



HAL
open science

Application de la réflexion des rayons X à l'étude des profils de densité à l'interface métal liquide-vapeur : mercure et gallium

Mohamed Oumezine

► **To cite this version:**

Mohamed Oumezine. Application de la réflexion des rayons X à l'étude des profils de densité à l'interface métal liquide-vapeur : mercure et gallium. Physique [physics]. Université Pierre et Marie Curie (Paris 6), 1984. Français. NNT: 1984PA06F272 . tel-04574734

HAL Id: tel-04574734

<https://hal.sorbonne-universite.fr/tel-04574734>

Submitted on 14 May 2024

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



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

T H E S E présentée
pour l'obtention
du
DIPLOME de DOCTEUR de 3e CYCLE
à
L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE
- PARIS 6 -

spécialité: Physique
mention: Sciences des Matériaux

par Monsieur Mohamed DUMEZINE

Sujet de la thèse: Application de la réflexion des rayons X à l'étude des profils de densité à l'interface métal liquide-vapeur: mercure et gallium.

soutenue le 30 mars 1984

devant la Commission composée de:

M. J.F. PETROFF

Président

M. A. BIZID

examineur

M. A. DEFRAIN

examineur

M. L. BOSIO

examineur

RESUME

L'interface liquide-vapeur des métaux liquides est caractérisée par une zone de transition dont la structure est encore mal connue. Dans notre travail, nous avons utilisé la réflectivité des rayons X pour tester divers modèles de profils de densité proposés dans la littérature. Après la description du dispositif expérimental, nous donnons les résultats relatifs au gallium et au mercure liquides. L'interprétation des données semble prouver l'existence d'une zone superficielle structurée.

Mots clés: Réflectivité. Rayons X. Métaux liquides. Mercure. Gallium. Profil de densité.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements respectueux à Monsieur le Professeur J.F. PETROFF qui a accepté de présider le jury de cette thèse.

Ma respectueuse gratitude va à Monsieur M. FROMENT, Directeur du Laboratoire "Physique des Liquides et Electrochimie", qui m'a accueilli dans son laboratoire.

Je suis très reconnaissant à Monsieur le Professeur A. BIZID, de l'Université de Tunis qui a bien voulu se déplacer pour faire partie de mon jury.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur A. DEFRAIN et à Monsieur L. BOSIO, Maître de Recherche, qui m'ont constamment guidé avec dévouement et bienveillance. Ils ont suivi mon travail de très près et ont largement contribué à sa réalisation.

Que Monsieur R. CORTES, Chargé de Recherche, trouve ici l'expression de toute ma gratitude pour m'avoir constamment conseillé avec patience.

Je remercie chaleureusement Monsieur G. FOLCHER dont l'aide et les conseils m'ont été très précieux.

De vifs remerciements vont à MM. J.P. BADIALI et M.L. ROSINBERG qui ont suivi ce travail avec intérêt et m'ont fait bénéficier de leurs travaux théoriques.

Je ne saurais oublier les personnes du Laboratoire qui m'ont aidé dans la réalisation pratique de ce travail notamment M.M. VAESKEN, M.J.L. PERNIERE et M.S. MAURO.

TABLE DES MATIERES.

INTRODUCTION	1
I. PROPRIETES ET ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERFACE LIQUIDE-VAPEUR	3
I.1. Généralités	3
I.2. La région interfaciale entre le métal liquide et la vapeur	5
I.3. Structure microscopique de l'interface métal liquide-vapeur	9
I.4. Méthodes expérimentales d'étude de l'interface liquide-vapeur	13
I.4.1 Ellipsométrie	14
I.4.2 Mesures de la réflectance	16
I.4.3 Photoémission	17
Bibliographie	19
II. RAPPELS SUR LA PROPAGATION DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES - REFLEXION DES RAYONS X.	21
II.1. Rappels sur la propagation des ondes électromagnétiques	21
II.1.1 Généralités	21
II.1.2 Réflectance	24
II.1.3 Profondeur de pénétration	26
II.2. Particularité des rayons X	26
II.2.1 Dioptre plan	26
II.2.2 Milieux stratifiés	29
Bibliographie	35
III. DISPOSITIF EXPERIMENTAL	36
III.1. Description	36
III.1.1 Le goniomètre	36
III.1.2 La source et le détecteur de rayons X	37
III.1.3 Le monochromateur	39
III.1.4 Le porte-échantillon antivibratoire	40
III.2. Réglage et alignement	42
III.2.1 Alignement du foyer	42
III.2.2 Réglage du double monochromateur	43
III.2.3 Alignement de l'échantillon	44
III.3. Réalisation d'une expérience	44
III.3.1 Technique de mesure	44
III.3.2 Elimination du bruit de fond	45
III.3.3 Organigramme	47
III.4. Vérification du dispositif antivibratoire	47
III.5. Préparation de l'échantillon	49
Bibliographie	50
IV. RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION	51
IV.1. Détermination des termes ξ et β massiques	52
IV.2. Présentation des résultats	53
IV.2.1 Résultats concernant le gallium	54
IV.2.2 Résultats concernant le mercure	55
Bibliographie	61
CONCLUSION	62

INTRODUCTON

On sait qu'un métal pur liquide est un fluide à deux composants: les ions et les électrons de conduction. A l'interface métal liquide-vapeur il existe une zone de transition dans laquelle la distribution des ions est inhomogène et l'on doit s'attendre à une variation plus ou moins rapide des profils de densité électronique et ionique.

Pour décrire ces profils, il existe plusieurs théories contradictoires: pour certains auteurs, le profil de densité est monotone et étroit - de l'ordre d'un dixième de diamètre atomique - pour d'autres, il est oscillatoire et large. Et il n'y a pas encore de réponses claires aux questions suivantes:

-comment passe-t-on d'un milieu composé d'ions et d'électrons à la vapeur composé d'atomes neutres?

-où se fait la recombinaison?

-quelle est la largeur du profil de densité?

Pour avoir des informations sur la structure des métaux dans la zone de transition liquide-vapeur, des études expérimentales sont donc nécessaires et le choix d'une "sonde" adaptée s'impose.

Il faut en effet distinguer entre les méthodes qui ne renseignent que sur la nature des espèces chimiques présentes en surface et celles qui donnent des informations structurales. La diffraction des électrons lents constituerait une méthode de choix si elle n'était pas limitée à l'étude des surfaces monocristallines et si l'interprétation des diagrammes de diffraction était simple.

En raison de leur profondeur de pénétration dans les milieux condensés, il n'est pas question d'utiliser les techniques de diffraction conventionnelles des neutrons, des rayons X ou des électrons de haute énergie. Cependant, si l'on opère en incidence

rasante, les rayonnements ne pénètrent pas profondément dans la matière et l'on peut mettre en oeuvre plusieurs méthodes d'études. Par exemple:

-si l'angle d'attaque est inférieur à un angle critique θ_c , correspondant à la réflexion totale, on peut déterminer l'ordre local superficiel à partir de la structure fine d'absorption X (RefLEXAFS) ou à partir de la diffraction superficielle (ToReXD),

-si l'angle d'attaque varie de 0 jusqu'à plusieurs fois θ_c , l'étude, en fonction de l'angle d'attaque, de l'intensité réfléchie spéculairement permet d'avoir des indications sur le profil de densité dans la zone interfaciale.

Dans notre travail nous utiliserons cette dernière technique en étudiant la réflexion spéculaire des rayons X pour déterminer le profil de densité au voisinage de la surface du gallium et du mercure liquides et tenter de caractériser la zone de transition liquide-vapeur.

Mais pour obtenir la réflexion sur la surface libre d'un liquide il faut surmonter des difficultés expérimentales, en particulier éliminer la contamination de la surface et amortir les vibrations extérieures engendrant des ondes de surface. Il a donc été nécessaire de mettre au point un certain nombre de dispositifs expérimentaux spécialement conçus pour l'étude des échantillons liquides.

Le mémoire se compose de quatre chapitres.

Dans le premier, nous rappelons quelques propriétés de l'interface liquide-vapeur.

La dispersion des rayons X et la méthode de traitement des résultats font l'objet du second chapitre.

Dans le chapitre III, nous décrivons le montage expérimental réalisé et mis au point au laboratoire et destiné à l'étude des liquides.

Enfin dans le chapitre IV, nos résultats sont présentés et discutés afin de déduire l'allure du profil de densité à l'interface mercure liquide-vapeur.

CHAPITRE I

PROPRIETES ET ETUDE EXPERIMENTALE DE L'INTERFACE LIQUIDE - VAPEUR

I.1 GENERALITES

Durant ces dernières années, des progrès considérables ont été accomplis dans la description de la structure et des propriétés thermodynamiques de beaucoup de métaux liquides. Des expériences précises de diffraction de neutrons et de rayons X ont permis l'établissement de modèles microscopiques à partir des facteurs de structure et des fonctions de distribution radiale. Pour des métaux simples, il est possible de calculer les potentiels interioniques en utilisant la théorie du pseudopotentiel pour déduire l'interaction électron-ion, et ces potentiels de paire effectifs donnent une bonne description des structures observées et de diverses propriétés thermodynamiques [1,2,3].

