445(5) \text{ \AA}$  pour  $T = 110 \text{ K}$  [BUR92].

Hedberg et al. [HED91] ont directement mesuré les longueurs de liaison des molécules  $C_{60}$  libres à  $700^\circ\text{C}$  à l'état gazeux par analyse de la fonction de distribution radiale obtenue par diffraction d'électrons. Ces auteurs ont obtenu à partir d'un modèle incorporant toutes les distances interatomiques possibles,  $p = 1.455(6) \text{ \AA}$  et  $h = 1.398(10) \text{ \AA}$ .

Dans la phase condensée du fullerène  $C_{60}$ , Li [LI91] et Soper [SOP92] ont effectué deux analyses différentes de la fonction de distribution radiale à partir des mesures de diffusion de neutrons pour  $Q$  allant de  $0.7$  à  $50 \text{ \AA}^{-1}$  environ. Ces analyses ont donné une valeur moyenne de la liaison autour de  $1.42 \text{ \AA}$  car la largeur intrinsèque des pics dans l'espace réel ne permet pas de séparer les deux longueurs de liaisons.

Li [LI91], dans l'hypothèse d'une distribution radiale gaussienne autour de la position de chaque atome, a effectué un ajustement des trois premiers pics de la fonction de distribution radiale et a obtenu  $p = 1.46 \text{ \AA}$  et  $h = 1.39 \text{ \AA}$  à  $T = 295 \text{ K}$  (Fig. III- 2a).

Par une approche différente qui consiste à analyser la fonction de distribution radiale intramoléculaire séparément de la fonction de distribution radiale intermoléculaire, Soper et al. [SOP92] ont confirmé que les deux longueurs étaient différentes. En utilisant une simulation de Monte-Carlo, dans le cadre du modèle icosaédrique tronqué, ces auteurs ont traité la différence

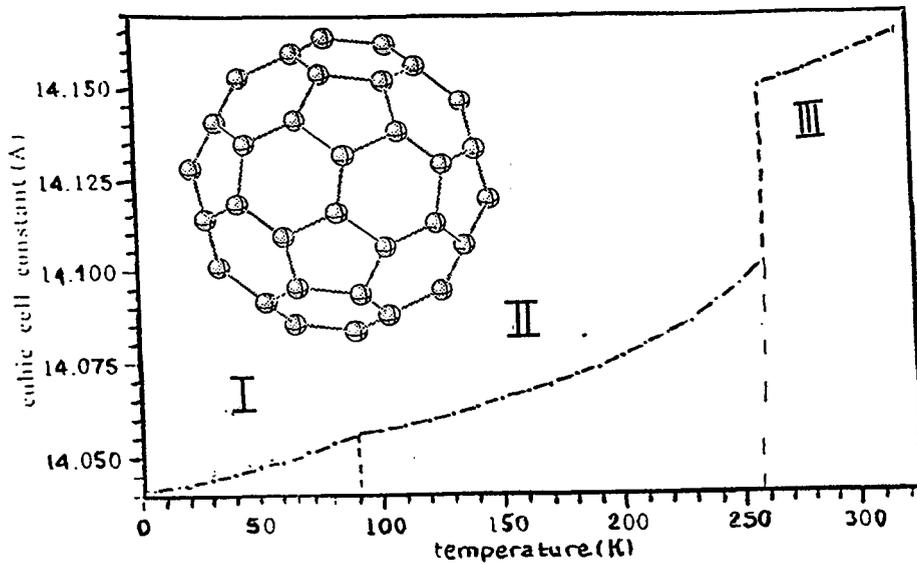


Figure III-1 : Evolution du paramètre de maille [DAV92] avec la température allant de 5 à 295 K.

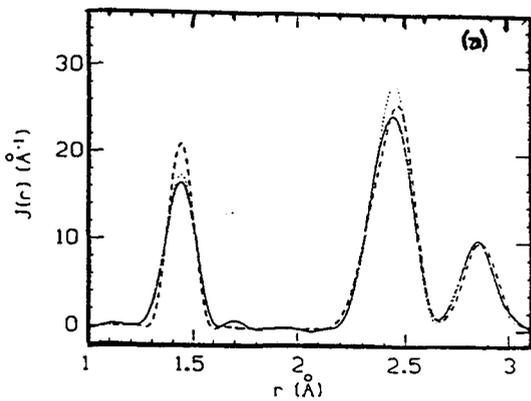


Fig.III-2a : Comparaison des fonctions  $J(r)$  [LI91]  
 —  $g(r)$  expérimentale  
 ---  $g(r)$  obtenue par des calculs théoriques [ZHA91]  
 ... ajustée avec des valeurs de  $h = 1.39 \text{ \AA}$  et  $p = 1.46 \text{ \AA}$ .

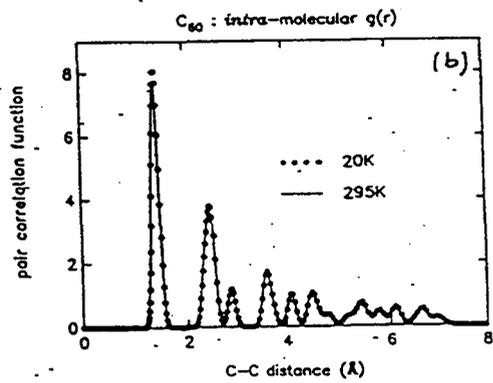


Fig. III-2b :  $g(r)$  fonction distribution radiale intramoléculaire calculée pour  $T = 20$  et  $295 \text{ K}$ . Aucun effet significatif de la température n'est observé [SOP92].

h-p comme une perturbation d'une structure "idéale" selon laquelle toutes les liaisons C-C sont équivalentes ( $h = p$  et seulement 21 distances interatomiques) et ils ont trouvé  $p = 1.44 \text{ \AA}$  et  $h = 1.40 \text{ \AA}$  à  $T = 295 \text{ K}$  avec une précision de l'ordre de  $0.01 \text{ \AA}$  sans effets significatifs de la température de 295 à 20 K (Fig.III-2b).

Au-delà de l'aspect structural, il existe un intérêt plus fondamental à mesurer les longueurs de liaison avec une meilleure précision. Dans les composés moléculaires mettant en jeu simultanément des liaisons carbone-carbone simples et doubles, tels que le fullerène, la structure électronique et les longueurs de liaison sont intimement liées. Si les orbitales  $\pi$  étaient délocalisées comme dans le graphite ou dans le benzène, toutes les longueurs de liaison seraient les mêmes (molécule plate) ; d'autre part, une différence  $p-h \approx 0.04 \text{ \AA}$  indique que la localisation des électrons sur les doubles liaisons est loin d'être complète (dans les molécules organiques :  $C-C = 1.54 \text{ \AA}$  pour  $H_3C-CH_3$  et  $C=C = 1.33 \text{ \AA}$  pour  $H_2C=CH_2$ ). L'effet de la localisation électronique sur les interactions intercomplexes a été récemment mise en évidence par N.W. Ashcroft [ASC91].

## **B - PREPARATION DE L'ECHANTILLON ET CONDITIONS EXPERIMENTALES.**

L'échantillon de fullerène  $C_{60}$  a été préparé par A. Rassat et C. Fabre au laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure de Paris. La préparation a été effectuée selon le procédé décrit par Hauffer et al [HAU90] et la purification a été faite suivant la méthode d'Allemand [ALL91].

Le composé est chauffé toute la nuit sous vide à 440 K, lavé avec du benzène deutéré puis chauffé de nouveau, toujours sous vide, pendant 12 heures.

Comme on le verra par la suite, notre étude n'a pas décelé de traces de solvant dans le produit.

Les expériences ont été effectuées sur le spectromètre 7C2 (Fig.III-3) implanté sur la source chaude du réacteur ORPHEE (Laboratoire Léon Brillouin). C'est un spectromètre à deux axes équipé d'un multidétecteur de 640 cellules espacées de  $0.2^\circ$ , couvrant ainsi  $128^\circ$ .

Deux monochromateurs sont utilisés Cu[111] ( $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$ ) et Ge[311] ( $\lambda = 0.57 \text{ \AA}$ ) qui permettant des études de l'intensité diffusée aux grands transferts de moment ( $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \theta$  allant de 0.35 à 19.8  $\text{\AA}^{-1}$ ).

L'échantillon C<sub>60</sub> de 1.5 g a été placé dans une cellule cylindrique en vanadium dont la section efficace incohérente est très importante par rapport à la section cohérente ( $\sigma_{\text{inc}} = 4.8$  barn,  $\sigma_{\text{coh}} = 0.033$  barn); par conséquent son spectre ne présente que quelques pics de Bragg peu intenses faciles à corriger. La cellule utilisée est de faible diamètre (5 mm de diamètre intérieur et de 0.1 mm d'épaisseur) afin d'avoir une hauteur ( $h = 50$  mm) suffisante en produit exposé au faisceau neutrons.

Nous avons fait des expériences avec un cryostat à queue de vanadium. Ces expériences ont été effectuées à trois températures 4 K, 150 K et 295 K afin d'étudier les 3 phases structurales du C<sub>60</sub> décrites par David et al. [DAV92].

A chaque longueur d'onde, pour une température donnée, le temps de comptage lors d'une expérience dure en moyenne 10 heures (environ 10 000 coups au moniteur). Pendant ce temps, 6 spectres en moyenne sont enregistrés dans les mêmes conditions puis comparés. Les spectres identiques sont regroupés afin d'améliorer la statistique.

Pour la calibration de la longueur d'onde et la détermination de l'angle zéro du détecteur, nous avons utilisé une poudre de nickel dont les spectres sont enregistrés dans les mêmes conditions expérimentales pour les deux longueurs d'onde à  $T = 295$  K. On obtient  $\lambda_1 = 0.5684(8) \text{ \AA}$  et  $\lambda_2 = 0.7058(13) \text{ \AA}$ .

Les calibrations de la longueur d'onde et de la résolution de la machine sont données en annexe III.

Le traitement des données, en particulier les corrections de la diffusion due à la contribution de différents matériaux constituant l'environnement de l'échantillon, a été effectuée suivant la procédure conventionnelle [CHI93]: des spectres du cryostat vide à différentes températures et des spectres de cryostat avec la cellule vide, sont enregistrés puis retirés des spectres de l'échantillon.

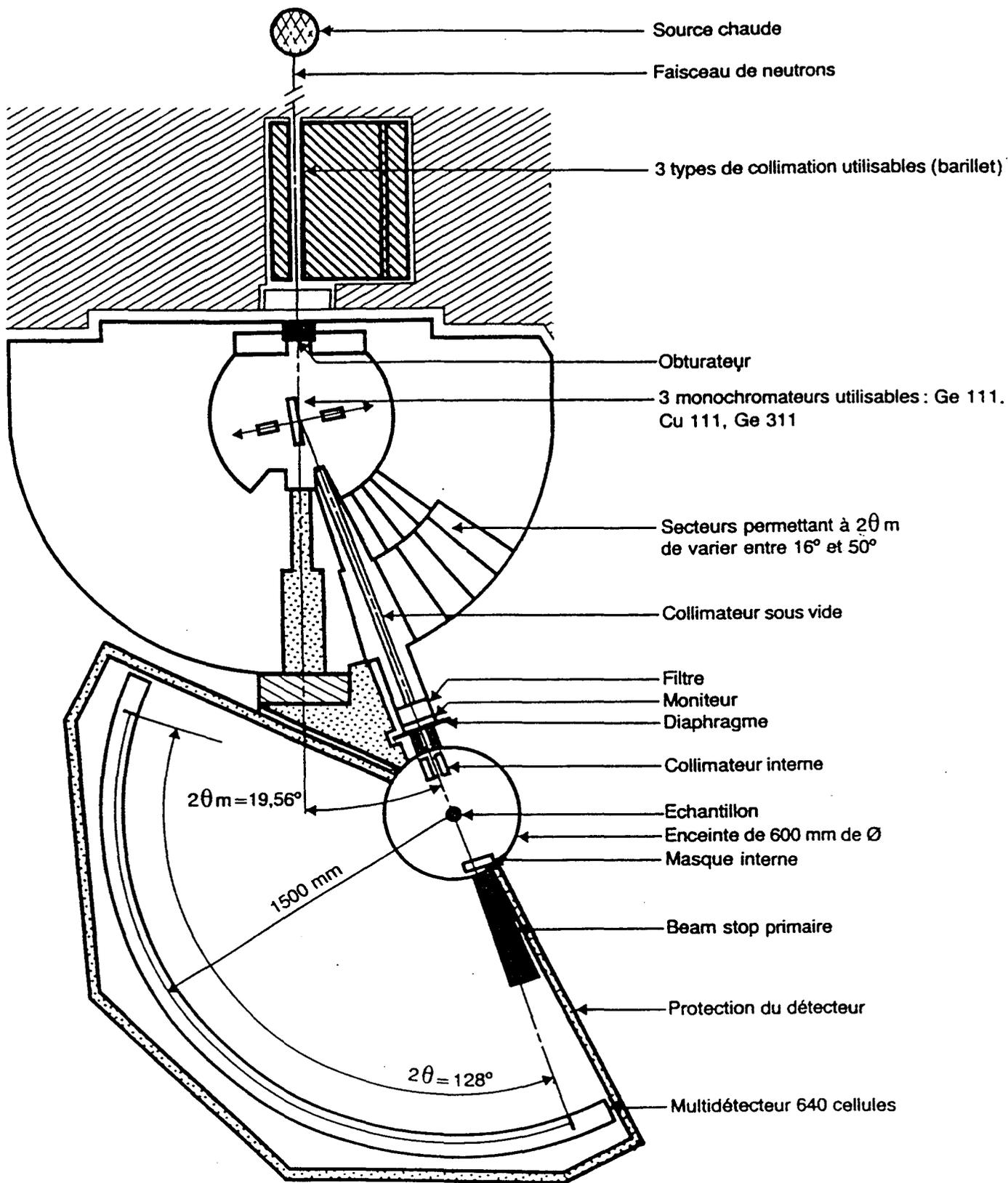


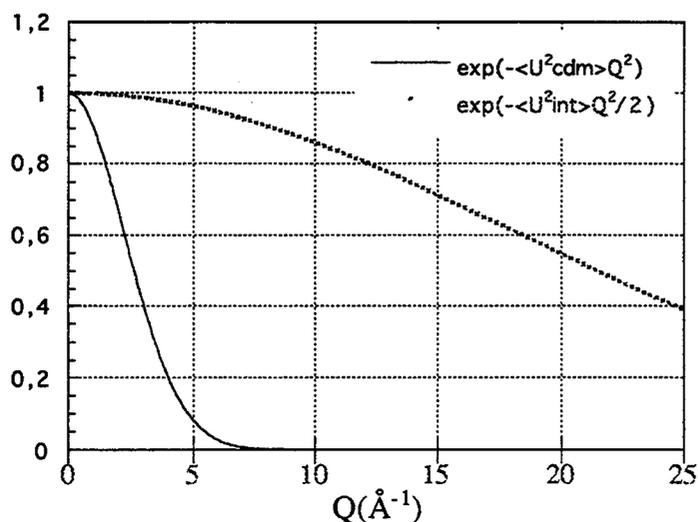
Figure III-3 : Spectromètre 7C<sub>2</sub>

## C - ANALYSE DES DONNEES ET RAFFINEMENT

Comme nous avons vu dans le chapitre I, seul le terme  $\langle F^2 \rangle$  subsiste aux grandes valeurs de  $Q$ , le terme  $\langle F \rangle^2$  étant totalement atténué d'un facteur  $e^{-\langle u^2 \rangle Q^2}$ . Nous avons vu également que ce terme  $\langle F^2 \rangle$  est indépendant du modèle de structure choisi dans le cas d'un échantillon de poudre.

Aux grandes valeurs de  $Q$ , le signal est surtout représentatif des faibles distances intramoléculaires (et de leurs fluctuations quadratiques moyennes dans le cas des molécules non parfaitement rigides). Les fluctuations quadratiques moyennes sont prises en compte sous forme de facteurs de Debye-Waller intramoléculaires, faibles par rapport au Debye-Waller du centre de masse de la molécule.

A titre d'exemple, l'étude du facteur de structure des composés  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_n$  aux grandes valeurs de  $Q$  a donné des fluctuations quadratiques moyennes des distances D-D de la molécule  $\text{ND}_3$  de l'ordre de  $3 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$  à  $T = 150 \text{ K}$  [DAM90], alors que le déplacement quadratique moyen du centre de masse de cette molécule obtenu par affinement de pics de Bragg à  $T=140 \text{ K}$  est de l'ordre de  $10^{-1} \text{ \AA}^2$ . La figure ci-dessous donne, pour comparaison, les atténuations dues aux facteurs de Debye-Waller relatifs aux fluctuations de la position du centre de masse (—,  $\langle u^2_{\text{cdm}} \rangle = 0.1 \text{ \AA}^2$ ) et aux fluctuations des distances intramoléculaires D-D (.....,  $\langle u^2_{\text{int}} \rangle = 0.003 \text{ \AA}^2$ ) pour la molécule  $\text{ND}_3$  solide. On observe qu'à partir de  $Q = 7-8 \text{ \AA}^{-1}$  le terme du centre de masse est totalement atténué correspondant à la disparition des pics de Bragg pour  $Q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ .



## 1. Facteur de structure intramoléculaire ajusté aux grands $Q$

Aux grands transferts de moment, le facteur de structure est ajusté en tenant compte des corrections d'inélasticité (correction de Placzek : cf. Chap. I) suivant l'équation :

$$S(Q) = A_0 \left( 1 + A_1 Q^2 + A_2 Q^4 + A_3 Q^6 \right) + B \sum_{i \neq j} b_i b_j j_0(Q_{\text{eff}} r_{ij}) e^{-\frac{1}{2} \langle \delta r_{ij}^2 \rangle} Q_{\text{eff}}^2 \quad \text{III-1}$$

où  $A_0, B$  sont des facteurs de normalisation et  $\frac{Q_{\text{eff}}}{Q_{\text{el}}} = 1 - \frac{m}{M_{\text{eff}}} \left( \frac{\lambda}{4\pi} \right)^2 Q_{\text{el}}^2$ .

Pour une molécule contenant  $n$  atomes, il existe  $\frac{n(n-1)}{2}$  distances interatomiques et  $\frac{n(n-1)}{2}$  facteurs de Debye-Waller; dans le cas de la molécule  $C_{60}$ , il existe 1770 distances interatomiques ( $59 \times 60 / 2$ ).

En utilisant la symétrie d'un icosaèdre tronqué, le nombre de distances interatomiques se réduit à 23 distances différentes que l'on peut exprimer toutes en fonction des distances caractéristiques des liaisons simples C-C (liaisons entre deux atomes de carbone dans un pentagone) et des liaisons doubles C=C (liaisons reliant les pentagones entre eux).