Par contre, la surface des métaux liquides a été beaucoup moins étudiée; en particulier, la connaissance de la structure microscopique de l'interface liquide-vapeur est moins avancée. Une des raisons principales de ce manque de progrès est l'absence d'une "sonde" directe expérimentale de la structure de l'interface: il n'y a rien de comparable aux données fournies par la diffraction des rayonnements qui a joué un rôle fondamental dans le développement de la théorie des phases homogènes liquides. Cependant diverses grandeurs que l'on peut mesurer donnent des informations indirectes sur la structure de la couche superficielle. Il s'agit en particulier de la tension superficielle, de la variation de celle-ci avec la température et du travail de sortie des électrons.

- La tension superficielle γ est une propriété thermodynamique d'excès et dépend des profils de densité ionique et électronique à l'interface.

- Le coefficient de température de la tension superficielle $d\gamma/dT$ est une mesure de l'entropie d'excès de la surface et donne des informations sur l'ordre atomique à l'interface.

- Le travail de sortie électronique ϕ est l'énergie nécessaire pour extraire un électron du métal et l'amener à une distance élevée par rapport aux paramètres du réseau dans le cas du cristal: ce travail de sortie dépend de la structure électronique de l'interface [4].

Rappelons toutefois que l'interface liquide-vapeur des fluides de type Argon est maintenant bien connue [5,6]. La tension superficielle, l'allure du profil de densité atomique et même la fonction de distribution de paire ont été étudiées en utilisant diverses méthodes de simulation sur ordinateur. Le problème théorique de base est de savoir résoudre les problèmes de mécanique statistique classique pour un fluide extrêmement inhomogène: près du point triple la densité varie de plusieurs ordres de grandeur, du liquide homogène à la vapeur homogène, sur une distance l de quelques angstroms (figure 1).

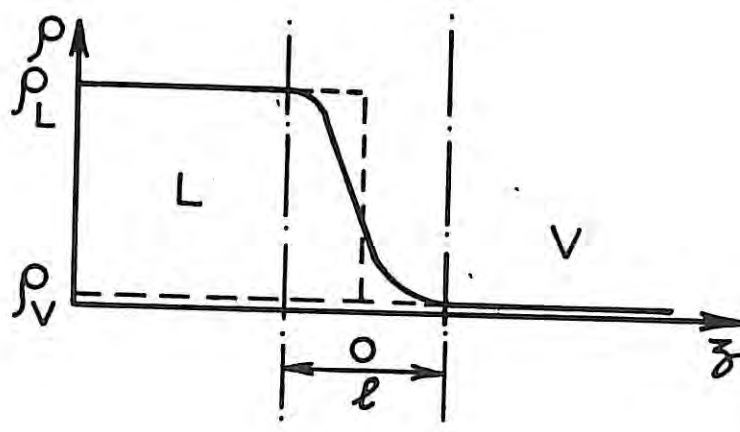


Figure 1: Profil de densité à l'interface liquide-vapeur

La théorie et la simulation sur ordinateur prédisent des profils monotones dont les largeurs croissent de façon continue avec la température et divergent à la température critique. Près du point triple, l'épaisseur "10-90" de l'interface, définie comme la distance suivant laquelle la densité change de $0.9 (\rho_L - \rho_V)$ à $0.1 (\rho_L - \rho_V)$ si ρ_L et ρ_V sont respectivement les densités du liquide et de la

vapeur, est d'environ deux diamètres moléculaires (ceci est en bon accord avec les résultats des mesures de la réflectivité optique et de l'ellipsométrie). Les valeurs des tensions de surface calculées à partir de différentes théories sont en accord raisonnable avec celles obtenues par simulation sur ordinateur ou par l'expérience.

I.2 LA REGION INTERFACIALE ENTRE LE METAL LIQUIDE ET LA VAPEUR.

Une approche thermodynamique de l'interface relie la tension superficielle aux propriétés thermodynamiques de la surface, tandis que la mécanique statistique permet de développer l'aspect microscopique de la région de transition [7].

Soit un système à deux plans, disposé de part et d'autre du plan xy : la vapeur (v) occupe le semi-espace $z > 0$ et le liquide (l) le semi-espace $z < 0$, séparés par la région superficielle (s) (figure 2a).

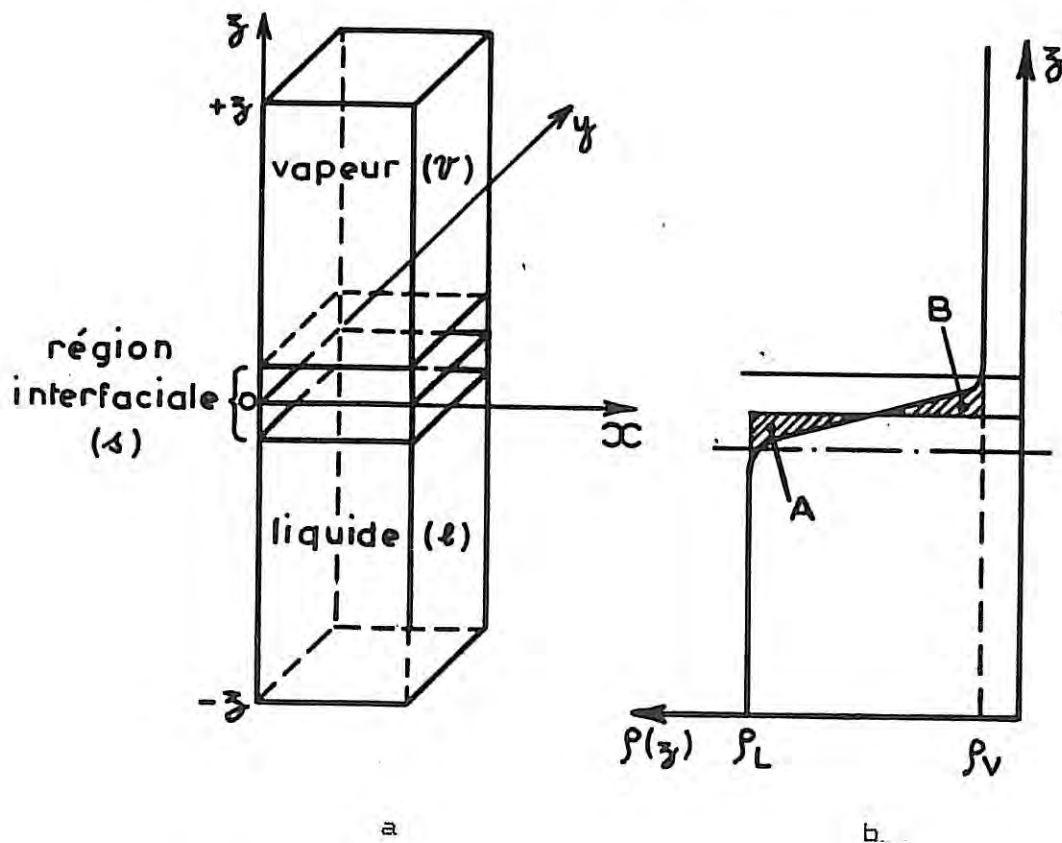


Figure 2

GIBBS introduit la notion de "surface de division" entre les plans liquide et vapeur. Cette surface de division est normale au gradient de densité, c'est-à-dire à l'axe des z ; sa position est arbitraire. Cependant un choix convenable de l'origine $z=0$ correspond à la condition:

$$\int_{-z(l)}^0 (\rho^{(l)} - \rho(z)) dz = \int_0^{+z(v)} (\rho(z) - \rho^{(v)}) dz .$$

où les termes $\rho^{(l)}$, $\rho^{(v)}$ et $\rho(z)$ désignent respectivement les densités du liquide, de la vapeur et de la phase à la cote z ; il s'agit de la surface de division équimoléculaire, les aires hachurées A et B (figure 2b) étant équivalentes.

Considérons les contributions de la couche superficielle aux fonctions thermodynamiques dans un système à deux phases. Chacune des propriétés thermodynamiques du système entier peut être considérée comme la somme de trois contributions qui sont dues respectivement au liquide, à la vapeur et à la surface. Par exemple l'énergie libre sera:

$$F = F^{(l)} + F^{(v)} + F^{(s)} \quad (1)$$

$F^{(l)}$ est l'énergie libre par unité de volume du liquide homogène multipliée par le volume du système contenu sous la surface de division équimoléculaire, $F^{(v)}$ est défini similairement pour la phase vapeur. Puisque l'énergie libre totale du système, F , est bien définie, l'équation (1) est celle de la définition de $F^{(s)}$ qui sera l'énergie libre de surface. D'après cette définition $F^{(s)}$ sera une grandeur d'excès (le terme excès étant une quantité algébrique) par rapport aux phases homogènes adjacentes.