Par conséquent, le nombre de paramètres devient 31 en comptant les coefficients  $A_i, B, M, h, p$  et 23 Debye-Waller, et l'équation ajustée III-1 devient :

$$S(Q) = A_0 \left( 1 + A_1 Q^2 + A_2 Q^4 + A_3 Q^6 \right) + B \sum_{r_{ij}=1}^{23} n(r_{ij}) \bar{b}_c^2 j_0(Q_{\text{eff}} r_{ij}) e^{-\frac{1}{2} \langle \delta r_{ij}^2 \rangle} Q_{\text{eff}}^2 \quad \text{III-2}$$

avec  $n(r_{ij})$  est la multiplicité de la distance  $r_{ij}$  et  $\bar{b}_c$  la longueur de diffusion cohérente de carbone ( $\sigma_c = 4\pi \bar{b}_c^2 = 5.554$  barns).

## 2. Domaine de $Q$ utilisé dans l'ajustement

Le spectre de diffraction observé, correspond au facteur de structure total avec toutes ses composantes, intensités de Bragg et diffusion diffuse. Le problème est de savoir à partir de quelle valeur de  $Q$  seul le terme intramoléculaire  $\langle F^2 \rangle$  contribue à la diffusion diffuse, autrement dit, à partir de quelle valeur de  $Q$  (qu'on appellera  $Q_{\text{min}}$ ) on peut ajuster l'équation III-2. La précision des résultats dépend de l'étendue du domaine de  $Q$  utilisé, par conséquent, il

est très intéressant, en filtrant les pics de Bragg discernables dans la gamme de Q intermédiaire, de pouvoir étendre la gamme de Q vers les valeurs les plus faibles possibles.

A partir de  $Q > 7 \text{ \AA}^{-1}$ , il n'existe plus de pics de Bragg pour les trois températures étudiées; et à  $T = 295 \text{ K}$ , nous avons pu ajuster l'équation à partir de  $Q_{\min} = 2.6 \text{ \AA}^{-1}$  (moyennant un retrait des pics de Bragg résiduels).

## D - RESULTATS AUX GRANDS TRANSFERTS DE MOMENT

### 1. Etude des facteurs de Debye-Waller intramoléculaires

Les spectres de diffraction observés à différentes températures et pour les deux longueurs d'onde sont donnés sur les figures III-4.a-c.

Nous avons effectué d'abord un ajustement avec 31 paramètres (23 facteurs de Debye-Waller, h et p, et les constantes  $A_i$  et B).

Nous avons obtenu des valeurs  $h = 1.391(5)$  et  $p = 1.452(3)$  pour  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$  et à la température  $T = 295 \text{ K}$  (table III-1 : ajustement 1). Ces valeurs sont plus précises que les valeurs trouvées dans la littérature (table III-1).

Les valeurs des fluctuations quadratiques  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  sont données dans la table III-1. Les variations des termes  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  avec les distances  $r_{ij}$  montrent un comportement linéaire :  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = 0.0029 r_{ij}$  (Fig.III-5).

Nous avons repris les données de Herdberg obtenues à l'état gazeux par diffraction d'électrons pour voir les variations des  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  avec les distances  $r_{ij}$ . Sur la figure III-5 sont reportées les valeurs des 18 facteurs de Debye-Wallers ajustés correspondant aux 23 distances interatomiques. On observe le même comportement linéaire avec  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = 0.00294 r_{ij}$ .

En prenant les variables h et p comme variables indépendantes, nous avons exprimé les fluctuations  $\delta r_{ij}$  comme une fonction des deux fluctuations  $\delta h$  et  $\delta p$  de h et p :

$$\delta r_{ij} = \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial p} \right)_h \delta p + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial h} \right)_p \delta h \quad \text{III-3}$$

avec  $\langle \delta r_{ij} \rangle = \langle \delta p \rangle = \langle \delta h \rangle = 0 \quad \text{III-4}$

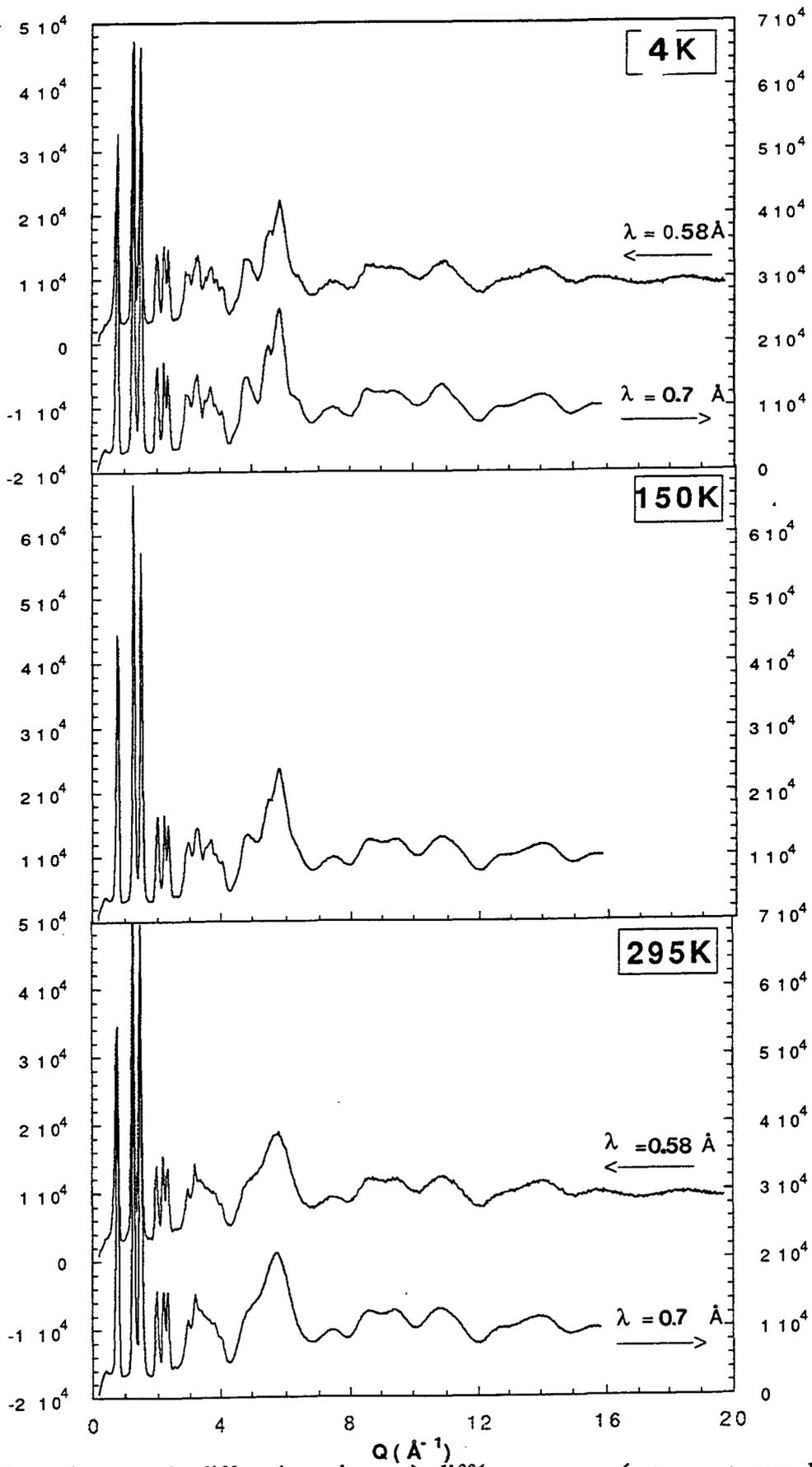


Figure III-4 : Spectre de diffraction obtenu à différentes températures et pour les deux longueurs d'onde.



Plusieurs tests ont été effectués en prenant  $\delta h$  et  $\delta p$  comme deux paramètres dépendants (par exemple  $\delta h = a \cdot \delta p$ ) mais nous avons obtenu un raffinement peu satisfaisant.

Par contre, en considérant les paramètres  $\delta h$  et  $\delta p$  comme indépendants, nous avons pu exprimer les fluctuations moyennes quadratiques  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  comme une fonction de  $\langle \delta p^2 \rangle$  et de  $\langle \delta h^2 \rangle$  selon le modèle de la marche au hasard à deux dimensions:

$$\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial p} \right)_h \langle \delta p^2 \rangle + \left( \frac{\partial r_{ij}}{\partial h} \right)_p \langle \delta h^2 \rangle$$

Ce modèle s'avère très satisfaisant, nous avons obtenu, en effet, un résidu pratiquement identique au résidu obtenu avec 23 facteurs de Debye Waller avec le grand avantage de réduire le nombre de paramètres affinés de 31 à 10.

Les valeurs de  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  obtenues, supposant ce modèle de Debye-Waller, sont reportées sur la figure III-5 (conditions d'ajustement:  $T = 295$  K,  $\lambda = 0.57$  Å et  $Q_{\min} = 4$  Å<sup>-1</sup>).

Avec un ajustement des données utilisant un nombre de paramètres réduit à 10, nous avons obtenu des valeurs  $h = 1.385(2)$  Å et  $p = 1.453(1)$  Å correspondant à  $\sqrt{\langle \delta h^2 \rangle} = 0.062$  (2) Å et à  $\sqrt{\langle \delta p^2 \rangle} = 0.068(2)$  Å sans perte notable de qualité du calcul (le facteur de résidu R est de 0.93% pour 10 paramètres et 0.92% (ajustement 1) pour 31 paramètres).

## ***2. Analyse des ajustements des facteurs de structure intramoléculaires***

Les résultats des ajustements effectués pour les 3 températures et pour les deux longueurs d'onde (ajustement de 2 à 6) sont reportés sur la table III.1. Les déviations standards sont données entre parenthèses.

Pour illustrer la qualité du raffinement obtenu, nous donnons sur la figure III-6, le spectre ajusté comparé au spectre expérimental à  $T = 295$  K pour  $Q$  allant de 2.6 à 20 Å<sup>-1</sup> après filtrage des pics de Bragg situés entre 2.9 et 3.4 Å<sup>-1</sup>. Le spectre calculé rend bien compte des données expérimentales avec un résidu qui n'a pas de structure marquée en fonction de  $Q$ , et qui est de l'ordre de la valeur de l'erreur statistique attendue.

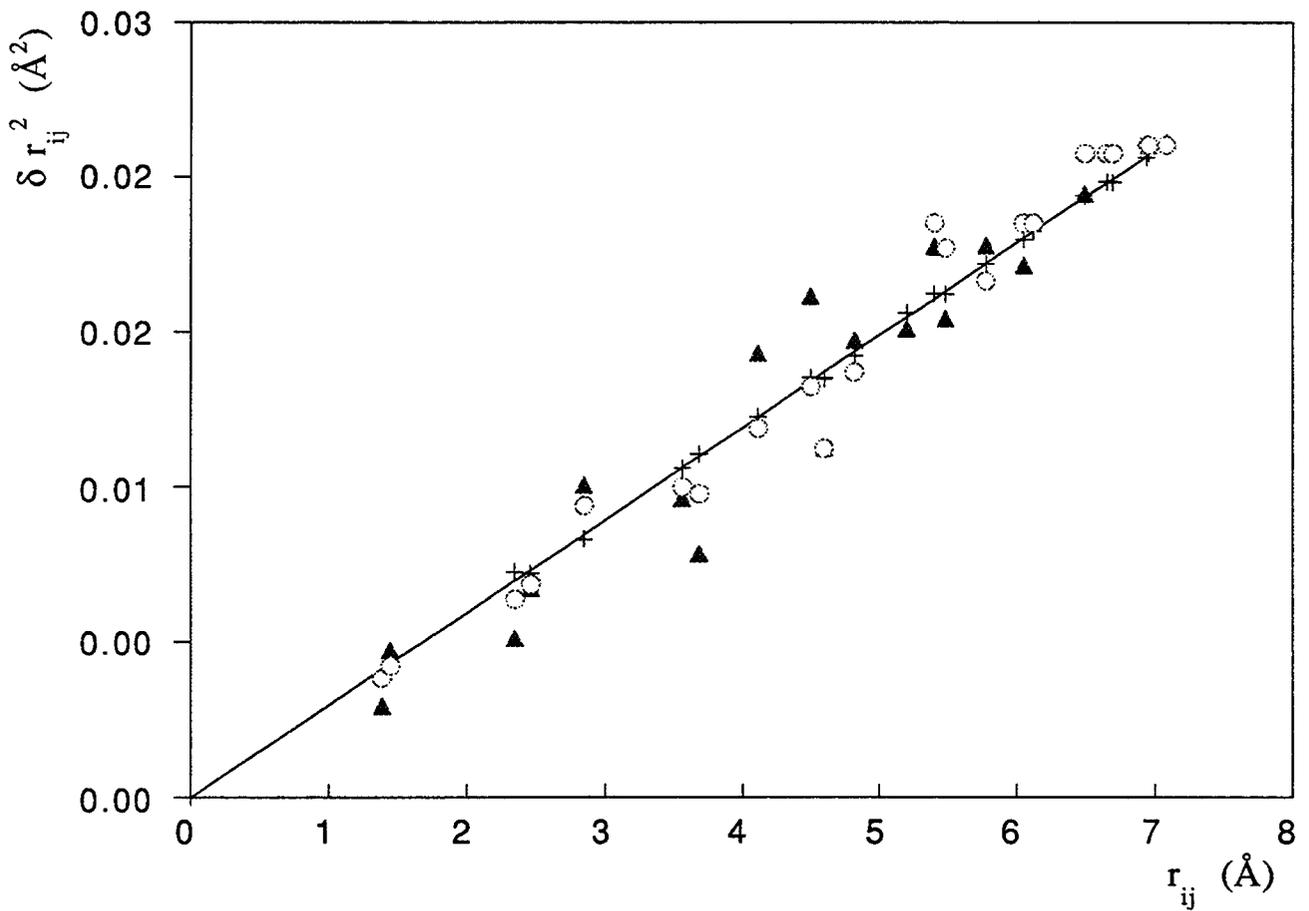


Figure III-5 : Variation des facteurs de Debye-Waller intramoléculeaires  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  avec les distances interatomiques  $r_{ij}$  :

▲ valeurs obtenues par Hedberg et al. [HED91]

○ valeurs ajustées en utilisant 23 facteurs de Debye-Waller différents

+ valeurs ajustées à partir du modèle utilisé dans l'équation (marche au hasard à deux dimensions).

Afin de discuter de la qualité du raffinement et la précision des valeurs  $h$  et  $p$  obtenues, nous avons choisi un  $Q_{\min} = 6.5 \text{ \AA}^{-1}$  pour analyser les spectres expérimentaux obtenus avec les 2 valeurs de longueurs pour les trois températures (tous les points expérimentaux sont utilisés pour  $T = 150$  et  $295 \text{ K}$  alors que pour  $T = 4 \text{ K}$  nous avons dû filtrer les pics de Bragg existants encore dans les intervalles  $7-7.2$  et  $8.1-8.5 \text{ \AA}^{-1}$ ).

On a également fait figurer sur la table III-1 les résultats de l'ajustement effectué pour  $Q_{\min} = 4 \text{ \AA}^{-1}$  à  $T = 295 \text{ K}$  (ajustement 5).

La meilleure précision sur les valeurs  $h$  et  $p$  est obtenue pour  $\lambda = 0.7 \text{ \AA}$  et  $Q_{\max} = 16 \text{ \AA}^{-1}$  (pour laquelle nous disposons de spectres ayant une bonne statistique avec un nombre de coups au moniteur plus important).

Exemple : à  $T = 4 \text{ K}$  (ajustements 2 et 3) on trouve :

$$h = 1.3814(27) \text{ \AA}, p = 1.4597(18) \text{ \AA} \text{ pour } \lambda = 0.57 \text{ \AA}$$

$$h = 1.3827(17) \text{ \AA}, p = 1.4630(10) \text{ \AA} \text{ pour } \lambda = 0.7 \text{ \AA}$$

Cependant, les fluctuations quadratiques moyennes  $\langle \delta h^2 \rangle$  et  $\langle \delta p^2 \rangle$  sont obtenues avec plus de précision pour  $\lambda = 0.58 \text{ \AA}$  puisque, dans ce cas l'extension du domaine de  $Q$  allant jusqu'à  $20 \text{ \AA}^{-1}$  permet de mieux analyser l'atténuation du signal résultant des facteurs de Debye-Waller intramoléculaire :

$$\text{à } T = 4 \text{ K on a } \sqrt{\langle \delta h^2 \rangle} = 0.061(3) \text{ \AA}, \sqrt{\langle \delta p^2 \rangle} = 0.059(2) \text{ \AA} \text{ pour } \lambda = 0.5 \text{ \AA}$$

$$\sqrt{\langle \delta h^2 \rangle} = 0.054(6) \text{ \AA}, \sqrt{\langle \delta p^2 \rangle} = 0.063(8) \text{ \AA} \text{ pour } \lambda = 0.7 \text{ \AA}$$

N°	$\lambda$ (Å)	T (K)	[Q <sub>min</sub> , Q <sub>max</sub> ] (Å <sup>-1</sup> )	h (Å)	$\sqrt{\langle \delta h^2 \rangle}$ (Å)	p (Å)	$\sqrt{\langle \delta p^2 \rangle}$ (Å)	$\rho$ (Å)	n(h)	n(p)	résidu %	Commentaires
		530		1.398(10)	0.062(8)	1.456(6)	0.065(5)					diffusion e <sup>-</sup> [HED91]
		5		1.391(20)		1.455(12)						diff. neutron [DAV92]
		10		1.40(1)		1.45(5)						diff. neutron [HUR92]
		110		1.399(7)		1.445(5)						diff. neutron [BUR92]
		300		1.39(7)		1.46(1)						diff. neutron [LI91]
		20-295		1.40(1)		1.44(1)						diff. neutron [SOP92]
1	0.5684(6)	295	4 - 20	1.391(5)		1.452(3)		3.544(6)			0.92	31 paramètres ajustés
2	0.5684(6)	4	6.5 - 20	1.3814(27)	0.061(3)	1.4597(18)	0.059(2)	3.547(4)	1.570	1.215	0.30	9 paramètres ajustés
3	0.7058(13)	4	6.5 - 16	1.3827(17)	0.054(6)	1.4630(10)	0.063(8)	3.554(4)	1.576	1.212	0.31	(pas de correction de recul)
4	0.7058(13)	150	6.5 - 16	1.3928(10)	0.050(8)	1.4554(5)	0.066(8)	3.551(2)	1.522	1.239	0.50	
5	0.5684(6)	295	4 - 20	1.3894(21)	0.062(2)	1.4533(11)	0.068(2)	3.543(4)	1.526	1.237	0.93	
6	0.5684(6)	295	6.5 - 20	1.3889(32)	0.062(4)	1.4541(17)	0.073(4)	3.544(6)	1.530	1.235	0.63	
7	0.7058(13)	295	4 - 16	1.3906(10)	0.054(7)	1.4535(6)	0.071(7)	3.545(2)	1.523	1.238	0.47	
8	0.7058(13)	295	6.5 - 16	1.3933(18)	0.053(8)	1.4545(9)	0.070(8)	3.550(4)	1.518	1.241	0.20	
9	0.5684(6)	295	0 - 20	<b>1.3909(10)</b>	<b>0.057(2)</b>	<b>1.4527(7)</b>	<b>0.067(2)</b>	3.545(2)	1.520	1.240	<b>0.57</b>	11 paramètres ajustés
10	0.5684(6)	295	1.6 - 10	1.3905(30)	0.081(15)	1.4530(20)	0.044(14)				0.66	(pas de correction de recul)
11	0.7058(13)	295	0 - 20	<b>1.3913(22)</b>	<b>0.063(8)</b>	<b>1.4524(11)</b>	<b>0.066(6)</b>	3.544(4)	1.518	1.241	<b>0.68</b>	

Table III-1 : Résultats des ajustements effectués pour différentes températures et différentes longueurs d'onde dans différents domaines de Q.