Examinons la thermodynamique du système à deux phases. D'après le premier principe on a:

$$dW = -p dV + \gamma dA .$$

γ désigne la tension superficielle et dA un élément d'aire. La variation de l'énergie libre est:

$$dF = dW - d(TS) = dW - TdS - SdT = -SdT - p dV + \gamma dA .$$

Pour les phases liquides et vapeur on a:

$$\begin{aligned} dF^{(l)} &= -S^{(l)} dT - p dV^{(l)} \\ dF^{(v)} &= -S^{(v)} dT - p dV^{(v)} \end{aligned}$$

En combinant les trois dernières relations et utilisant le fait que:

$$V^{(l)} + V^{(v)} = V$$

on obtient:

$$- S dT - p dv + \gamma dA = - S^{(l)} dT - p dv^{(l)} - S^{(v)} dT - p dv^{(v)} + dF^{(s)}$$

$$dF^{(s)} = \gamma dA - (S \cdot S^{(l)} - S^{(v)}) dT = \gamma dA - S^{(s)} dT$$

$S^{(s)}$ désignant l'entropie de surface. On a ainsi:

$$\gamma = (\partial F^{(s)} / \partial A)_T \quad \text{et} \quad S^{(s)} = - (\partial F^{(s)} / \partial T)_\gamma$$

γ est donc égal à l'énergie libre de surface par unité d'aire.

En utilisant les dérivées croisées de l'expression de $dF^{(s)}$ il s'ensuit que:

$$(\partial \gamma / \partial T)_A = - (\partial S^{(s)} / \partial A)_T$$

Ainsi:

$$\frac{d\gamma}{dT} = - S^{(s)}$$

où $S^{(s)}$ indique l'entropie de surface par unité d'aire; ce terme donne des informations sur l'ordre dans la couche superficielle.

A la différence des tensions de surface des gaz rares liquides qui varient de 13 dynes.cm⁻¹ pour l'argon à 19 dynes.cm⁻¹ pour le xenon, et de celle des halogénures alcalins qui s'échelonnent de 80 à 180 dynes.cm⁻¹, la tension superficielle des métaux montre une grande variation d'un élément à l'autre. Par exemple, pour le césium, près de sa température de fusion, γ est voisin de 71 dynes.cm⁻¹ (valeur voisine de celle de l'eau); γ est égal à 914 dynes.cm⁻¹ pour l'aluminium et 2700 dynes.cm⁻¹ pour le métal de transition à haut point de fusion qu'est le rhénium. Les formes habituelles des courbes représentatives de $\gamma(T)$ et de $\frac{d\gamma(T)}{dT}$ sont indiquées sur les figures 3a et 3b. On montre aussi sur la figure 3a la variation de l'énergie de surface par unité d'aire:

$$u_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

Il s'agit de variations monotones tendant vers 0 lorsque la température tend vers la température critique.

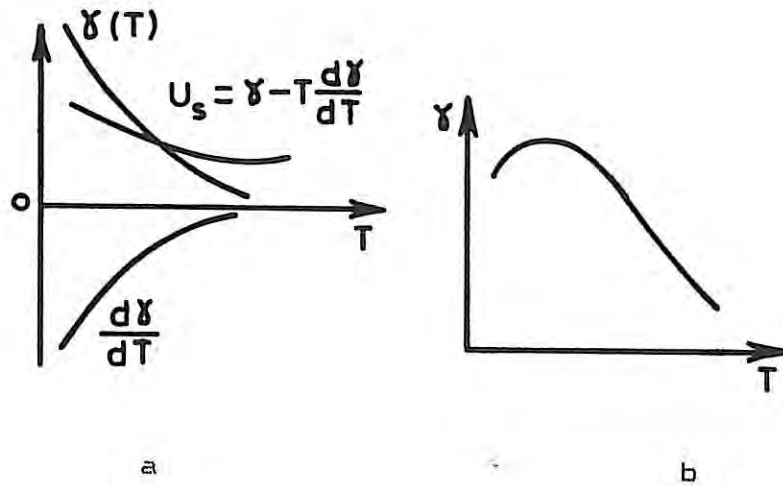


Figure 3: Variation de la tension superficielle et de l'énergie de surface en fonction de la température

Cependant pour un certain nombre de métaux le graphe de $\gamma(T)$ montre une pente positive (figure 3b): pour le zinc liquide la dérivée $d\gamma/dT$ est positive jusqu'à 150 K au-dessus du point de fusion du métal où se produit l'inversion [8]. De telles inversions ont été aussi signalées pour le cuivre, le cadmium et le mercure [9]. Si le terme $-d\gamma/dT$, (qui est l'entropie de surface par unité d'aire) est positif, il s'ensuit que la surface est plus désordonnée que la phase homogène. Par contre, dans les cas où $d\gamma/dT > 0$, l'ordre est plus grand à l'interface que dans la masse du liquide. Rappelons aussi que l'entropie de surface comprend deux termes: l'un, thermique, et l'autre, configurationnel. La contribution au désordre du premier terme disparaît à 0 K tandis que le terme configurationnel subsiste et peut être relié aux arrangements géométriques qui peuvent être adoptés par la distribution des particules.

Différents auteurs ont observé qu'au point triple le produit de la tension superficielle γ par la compressibilité isotherme χ_T est indépendant de la nature du liquide. Ce produit est relié à une longueur caractéristique l qui est la longueur de corrélation définie à partir de l'expression $\exp(-r/l)$, ce facteur étant celui de l'amortissement de la fonction de corrélation de paire aux grandes valeurs de r [10]. Pour une grande quantité de liquides on trouve la relation:

$$0.17 \text{ \AA} \leq \gamma \chi_T \leq 0.47 \text{ \AA}$$

Cette relation existe pour des systèmes dont les types de liaison sont tout à fait dissemblables: sels fondus, liquides organiques, gaz rares liquides et liquides métalliques. Elle illustre le fait que les propriétés de la phase homogène sont étroitement reliées à celles de la couche superficielle. Etablie empiriquement par FRENKEL [11], différents auteurs se sont ensuite efforcés de lui donner un support théorique [12,13].

1.3 STRUCTURE MICROSCOPIQUE DE L'INTERFACE METAL LIQUIDE-VAPEUR.

Un métal pur liquide est un fluide à deux composants, les ions forment un liquide dense "classique" et les électrons de conduction forment un liquide dense de Fermi. Une théorie appropriée de la surface d'un métal liquide doit être capable de décrire, d'une manière "self-consistante", une distribution très inhomogène d'ions et d'électrons fortement interagissant et l'on doit s'attendre à une variation extrêmement rapide des profils électronique et ionique à l'interface. Pour une interface métal liquide-vapeur il y a une complication supplémentaire puisque quelque part du côté de la vapeur il doit y avoir une transition de l'état métallique (ions + électrons) à une phase isolante [14].

On peut résumer les questions auxquelles la théorie doit répondre:

a) Quelles sont les formes de profils de densité et leurs épaisseurs?

b) Quelles sont les interactions qui déterminent la tension de surface et leurs variations dans le cadre de la classification périodique des éléments?

c) Quelle est la contribution de la surface au travail de sortie des électrons d'un liquide métallique? Cette question concerne la grandeur de la barrière dipolaire de surface et comment celle-ci varie du métal cristallin au liquide.

d) Les électrons "suivent-ils" les ions et réciproquement, ou existe-t-il une double couche où les électrons se répartissent plus en avant que les ions?

e) Dans les métaux cristallins, où les ions sont fixés rigidement dans les plans réticulaires, la densité électronique montre un

comportement oscillatoire dans les couches de surface (oscillations de Friedel). Est-ce que les ions mobiles dans l'état liquide "suivent" ce comportement oscillatoire ou les deux profils sont-ils monotones par suite de l'accroissement des fluctuations thermiques?

Dans l'étude de l'interface métal liquide-vapeur la plupart des théories proposées sont orientées presque exclusivement sur la détermination de la tension superficielle et, à un moindre degré, sur la largeur de la zone de transition.

Il y a plusieurs années EVANS [15] proposa d'étendre aux propriétés de surface le modèle simple des "pseudoatomes", c'est-à-dire que le problème du fluide à deux composants (ions et électrons) est réduit à celui d'un fluide à un composant (pseudoatomes neutres) interagissant par l'intermédiaire d'un potentiel de paires effectif. L'hamiltonien effectif des pseudoatomes en surface s'écrit:

$$H_{\text{eff}} = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} + \sum_i U_0(n_{1zi}) + \frac{1}{2} \sum_{i < j} (V_{\text{eff}}(R_{ij}; n_{1zi}) + V_{\text{eff}}(R_{ij}; n_{1zj})).$$

-le premier terme correspond à l'énergie cinétique des ions.
 -l'énergie indépendante de la structure U_0 (liée aux propriétés du gaz d'électrons) et le potentiel effectif interionique V_{eff} (somme de l'interaction directe entre les ions et de l'interaction indirecte résultant de la présence des électrons de conduction) sont calculés pour le système uniforme de densité électronique $n(z)$.