	A <sub>0</sub>	B	h	$\langle \delta h^2 \rangle$	p	$\langle \delta p^2 \rangle$	recul	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>
A <sub>0</sub>	1.000									
B	0.421	1.000								
h	-0.005	0.047	1.000							
$\langle \delta h^2 \rangle$	-0.044	0.099	0.023	1.000						
p	0.033	-0.054	-0.763	0.094	1.000					
$\langle \delta p^2 \rangle$	0.169	0.165	-0.062	-0.782	-0.015	1.000				
recul	-0.012	-0.105	-0.153	-0.082	0.143	0.030	1.000			
A <sub>1</sub>	-0.880	-0.332	-0.039	-0.067	-0.049	-0.178	0.074	1.000		
A <sub>2</sub>	0.771	0.277	0.077	-0.076	-0.066	0.154	-0.119	-0.097	1.000	
A <sub>3</sub>	-0.603	-0.241	-0.108	0.076	0.082	-0.133	0.150	0.087	-0.986	1.000

Table III-2

Un certain nombre de tests ont été effectués pour regarder l'influence de la valeur de  $Q_{\min}$  utilisé et celle du filtrage des pics de Bragg sur les valeurs de  $h$  et  $p$ . La variation de la valeur de  $h$  la plus importante pour  $Q_{\min}$  allant de 2,6 à 11  $\text{\AA}^{-1}$  est de  $4.10^{-3}$   $\text{\AA}$  au maximum. Par exemple,  $h$  varie de 1.3906(10)  $\text{\AA}$  pour  $Q_{\min} = 4 \text{\AA}^{-1}$  à 1.3933(18)  $\text{\AA}$  pour  $Q_{\min} = 6.5 \text{\AA}^{-1}$  (ajustement 7 et 8).

On peut confirmer la stabilité des valeurs de  $h$  et  $p$  obtenues en examinant la matrice de covariance, donnée en table III-2. En effet, en considérant que toute corrélation de l'ordre de 0.05 est négligeable, on observe que les paramètres  $h$  et  $p$  sont seulement couplés entre eux (coefficient de corrélation de -0.7663) et dépendent très peu des autres paramètres du calcul.

Une faible corrélation également existe entre  $h$  et  $p$  et le coefficient de recul, ce que l'on pouvait attendre puisque la correction de recul affecte l'échelle de  $Q$ . Cependant, la masse effective de recul est tellement importante (plus de 700g) que son effet est négligeable, par la suite on néglige la correction de recul (la masse effective est prise comme infinie).

### *3. Effet de la température*

Considérons maintenant le comportement des paramètres  $h$  et  $p$  en fonction de la température. Sur la figure III-7 on a reporté les variations de  $h$  et de  $p$  avec la température pour  $\lambda = 0.7 \text{\AA}$  et  $Q_{\min} = 6.5 \text{\AA}^{-1}$  (ajustement 3, 4 et 8).

On observe une augmentation de la longueur de la double liaison  $h$  de 1.3827 à  $T = 4 \text{ K}$  à 1.3933  $\text{\AA}$  à  $T = 295 \text{ K}$  ( $\Delta h = 0.0106 \text{\AA}$ ), et une contraction de la liaison simple  $p$  de 1.4630 à 1.4545  $\text{\AA}$  à  $T = 295 \text{ K}$  ( $\Delta p = -0.0085 \text{\AA}$ ).

Il est à remarquer que l'effet de température est très faible sur le rayon de la sphère formée par les 60 atomes de carbone (table III-1). En effet, en observant les raffinements effectués dans le même domaine de  $Q$  on trouve :

$$\rho_{4\text{K}} = 3.554(4) \text{\AA} \quad (\text{ajustement 3})$$

$$\rho_{50\text{K}} = 3.551(2) \text{\AA} \quad (\text{ajustement 4})$$

$$\rho_{295\text{K}} = 3.550(4) \text{\AA} \quad (\text{ajustement 8})$$

Ceci montre bien la compensation presque complète entre les effets de température sur  $h$  et  $p$  conduisant à une valeur sensiblement constante de rayon de la sphère. La variation de  $p$  dans toute la gamme de température étudiée est de  $4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}$  soit de l'ordre de grandeur des incertitudes sur ce paramètre.

Comme les deux paramètres  $p$  et  $h$  sont très corrélés, les erreurs sur la détermination de l'une des longueurs pourraient être compensées par celles de l'autre avec un rayon de la sphère pratiquement constant. Par conséquent, nous nous sommes posés la question de la réalité physique des effets de température obtenus sur les longueurs  $h$  et  $p$ .

Ces études ont été reprises en exprimant toutes les distances interatomiques en fonction de deux nouveaux paramètres  $p-h$  et  $2p+h$  ( qui est proche de la valeur du rayon de la sphère) au lieu de  $p$  et  $h$ .

Les résultats ont montré que les corrélations entre ces deux nouveaux paramètres sont presque disparues (coefficient de corrélation de 0.09), de ce fait le paramètre  $p-h$  est déterminé avec plus de précision:

A  $T = 4 \text{ K}$   $p-h = 0.078 (3) \text{ \AA}$ ,  $2p+h = 4.2982 (14)$  et à  $T = 150$  et  $295 \text{ K}$   $p-h = 0.059 (3) \text{ \AA}$ ,  $2p+h = 4.2962 (10)$  pour  $Q$  allant de  $6.5$  à  $20 \text{ \AA}^{-1}$ . Ces résultats confirment bien l'effet de température observé sur les distances  $p$  et  $h$ .

La diminution de la longueur de la double liaison  $h$  à basse température peut s'interpréter comme résultant d'une localisation des électrons sur la double liaison.

Pour proposer une approche un peu plus quantitative de ce phénomène, nous avons essayé de déterminer le nombre  $n$ , caractère partiel de la liaison multiple ( $n = 1$  pour une simple liaison,  $n = 2$  pour une double liaison). Ce nombre nous renseignera sur les caractéristiques de la liaison puisqu'il est très corrélé avec la longueur de liaison, en effet plus  $n$  est important, plus la liaison est courte.

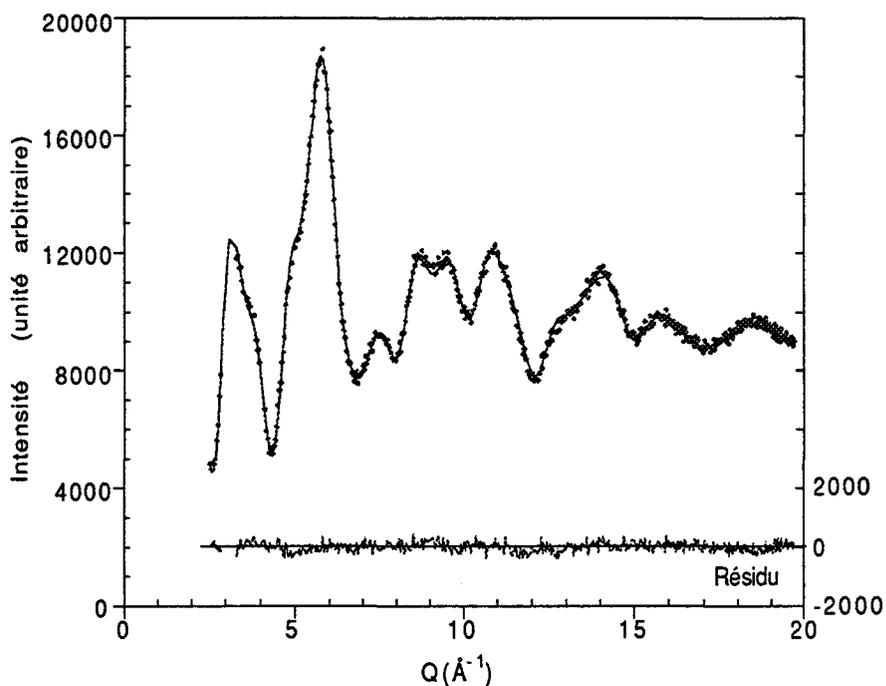


Figure III-6 : Spectre ajusté (—) comparé au spectre expérimental (●) à  $T = 295$  K avec une longueur d'onde  $\lambda = 0.5$  Å. La différence des 2 spectres (résidu) n'est pas structurée.

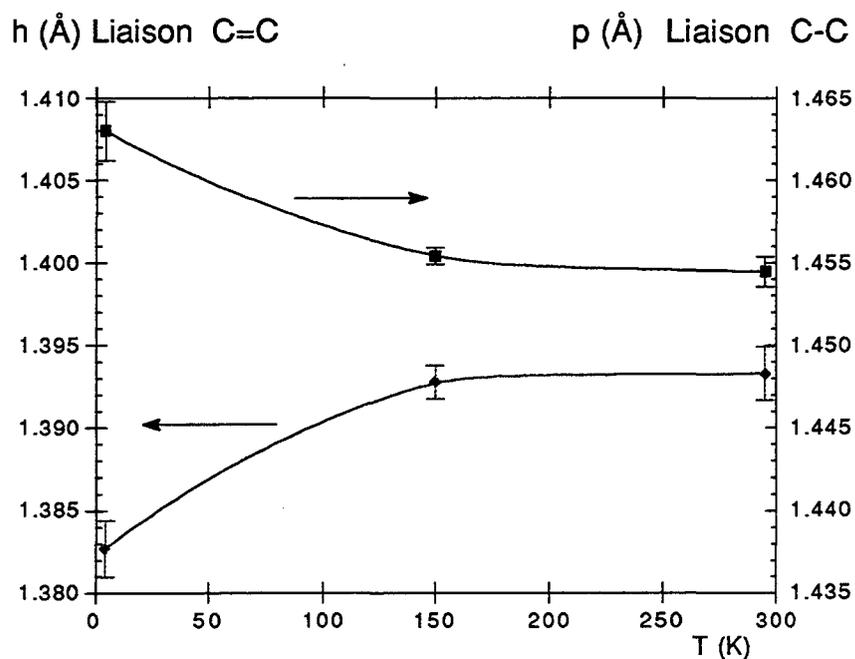


Figure III-7 : Evolution des paramètres h et p avec la température.

Selon le modèle de Pauling [PAU60], le plus souvent utilisé ;

$$n = \exp[C(L_n - L_1)] \quad \text{III-5}$$

avec  $L_1$  est la longueur de la liaison simple ( $L_1 = 1.541 \text{ \AA}$  pour la liaison C-C)

$L_n$  est la longueur de la liaison ayant un caractère partiel de la double liaison

La constante est obtenue aisément  $C = -3.398$  à partir de la longueur de la double liaison  $L_2 = 1.337 \text{ \AA}$ .

La détermination de  $n$  à partir de ce modèle simple est souvent incorrecte puisque les longueurs de liaison, et par conséquent  $n$ , dépendent également de l'arrangement des molécules.

En appliquant le modèle de Pauling au cas du benzène, nous avons trouvé une valeur de  $n = 1.61$  qui correspondrait à 3.66 orbitales  $\pi$  au lieu de 3. De même pour la molécule  $C_{60}$ , la valeur de  $n$  calculée correspond à 39  $\pi$  orbitales au lieu de 30.

Si on considère une petite fluctuation,  $\delta n$  correspondant à une fluctuation  $\delta L_n$ , à partir de l'équation III-5, on a :

$$\delta n = C \exp C(L_n - L_1) \delta L_n = C n \delta L_n \quad \text{III-6}$$

en écrivant  $\delta n = n - \bar{n}$  et  $\delta L_n = L_n - \bar{L}$

On peut écrire l'équation sous une forme différentielle autour de la valeur moyenne :

$$\frac{n - \bar{n}}{n} = C(L_n - \bar{L}) \quad \text{III-7}$$

avec  $L_n = h$  ou  $p$ .

L'ajustement de l'équation III-7 donne une valeur moyenne de  $\bar{n} = 1.333$  pour 30 électrons uniformément délocalisés sur les 90 liaisons (de la molécule  $C_{60}$ ) avec une longueur moyenne  $\bar{L} = \frac{h + 2p}{3}$ .

Les valeurs de  $n$  calculées selon l'équation III-7 pour les deux liaisons  $h$  et  $p$  à différentes températures sont données dans la table III-3. En passant de  $T = 4 \text{ K}$  à  $T = 295 \text{ K}$ , on observe une diminution de  $n$  de 1.575 à 1.52 pour la double liaison alors que le nombre  $n$  augmente de 1.21 à 1.24 pour la liaison simple  $p$ . Par ce calcul simple, il est donc possible de donner un aspect quantitatif à la localisation des électrons sur la double liaison à basse température qui s'accompagne d'un raccourcissement de la longueur de la double liaison  $h$ .

T(K)	4	295
n (p)	1.21	1.24
n (h)	1.575	1.52

Table III-3 : Valeurs du nombre n correspondant aux longueurs de liaisons p et h pour T = 4 K et T = 295 K.

Cette localisation accompagne l'apparition d'un ordre orientationnel, résultant de l'augmentation des interactions d'une molécule avec ses molécules voisines. Le raffinement de la structure à basse température (T = 5 K) [DAV92] aboutit à un arrangement des molécules tel que le pentagone d'une molécule soit en face d'un hexagone d'une molécule adjacente. Cet alignement a pour effet, une élongation de la longueur de la liaison simple.

#### *4. Détermination des impuretés*

Puisque l'on connaît la capacité des poudres de fullerène C<sub>60</sub> à absorber les gaz et les liquides, notre étude doit prendre en compte les éventuelles impuretés dans l'échantillon et éventuellement leur identification.

Lors de sa préparation, l'échantillon poudreux de C<sub>60</sub> a été lavé avec du benzène deutéré, et conservé sans précaution particulière au contact de l'air. Nous avons donc recherché une contamination éventuelle par de l'oxygène moléculaire ou du benzène deutéré.

Cette contamination, dans un premier temps, a été testée en introduisant dans l'équation III-2 une contribution du facteur de structure de la molécule d'oxygène et / ou du benzène multipliée par un facteur de normalisation B<sub>x</sub>. Les valeurs des paramètres moléculaires, à savoir les distances interatomiques et leurs fluctuations quadratiques utilisés sont celles trouvées dans la littérature [CYV68]. Avec cette méthode nous avons ajusté uniquement le facteur de normalisation B<sub>x</sub>, de sorte que sa valeur donne directement le taux de l'impureté. Cette méthode n'a pas permis de détecter ou de quantifier la présence des impuretés dans l'échantillon puisque le fait d'ajouter un paramètre supplémentaire ne permet pas d'améliorer la qualité de l'ajustement des données expérimentales ne donne pas satisfaction.

Nous avons donc, dans un second temps, regardé l'effet d'une addition (ou d'un retrait) d'un certain pourcentage d'oxygène et de benzène deutéré sur le raffinement précédemment obtenu (dégradation ou amélioration du résidu du calcul). Le raffinement n'a pas été amélioré quel que soit le pourcentage d'impureté introduit arbitrairement. De plus, une dégradation significative de la qualité du raffinement est observée si l'on ajoute (ou retire) 1% du benzène ou 11% d'oxygène O<sub>2</sub>. Vu la section efficace cohérente (de l'oxygène  $\sigma_o = 4.235$  barns), la sensibilité à l'oxygène O<sub>2</sub> aurait dû être de l'ordre de 1% . En fait, le grand nombre de distances interatomiques du C<sub>60</sub> conduit à une amplification du signal qui est défavorable à la sensibilité aux petites molécules rigides. Le facteur de normalisation B pour le C<sub>60</sub> est multiplié par 59.60 b<sub>c</sub><sup>2</sup> alors que pour l'oxygène, il est multiplié par 2b<sub>o</sub><sup>2</sup>.

## **E - DESCRIPTION DU FACTEUR DE STRUCTURE TOTAL A T = 295 K (ROTATION LIBRE SUR UNE SPHÈRE)**

Dans le cadre du modèle isotrope (rotation libre de la molécule sur une sphère), nous pouvons donner une description complète du facteur de structure total. Pour cela nous allons d'abord déterminer le facteur de diffusion élastique cohérent S<sub>c</sub>(Q) (intensité de Bragg) puis le facteur de diffusion diffuse statique S<sub>d</sub>(Q).

### ***1. Facteur de diffusion élastique cohérent S<sub>c</sub>(Q)***

A partir de l'équation I-28 (Chap.I), le facteur de diffusion élastique cohérent s'écrit dans le cas d'un monocristal [LOV84].

$$S_c(Q) = N \frac{(2\pi)^3}{v_0} \sum_{hkl} \langle F \rangle^2 e^{-2WQ^2} \delta(Q - \tau_{hkl}) \quad \text{III-8}$$

v<sub>0</sub> est le volume de la maille primitive.

La somme est effectuée sur les sites du réseau réciproque et  $\tau_{hkl}$  le vecteur réseau réciproque correspondant avec  $\tau_{hkl} = 2k_0 \sin\theta_{hkl}$  ( $\theta_{hkl}$  est l'angle de Bragg).

Pour un échantillon poudreux (spectre de Debye Scherrer), il faut intégrer l'équation III-8 sur toutes les orientations du vecteur réciproque (ce qui est équivalent à prendre la

moyenne sur toutes les orientations de  $\mathbf{Q}$ . En tenant compte du facteur géométrique on obtient [LOV84] :

$$S_c(\mathbf{Q}) = \frac{\pi^2 N}{v_0 k_0^3} \sum_{\tau_{hkl}} \frac{\langle F \rangle^2 e^{-2WQ^2}}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \delta(\mathbf{Q} - \tau_{hkl}) \quad \text{III-9}$$

Pour la rotation isotrope dans le cas de la molécule  $C_{60}$  :

$$\langle F \rangle = 60 \bar{b}_c j_0(Q\rho) \quad \text{III-10}$$

où  $\rho$  est le rayon de la sphère formée par les atomes de carbone,  $\bar{b}_c$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome de carbone et  $j_0$  est la fonction de Bessel sphérique d'ordre 0 (Fig.I-1 Chap. I).

A cause de la faible résolution du spectromètre  $7C_2$ , nous avons travaillé sur les six premiers pics de Bragg observés qui sont les plus intenses : (111), (220), (311+222), (331+420), (422) et (333).

En supposant que le modèle isotrope reflète bien le désordre orientationnel dans cette phase haute température, l'intensité expérimentale s'écrit :

$$I_{\text{exp}} = CM_{hkl} \frac{\langle F(\mathbf{Q}_{hkl}) \rangle^2 e^{-2WQ_{hkl}^2}}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \quad \text{III-11}$$

$C$  est le facteur d'échelle,  $M_{hkl}$  est la multiplicité de la réflexion  $hkl$  et  $W$  le facteur de Debye Waller du centre de masse de la molécule.

En posant l'intensité calculée sans facteur de Debye-Waller,

$$I_{\text{cal}} = M_{hkl} \frac{\langle F(\mathbf{Q}_{hkl}) \rangle^2}{\sin 2\theta_{hkl} \sin \theta_{hkl}} \quad \text{III-12}$$

un ajustement du rapport de l'intensité expérimentale supposée sur l'intensité calculée  $\frac{I_{\text{exp}}}{I_{\text{cal}}} = C e^{-2WQ^2}$  permet d'obtenir un facteur de Debye Waller  $W = 0.015 \pm 0.005 \text{ \AA}^2$ .

A partir de ces valeurs il a été possible de reconstruire le spectre des intensités de Bragg  $S_c(\mathbf{Q})$  (figure III-8b) pour 115 réflexions en convoluant les intensités calculées par la résolution du spectromètre  $7C_2$  déterminée expérimentalement (Annexe III) . (pics de Bragg supposés de forme gaussienne et de largeur donnée par la fonction de résolution de  $7C_2$ ).

Comme la résolution de la machine est faible, on observe un recouvrement des pics de Bragg quand  $Q$  augmente (dès  $Q > 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  on observe des massifs).

## 2. Facteur de diffusion diffuse $S_d(Q)$

Le spectre expérimental de la diffusion diffuse est obtenu en retirant la contribution du facteur de diffusion élastique  $S_c(Q)$  en tenant compte du facteur de normalisation.

Pour décrire le désordre orientationnel de la molécule et tenir compte des mouvements d'oscillations de son centre de masse, il faut ajouter le terme  $B_1 \langle F \rangle^2 e^{-2W}$  dans l'équation III-2 avec  $B_1$  une constante de normalisation et  $\langle F \rangle^2 = (60 \bar{b}_c j_0(Q\rho))^2$ .

Nous avons effectué un ajustement de la diffusion diffuse dans tout le domaine de  $Q$ . Dans l'ajustement final, nous avons évité de prendre les points qui sont proches des pics de Bragg importants (30 points parmi les 640 points expérimentaux). En effet, la forme des pics de Bragg sur le spectromètre 7C2 n'est pas exactement gaussienne, et la différence de profil entre pics calculés et pics expérimentaux de grande intensité perturbe l'analyse..

Les résultats de l'ajustement sont donnés en caractère gras dans la table III-1 (Ajustement 9 et 11). Onze paramètres sont utilisés : les 9 paramètres habituels (sans la correction de recul), le paramètre  $B_1$  introduit et le facteur de Debye-Waller lié au mouvement de translation du centre de masse.

Nous avons obtenu un rapport des constantes de normalisation  $B/B_1 = 59.3$  valeur à 1% près de la valeur théorique  $B/B_1 = 60$ . De même, le facteur de Debye-Waller du centre de masse ajusté dans l'analyse du spectre complet est  $W = 0.0157(8) \text{ \AA}^2$ , valeur très comparable à celle obtenue à partir de l'ajustement des intensités des pics de Bragg ( $W = 0.01515(5) \text{ \AA}^2$ ).

Les valeurs trouvées  $h$  et  $p$  sont les plus fiables, étant donné que l'ajustement est effectué dans tout le domaine de  $Q$  accessible. De plus tout le spectre expérimental est élucidé à haute température. Nous pouvons confirmer de ce fait que les valeurs  $h$  et  $p$  sont indépendantes du domaine de  $Q$  choisi. Si l'on utilise, par exemple, un domaine limité de  $Q$  (1.6 à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ ) on retrouve les mêmes valeurs de  $h$  et  $p$  (ajustement 10), mais il existe un effet sur les précisions.

Sur la figure III-8.a, nous reportons la contribution des composantes de la diffusion diffuse due uniquement au désordre orientationnel.

Les contributions du facteur de structure élastique  $S_c(Q)$  (intensité de Bragg) et le facteur de diffusion diffuse  $S_d(Q)$  dans le facteur de structure total  $S(Q)$ , dans le domaine de  $Q$  allant de 0 à  $8 \text{ \AA}^{-1}$  sont données sur les figures III-8.b et 8.c.

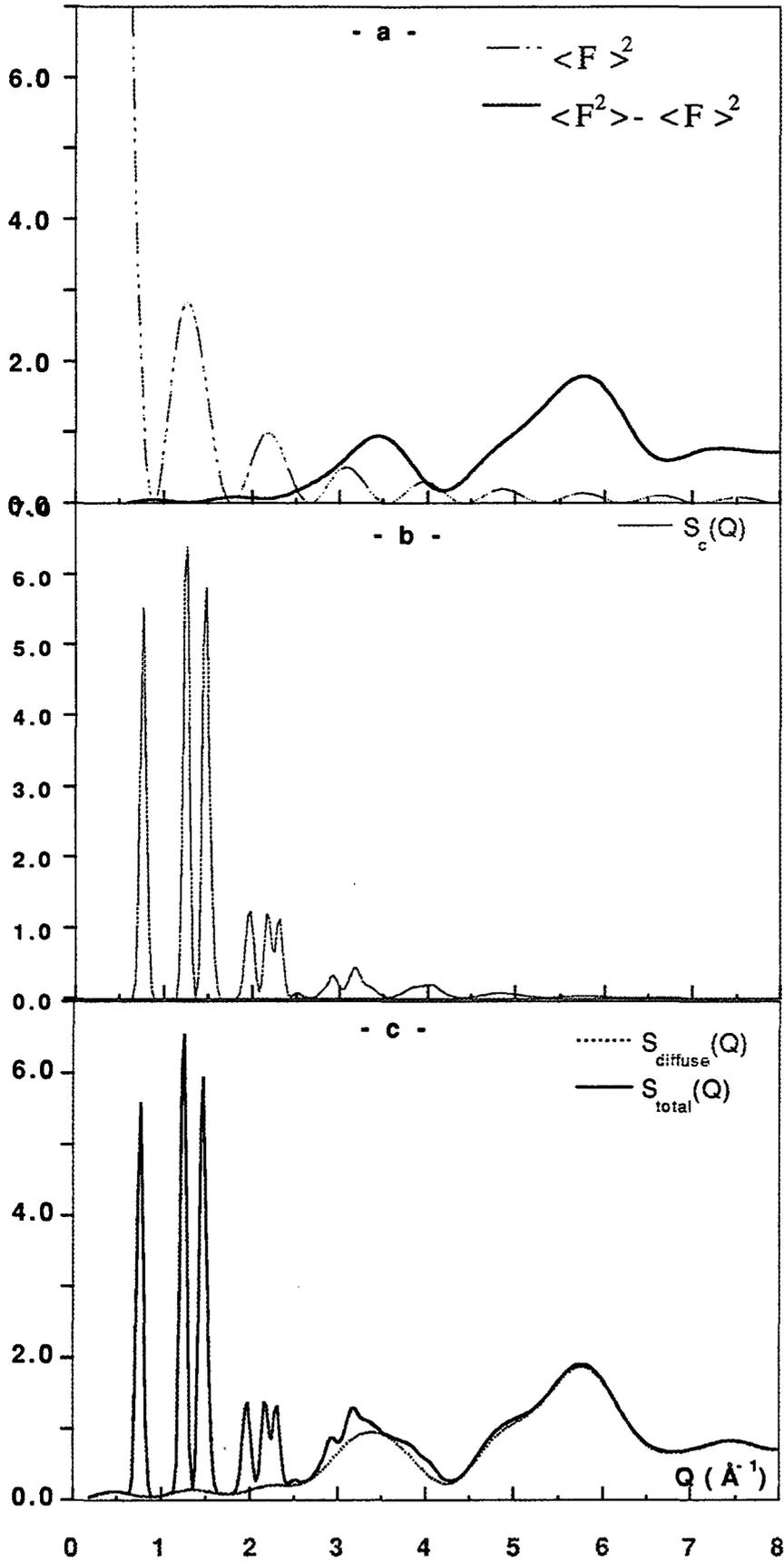


Figure III-8 : Facteur de structure statique  $S_d(Q)$  à  $T = 295$  K avec ses différentes composantes.



## F - DISCUSSION

L'utilisation de la diffusion diffuse aux grands transferts de moment nous a permis de déterminer avec une grande précision la géométrie de la molécule C<sub>60</sub>.

Suite à l'examen du résidu des raffinements (table III-1), on peut affirmer, au vu de la précision des mesures effectuées, qu'une statistique de comptage satisfaisante a été obtenue sur le spectromètre 7C<sub>2</sub> et que tous les types de correction ont été soigneusement effectués.

Comme on l'a constaté dans le paragraphe C-2, les longueurs de liaison h et p ne sont pratiquement pas corrélées avec les autres paramètres (table III-2), ce qui explique la précision atteinte dans les résultats de cette analyse. En effet, toutes les distances intramoléculaires intervenant dans l'argument de la fonction de Bessel sphérique (équation III-2) sont reliées aux seuls paramètres h et p qui sont ainsi définis de façon redondante.

D'autre part, une mauvaise évaluation des autres paramètres qui n'interviennent pas dans l'interférence des 23 fonctions des Bessel sphériques normalisées n'affecte pas la résolution obtenue sur les longueurs h et p. Aux incertitudes sur les longueurs h et p, il convient d'ajouter les incertitudes provenant de la calibration de la longueur d'onde qui est de l'ordre de 1/1000.

Cette précision, pour la première fois atteinte, a permis l'étude de la dépendance en température des longueurs de liaison h et p à l'état solide.

La validité du modèle géométrique de l'icosaèdre tronqué pour la molécule C<sub>60</sub> est vérifiée une fois de plus. D'ailleurs le résidu est pratiquement celui attendu par les incertitudes dûes à la statistique d'accumulation des neutrons et n'a pas de structure marquée en fonction de Q (Fig. III-6).

Pour tester de manière critique la précision sur les longueurs h et p, nous avons pris le cas d'une molécule déformée en supposant par exemple l'allongement de l'un des axes de la sphère (prolate). Nous avons construit plusieurs spectres simulés caractéristiques de cette géométrie avec un bruit statistique équivalent à celui des données expérimentales. Dès que l'allongement du diamètre atteint un millième d'angström on observe une augmentation

significative du résidu du raffinement et cette observation conforte la précision donnée sur les longueurs  $h$  et  $p$ .

Etant donné la validité de la procédure du raffinement avec un nombre réduit de paramètres, ce type d'expériences et de traitement de données, peut facilement être étendu à une molécule  $C_{60}$  contenant un ion métallique (seulement deux paramètres supplémentaires); il serait particulièrement intéressant de déterminer la distance métal-carbone et le facteur de Debye Waller correspondant.

L'étude des dérivés substitués de  $C_{60}$  serait certainement possible bien que plus difficile. En effet, la substitution pourrait être accompagnée d'une distorsion de la sphère et d'une multiplicité des longueurs de liaisons, dans un tel cas le nombre de paramètres augmenterait d'une manière dramatique.

Enfin, il est intéressant de souligner que le fullerène  $C_{60}$  présente, à la température ambiante, un système idéal de base pour étudier le désordre orientationnel. En effet le spectre de diffraction peut être décrit par un facteur de structure total calculé dans le cas simple de la rotation libre où il n'existe pas de corrélations intermoléculaires.

## ANNEXE III-A

Tous les types de calibration ont été effectués en utilisant une poudre de nickel dont le spectre est porté sur la figure A.III-1.

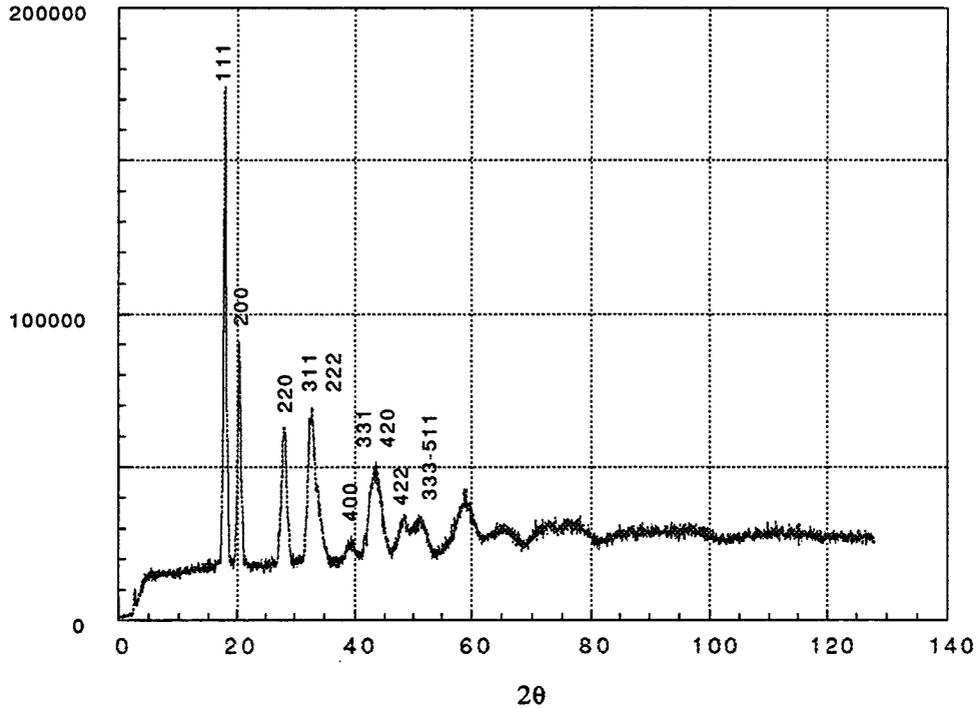


Figure A-III-1 : Spectre de diffraction du nickel pour  $\lambda = 0.57 \text{ \AA}$

### *1 - Calibration des longueurs d'onde et l'angle $\theta$ du détecteur :*

Comme dans le chapitre II, à partir de la loi de Bragg, on obtient :

$$2\theta_{\text{obs}} = 2\theta_0 + 2 \text{Arcsin} \frac{\lambda}{2a} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \quad \text{A.III-1}$$

Les réflexions (h, k, l) correspondant aux pics de Bragg sont donnés sur le spectre de diffraction.

Connaissant la position des pics et le paramètre de maille pour le nickel  $a_{\text{Ni}} = 3.52379$  [TI], un ajustement de moindre carré a permis de déterminer  $\lambda$  et l'angle  $\theta$  du détecteur  $2\theta_0$  (Fig. A-III-2).

La calibration a été effectuée pour les deux longueurs d'onde et on obtient :

$$\lambda = 0.568 \pm 0.008 \text{ \AA} \text{ pour } 2\theta_0 = 1.74^\circ \pm 0.02^\circ$$

et  $\lambda = 0.708 \pm 0.003 \text{ \AA} \text{ pour } 2\theta_0 = 1.61^\circ \pm 0.15^\circ$

## 2 - Calibration de la résolution :

Pour décrire le spectre de diffraction correspondant au facteur de diffusion élastique, il faut calculer l'intensité de Bragg pour chaque pic et la convoluer avec la résolution de la machine. Nous avons calibré la résolution de la machine dans un domaine de Q allant de 2.5 à 10 Å<sup>-1</sup>.

Tous les pics situés dans cette gamme sont traités un par un. Nous supposons pour chaque pic une forme gaussienne, dont on détermine la largeur à mi-hauteur à l'aide d'un ajustement de moindre carré.