A partir de cette formule, et en faisant des approximations supplémentaires, comme le fait de paramétriser le profil de densité ionique par une fonction qui varie de façon monotone quand on passe du liquide à la vapeur, EVANS calcule l'énergie de surface, la tension superficielle et la largeur du profil de densité. Les tensions superficielles obtenues sont en assez bon accord avec l'expérience pour Na, K et Al. Les largeurs "10-90" des profils calculés sont extrêmement petites, inférieures à 1/3 du diamètre atomique. Mais on peut critiquer certains aspects de la théorie d'EVANS: l'hamiltonien effectif ne provient d'aucun calcul microscopique prenant comme point de départ l'hamiltonien réel du système; le potentiel effectif interionique en surface n'est pas forcément du même type que celui existant dans la phase homogène; le calcul n'est pas "self-consistant" puisque la densité électronique $n(z)$ n'est pas calculée dans le cadre de la théorie mais supposée connue par ailleurs; un modèle

strict de pseudoatomes neutres ne peut rendre compte de la présence d'un dipôle de surface; enfin la forme du profil de densité ionique est supposée et non dérivée. Ces critiques sont d'ailleurs justifiées par le fait que la théorie donne d'assez mauvais résultats pour les énergies de surface de plusieurs métaux polyvalents.

Quelques années plus tard ALLEN et RICE [16] proposent un modèle de "jellium self-consistant" de la surface du métal liquide, à 0 K; dans le modèle du jellium la distribution des ions est remplacée par un fond continu positif. Le profil du fond continu positif des ions peut "relaxer" de même que le profil électronique. Comme l'étude est faite à 0 K, il n'est pas étonnant que les auteurs trouvent que les profils ionique et électronique coïncident: en effet, à 0 K, la contribution due à l'entropie des ions est inexistante et la condition d'électroneutralité locale correspond au minimum de l'énergie. Pour améliorer ce modèle, ces auteurs [17] modélisent les effets discrets des ions en surface par les plans denses d'un réseau cubique, mais ils font encore leur calcul à 0 K; cette dernière restriction ne peut conduire à une description réaliste de la surface du liquide métallique.

Le modèle des pseudoatomes a été repris par MON et STROUD [18] dans une approche différente se situant dans le cadre de la théorie des fluides classiques inhomogènes proposée par EBNER et al. [19]. Le calcul de la tension superficielle puis du profil de densité s'appuie principalement sur une approximation locale de la fonction de corrélation directe inhomogène, $c(\vec{r}_1, \vec{r}_2)$, du fluide de pseudoatomes. Rappelons que la fonction de corrélation directe $c(r)$ est liée au facteur de structure $S(q)$ par la relation:

$$c(\vec{r}) = \frac{1}{2\pi^2 \rho_0 r} \int q \frac{S(q) - 1}{S(q)} \sin qr \, dq.$$

où $r = |\vec{r}_2 - \vec{r}_1|$ est la distance entre deux particules, \vec{q} le vecteur de diffusion et ρ_0 la densité moyenne. Les valeurs de la tension superficielle obtenues sont systématiquement sous-estimées pour un certain nombre de métaux simples. Par contre, la largeur du profil ionique semble avoir une grandeur raisonnable si l'on analyse les résultats en supposant le profil monotone. Cependant toutes les critiques formulées à l'encontre du modèle d'EVANS sont encore applicables à cette approche.

BADIALI et al. [20,21,22] ont proposé une théorie du pseudo-potentiel au premier ordre pour la surface du métal liquide. Ils déterminent des expressions pour la tension superficielle et l'énergie au premier ordre du pseudopotentiel après avoir supposé un profil de densité ionique de type échelon, paramétrisé le profil de densité électronique et minimisé l'énergie libre de surface. Ce traitement au premier ordre permet d'obtenir de bonnes valeurs pour le travail de sortie des électrons. Par contre les valeurs calculées de l'énergie de surface et de la tension superficielle sont en désaccord avec les données expérimentales. Les causes de ces écarts se trouvent-t-elles dans l'hypothèse d'un profil ionique de type échelon, dans le traitement au premier ordre de "l'écrantage" ion-électron ou dans l'approximation concernant les corrélations interioniques près de la surface? Seul un traitement entièrement self-consistant du comportement des ions et des électrons doit permettre de répondre à ces interrogations.

C'est un tel traitement qui a été proposé, très récemment, par EVANS et HASEGAWA [23]. Ils utilisent la théorie de la fonctionnelle de densité à partir d'un système de référence qui est le plasma à un composant (modèle OCP). Ils paramétrisent le profil ionique par une fonction de type exponentiel et minimisent directement l'énergie libre totale du système. Les calculs ont été effectués pour les métaux alcalins: les profils obtenus sont larges aussi bien pour les électrons que pour les ions, les tensions superficielles sont deux fois plus grandes que les valeurs expérimentales. Dans la suite de cette approche, BADIALI et al. [24] ont utilisé le modèle OCP pour calculer le profil des ions d'un métal liquide face à un "mur": il s'avère que le profil des ions est large et oscillatoire. Ceci a été confirmé par un calcul de Monte-Carlo.

Des tentatives ont été faites pour calculer l'hamiltonien effectif en utilisant la théorie des perturbations au second ordre du pseudopotentiel aussi bien par HASEGAWA et WATABE [25] que par D'EVELYN et RICE [14]. En ce qui concerne le profil de densité ionique, les résultats obtenus sont dissemblables: le second groupe d'auteurs obtient par un calcul de simulation sur ordinateur un profil large et très structuré tandis que le premier, par la méthode

variationnelle de GIBBS-BOGOLIUBOV, déduit un profil très étroit, proche du profil échelon.

Nous avons donc passé en revue les travaux théoriques récents concernant la surface des métaux liquides. On peut en conclure que la théorie n'est pas suffisamment développée puisqu'aucune n'est encore capable de donner un ensemble complet de résultats satisfaisants, concernant les grandeurs fondamentales que sont le travail de sortie des électrons, la tension superficielle, l'énergie superficielle et les formes des profils ionique et électronique. Par exemple, en ce qui concerne le profil ionique, des développements théoriques voisins peuvent conduire aussi bien à un profil monotone très étroit qu'à un profil large et oscillatoire [26]. Pour avoir des informations sur la surface des métaux liquides, des études expérimentales sont donc nécessaires et le choix d'une "sonde" adaptée s'impose.

I.4 METHODES EXPERIMENTALES D'ETUDE DE L'INTERFACE LIQUIDE-VAPEUR.

Depuis quelques décades, le développement des méthodes d'analyse des surfaces connaît un essor considérable et certaines techniques permettent d'obtenir des informations sur des épaisseurs allant de la monocouche à quelques centaines de couches atomiques. Mais il convient de distinguer entre les méthodes donnant des renseignements sur la nature chimique des espèces présentes en surface (par exemple, spectroscopie Auger, ESCA, SIMS) et celles destinées à l'étude structurale de l'interface, les seules capables d'apporter des indications sur l'arrangement atomique dans la zone de transition.

En fait, comme nous l'avons signalé en introduction de ce chapitre, il n'existe pas -jusqu'à présent- de sonde permettant une détermination directe de la structure atomique en surface:

-en raison de la forte interaction des électrons avec la matière, la diffraction des électrons lents constituerait une méthode de choix si elle n'était pas limitée à l'étude des surfaces monocristallines (et si l'interprétation des diagrammes était simple).

-nous verrons (chapitre II) qu'il est possible d'éviter que les rayonnements ne pénètrent profondément dans un matériau condensé à

condition d'opérer en incidence rasante, et on commence à voir se développer des mesures de diffraction superficielle appelée ToReXD [27,28].

Malheureusement dans ces expériences, le volume irradié est très faible et la méthode est limitée à l'étude de surfaces monocristallines ou bien nécessite l'utilisation d'un rayonnement synchrotron [29]. Un rayonnement à haut flux est également nécessaire dans les expériences de ReflEXAFS [30,31], technique qui permet de déduire l'environnement local autour d'un atome photoexcité situé en surface.

On est donc amené à tester les différents modèles théoriques de l'interface métal liquide-vapeur à l'aide de méthodes indirectes où interviennent le profil électronique (méthodes optiques) et le profil de densité (réflexion des rayons X et des neutrons).

Nous verrons dans le chapitre II que la propagation, la réflexion et la réfraction des ondes électromagnétiques sont liées à la constante diélectrique complexe $\tilde{\epsilon} = \epsilon' + i\epsilon''$, donc à l'indice de réfraction complexe $\tilde{n} = n + iK$ des milieux traversés, ϵ' , n et ϵ'' et K étant respectivement les parties réelles et imaginaires de $\tilde{\epsilon}$ et \tilde{n} . À partir de la détermination des constantes optiques ϵ' et ϵ'' (mesures d'ellipsométrie ou de réflectance) ou de la densité d'états électronique $\mathcal{N}^0(\epsilon)$ (photoémission) on peut calculer la conductivité optique et tester des modèles de profil pour la conductivité en surface.

1.4.1) Ellipsométrie.

On sait que la réflexion métallique transforme une vibration incidente polarisée rectiligne en une vibration réfléchie elliptique si le vecteur polarisation incident n'est ni normal ni parallèle au plan d'incidence. Les deux paramètres ellipsométriques sont ψ et Δ , définis par:

$$\tan \psi = \frac{r_p}{r_s} \quad \text{et} \quad \Delta = \Delta_p - \Delta_s$$

si r_p et r_s sont les coefficients de réflexion (cf chapitre II) et Δ_p et Δ_s les changements de phase par rapport au rayonnement incident, les indices p et s se rapportant respectivement aux composantes parallèle et perpendiculaire au plan d'incidence (figure 4).