Sur la figure A.III-3 est donnée la variation de la largeur mi-hauteur en fonction de la position des pics. Un ajustement polynomial est effectué, on obtient pour  $\lambda = 0.7058 \text{ \AA}$  :

$$\text{res}(Q) = 0.00651 - 0.0275Q + 0.0105 Q^2 - 0.00057 Q^3 \quad \text{A.III-2}$$

et l'intensité de Bragg s'écrit alors :

$$I_{\text{Bragg}} = \sum_{\text{hkl}} \frac{I(\mathbf{Q}_{\text{hkl}})}{\sqrt{\pi} \text{res}(\mathbf{Q}_{\text{hkl}})} \exp\left[-\frac{(\mathbf{Q}_{\text{hkl}} - \mathbf{Q})^2}{\text{res}(\mathbf{Q}_{\text{hkl}})}\right] \quad \text{A.III-3}$$

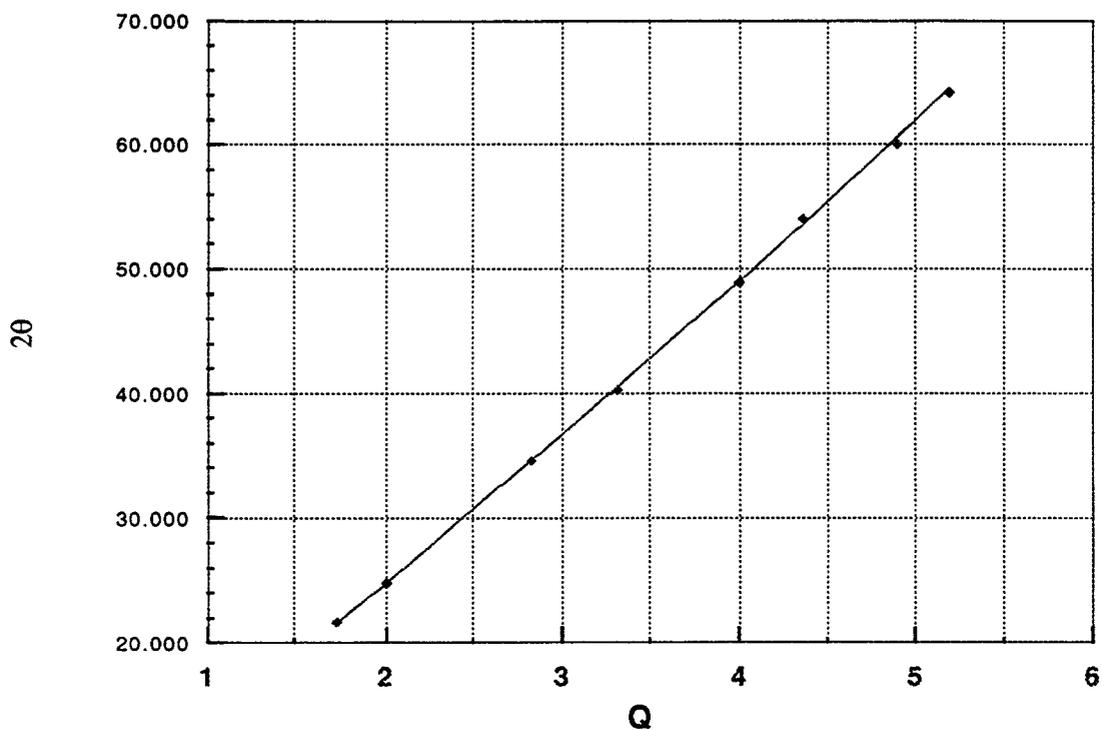


Figure A-III-2 : Courbe d'ajustement de l'équation A-III.12  $2\theta_0 = 1.61^\circ$  pour  $\lambda = 0.708 \text{ \AA}^{-1}$

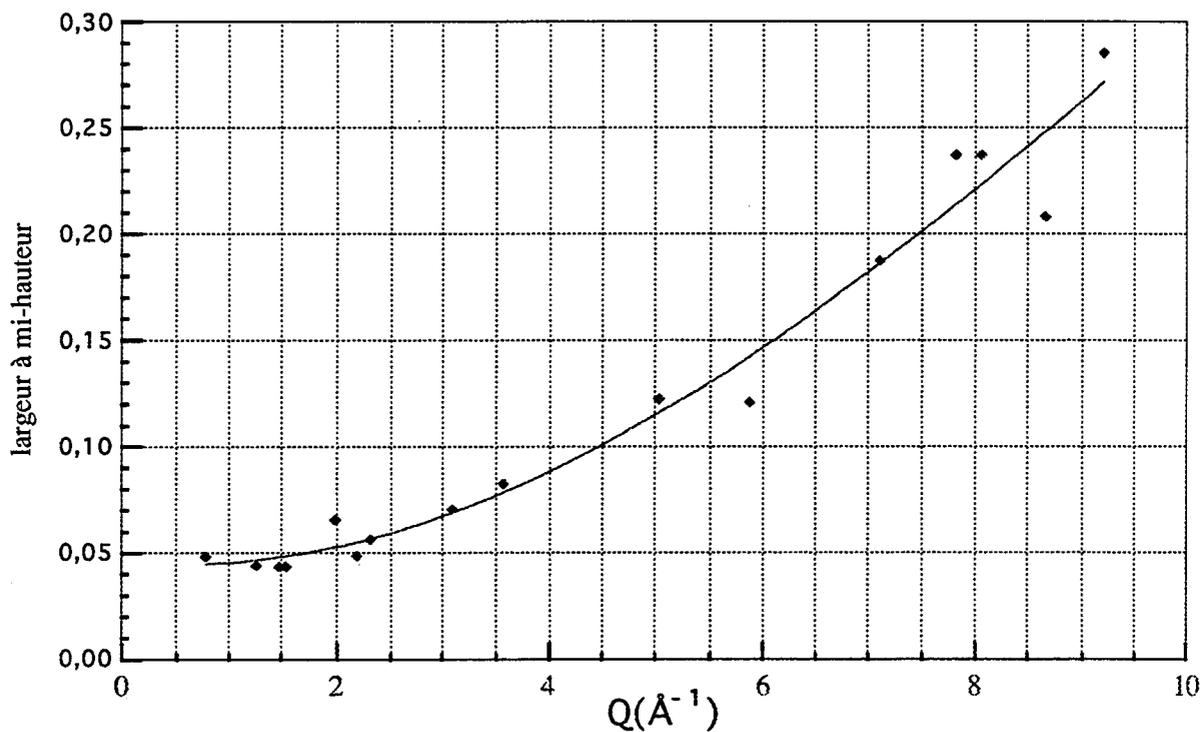


Figure A-III-3 : Résultat de l'ajustement de la résolution expérimentale.



## BIBLIOGRAPHIE

- [ACH91] N.W. Ashcroft  
Europhys. Lett., **16**, 355 (1991).
- [ALL91] P.M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M.M. Alvarez,  
S.J. Anz, R.L. Whetten  
J. Am. Chem. Soc., **113**, 1050 (1991).
- [CHI93] P.Chieux  
Journal of molecular structure, **296** (1993).
- [CYV68] Sven J. CYVIN, Molecular Vibrations and Mean square Amplitudes  
Institut of physical Chemistry  
Technical Univesity of Norway Trondheim (Edition 1968).
- [DAM90] P. Damay, F. Leclercq, P. Chieux  
Phys. Rev. B, **41**, 9676 (1990).
- [DAV91] W.I.F. David, R.M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides,  
T.S.J. Dennis, J.P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. M. R Walton  
Nature, **353**, 147 (1991).
- [DAV92] W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.S.J. Dennis, J.P. Hare, K. Prassides  
Europhys. Lett., **18**, 219 (1992).
- [HAE91] M. Haeser, J. Almlöf, G.E. Scuseria  
Chem. Phys. Lett., **181**, 497 (1991).
- [HAU90] R.E. Haufler, J. Conceicao, L.P. Chibante, Y. Chai, N.E. Byrne, S. Flanagan,  
M.M. Haley, S.C. O'Brien, S.C. Pan, Z. Xiao, W.E. Billups, M.A. Ciufolini,  
R.H. Hauge, J.L. Margrave, L.J. Wilson, R.F. Curl, R.E. Smalley  
J. Phys. Chem., **94**, 8634 (1990).
- [HAW91] J.M. Hawkins, A. Meyer, T.A.Lewis, S.Loren, F.J. Hollander  
Science **252**, 312 (1991).

- [HED91] K. Hedberg, L. Hedberg, D.S. Bethune, C.A. Brown, H.C. Dorn,  
R.D. Johnson, M. de Vries  
Science **254**, 410 (1991).
- [HEI91] P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein,  
J.P. McCauley, A.B. Smith III, D. Cox  
Phys. Rev. Lett., **66**, 2911 (1991).
- [KRA90] W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, D.R. Huffman  
Chem. Phys. Lett., **170**, 167 (1990).
- [KRO854] H.W Kroto, J.R Heath, S.C O'Brien, R.F. Curl, R.E Smalley  
Nature (London), **318**, 162 (1985).
- [LI 91] F. Li, D. Ramage, J.S. Lannin and J. Conceicao  
Phys. Rev. B., **44**, 13167 (1991).
- [PAU60] L. Pauling, The Nature of Chemical Bond and the Structure of Molecules and  
Crystals (3rd edition), 1960. (Cornell University Press, Ithaca, N.Y).
- [SOP92] A.K. Soper, W.I.F. David, D.S. Sivia, T.J.S. Dennis, J.P. Hare and K. Prassides  
J. Phys.: Condens. Matter, **4**, 6087 (1992).
- [YAN191] C.S. Yannoni, R.D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune, J.R. Salem  
J. Phys. Chem., **95**, 9 (1991).
- [YAN291] C.S. Yannoni, P.P. Bernier, D.S. Bethune, G. Meijer, J.R. Salem  
J. Am. Chem. Soc., **113**, 3190 (1991).
- [ZHA91] Q.M. Zhang, J.Y. Yi, and J Berhole,  
Phy. Rev. Lett., **66**, 2633 (1991).

**Precise determination of the molecular geometry in fullerene C<sub>60</sub> powder:  
A study of the structure factor by neutron scattering in a large momentum-transfer range**

F. Leclercq, P. Damay, and M. Foukani

*Lasir-CNRS, Hautes Etudes Industrielles, 13 rue de Toul, F-59046 Lille, France*

P. Chieux

*Institut Laue-Langevin 156X, F-38042 Grenoble, France*

M. C. Bellissent-Funel

*Laboratoire Léon Brillouin, CEA-CNRS, CE Saclay, F-91191 Gif-sur-Yvette CEDEX, France*

A. Rassat and C. Fabre

*Laboratoire de Chimie, CNRS, Ecole Normal Supérieure, 24 rue Lhomond, F-75231 Paris CEDEX 05, France*

(Received 14 December 1992; revised manuscript received 18 February 1993)

The molecular structure of fullerene C<sub>60</sub> has been determined with high precision using neutron scattering over a large range of momentum-transfer values. In the high-temperature plastic phase, at 295 K, the description of the complete structure factor in the 0–20-Å<sup>-1</sup> range, including Bragg and diffuse intensities, confirms the free reorientation of the C<sub>60</sub> spherical molecules. This analysis gives the carbon-carbon bond length within the five-member ring (single bond) equal to 1.4527(7) Å, and that connecting five-member rings (double bond) equal to 1.3909(10) Å. As the temperature is lowered to 4 K, the structural parameters are extracted from the analysis of the intramolecular contributions to the diffuse intensity in the 6.5–20-Å<sup>-1</sup> range: the single bond is elongated [1.460(2) Å] and the double bond shortened [1.381(3) Å], indicating that electrons get more localized on the π orbitals. The calculation method allows us to consider small distortions from the ideal truncated icosahedral model (oblate or prolate deformations); the method could easily be extended to the study of substituted fullerene molecules.

## I. INTRODUCTION

Since Krätschmer, Fostiropoulos, and Huffman<sup>1</sup> discovered a way to prepare large quantities of fullerene C<sub>60</sub>, many physical and chemical properties of this unique compound have been investigated. Abundant literature has been devoted to the physical properties of C<sub>60</sub> but we shall restrict ourselves to a summary of the results which are most relevant for our study of molecular geometry.<sup>1–13</sup>

The first clear indication that the C<sub>60</sub> molecule had the shape of a truncated icosahedron probably came from Krätschmer, Fostiropoulos, and Huffman,<sup>1</sup> who showed that the IR spectrum agreed with the prediction of Coulombeau and Rassat<sup>2</sup> for this configuration. Results on <sup>13</sup>C NMR,<sup>3</sup> quasielastic neutron scattering, and, of course, structural investigations<sup>4–10</sup> confirmed that all carbon atoms were equivalent and formed pentagon rings linked by double bonds, in conformity with icosahedral symmetry.

With the truncated icosahedral model, a major point was then to determine the two bond lengths  $d_{C-C}$ , named  $p$  (for pentagon), and  $d_{C=C}$  named  $h$  (for hexagon). Yanoni *et al.*<sup>11</sup> showed, from their NMR study of the <sup>13</sup>C-<sup>13</sup>C magnetic dipolar coupling, that the two bond lengths were not equal, the difference being at least 0.04 Å. A first theoretical prediction<sup>12</sup> suggested

$p = d_{C-C} = 1.436$  Å and  $h = d_{C=C} = 1.418$  Å; a more recent calculation<sup>13</sup> gave 1.445 and 1.405 Å, respectively.

The bond lengths in free molecules of C<sub>60</sub> have been measured directly at 700°C by Hedberg *et al.*<sup>4</sup> using gas-phase electron diffraction and found to be  $p = 1.455(6)$  Å and  $h = 1.398(10)$  Å.

As far as the solid-state structure is concerned, interest is focused on both detailed intramolecular configuration and molecular arrangements as a function of temperature.<sup>6–8</sup> Molecules of C<sub>60</sub> crystallize in a cubic close-packing arrangement. Above 260 K, the spherical C<sub>60</sub> molecules are reorienting extremely rapidly, and the orientational disorder is compatible with the *Fm3m* group. A refinement of the Bragg intensities at room temperature indicates that the scattering may be modeled by spherical shell of carbon atoms, but it does not allow a determination of the actual arrangement of the atoms on the sphere.<sup>6–8</sup> As reported by David and co-workers,<sup>7</sup> below 260 K a continuous frozen in of the reorientational motion is observed, ending around 86 K in an orientational glass. It is now admitted that, at low temperature, the compound crystallizes in the group *Pa3*, a variant of the *Fm3* group, the molecules being oriented in such a way that a pentagon of one C<sub>60</sub> molecule nearly faces a double bond of a hexagon of the neighboring molecule. In spite of the remaining static disorder, it has been possible to find different values of  $h$  and  $p$  when averaging over

the two sets of C-C distances given by the Rietveld analysis of the 5-K diffraction pattern,  $h = 1.391(20)$  Å and  $p = 1.455(12)$  Å.<sup>7</sup> More recently, the refinement of a model allowing two different orientations for the C<sub>60</sub> molecules at 110 K gives  $h = 1.399(7)$  Å and  $p = 1.445(5)$  Å.<sup>8</sup>

Two different studies based on an analysis of the atomic radial distribution function<sup>9,10</sup> (RDF) readily obtained an average value of the bond length at 1.42 Å, but the width of the peaks in the real space does not allow a separation of the two bond lengths. From a fit of the three first peaks of the RDF, Li *et al.*<sup>9</sup> found  $p = 1.46$  Å and  $h = 1.39$  Å at 300 K. From a reverse Monte Carlo simulation of the molecular structure factor, assuming the truncated icosahedral geometry, Soper *et al.*<sup>10</sup> showed that the two bond lengths were not equal. These authors treated the difference  $h - p$  as a perturbation to an ideal structure where  $h = p$  and found  $p = 1.44$  Å and  $h = 1.40$  Å at 295 K with a precision of the order of 0.01 Å, and no significant temperature effect down to 20 K.

Beyond the structural aspect, there exists a more fundamental interest to measure bond lengths with a better accuracy. In molecular compounds such as fullerenes, which accommodate single and double bonds, the electronic structure and bond lengths are intimately related. If  $\pi$  orbitals were delocalized as in graphite or benzene, all bonds would have equal length (and the molecule could not exist because it ought to be flat); on the other hand, a difference  $p - h \approx 0.04$  Å indicates that localization of the electrons on the double bonds is far from complete. The effect of electron localization on cluster interactions has recently been pointed out by Ashcroft.<sup>14</sup>

The aim of the present study is to determine with high accuracy the structure of the fullerene C<sub>60</sub> molecule, in the solid state, from an analysis of the diffuse scattering measured in a large range of momentum transfer  $Q$ , with  $Q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta)$ ,  $2\theta$  being the scattering angle. As a difference from x-ray scattering form factors, the neutron-scattering lengths of atoms do not depend on the scattering angle; it is thus possible, using a short wavelength and large angles,<sup>17</sup> to determine the intramolecular distances of rigid molecules with an accuracy of the order of  $10^{-3}$  Å, i.e., an improvement of an order of magnitude as compared to conventional scattering techniques. It is worth mentioning that considerable and recent progress in neutron-scattering instrumentation and data analysis (the various corrections being well documented in the case of nuclear reactor experiment<sup>15-17</sup>) has played a significant role in this work.

Sample preparation and experimental setup are given in Sec. II.

The formalism used to elucidate the experimental diffraction pattern displayed by molecular crystals in terms of crystalline ordering (Bragg peaks) and orientational disorder (diffuse intensity) including a brief mention of inelasticity corrections is reported in Sec. III.

In Sec. IV, the handling of data corrections is introduced and the equation used in the fitting procedure is defined as follows: (i) To include as much as possible the corrections as adjustable parameters. Indeed, it has been shown<sup>17</sup> that *a priori* inelastic or recoil corrections were

not sufficiently precise to describe the falling off of the scattering intensity at large  $Q$ . (ii) To perform all calculations in  $Q$  space, avoiding termination errors due to Fourier transforming.

The results are reported and discussed in Sec. V. Details are given on a modelization of the Debye-Waller factors. The molecular parameters obtained at three temperatures and two wavelengths are presented with a discussion on the temperature dependence of electron localization. A modelization of the complete structure factor including Bragg and diffuse intensities in the plastic phase (295 K) is treated in detail. Finally, the possibility of determining the impurity content from an analysis of the residue of the fit is investigated.

A critical discussion of the declared precision is made in Sec. VI.

## II. SAMPLE PREPARATION AND EXPERIMENTAL SETUP

A crude sample of soot has been prepared using the recipe described by Haufler *et al.*<sup>18</sup> Purification was carried out following Allemand *et al.*<sup>19</sup> High-pressure liquid chromatography, IR, UV, and mass spectroscopy analysis did not reveal significant impurity. The compound was heated overnight under vacuum at 440 K, washed with deuterated benzene and heated again under vacuum for 12 h. As will be seen in Sec. IV, our study did not detect any residual solvent in the product.

The experiment was performed on the diffractometer 7C2 at the Orphée Reactor (Laboratoire Léon Brillouin) in Saclay. The spectrometer is equipped with a 640 BF<sub>3</sub> cells multidetector. The angular step between two adjacent cells is 0.2°; thus, the maximum diffraction angle is 128° if the first cell is located at the incident beam. Two wavelengths were used,  $\lambda_1 \approx 0.55$  Å and  $\lambda_2 = 0.70$  Å, which allow maximum values of the vector transfer equal to 19.8 and 16.0 Å<sup>-1</sup>, respectively.

The two wavelengths were calibrated at  $\lambda_1 = 0.5684(8)$  Å and  $\lambda_2 = 0.7058(13)$  Å with nickel powder. This calibration based on a linear fit of the ten main Bragg peak positions (assuming Gaussian peak shape) also gave the zero-angle offset and provided an experimental check of the diffractometer resolution function up to  $Q = 12$  Å<sup>-1</sup>.

The 1.5-g C<sub>60</sub> sample was contained in a tight cylindrical vanadium cell (5-mm inner diameter, 0.1-mm thick, and 50-mm high). The experiment was carried out at three temperatures 4, 150, and 295 K in a dedicated Institut Laue Langevin-type cryostat equipped with a vanadium tail, in order to study the three phases described by David *et al.*<sup>7</sup> The data handling, in particular corrections for the container, self-absorption, and multiscattering, were performed using the conventional procedure.<sup>20</sup>

## III. FORMALISM

The aim of this section is to present the formalism used to describe in a unified way the static structure factor  $S(Q)$  of molecular crystals presenting an orientational (static and/or dynamic) disorder, according to Dolling, Powell, and Sears.<sup>21</sup> Molecules arranged on an ordered lattice give rise to coherent elastic intensity located at Bragg positions, the corresponding structure factor being

called  $S_c(\mathbf{Q})$ ; in addition the orientational disorder, characterized by fluctuations around the molecular average conformation and orientation, produces, over the whole  $Q$  range, diffuse scattering noted  $S_d(\mathbf{Q})$ .

The static structure factor  $S(\mathbf{Q})=S_c(\mathbf{Q})+S_d(\mathbf{Q})$  is obtained by summing up the dynamical structure factor  $S(\mathbf{Q},\omega)$  over all energy transfers  $\omega=\epsilon_0-\epsilon=(\hbar/2m)(k_0^2-k^2)$ . Then,

$$S(\mathbf{Q})=\int_{-\infty}^{+\infty} S(\mathbf{Q}(\omega),\omega)d\omega \quad (1)$$

with  $\mathbf{k}_0$  and  $\mathbf{k}$ , the initial and final values of the wave vectors

$$\mathbf{Q}(\omega)=\mathbf{k}_0-\mathbf{k}.$$

$Q=Q(0)$ , the modulus of which being the elastic momentum transfer  $Q=2k_0\sin\theta=(4\pi/\lambda)\sin\theta$ , with  $2\theta$  the scattering angle.