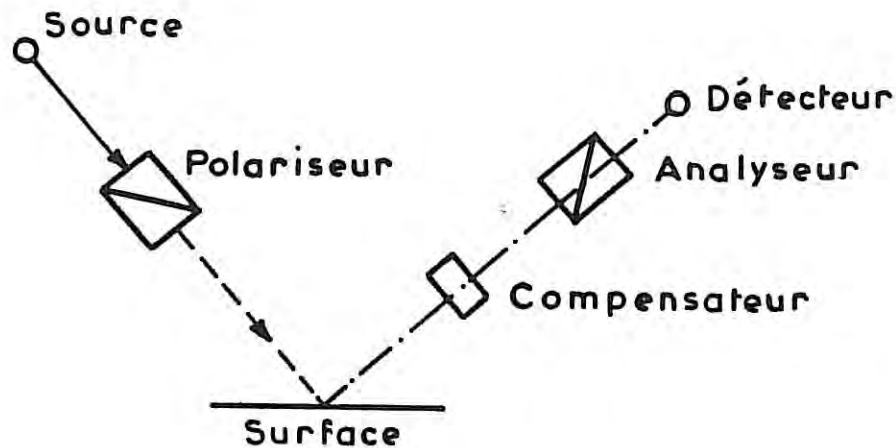


figure 4 : schéma du principe d'un montage ellipsométrique
 ———— onde non polarisée
 - - - - - onde polarisée
 onde polarisée elliptiquement.

Si θ est l'angle d'incidence, les paramètres ellipsométriques sont reliés à la constante diélectrique du métal par les relations:

$$\epsilon' = \sin^2 \theta \left(1 + \operatorname{tg}^2 \theta \frac{\cos^2 2\psi - \sin^2 2\psi \sin^2 \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2} \right),$$

$$\epsilon'' = \sin^2 \theta \operatorname{tg}^2 \theta \frac{2 \sin 2\psi \cos 2\psi \sin \Delta}{(1 + \sin 2\psi \cos \Delta)^2}.$$

Le métal liquide le plus étudié - au moins en ce qui concerne les propriétés optiques - est sans aucun doute le mercure. Les figures 5a et 5b résument les différents travaux relatifs aux constantes ellipsométriques du mercure liquide (en contact avec des milieux d'indice n_0 différents) en fonction de l'énergie incidente E [32].

L'ensemble des auteurs affirme que la théorie des électrons libres de Drude ne peut rendre compte des résultats ellipsométriques si l'on admet qu'il n'y a que deux électrons de conduction par atome de mercure; cependant cette conclusion est en désaccord avec les résultats que l'on obtient par mesure de la réflexion spéculaire.

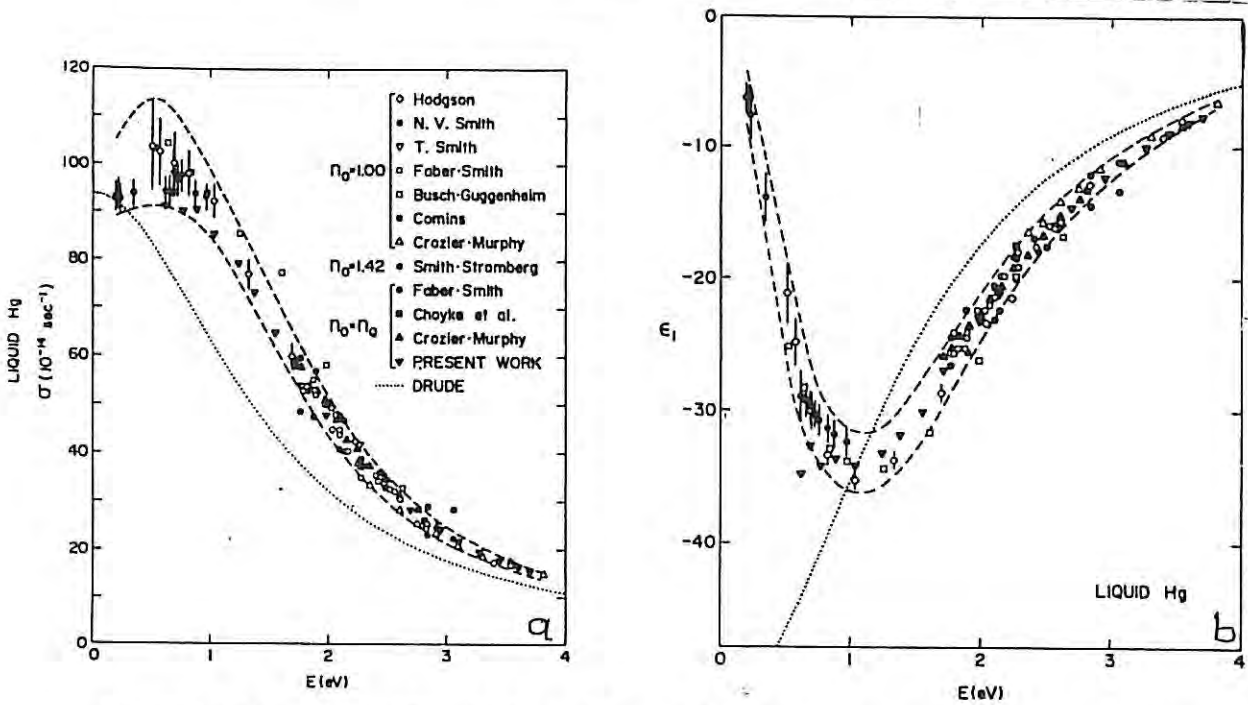


Figure 5: conductivité optique $\sigma(\omega)$ (fig a) et partie réelle de la permittivité du mercure (fig b) d'après INAGAKI et al. [32]. La courbe en pointillé représente les valeurs calculées à partir du modèle de Drude tel que:
$$\epsilon_D = 1 - \frac{4\pi N e^2}{\omega^2 + i\gamma\omega}$$

I.4.2) Mesures de la réflectance.

Ces mesures utilisent un rayonnement lumineux polarisé dont l'énergie varie de 0 à 10 eV. Pour différents angles d'incidence et jusqu'à l'incidence normale, on détermine les réflectances (cf. chapitre II) R_P et R_S pour les deux directions de polarisation (en réflexion normale $R_N = R_P = R_S$). Il est facile de montrer [32] que R_P et R_S sont reliées aux constantes ellipsométriques par des relations simples. De plus, on peut utiliser les relations de Kramers-Kronig pour déterminer les constantes optiques à partir des valeurs de R_N mesurées dans le vide et pour un large domaine d'énergie.

Un grand nombre de travaux ont été consacrés au mercure liquide et la plupart des auteurs, à l'exception de INAGAKI et al. [32] concluent à un bon accord entre leurs résultats et la théorie de Drude.

Pour tenter d'expliquer ce désaccord entre les mesures d'ellipsométrie et de réflectance, BLOCH et RICE [33] ont proposé un modèle de la zone de transition à la surface du mercure tel que la conductivité optique $\sigma(z)$ présente des variations selon la direction z , normale au plan de séparation liquide-vapeur. Ces auteurs postulent l'existence d'une zone de surface inhomogène dans laquelle la conductivité passe par un maximum; un tel maximum se

manifeste si la zone de surface est plus ordonnée que le liquide, de sorte que les électrons sont moins fortement diffusés. L'inhomogénéité de la conductivité est alors attribuée à l'existence d'une stratification des dernières couches atomiques superficielles.

Une telle interprétation, d'abord discutée par INABAKI et al. [32] a été reconsidérée peu après par GREUTER et al. [34] qui ont étudié la conductivité de surface par photoémission.

1.4.3) Photoémission:

On envoie sur la préparation, placée dans le vide, un rayonnement d'énergie $E = \hbar\omega$ et l'on détermine le spectre d'énergie des électrons émis en fonction des angles θ et ϕ (figure 6).

Le processus de photoémission peut être divisé en trois étapes:

- le photon d'énergie $\hbar\omega$ éjecte un photoélectron,
- le photoélectron migre à la surface,
- l'électron s'échappe de la surface,

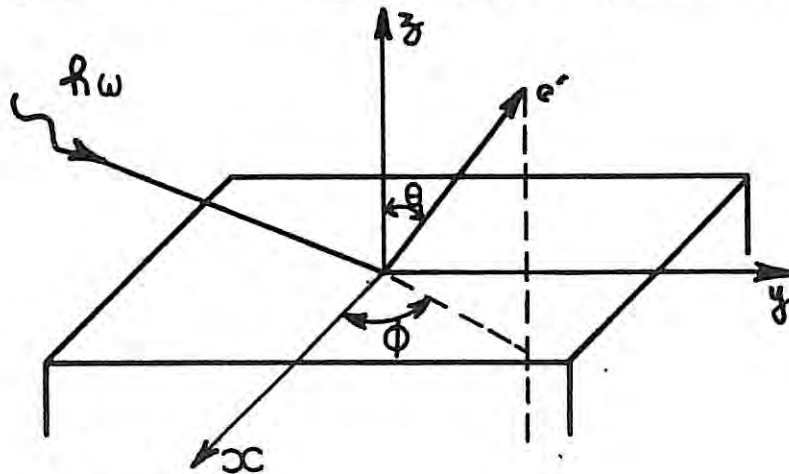


Figure 6: Schéma représentant la photoexcitation d'une surface par un rayonnement incident d'énergie $\hbar\omega$. L'énergie des photoélectrons est mesurée en fonction de θ et ϕ .