In a conventional diffraction experiment, the intensity is measured as a function of the scattering angle  $2\theta$  for a fixed incident neutron energy  $\hbar\epsilon_0$ , and the observed intensity is proportional to the differential scattering cross section per unit solid angle  $d\Omega$ ,

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &= \int_0^\infty \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\epsilon} d\epsilon = \int_0^\infty \eta(\epsilon) \frac{k}{k_0} S[\mathbf{Q}(\omega),\omega] d\epsilon \\ &= \eta(\epsilon_0) S_c(\mathbf{Q}) + \int_{-\infty}^{\epsilon_0} \eta(\epsilon_0-\omega) \left[1 - \frac{\omega}{\epsilon_0}\right]^{1/2} \\ &\quad \times S_d[\mathbf{Q}(\omega),\omega] d\omega, \quad (2) \end{aligned}$$

where  $\eta(\epsilon)$  is the energy-dependent efficiency of the detector.

In the quasistatic approximation, the second term of this equation must be corrected for inelasticity, following Placzek,<sup>22</sup>

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &\propto \sum_m \langle F_m^2 \rangle + \left\langle \sum_{m \neq m'} \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] \sum_{i(m)j(m')} b_i b_j^* \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_{mi} - \mathbf{r}_{m'j})] \right\rangle \\ &= \sum_m \langle F_m^2 \rangle + \sum_{m \neq m'} \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})] e^{-2W} \langle F_m F_{m'}^* \rangle, \quad (7) \end{aligned}$$

where it is assumed that the fluctuation of one atom around its equilibrium position can be split in translational motion of the molecular center of mass and intramolecular rotations or vibrations. The Debye-Waller factor  $W = \frac{1}{2} \langle \delta R_m^2 \rangle Q^2$  is relative to the center of mass. The term  $\langle F_m F_{m'}^* \rangle$  contains information on the intermolecular orientational correlations and their range.

For a system of  $N$  identical molecules with similar orientations or nearly spherical molecules (i.e., no preferential orientation) and neglecting the correlation between orientational fluctuations of neighboring molecules,

$\langle F_m F_{m'}^* \rangle_{m \neq m'} = \langle F \rangle^2$  and Eq. (7) simplify to

$$\begin{aligned} \frac{d\sigma}{d\Omega} &\propto \left\{ \sum_{m,m'} \langle F \rangle^2 e^{-i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{R}_m - \mathbf{R}_{m'})} e^{-2W} \right. \\ &\quad \left. + N[\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 e^{-2W}] \right\} = S_c(\mathbf{Q}) + S_d(\mathbf{Q}). \quad (8) \end{aligned}$$

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \eta(\epsilon_0) [S_c(\mathbf{Q}) + S_d(\mathbf{Q}) + P(\mathbf{Q}, \epsilon_0)], \quad (3)$$

where  $P(\mathbf{Q}, \epsilon_0)$  may be expanded as a function of even powers of  $Q$ . This correcting term will be included in the data handling and will be dropped for simplicity in the following.

Let us now formulate the intramolecular and intermolecular contributions to the total diffraction pattern displayed by a molecular crystal. The differential scattering cross section of neutrons by an assembly of fixed nuclei is written as

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} \propto \left\langle \sum_{i,j} b_i b_j^* \exp[i\mathbf{Q} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)] \right\rangle, \quad (4)$$

where  $b_i$  is the scattering length, the angular brackets are for space and time average, and the summation is performed over all nuclei in the system.

In a molecular system and also to describe thermal and orientational disorder in a molecular crystal<sup>21</sup> it is convenient to express the position vector of the  $i$ th atom using the molecular center of mass as a reference,

$$\mathbf{r}_i = \mathbf{R}_m + \mathbf{r}_{mi}, \quad (5)$$

where  $\mathbf{R}_m$  is the position vector of the center of mass of the  $m$ th molecule and  $\mathbf{r}_{mi}$  is the position of the atom  $i$  relative to the center of mass.

The sum of the atomic contributions to the molecule  $m$  allows the definition of its molecular form factor  $F_m$ ,

$$F_m = \sum_{i(m)} b_i \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{mi}). \quad (6)$$

Using Eq. (5) and after separating intramolecular ( $m=m'$ ) and intermolecular ( $m \neq m'$ ) components, Eq. (4) gives

In a molecular crystal, the first term  $S_c(\mathbf{Q})$  gives rise to sharp Bragg peaks due to molecular ordering on the crystal sites and the diffuse scattering term can be developed as follows:

$$\begin{aligned} S_d(\mathbf{Q}) &= N[\langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2 e^{-2W}] \\ &= N\{(\Delta F)^2 + \langle F \rangle^2 (1 - e^{-2W})\}, \quad (9) \end{aligned}$$

where  $(\Delta F)^2 = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$  takes into account the average orientational and conformational disorder of the molecules and  $\langle F \rangle^2 (1 - e^{-2W})$  is due to thermal fluctuations of the molecular center of mass.

At large- $Q$  values, the leading term in Eq. (8) is the "molecular structure factor"  $N\langle F^2 \rangle$  since the  $\langle F \rangle^2 e^{-2W}$  contribution is strongly damped leading to a vanishing Bragg intensity (in molecular crystals, there are generally no more Bragg peaks visible at momentum transfers  $Q$  larger than  $10 \text{ \AA}^{-1}$ ). In this limit, only intramolecular

bonds contribute to the diffraction pattern and Eq. (8) reduces to

$$\begin{aligned} \langle F^2 \rangle &= \sum_{i(m),j(m)} \overline{b_i b_j^*} \langle \exp[iQ \cdot (\mathbf{r}_{mi} - \mathbf{r}_{mj})] \rangle \\ &= \sum_{i,j(m)} \overline{b_i b_j} \frac{\sin(Qr_{ij})}{Qr_{ij}} \exp\left[\frac{-\langle \delta r_{ij}^2 \rangle Q^2}{2}\right] + \sum_{i(m)} \frac{\sigma_i}{4\pi}. \end{aligned} \quad (10)$$

The last expression of this equation is obtained after averaging over all possible orientations of  $\mathbf{r}_{ij}$ , i.e., assuming an isotropic orientational disorder or performing a powder averaging on a crystalline sample, where  $\overline{b_i}$  is the coherent scattering length and  $\sigma_i$  the incoherent cross section of the atom  $i$ , and the Debye-Waller factors  $W_{ij} = \frac{1}{2} \langle \delta r_{ij}^2 \rangle Q^2$  account for intramolecular vibrations in the harmonic approximation.<sup>23</sup> The molecular structure factor  $\langle F^2 \rangle$  may be split in the usual way into a distinct term  $\langle F^2 \rangle_{\text{dist}} (i \neq j)$  and a self term  $\langle F^2 \rangle_{\text{self}} (i = j)$ .

#### IV. DATA ANALYSIS AND FITTING PROCEDURE

Several corrections must be performed on the raw data before fitting. The usual corrections for container scattering, sample attenuation, and multiple scattering were made using the results of additional experiments done on the empty container, vanadium bar, and empty cryostat. The inelasticity and recoil corrections were included into the fitting equation, a procedure that proved to be more accurate:<sup>17</sup> indeed if a theoretical formulation of these corrections is known, their calculation *ab initio* supposes hypothesis to evaluate the effective mass of the scattering atoms in the molecular entities; moreover, the fit of the correction parameters allows to take into account cross terms from multiple scattering and inelasticity.

##### A. Inelasticity correction

Following Eq. (3), Placzek's<sup>22</sup> correction must be applied on the self part ( $i = j$ ) of the molecular structure factor [Eq. (10)] and may be developed as a series expansion of  $Q^2, Q^4, Q^6, \dots$ ,

$$\begin{aligned} \langle F^2 \rangle_{\text{self,corr}} &= \langle F^2 \rangle_{\text{self,meas}} \\ &\times \left[ 1 - A \frac{m_n}{M_{\text{eff}}} \left[ \frac{\lambda}{4\pi} \right]^2 Q^2 + \dots \right], \end{aligned} \quad (11)$$

where  $A$  is a constant characteristic of the wavelength dependence of the detector efficiency,  $m_n$  is the neutron mass, and  $M_{\text{eff}}$  is an effective mass for the system. Instead of evaluating the correction *a priori*, we chose to add in the fit a function  $1 + A_1 Q^2 + A_2 Q^4 + A_3 Q^6$  with three adjustable parameters. The effect of the coefficient  $A_3$  is small and plays a role only above  $20 \text{ \AA}^{-1}$ .

##### B. Recoil correction

For light atoms (or molecules), the distinct term [ $i \neq j$ , in Eq. (10)] must also be corrected for recoil in systems where the atoms (or molecules) are allowed to move more

or less freely. The effect of this correction leads to a re-scaling of the momentum-transfer scale. If  $Q_{\text{eff}}$  is the recoil corrected momentum-transfer vector, one may write, following Walford, Clarke, and Dore<sup>24</sup> from simple billiard ball mechanics,

$$\left[ \frac{Q_{\text{eff}}}{Q} \right]^2 = \frac{1 + C_E^2(\theta) - 2C_E(\theta)\cos 2\theta}{2(1 - \cos 2\theta)} \quad (12)$$

with

$$C_E(\theta) = \frac{m_n}{m_n + M} \left\{ \cos 2\theta + \left[ \left[ \frac{M}{m_n} \right]^2 - \sin^2 2\theta \right]^{1/2} \right\}.$$

The correction depends on the ratio  $M/m_n$ , where  $M$  is the mass of the scatterer and  $m_n$  the neutron mass. For a rigid crystal,  $M$  goes to infinity while in a gas  $M$  is the molecular mass. In a plastic crystal,  $M$  is an effective mass since the molecules are neither free to move nor tightly bonded to the lattice; this unknown effective mass is also determined from the fit.

For  $M/m_n$  equal or larger than 20, a first-order expansion of Eq. (12) is sufficient,

$$Q_{\text{eff}} = Q \left[ 1 - \frac{m_n}{M} \left[ \frac{\lambda}{4\pi} \right]^2 Q^2 \right]. \quad (13)$$

##### C. Fitting equation

At large  $Q$  values, the molecular structure factor  $\langle F^2 \rangle$  is fitted using the following equation including inelasticity and recoil corrections,<sup>25</sup>

$$\begin{aligned} \langle F^2 \rangle &= A_0 (1 + A_1 Q^2 + A_2 Q^4 + A_3 Q^6) \\ &+ B \sum_{i \neq j(m)} \left[ \frac{\sin(Q_{\text{eff}} r_{ij})}{Q_{\text{eff}} r_{ij}} \exp\left[\frac{-\langle \delta r_{ij}^2 \rangle Q_{\text{eff}}^2}{2}\right] \right], \end{aligned} \quad (14)$$

where  $A_0$  and  $B$  are normalization factors.

Large- $Q$  neutron scattering is generally used to determine the structure of small rigid molecules. For a molecule containing  $n$  atoms, the number of free parameters used in Eq. (14) is equal to  $6 + n(n - 1)$  and the computation gets out of hand for  $n$  exceeding 5 or 6. In the case of the fullerene  $C_{60}$ , the number of intramolecular distances is 1770; there would be no way to determine the molecular structure if it had not a very high symmetry. If the truncated icosahedron model is accepted, then all the atoms are equivalent (a gain of a factor 60), and the number of distinct intramolecular distances falls to 23. In such case, the number of free parameters is 52. Actually, it is known that only two bond lengths  $d_{C-C}$  and  $d_{C=C}$ , that we call, respectively,  $p$  and  $h$ , are sufficient to build the set of 23 distances  $r_{ij} = f(h, p)$  (the calculation of the 23 intramolecular distances as a function of the independent parameters  $h$  and  $p$  has been included in the fitting program—see Ref. 25). Therefore the number of free parameters drops to 31, that is to say  $A_i$ ,  $B$ ,  $M$ ,  $h$ ,  $p$ , and 23 Debye-Waller factors.

We will show that an analysis of the Debye-Waller factors will allow us to model the  $\delta r_{ij}$ ; as an example, if a

function such as  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = f(\langle \delta h^2 \rangle, \langle \delta p^2 \rangle)$  is found, the total number of free parameters drops to 10.

#### D. Low- $Q$ cutoff for the fit

The total scattering pattern actually observed is the sum of Bragg intensity, diffuse scattering due to the translational and rotational motion of the whole molecule and a diffuse scattering due to the intramolecular contributions [Eq. (8)]. The relative weight of the molecular structure factor  $\langle F^2 \rangle$  increases with  $Q$ . A delicate choice is to define above which value of  $Q$  Eq. (14) may be used safely. Moreover, since the precision of the final result depends on the breadth of the  $Q$  range investigated, it may be interesting to lower the  $Q_{\min}$  value by removing the small Bragg peaks discernible in the intermediate range. At the three investigated temperatures, there are no Bragg peaks detectable for  $Q$  larger than  $7 \text{ \AA}^{-1}$ ; in the best case (295-K pattern), it has been possible to lower the cutoff down to  $2.6 \text{ \AA}^{-1}$ .

### V. RESULTS

The observed spectra at 4 and 295 K are reported in Figs. 1(a) and 1(b). We regroup here the presentation and the discussion around four topics: the study and modeli-

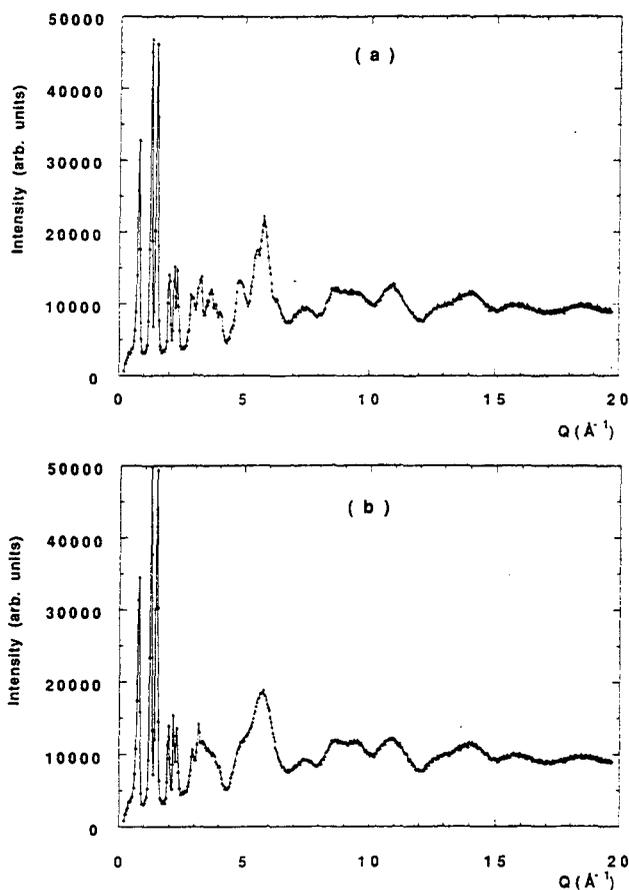


FIG. 1. Experimental diffraction patterns for the powder  $C_{60}$  sample for a  $0.5684 \text{ \AA}$  wavelength at 4 K (a) and 295 K (b). Bragg peaks are visible in the low- $Q$  range,  $1 < Q < 6.5 \text{ \AA}^{-1}$  at 4 K and  $1 < Q < 3.5 \text{ \AA}^{-1}$  at 295 K. The spectra are mainly governed by the molecular structure factor for  $Q$  values larger than  $6.5 \text{ \AA}^{-1}$  at both temperatures.

zation of the Debye-Waller factors, the effect of temperature, a detailed investigation of the 295-K data in the whole  $Q$  range, and the sample purity.

#### A. Study of the Debye-Waller factors

The first concern was to reduce the number of free parameters by looking for correlations between the 23 Debye-Waller factors. Indeed, if the intramolecular distances are linear functions of  $h$  and  $p$ , their average fluctuations  $\delta r_{ij}$  and thus the Debye-Waller factors are surely not independent.

The 23 Debye-Waller factors obtained from a data fit using 31 independent parameters are reported in Fig. 2 as a function of the distance; the bond lengths  $h$  and  $p$  given by this fit are reported in Table I row *a*. The Debye-Waller factors obtained by Hedberg *et al.*<sup>4</sup> from the gas phase are also reported in Fig. 2 for comparison. It is striking that the Debye-Waller factors depend linearly on the interatomic distances. One obtains  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = 0.0029 r_{ij}$  from our data and  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = 0.00294 r_{ij}$  from the gas-phase data. This behavior is expected for a simple model in which  $h$  and  $p$  vibrate independently; strictly speaking, a linear relationship requires that  $\langle \delta h^2 \rangle / h$  and  $\langle \delta p^2 \rangle / p$  are of the same magnitude.

Several trials with 10 parameter fits involving a correlation between the  $h$  and  $p$  bond-length fluctuations (for example,  $\delta h = \alpha \delta p$  or  $\delta p = 0$ , with  $\rho$  the radius of the sphere described by the carbon atoms) gave poor results, confirming the independence of the fluctuations  $\delta h$  and  $\delta p$ . Consequently, we used the general function

$$\langle \delta r_{ij}^2 \rangle = \frac{\partial r_{ij}}{\partial h} \langle \delta h^2 \rangle + \frac{\partial r_{ij}}{\partial p} \langle \delta p^2 \rangle. \quad (15)$$

in order to reduce the Debye-Waller parameters from 23 to 2.

The values of  $\langle \delta h^2 \rangle / h$  and  $\langle \delta p^2 \rangle / p$  found from 295-K data in the  $4\text{--}20 \text{ \AA}^{-1}$   $Q$  range (Table I—fit *d*) are, respectively, 0.0031 and 0.0028  $\text{\AA}$ , values close enough to assure an almost linear dependence of  $\langle \delta r_{ij}^2 \rangle$  with  $r_{ij}$ . The reduction of the number of free parameters from 31

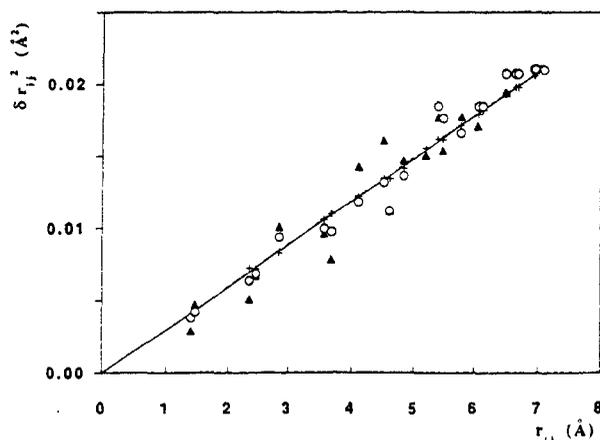


FIG. 2. Mean-square displacements  $\delta r_{ij}^2$  as a function of interatomic distances  $r_{ij}$  [ $\circ$ , fitted values in this work;  $\blacktriangle$ , from Hedberg *et al.* (Ref. 4); and  $+$ , values calculated according to Eq. (15), assuming uncorrelated bond-length fluctuations].

to 10 did not significantly increase the residue; that guarantees the validity of this Debye-Waller factors model.