A condition de savoir correctement interpréter les 2^{ème} et 3^{ème} étapes, il est possible d'étudier la première étape seule qui dépend de la conductivité. Comme la profondeur d'échappement des photoélectrons est faible (environ 30 Å pour une énergie de 60 eV), on dispose d'une sonde de surface: on peut, par exemple, comparer les résultats des mesures de photoémission avec ceux calculés pour différents profils de conductivité.

En utilisant cette méthode pour étudier le profil de conductivité à la surface du mercure, GREUTER et al. [34] montrent que le modèle de Drude n'est pas applicable et concluent à l'existence d'un profil très étroit. Ce dernier résultat infirme donc l'hypothèse de BLOCH et RICE, admettant un profil électronique large, passant par un maximum au voisinage de l'interface.

Il est évident que - dans le cas du mercure au moins - les méthodes optiques ne semblent pas apporter des renseignements définitifs sur la structure de l'interface et qu'il soit nécessaire de mettre en oeuvre d'autres techniques. Ce sera l'objet de notre travail où nous utiliserons la réflexion spéculaire des rayons X pour déterminer le profil de densité au voisinage de la surface du gallium et du mercure liquides pour tenter de caractériser la zone de transition liquide-vapeur.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE I

- [1] M. Shimoji "Liquid metals. An introduction to the physics and chemistry of metals in the liquid state", Acad. Press, N.Y. (1977).
- [2] N.W. Ashcroft et D.S. Stroud "Solid state physics" ed.H. Ehrenreich et al. Acad. Press, N.Y. (1978) p1.
- [3] R. Evans J.Phys. (Paris) 44-C8 (1980) 775.
- [4] N.D. Lang et W. Kohn Phys. Rev. B3 (1971) 1215.
- [5] R. Evans Adv. Phys. 28 (1979) 143.
- [6] F.F. Abraham Chem. Phys. Lett. 58 (1978) 259.
- [7] C.A. Croxton "Statistical mechanics of the liquid surface" J. Wiley & sons N.Y. (1980).
- [8] D.W. White Trans. Metall. Soc. AIME 236 (1966) 796.
- [9] D.W. White J. Inst. Metals 99 (1971) 287
- [10] P.A. Egelstaff et B. Widom J. Chem. Phys. 53 (1970) 2667.
- [11] J. Frenkel "Kinetic theory of liquids" Oxford Univers. Press, London (1942).
- [12] R.D. Present J. Chem. Phys. 61 (1974) 4267.
- [13] Y. Waseda et K.T. Jacob phys. stat. sol. (a) 68 (1981) K117.
- [14] M.P.D'Evelyn et S.A. Rice J. Chem. Phys. 78 (1983) 5225.
- [15] R. Evans J. Phys.C 7 (1974) 2808.
- [16] J.W. Allen et S.A. Rice J. Chem. Phys. 67 (1977) 5105.
- [17] J.W. Allen et S.A. Rice J. Chem. Phys. 68 (1978) 5053.
- [18] K.K. Mon et D. Stroud Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 817.
- [19] C.Ebner, W.F. Saam et D. Stroud Phys. Rev. B14 (1976) 2264
- [20] S. Amokrane, J.P. Badiali, M.L. Rosinberg et J. Goodisman J. Phys. (Paris) 41 (1982) 783.
- [21] J.P. Badiali, A. Lepape et J. Goodisman Phys. Chem. Liq. 10 (1981) 243.

- [22] S. Amokrane, J.P. Badiali, M.L. Rosinberg et J. Goodisman J. Chem. Phys. 75 (1981) 5543.
- [23] R. Evans et M. Hasegawa J. Phys.C 14 (1981) 5523.
- [24] J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, D. Levesque et J.J. Weiss J. Phys.C (à paraître).
- [25] M. Hasegawa et M. Watabe J. Phys C 15 (1982) 353.
- [26] M.L. Rosinberg Thèse (Paris, 1983).
- [27] W.C. Marra, P.H. Fuoss et P. Eisenberger Phys. Rev. Lett. 49 (1982) 1169.
- [28] U. Mohanty et S.A Rice (Comm. privée).
- [29] J. Als-Nielsen et P.S. Persham Nuclear Instr. Methods 208 (1983) 545.
- [30] R. Barchewitz, M. Cremonese-Visicato et G. Onori J. Phys. C 11 (1978) 4439.
- [31] L. Bosio, R. Cortès, A. Defrain, M. Froment et A.M. Lebrun "Passivity of metals and semiconductors" ed. M. Froment Elsevier (1983) p131.
- [32] T. Inagaki, E.T. Arakawa et M. W. Williams Phys. Rev. B23 (1981) 5246.
- [33] A. N. Block et S.A. Rice Phys. Rev. 185 (1969) 933.
- [34] F. Greuter, U. Gubler, J. Krieg, H.Preiswerk et P. Delhafen Surf. Science 124 (1983) 489.

CHAPITRE II

RAPPELS SUR LA PROPAGATION DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES - REFLEXION DES RAYONS X

La diffraction, la diffusion aux petits angles et la diffusion diffuse des rayons X occupent une place particulièrement importante dans l'étude des matériaux condensés. Dans notre travail, nous utiliserons surtout les propriétés liées à l'optique des rayons X.

Nous rappellerons donc quelques relations concernant la propagation, la réflexion et la réfraction des ondes électromagnétiques avant de considérer le cas particulier des ondes de courte longueur d'onde se propageant dans les milieux continus ou stratifiés.

II.1. RAPPELS SUR LA PROPAGATION DES ONDES ELECTROMAGNETIQUES.

II.1.1. Généralités [1].

Considérons une onde électromagnétique plane, de vecteur d'onde \vec{k} (dont la norme est égale à $2\pi/\lambda$, si λ est la longueur d'onde dans le milieu considéré), se propageant dans un milieu homogène de permittivité ϵ et de perméabilité magnétique μ . L'indice de réfraction est défini par :

$$n = \frac{c}{v} = \sqrt{\frac{\epsilon\mu}{\epsilon_0\mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r\mu_r} \quad (1)$$

(ϵ_r et μ_r étant les permittivité et perméabilité relatives);
 n n'est réel que si l'absorption de l'onde par le milieu est nulle.

En un point repéré par le vecteur \vec{r} , le champ électrique est de

La forme:

$$\vec{E} = E_0 \exp(i(\omega t - \vec{k} \cdot \vec{r})) \cdot \vec{e} \quad (2)$$

où \vec{e} est le vecteur unitaire de polarisation, E_0 , l'amplitude et ω la pulsation.

On sait que l'onde comprend également un champ magnétique, d'amplitude $H_0 = E_0 \varepsilon / \mu$ et tel que:

$$\omega \mu \vec{H} = \vec{k} \wedge \vec{E} \quad \text{et} \quad \omega \varepsilon \vec{E} = -\vec{k} \wedge \vec{H} \quad (3)$$

d'où l'on tire:

$$\vec{k} = \sqrt{\varepsilon \mu} \frac{\omega}{c} = n \frac{\omega}{c} \quad \text{avec} \quad \omega = 2\pi \nu / \lambda.$$

si c est la vitesse de la lumière dans le vide et ν la vitesse de phase dans le milieu.

Dans le domaine des hautes fréquences (spectre visible, U.V et rayon X), les effets du champ magnétique \vec{H} sont négligeables et la perméabilité du milieu devient peu différente de celle du vide. Dans la suite, nous poserons $\mu_r = 1$, d'où

$$n = \sqrt{\varepsilon_r}$$

A la frontière plane xy d'un autre milieu homogène, l'onde incidente subit une réflexion et une réfraction (figure 1). La direction normale au plan de séparation des milieux d'indice n_1 et n_2 est choisie pour axe z .

Par suite de l'homogénéité complète dans le plan xy , les équations de propagation des trois ondes dépendent d'une manière analogue de x et de y dans tout l'espace: cela implique que les composantes des vecteurs d'onde \vec{k} soient identiques et que la direction de propagation des ondes se trouve dans un même plan que nous choisissons pour plan xz (figure 1). On a alors:

$$k_{0x} = k_{1x} = k_{2x} \quad (4)$$

et si φ_0 , φ_1 et φ_2 sont les angles d'incidence, de réflexion et de réfraction, la première égalité de (4) s'écrit:

$$k_0 \sin \varphi_0 = k_1 \sin \varphi_1$$

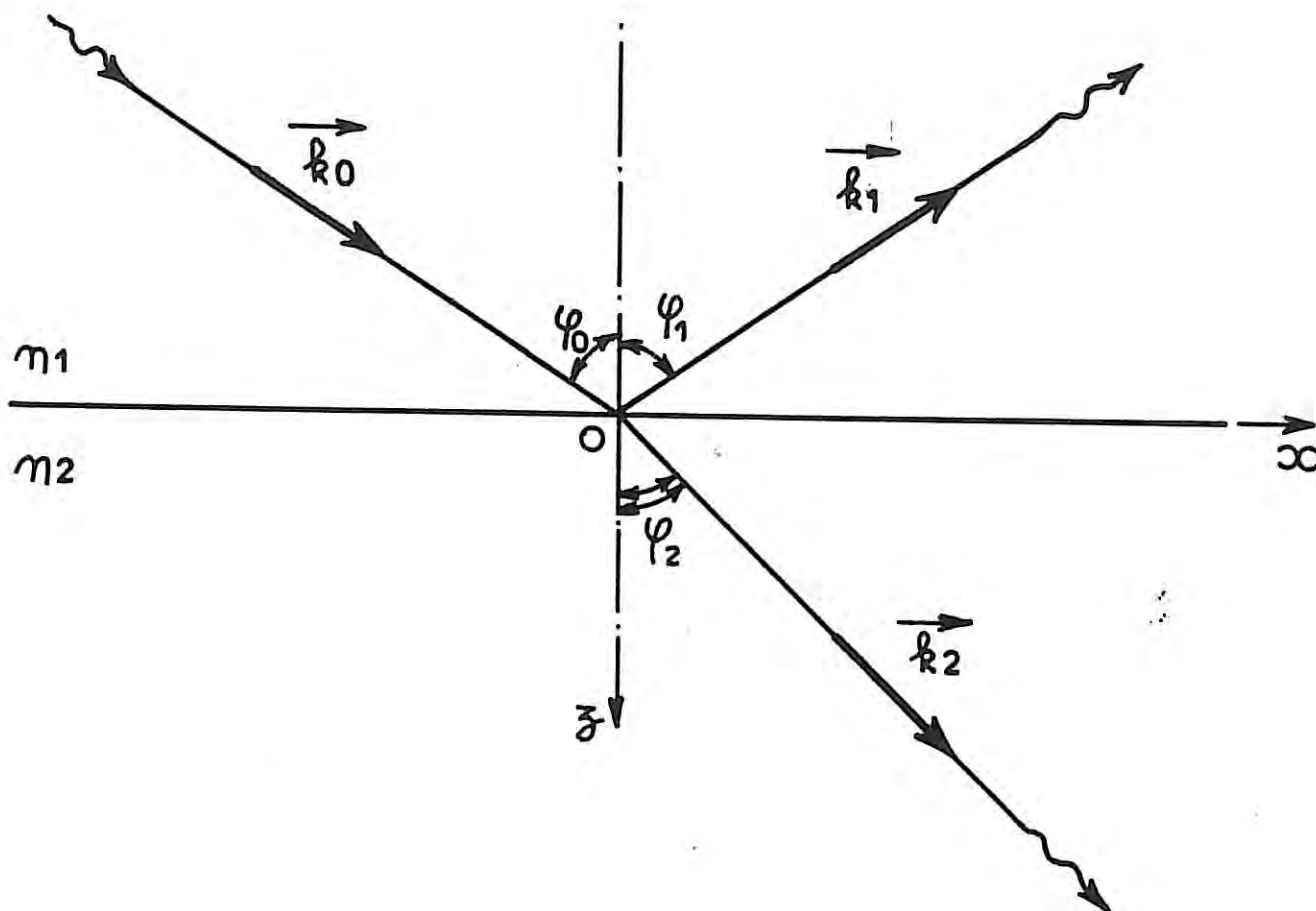


Figure 1: Réflexion et réfraction d'une onde électromagnétique (les ondes incidente et réfléchie sont respectivement affectées des indices 0 et 1 et l'onde réfractée de l'indice 2)

Comme les normes des vecteurs d'onde sont identiques dans un même milieu, $k_0 = k_1 = k_2 = \omega/v_x$, d'où

$$\varphi_0 = \varphi_1 \tag{5}$$

La deuxième égalité de (4) peut s'écrire :

$$k_1 \sin \varphi_1 = k_2 \sin \varphi_2$$

et comme d'après (3) $k = n \frac{\omega}{c}$, il vient:

$$\tag{6}$$

$$n_1 \sin \varphi_1 = n_2 \sin \varphi_2$$

ou

$$\frac{k_1}{n_1} = \frac{k_2}{n_2}$$

Les relations (5) et (6) constituent les lois de la réflexion et de la réfraction (lois de SNELL-DESCARTES), valables même dans le cas où les indices n sont complexes.

Les conditions de passage, à la limite de séparation des deux milieux, exigent que les composantes tangentielles des champs \vec{E} et \vec{H} soient continues. On peut considérer deux cas:

- 1) le champ \vec{E} de l'onde incidente est perpendiculaire au plan d'incidence (polarisation s),
- 2) le champ \vec{E} de l'onde incidente est parallèle au plan d'incidence (polarisation p).

Il est commode de définir les admittances caractéristiques du milieu j :

$$\begin{aligned} u_{js} &= n_j \cos \varphi_j \\ u_{jp} &= \cos \varphi_j / n_j \end{aligned} \quad (7)$$

II.1.2. Réflectance.

Les composantes k_{0z} , k_{1z} et k_{2z} des vecteurs d'onde sont telles que:

$$\begin{aligned} -k_{1z} &= k_{0z} = k_1 \cos \varphi_1 = \frac{\omega}{c} u_{1s} = \frac{\omega}{c} n_1^2 u_{1p} \\ k_{2z} &= k_2 \cos \varphi_2 = \frac{\omega}{c} u_{2s} = \frac{\omega}{c} n_2^2 u_{2p} \end{aligned} \quad (8)$$

A partir des équations de passage d'un milieu à l'autre, on tire:

$$\begin{cases} E_{0y} + E_{1y} = E_{2y} \\ H_{0x} + H_{1x} = H_{2x} \end{cases} \quad (9)$$

Comme d'après (3) $H_{jx} = \frac{1}{\omega \mu_0} k_{jz} E_{jy}$, la dernière relation peut s'écrire :

$$k_{0z} (E_{0y} - E_{1y}) = k_{2z} E_{2y} \quad (10)$$

Du système d'équations formé par les relations (9) et (10) on tire les relations de Fresnel (polarisation s):

$$\begin{aligned} E_{1y} &= \frac{k_{0z} - k_{2z}}{k_{0z} + k_{2z}} E_{0y} = \frac{u_{1s} - u_{2s}}{u_{1s} + u_{2s}} E_{0y} \\ E_{2y} &= \frac{2k_{0z}}{k_{0z} + k_{2z}} E_{0y} = \frac{2u_{1s}}{u_{1s} + u_{2s}} E_{0y} \end{aligned} \quad (11)$$

D'une manière analogue, on peut traiter le cas de la polarisation p, il vient:

$$E_{1x} = \frac{n_2^2 k_{0z} - n_1^2 k_{2z}}{n_2^2 k_{0z} + n_1^2 k_{2z}} E_{0x} = \frac{U_{1p} - U_{2p}}{U_{1p} + U_{2p}} E_{0x} \quad (12)$$

$$E_{2x} = \frac{2n_2^2 k_{0z}}{n_2^2 k_{0z} + n_1^2 k_{2z}} E_{0x} = \frac{2U_{1p}}{U_{1p} + U_{2p}} E_{0x}$$

Les coefficients de réflexion r_s (et r_p) et les réflectances R_s (et R_p) sont définis par:

$$r_{1,2} = \left| \frac{\vec{E}_1}{\vec{E}_0} \right| \quad ; \quad R_{1,2} = r_{1,2} r_{1,2}^* \quad (13)$$

$$\text{et: } r_s = \frac{U_{1s} - U_{2s}}{U_{1s} + U_{2s}} \quad r_p = \frac{U_{1p} - U_{2p}}{U_{1p} + U_{2p}} \quad \text{et} \quad R_s = r_s r_s^* \quad , \quad R_p = r_p r_p^*$$

En incidence normale ($\varphi = 0$), les deux polarisations s et p sont équivalentes et, dans le cas général ($n_1 \neq 1$), la réflectance est égale à:

$$R_N = \left| \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right|^2$$

Nous avons, vu dans le chapitre I que l'on pouvait calculer les constantes optiques ϵ' et ϵ'' d'un milieu donné, à partir de la mesure de R_N en appliquant les relations de Kramers-Kronig.