### B. Temperature effect

The results of the fits for the three temperatures and two wavelengths are reported in Table I (rows *b* to *d*). The errors quoted in brackets correspond to one standard deviation. As an illustration of the quality of the fit, Fig. 3 reports experimental and calculated data at high temperature for a fit performed in the 2.6–20-Å<sup>-1</sup> *Q* range, after filtering of the remaining Bragg intensity still visible in the 2.9 to 3.4-Å<sup>-1</sup> *Q* values.

Let us first discuss the accuracy of the fit and the precision obtained on the values *h* and *p*. A *Q*<sub>min</sub> cutoff of 6.5 Å<sup>-1</sup> was chosen for the five runs; all data points were kept at 150 and 295 K while at 4 K several small Bragg peaks had to be removed in the 7.0–7.2- and 8.1–8.5-Å<sup>-1</sup> *Q* ranges. At 295 K, results for a cutoff equal to 4 Å<sup>-1</sup> are also reported. The precision on bond lengths is improved using λ=0.70 Å for which a better counting rate and statistics are obtained; but the estimation of the average fluctuations of bond lengths δ*r*<sub>*ij*</sub> is more precise with the short wavelength since the highest value of *Q* is extended from 16 to 20 Å<sup>-1</sup>. Many trials have been made to check the effect of cutoff and filtering of the Bragg peaks. The greatest variation found for the value of *h* was 4 × 10<sup>-3</sup> Å for cutoff values ranging from 2.6 to 11 Å<sup>-1</sup>; for example *h* varies from 1.3906 Å 1.3933 Å for respective cutoff of 4 and 6.5 Å<sup>-1</sup> (Table I—fits *d*'' and *d*'''). The stability of *h* and *p* is confirmed while examining the covariance matrix, which is reported in Table II. A correlation of the order of 0.05 is considered as negligible in least squares fitting but it is, in fact, rarely observed. One observes that parameters *h* and *p* are essentially coupled to each other; a weak coupling also exists between *h* and *p* and the recoil coefficient which is expected since the recoil correction changes the *Q* scale and therefore the length scale. But the recoil effective mass is so large (more than 700) that its effect is negligible and the effective mass was chosen as infinite in the final fits.

Considering now the temperature effect on the bond lengths *h* and *p*, which is shown in Fig. 4 using λ=0.70 Å and a cutoff at 6.5 Å<sup>-1</sup>, one observes a significant increase of the double bond *h* between 4 and 150 K and a corresponding shortening of the single bond *p*. This effect corresponds to a localization of the electrons on the double bonds at low temperature.

Pauling<sup>26</sup> considered the effect of partial double bond character (bond number) on the bond length for a variety of compounds and proposed a simple model written as

$$n = \exp[c(L_n - L_1)], \quad (16)$$

where *n* is the bond number ranging from 1 to 2, *L*<sub>1</sub> is the single bond length (1.541 Å for a C—C bond), *L*<sub>*n*</sub> is the actual bond length depending on the partial double bond character, and the constant *c* = -3.398 is easily determined from *L*<sub>2</sub> = 1.337 Å for a C=C bond. However, absolute estimates of *n* using Eq. (16) are often not correct since bond lengths also depend on the molecular

TABLE I. Table I summarizes the main results of the data analysis, following the various approaches described in this work. The first column gives the label of the fit as referred in the text; the experimental conditions are quoted in columns 2 (wavelength) and 3 (temperature); the *Q* range investigated is reported in column 4; values of physical parameters returned by the fit are given in columns 5–9, respectively, *h* = *d*<sub>C=C</sub>, ⟨δ*h*⟩ being the fluctuation around the average *h* value, *p* = *d*<sub>C-C</sub>, ⟨δ*p*⟩, *p* the radius of the fullerene sphere; in columns 10 and 11 the bond numbers calculated according to Eq. (17) are given; finally, the residue of the fit and some comments are reported.

<i>N</i> <sup>o</sup>	λ (Å)	<i>T</i> (K)	<i>Q</i> range (Å <sup>-1</sup> )	<i>h</i> (Å)	⟨δ <i>h</i> ⟩ (Å)	<i>p</i> (Å)	⟨δ <i>p</i> ⟩ (Å)	<i>ρ</i> (Å)	<i>n</i> ( <i>h</i> )	<i>n</i> ( <i>p</i> )	Residue (%)	Comments
<i>a</i>	0.5684(6)	295	4–20	1.391(5)	0.061(3)	1.452(3)	0.059(2)	3.544(6)	1.570	1.215	0.92	31 fitted parameters
<i>b</i>	0.5684(6)	4	6.5–20	1.3814(27)	0.054(6)	1.4597(18)	0.063(8)	3.547(4)	1.576	1.212	0.30	9 fitted parameters
<i>b'</i>	0.7058(13)	4	6.5–16	1.3827(17)	0.050(8)	1.4630(10)	0.066(8)	3.554(4)	1.522	1.239	0.31	(no recoil correction)
<i>c</i>	0.7058(13)	150	6.5–16	1.3928(10)	0.062(2)	1.4554(5)	0.073(4)	3.551(2)	1.526	1.237	0.50	
<i>d</i>	0.5684(6)	295	4–20	1.3894(21)	0.054(7)	1.4533(11)	0.071(7)	3.543(4)	1.530	1.235	0.93	
<i>d'</i>	0.5684(6)	295	6.5–20	1.3889(32)	0.053(8)	1.4541(17)	0.070(8)	3.544(6)	1.523	1.238	0.63	
<i>d''</i>	0.7058(13)	295	4–16	1.3906(10)	0.057(2)	1.4535(6)	0.044(14)	3.545(2)	1.518	1.241	0.47	
<i>d'''</i>	0.7058(13)	295	6.5–16	1.3933(18)	0.081(15)	1.4545(9)	0.066(6)	3.550(4)	1.520	1.240	0.20	9 fitted parameters
<i>e</i>	0.5684(6)	295	full range	1.3909(10)	0.063(8)	1.4527(7)	0.066(6)	3.545(2)	1.518	1.241	0.57	(no recoil correction)
<i>e'</i>	0.5684(6)	295	1.6–10	1.3905(30)		1.4530(20)					0.66	
<i>e''</i>	0.7058(13)	295	full range	1.3913(22)		1.4524(11)					0.68	

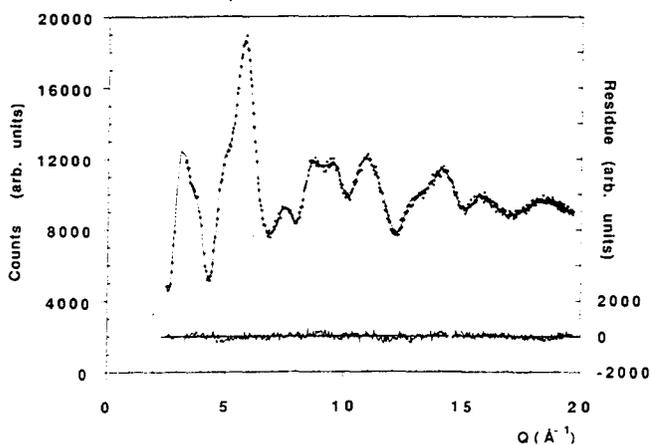


FIG. 3. Experimental (●) and calculated (—) diffraction pattern of fullerene powder obtained at 295 K with  $\lambda=0.5684$  Å, after filtering of Bragg peaks. As can be seen on this double-y graph, the difference between calculated and experimental values as a function of  $Q$  is structureless.

arrangement; for example the value  $n=1.61$  found for benzene would correspond to  $3.66 \pi$  orbitals instead of 3, but the prediction is correct for graphite. In the  $C_{60}$  molecule, the estimates are also incorrect since the calculated bond numbers correspond to  $39 \pi$  orbitals instead of 30. Therefore, the values of bond numbers for  $C=C$  and  $C-C$ , reported in Table I—columns  $n(h)$  and  $n(p)$ , respectively, have been calculated using a differential form of Eq. (16),

$$\frac{n_{h(\text{or } p)} - \bar{n}}{\bar{n}} = c[h(\text{or } p) - \bar{L}], \quad (17)$$

where  $\bar{n}=1.333$  is adjusted to accommodate 30 electrons equally delocalized on the 90 bonds, with an average bond length  $\bar{L}(h+2p/3)$ . With this approach it is possible to give a quantitative estimate of the localization of the electrons on the double bond as temperature is lowered from room temperature to 4 K; indeed, the  $h$ -bond number increases from 1.52 to 1.58 while the  $p$ -bond number decreases from 1.24 to 1.215. This localization occurs as an orientational ordering of the molecule is observed, increasing interactions with the neighboring molecules.

A last remark to be made is the very weak temperature effect on the radius  $\rho$  of the spherical shell of carbon

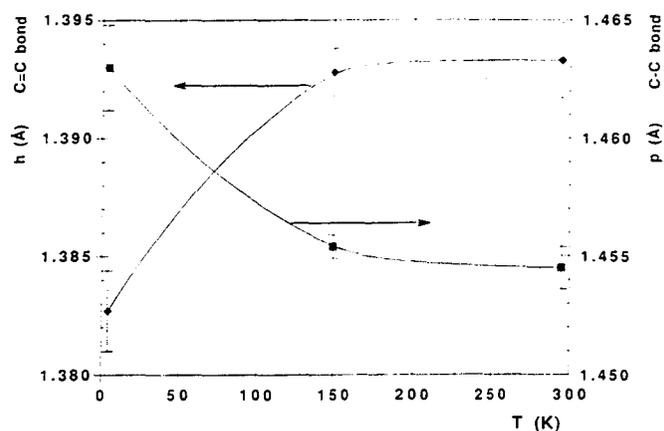


FIG. 4. Bond lengths  $h=d_{C=C}$  (◆) and  $p=d_{C-C}$  (■) as a function of temperature from an analysis of the data obtained at  $\lambda=0.7058$  Å (fits  $b'$ ,  $c$ , and  $d'''$ ). As the temperature is lowered from room temperature down to 4 K, the single bond is elongated ( $\Delta h=+0.008$  Å) while the double bond is shortened ( $\Delta h=-0.010$  Å); the electrons are more localized on the double bond at low temperature.

atoms (see Table I). Taking, for example, fits performed in same  $Q$  range, one obtains, respectively,  $\rho_{4\text{ K}}=3.554(4)$  Å (fit  $b'$ ),  $\rho_{150\text{ K}}=3.551(2)$  Å (fit  $c$ ), and  $\rho_{295\text{ K}}=3.550(4)$  Å (fit  $d'''$ ), indicating that there is an almost complete compensation between  $h$  and  $p$  temperature effects, ending in an approximately constant value of the molecular radius over the whole temperature range (the slight contraction of  $\rho$  with increasing temperature is about  $4.10^{-3}$  Å, i.e., of the order of the uncertainty).

### C. Complete description of the Bragg and diffuse scattering at 295 K

It is now well confirmed that the fullerene  $C_{60}$  undergoes rapid isotropic reorientation above 260 K; the most convincing evidence is the narrowing of the  $^{13}\text{C}$  NMR resonance line at room temperature reported by Yannoni *et al.*<sup>11</sup> The refinement of the crystalline structure,<sup>6,7</sup> as well as the quasielastic neutron-scattering measurements, is also consistent with rotations which are not correlated with the orientation of the neighboring molecules. In this ideal case, the average molecular form factor  $\langle F \rangle$  reduces to

TABLE II. Covariance matrix of the 10-parameter fits as defined in Eq. (14).

	$A_0$	$B$	$h$	$\langle \Delta h \rangle$	$p$	$\langle \Delta p \rangle$	Recoil	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$A_0$	1.000									
$B$	0.421	1.000								
$h$	-0.005	0.047	1.000							
$\langle \Delta h \rangle$	-0.044	0.099	0.023	1.000						
$p$	0.033	-0.054	-0.763	0.094	1.000					
$\langle \Delta p \rangle$	0.169	0.165	-0.062	-0.782	-0.015	1.000				
recoil	-0.012	-0.105	-0.153	-0.082	0.143	0.030	1.000			
$A_1$	-0.880	-0.332	-0.039	-0.067	-0.049	-0.178	0.074	1.000		
$A_2$	0.771	0.277	0.077	-0.076	-0.066	0.154	-0.119	-0.097	1.000	
$A_3$	-0.603	-0.241	-0.108	0.076	0.082	-0.133	0.150	0.087	-0.986	1.000

$$\langle F \rangle = \sum_{i(m)} \bar{b}_i j_0(Q\rho), \quad (18)$$

where  $\rho$  is the radius of the sphere formed by the carbon atoms and  $j_0(Q\rho)$  is the spherical Bessel function. A complete refinement of the structure factor  $S(Q)$  at room temperature including Bragg intensities and diffuse scattering may thus be determined using Eq. (8). The calculation is carried out in steps: (i) The refinement of the most intense Bragg peaks, with the help of Eq. (18), is made first; (ii) a realistic diffraction pattern is then con-

structed for more than 100 peaks convoluted with the spectrometer resolution; and (iii) this pattern is subtracted from the total spectrum and the diffuse intensity, including the dynamic of the whole molecule, is finally adjusted by least-squares fitting.

### 1. Calculation of Bragg intensities

The coherent elastic scattering which is observed at each Bragg position  $Q_{hkl}$  allowed by the  $Fm\bar{3}m$  cubic group can be written using Eq. (18) and after powder averaging,

$$I(Q_{hkl}) = C \times M_{hkl} \frac{8\pi^2}{a^3} \left[ \frac{60b_c j_0(Q_{hkl}\rho)}{Q_{hkl}} \right]^2 \times e^{-2WQ_{hkl}^2} \quad (19)$$

where is  $C$  a normalization constant,  $M_{hkl}$  is the multiplicity of a given Bragg reflection,  $a$  is the cell parameter of the fcc lattice ( $a_{295\text{ K}} = 14.16 \text{ \AA}$ ),  $b_c$  is the carbon-bound coherent scattering length, and  $W$  is the Debye-Waller factor of the molecular center of mass.

In spite of a moderate instrumental resolution (the 7C2 spectrometer being not optimized for crystalline structure determination) we were able to determine the intensity of six Bragg contributions (corresponding to peaks 111, 220, [combination of 311+222], [combination of 331+420], 422, 333+511), and to obtain a correct refinement of the Debye-Waller factor  $W$  from these data using Eq. (19). As a difference with Heiney *et al.*,<sup>6</sup> who found that the translational Debye-Waller factor of the molecular center of mass was negligible, our fit returned a weak but well-characterized value for this factor,  $W = 0.015(5)Q^2$ .

### 2. Calculation of the Bragg pattern $S_c(Q)$ in the whole $Q$ range

For the two wavelengths used, the experimental resolution is obtained as a function of  $Q$  from the analysis (assuming a Gaussian shape) of the Bragg peaks of the  $C_{60}$  pattern in the  $0.5\text{--}2.5 \text{ \AA}^{-1}$  range and of the nickel powder pattern in the  $2.5\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$  range. As an example, for  $\lambda = 0.7058 \text{ \AA}$ , a polynomial adjustment of the experimental resolution gives the following:

$$\text{res}(Q) = \frac{\text{FWHM}}{2 \ln 2} = 0.0651 - 0.0275Q + 0.015Q^2 - 0.00057Q^3. \quad (20)$$

The intensity of 115 Bragg peaks is then calculated using Eq. (19) and the result convoluted with the resolution according to

$$I_{\text{Bragg}}(Q) = \sum_{h,k,l} \frac{I(Q_{hkl})}{\sqrt{\pi} \text{res}(Q_{hkl})} \exp \left[ -\frac{(Q_{hkl} - Q)^2}{\text{res}(Q_{hkl})} \right], \quad (21)$$

which provides a realistic diffraction pattern, reported in Fig. 5(b). It is noticeable that, due to the low diffractometer resolution, the  $C_{60}$  Bragg peaks merge into broad ripples as  $Q$  increases. This pattern, after multiplication by a calibration constant, is removed from the experimental spectrum to obtain the total diffuse scattering.

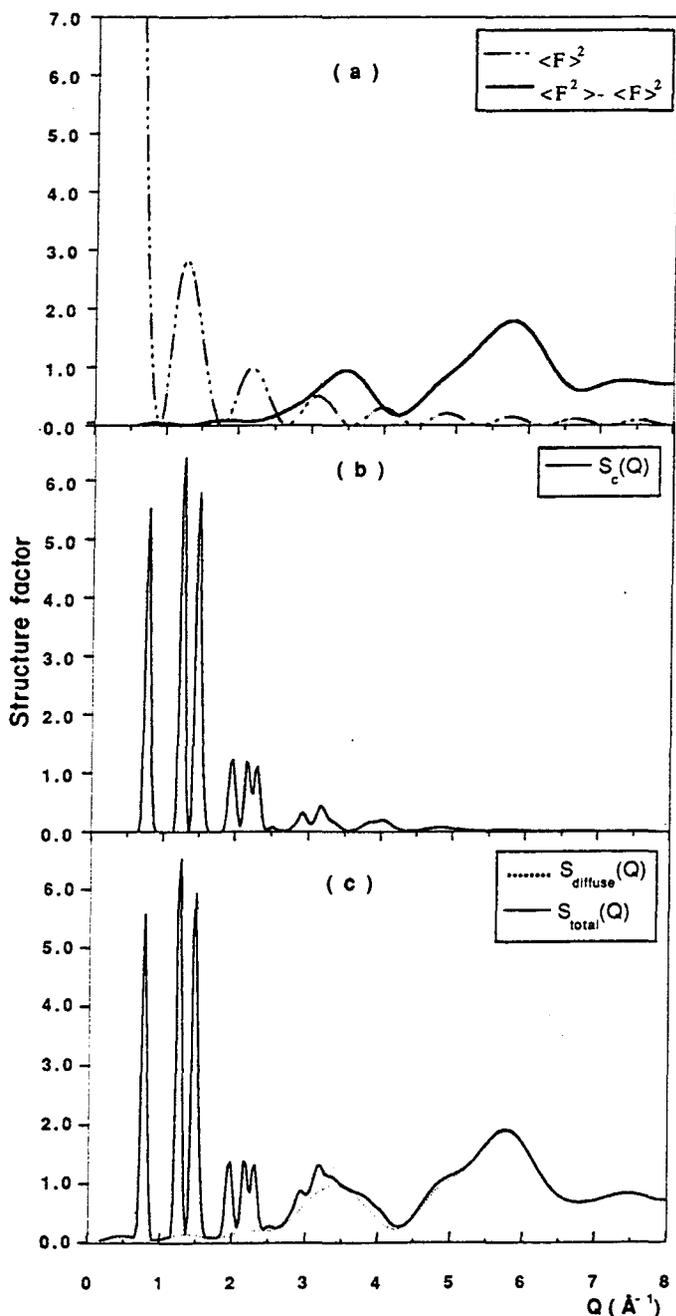


FIG. 5. Respective components of the static structure factor  $S(Q)$  in the low- $Q$  range when assuming the spherical orientational average for a powder sample. (a) Relative contributions of  $\langle F^2 \rangle$  and  $\langle \Delta F^2 \rangle = \langle F^2 \rangle - \langle F \rangle^2$  to the diffuse intensity. (b) Bragg scattering  $S_c(Q)$ . (c) Diffuse scattering  $S_d(Q)$  to be compared to the total structure factor  $S(Q)$ .

### 3. Fit of the total diffuse scattering $S_d(Q)$

Equation (14) (describing the intramolecular structure factor and inelasticity corrections) plus an additional term  $B_1 \langle F \rangle^2 e^{-2W}$ , taking into account the fluctuations of the molecular center of mass with  $B_1$  a normalization constant, are used to fit the total diffuse scattering spectrum in the whole  $Q$  range. In practice, 30 data points (out of 640) had to be discarded: indeed, the shape of the actual peaks of the spectrum is not exactly Gaussian which introduces errors much larger than the standard error at the position of the main Bragg peaks. The results of these fits are reported in Table I and printed in bold (fits e and e'') since we believe that they provide the most reliable values of  $h$  and  $p$ . Since the whole experimental spectrum is elucidated at high temperature, it is possible to confirm that the values of the bond lengths are remarkably independent of the choice of the  $Q$  limits. For example, it is worth noticing that the same values of  $h$  and  $p$  are found using a very limited  $Q$ -range (1.6 to 10  $\text{\AA}^{-1}$ ) as fit e', Table I.

Several self-consistency checks of the various contributions to the total diffuse scattering and of the balance between diffuse and Bragg scattering terms are possible. For example, one finds for the ratio of the diffuse scattering normalization constants  $B/B_1$  a value of 59.3 within 1% of the theoretical value of 60. In the same way, the Debye-Waller term  $W$  obtained from fluctuations of the molecular center-of-mass contribution to the diffuse scattering [Eq. (9)] is found to be equal to  $W=0.0157(8)$ , which compares very well to the value  $W=0.015(5)$  found from the refinement of Bragg peak intensities.

Contributions of Bragg scattering  $S_c(Q)$  and diffuse scattering  $S_d(Q)$  to the total structure factor spectrum at 295 K in the  $0-8\text{-}\text{\AA}^{-1}$   $Q$  range are given in Figs. 5(b) and 5(c). Figure 5(a) gives the relative contribution of the two components of the diffuse scattering as a function of  $Q$ .

In conclusion, it has been possible for the high-temperature plastic phase of the fullerene to determine with precision the respective components of  $S(Q)$ . Figure 6 reports the interference function  $Q \times \langle F^2 \rangle_{\text{dist}}$  calculated in the whole  $Q$  range; such an identification of the

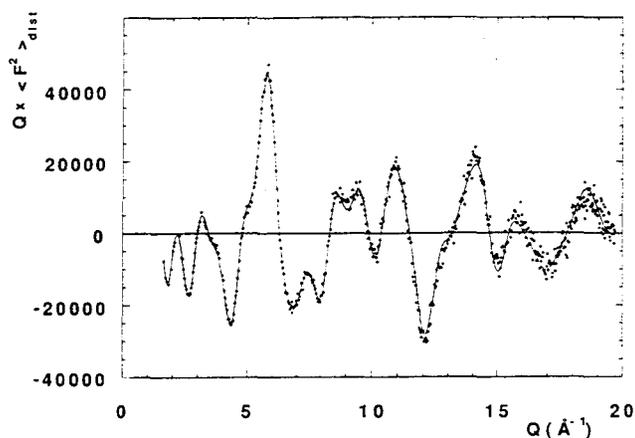


FIG. 6. Interference function  $Q \langle F^2 \rangle_{\text{dist}}$  in the  $1.6-20\text{-}\text{\AA}^{-1}$  range at 295 K (●, experimental data; —, calculated values in fit e).

intramolecular structure factor in the whole range gives confidence on intramolecular bond-lengths determination.

### D. Determination of impurity content

The ability of fullerene powders to adsorb gases or liquids is known and we must be concerned about sample impurity content and identification. Taking advantage of the high sensitivity of our neutron-scattering technique to detect small rigid molecules, we prospected the existence of molecular oxygen, since the sample was handled in the open atmosphere, and of deuterated benzene used for washing the sample.

The test was conducted in two ways. First, the molecular form factor of oxygen and/or deuterated benzene was added to the fitting Eq. (14); the molecular parameters (distances and Debye-Waller factors) characteristic of the impurity molecule  $X$  were taken from the literature and only the normalization factor  $B_x$  was allowed to vary. So the value of the coefficient  $B_x$  gives directly the amount of the  $X$  impurity. For molecular oxygen as well as for benzene, the fits did not converge and it was thus not possible to evaluate the presence of these impurities.

Choosing a different approach, we calculated the molecular structure factor of oxygen and deuterated benzene, a few percent of which was added or removed from the experimental spectrum. The fit was then carried out using regular Eq. (14) and the value of the weighted residue was followed. The goodness of the fits was never improved for any percentage of impurity; a significant worsening was observed by adding (or removing) 1% (molar ratio) of benzene or 10% (atomic ratio) of  $O_2$ . Sensitivity to molecular oxygen was less than expected; the sensitivity should be better than 1% for objects of similar coherent cross section. In fact, the large number of  $C_{60}$  intramolecular distances ends in an amplification of the signal at the damage of the small and rigid molecule; for example,  $B_{C_{60}} = b_c^2 \times 60 \times 59$  and  $B_{O_2} = b_o^2 \times 2$ .

In conclusion it is only possible to assess that the impurity content in our  $C_{60}$  sample is inferior to the sensitivity of our technique, i.e., less than 3 mol of  $O_2$  and/or 0.01 mole of  $C_6H_6$  per fullerene mole.

## VI. DISCUSSION

The geometry of the  $C_{60}$  molecule in solid fullerene has been determined with accuracy using neutron scattering over a large range of momentum transfer values, giving one more proof, if needed, that all carbon atoms in fullerene  $C_{60}$  are equivalent within the truncated icosahedral shape. These accurate measurements have, for the first time, given access to the temperature dependence of the bond lengths  $h$  and  $p$  in the solid state.

It seems important to discuss at which level of confidence the results summarized in Table I should be taken. A first comment from the inspection of the residue of the fits is that the statistical precision reached using this spectrometer was good and that all types of

corrections have been correctly met. More fundamentally, the covariance matrix (see Table II and Sec. VB) shows that such a high level of accuracy on bond lengths is reached because the two distances,  $h$  and  $p$ , are almost completely uncorrelated with the other parameters. This unusual behavior is explained as follows: the determination of each intramolecular distance in a molecule without special symmetry is defined by a single sine function of argument  $Qr_{ij}$ . Since the many distances and corresponding sine functions in the fullerene  $C_{60}$  are related to  $h$  and  $p$ , these two parameters are defined with a high degree of redundancy, the observed pattern being a fingerprint which determines unambiguously and precisely the molecule. A bad evaluation of any other parameter which does not participate to the interference of the 23 normalized sine functions does not affect the resolution obtained on the two lengths. On an absolute scale, the measured lengths are also limited to a precision of about one part per thousand due to the uncertainty of the wavelength calibration.

The validity of the truncated icosahedral model for the  $C_{60}$  molecule is accurately verified by the quality of the fits. Indeed, the residue is almost that expected by the statistical uncertainty and there is no marked structure of the residue as a function of  $Q$ . There would be no way to obtain a good fit if the reduction of free parameters from 1776 to 10 was not fully valid. We build several simulated spectra of the distorted  $C_{60}$  molecule with a statistical noise as in the experimental data. For example, oblate or prolate distortions of one part per thousand in the sphere diameter increases significantly the residue. That is consistent with a precision of 0.001 Å for  $h$  and  $p$ . Other

types of distortion of the icosahedral group symmetry are currently under investigation.

The fitting procedure with a reduced number of parameters being validated, this type of experiment and data treatment could easily be extended for example to a  $C_{60}$  molecule enclosing a metallic ion (only two extra parameters). Determination of the Debye-Waller factor of the metal-carbon distance would be of special interest. The study of substituted  $C_{60}$  would certainly be more difficult but possible. Substitution could be accompanied by a distortion of the sphere and a multiplicity of C—C bond lengths; in such case the number of parameters would increase dramatically, but continuous function for the distortion may be thought of.

Finally, it is worth underlining that the  $C_{60}$  fullerene is the best system which might be dreamed of for modeling orientational disorder in molecular crystals. The room-temperature diffraction pattern may be completely described since, in this case, spherical orientational average and negligible intermolecular correlations lead to a simplified form of the static structure factor. It would be of interest to follow, with the same approach, the carbon atom localization and the freezing of reorientational motion as the temperature decreases.

#### ACKNOWLEDGMENTS

The Lasir is "l'Unité Propre de Recherche No. 2631 du CNRS." The Laboratoire Léon Brillouin is "l'Unité Mixte de Recherche No. 12 du CNRS" et du Commissariat à l'Energie Atomique." The Laboratoire de Chimie de l'Ecole Normale Supérieure is "l'Unité de Recherche Associée au CNRS No. 1110."

- <sup>1</sup>W. Krätschmer, K. Fostiropoulos, and D. R. Huffman, *Chem. Phys. Lett.* **170**, 167 (1990).
- <sup>2</sup>C. Coulombeau and A. Rassat, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **84**, 875 (1987).
- <sup>3</sup>C. S. Yannoni, R. D. Johnson, G. Meijer, D. S. Bethune, and J. R. Salem, *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991).
- <sup>4</sup>K. Hedberg, L. Hedberg, D. S. Bethune, C. A. Brown, H. C. Dorn, R. D. Johnson, and M. de Vries, *Science* **254**, 410 (1991).
- <sup>5</sup>J. M. Hawkins, A. Meyer, T. A. Lewis, S. Loren, and F. J. Hollander, *Science* **252**, 312 (1991).
- <sup>6</sup>P. A. Heiney, J. E. Fischer, A. R. McGhie, W. J. Romanow, A. M. Denenstein, J. P. McCauley, A. B. Smith III, and D. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991); R. Sachidanandam and A. B. Harris, *ibid.* **67**, 1467 (1991).
- <sup>7</sup>W. I. F. David, R. M. Ibberson, J. C. Matthewman, K. Prassides, T. S. J. Dennis, J. P. Hare, H. W. Kroto, R. Taylor, and D. M. R. Walton, *Nature* **353**, 147, (1991); W. I. F. David, R. M. Ibberson, T. S. J. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992).
- <sup>8</sup>H. B. Bürgi, E. Blanc, D. Schwarzenbach, S. Liu, Y. Lu, M. K. Kappes, and J. A. Ibers, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **31**, 5 (1992); **31**, 641 (1992).
- <sup>9</sup>F. Li, D. Ramage, J. S. Lannin, and J. Conceicao, *Phys. Rev. B* **44**, 13 167 (1991).
- <sup>0</sup>A. K. Soper, W. I. F. David, D. S. Sivia, T. J. S. Dennis, J. P. Hare, and K. Prassides, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 6087 (1992).
- <sup>11</sup>C. S. Yannoni, P. P. Bernier, D. S. Bethune, G. Meijer, and J. R. Salem, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 3190 (1991).
- <sup>12</sup>A. D. J. Haymet, *Chem. Phys. Lett.* **122**, 421 (1985).
- <sup>13</sup>M. Haeser, J. Almlöf, and G. E. Scuseria, *Chem. Phys. Lett.* **181**, 497 (1991).
- <sup>14</sup>N. W. Ashcroft, *Europhys. Lett.* **16**, 355 (1991).
- <sup>15</sup>P. A. Egelstaff, in *Methods of Experimental Physics, Vol. 23, Neutron Scattering* (Academic, London, 1987), p. 405.
- <sup>16</sup>M. C. Bellissent-Funel, L. Bosio and J. Teixeira, *J. Phys. Condens. Matter* **3**, 4065 (1991).
- <sup>17</sup>P. Damay, F. Leclercq, and P. Chieux, *Phys. Rev. B* **41**, 9676 (1990).
- <sup>18</sup>R. E. Haufler, J. Conceicao, L. P. Chibante, Y. Chai, N. E. Byrne, S. Flanagan, M. M. Haley, S. C. O'Brien, S. C. Pan, Z. Xiao, W. E. Billups, M. A. Ciufolini, R. H. Hauge, J. L. Margrave, L. J. Wilson, R. F. Curl, and R. E. Smalley, *J. Phys. Chem.* **94**, 8634 (1990).
- <sup>19</sup>P. M. Allemand, A. Koch, F. Wudl, Y. Rubin, F. Diederich, M. M. Alvarez, S. J. Anz, and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 1050 (1991).
- <sup>20</sup>M. C. Bellissent-Funel, P. Chieux, D. Levesque, and J. J. Weiss, *Phys. Rev. A* **39**, 6310 (1989).
- <sup>21</sup>G. Dolling, B. M. Powell, and V. F. Sears, *Mol. Phys.* **37**, 1859 (1979).

<sup>22</sup>G. Placzek, *Phys. Rev.* **86**, 377 (1952).

<sup>23</sup>In the present analysis, the average intramolecular distances  $r_{ij}$  are defined without any reference to crystallographic axes, as in the case of liquid structure analysis. It is important to underline this point since in crystal structure refinement, the rigid body motion of molecules leads to corrections to the intramolecular interatomic distances [for example, angular oscillations can cause atomic positions to be displaced towards the center of rotation—see, for example, D. W. J. Cruickshank, *Acta Crystallogr.* **14**, 896 (1961)].

<sup>24</sup>G. Walford, J. H. Clarke, and J. C. Dore, *Mol. Phys.* **33**, 25 (1977).

<sup>25</sup>The fit procedure is based on the gradient method, using analytical derivatives of the function with respect to each parameter. A special subroutine, "C<sub>60</sub> distances," called at each iteration, calculates the 23 intramolecular distances  $r_{ij}$  as a function of  $h$  and  $p$  as well as the derivatives  $dr_{ij}/dh$  and  $dr_{ij}/dp$ . The derivatives are also used to evaluate the Debye-Waller factor according to Eq. (15). The program source may be sent on request.

<sup>26</sup>L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals*, 3rd ed. (Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1960).

## Conclusion Générale

*Où donc est la limite de l'éternité à venir ou celle de l'éternité du passé ?  
C'est maintenant l'heure de la joie, rien ne remplace le vin  
Théorie et pratique sont au dessus de ma portée,  
Mais le vin dénoue le noeud de l'énigme.*

*Une cruche de vin, les lèvres de l'aimée, sur le bord d'une pelouse,  
Ont tari mon argent, ont ruiné ton crédit...  
Toute la race humaine est vouée au ciel ou à l'Enfer,  
Mais qui jamais est allé en Enfer, qui jamais revint du Ciel ?*

**O. KHAYYAM.**

## CONCLUSION GENERALE

L'étude de la structure des composés Métal-Ammoniac a mis en évidence une transition ordre-désordre pour le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.9}$ .

Par contre, le composé  $\text{Yb}(\text{ND}_3)_{5.7}$  ne présente pas de phase ordonnée à basse température mais un désordre gelé aussi important que celui observé à haute température.

Le raffinement de la structure, à basse température, à partir des modèles tenant compte du désordre de position des molécules d'ammoniac ne rend pas aussi bien compte du désordre que dans le cas du composé  $\text{Ca}(\text{ND}_3)_{5.7}$ .

A haute température, les modèles utilisant les fonctions harmoniques cubiques sont les mieux adaptés pour décrire la structure.

Le calcul de la diffusion diffuse à partir des modèles utilisés dans l'analyse de la structure a montré que le désordre peut provenir soit du désordre de position des groupements d'ammoniac, soit du désordre de l'ensemble du complexe supposé rigide.

Si l'on considère les corrections de Placzek, les modèles tenant compte du désordre de position ne donnent une bonne description des données expérimentales qu'avec une valeur de la distance Yb-N, incompatible avec la valeur moyenne obtenue dans le raffinement de la structure.

Ces modèles présentent également un pic aux faibles valeurs de  $Q$ . Une autre caractéristique de ces modèles est la diffusion de Laue présentée à  $Q = 0$ . Une calibration complète des données ou une expérience limitée aux faibles valeurs de  $Q$  nous donnera des précisions sur ce désordre de position.

Les modèles utilisant les fonctions harmoniques cubiques donnent un résultat très peu différent du modèle de la rotation libre, et ceci à cause de la moyenne de poudre. Ils présentent, dans le cas d'un composé rigide, les mêmes caractéristiques que les modèles tenant compte du désordre de position dans le domaine de  $Q$  compris entre 1 et  $8 \text{ \AA}^{-1}$ .

L'analyse de la structure a soulevé le problème de la stoechiométrie réelle des échantillons étudiés et de son influence sur les paramètres ajustés. De plus, les difficultés rencontrées lors de la détermination de la stoechiométrie dans l'une des mesures de pression de vapeur nous conduit à réfléchir sur un autre procédé expérimental pour une détermination précise de la stoechiométrie. Ceci contribuera certainement d'une manière importante dans la compréhension de la structure.

Dans le cas du fullerène  $C_{60}$ , l'étude de la diffusion diffuse aux grands transferts de moment, et principalement du facteur de structure intramoléculaire, nous a permis de déterminer avec une grande précision la géométrie de la molécule  $C_{60}$ .

La précision atteinte dans les mesures effectuées a permis, pour la première fois, l'étude de la dépendance en température des longueurs liaisons C-C et C=C, p et h. Nous avons mis en évidence, à basse température, une élongation de la liaison simple et un raccourcissement de la liaison double. Ce raccourcissement peut correspondre à la localisation des électrons de la double liaison. De plus, nous avons vu qu'il existe une compensation presque complète entre les effets de température de h et p.

La procédure de raffinement développée, qui utilise un nombre réduit de paramètres grâce au modèle des facteurs de Debye-Waller intramoléculaires, peut être étendue aux molécules  $C_{60}$ , contenant un ion métallique, et à leurs dérivés substitués.

A haute température, nous avons pu élucider le spectre total (intensité de Bragg et diffusion diffuse) avec le modèle de la rotation libre sur une sphère.