Si l'on considère le cas particulier du passage de l'air dans un milieu de permittivité relative $\epsilon_r = \epsilon' + i\epsilon''$, et si θ est l'angle d'attaque du rayon sur la surface du dioptre ($\theta = \frac{\pi}{2} - \varphi_1$), on a :

$$U_{1s} = \sin\theta \quad \text{et} \quad U_{2s} = (\sin^2\theta + \epsilon - 1)^{1/2} \quad (14)$$

Pour faciliter l'écriture, on peut poser

$$\begin{aligned} & A + iB = (\sin^2\theta + \epsilon - 1)^{1/2} \\ \text{avec} \quad A &= \left\{ \frac{1}{2} \left((\sin^2\theta + \epsilon' - 1)^2 + \epsilon''^2 \right)^{1/2} + (\sin^2\theta + \epsilon' - 1) \right\}^{1/2} \\ B &= \left\{ \frac{1}{2} \left((\sin^2\theta + \epsilon' - 1)^2 + \epsilon''^2 \right)^{1/2} - (\sin^2\theta + \epsilon' - 1) \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (15)$$

Pour une onde issue du vide, les réflectances s'écrivent alors:

$$R_s = \frac{(\sin \theta - A)^2 + B^2}{(\sin \theta + A)^2 + B^2} \quad (16)$$

$$R_p = \frac{(E' \sin \theta - A)^2 + (E'' \sin \theta + B)^2}{(\sin \theta + A)^2 + B^2}$$

II.1.3. Profondeur de pénétration.

En un point $M(x, z)$, l'onde transmise dans le milieu 2 est de la forme:

$$\vec{E}_2 = E_0 \operatorname{escp} \left(i(\omega t - k_{2x} x - k_{2z} z) \right) \vec{e} \quad (17)$$

Compte tenu de (8), (14) et (15), il vient:

$$\vec{E}_2 = E_0 \operatorname{escp} \left(i(\omega t - k_{2x} x - \frac{\omega}{c} z A) \right) \exp\left(\frac{\omega}{c} z B\right) \vec{e}$$

Dans la direction z , perpendiculaire à la surface du dioptre, l'affaiblissement de l'onde est donné par le terme: $\exp\left(-\frac{2\pi}{\lambda} B z\right)$ si λ_0 est la longueur d'onde du rayonnement dans le vide. La profondeur de pénétration $z_{1/e}$, définie comme étant la distance nécessaire pour que l'intensité de l'onde incidente soit atténuée dans le rapport e , est:

$$z_{1/e} = \lambda_0 / 4\pi B. \quad (18)$$

II.2. PARTICULARITES DES RAYONS X.

II.2.1. Dioptre plan.

Dans la région du spectre où l'absorption est faible - c'est-à-dire en dehors des zones de dispersion anormale se produisant aux fréquences ν_j - la partie imaginaire ϵ'' de la constante diélectrique s'annule et la variation, en fonction de ν , de l'indice de réfraction réel, $n = \sqrt{\epsilon}$, est représentée par la formule de Sellmeier [2]:

$$n^2 = 1 + \sum_J \frac{N_J q_J^2 \lambda^2}{2\pi m_J (\lambda^2 - \lambda_J^2)} = \epsilon_s + \sum_J \frac{N_J q_J^2 \lambda_J^2}{2\pi m_J (\lambda^2 - \lambda_J^2)} \quad (19)$$

où N_J est le nombre de charges q_J , de masse m_J , par unité de volume et ϵ_s la constante diélectrique statique; $\epsilon_s = n_\omega^2$, où n_ω représente

l'indice qui correspondrait à une longueur d'onde infinie. La figure 2 donne, à titre d'exemple, la variation de l'indice de réfraction du quartz en fonction de la longueur d'onde λ .

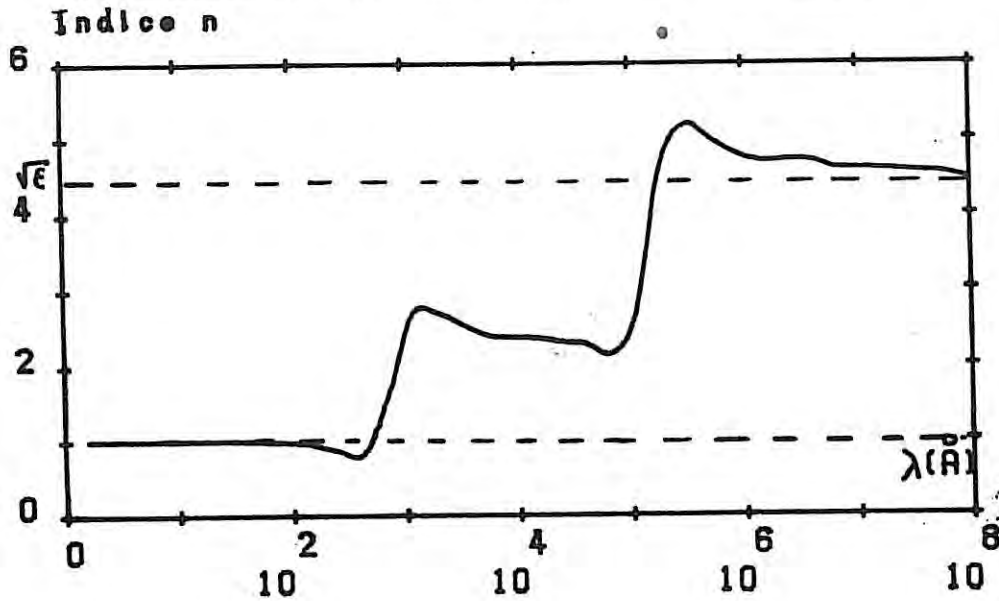


Figure 2 . Variation de l'indice de réfraction réel du quartz.

On voit, et ceci est valable pour tous les matériaux condensés, que l'indice de réfraction tend vers 1 par valeurs inférieures aux faibles longueurs d'onde. Dans ce domaine de fréquences les seules particules à considérer sont les électrons et dans l'application de la relation de Sellmeier, on peut négliger les fréquences propres ν_j devant ν ($\lambda_j \gg \lambda$) et écrire (19) sous la forme :

$$n^2 = 1 - \sum_j \frac{N_j Q_j^2 \lambda^2}{2\pi m_j \lambda_j^2} \quad (20)$$

le rapport $\frac{\lambda}{\lambda_j}$ étant très petit il s'ensuit que :

$$n = 1 - \delta \quad \text{avec} \quad \delta = \frac{1}{2\pi} \frac{NZ\rho}{M} \frac{e^2}{mc^2} \lambda_0^2 \quad (21)$$

où N est le nombre d'Avogadro, Z le nombre d'électrons par molécule de masse molaire M ; si la masse volumique ρ est exprimée en g.cm^{-3} et λ en Å , on a :

$$\delta = 2.7019 \cdot 10^{-6} (Z/M) \rho \lambda_0^2 \quad (22)$$

Comme Z/M est voisin de 0.5, on voit que δ sera toujours de l'ordre de 10^{-5} pour $\lambda_0 = 1 \text{ Å}$; cela signifie que l'angle critique

de réflexion totale des rayons X, donné par la relation:

$$\theta_c = \sqrt{2\delta} \quad (23)$$

n'excèdera pas quelques milliradians.

En réalité, on ne peut pas négliger la dispersion anormale liée à la proximité des discontinuités d'absorption K, L, \dots , ni le fait que les électrons ne sont pas libres. Pour tenir compte de ces effets, il convient de remplacer, dans la relation (21), Z par $(Z + \Delta f' + i\Delta f'')$ où $\Delta f'$ et $\Delta f''$ sont les parties réelle et imaginaire des corrections de dispersion [3]. On peut alors écrire:

$$n = 1 - \delta - i\beta \quad (24)$$

avec

$$\delta = 2.7019 \cdot 10^6 \lambda^2 \rho (Z + \Delta f') / M \quad (25)$$

Le terme β est relié au coefficient d'absorption linéaire μ : en effet, à une distance z de l'interface, l'équation du champ électrique de l'onde réfractée se propageant à la vitesse c/n dans le milieu d'indice $n = 1 - \delta - i\beta$ est telle que :

$$\vec{E} = E_0 \exp(i\omega(t - \frac{z}{c}(1 - \delta - i\beta))) \vec{e}$$

soit

$$\vec{E} = E_0 \exp(-\frac{\omega}{c}\beta z) \exp(i\omega(t - \frac{z}{c}(1 - \delta))) \vec{e}$$

L'amplitude de l'onde est amortie d'un facteur $\exp(-\frac{2\pi}{\lambda_0}\beta z)$ et l'intensité transmise s'écrit:

$$\vec{I} = I_0 \exp(-\frac{4\pi}{\lambda_0}\beta z)$$

Comme, par définition, l'absorption du rayonnement X traversant une épaisseur z est donnée par $\exp(-\mu z)$ il vient:

$$\beta = \mu \lambda_0 / 4\pi \quad (26)$$

Même pour les corps très absorbants β reste inférieur à 10^{-5} aux longueurs d'onde voisines de 0.1 nm.

Les réflectances d'un dioptré plan, placé dans le vide, sont données par les relations (16). Comme $(\epsilon' - 1) \approx -2\delta$ et $\epsilon'' \approx -2\beta$ sont très petits ($< 10^{-5}$), on voit que, pour les angles d'attaque faibles, les deux termes R_s et R_p sont équivalents et dans la suite

nous prendrons:

$$R = \frac{I}{I_0} = \frac{(\sin\theta - A)^2 + B^2}{(\sin\theta + A)^2 + B^2}$$

avec

$$\begin{aligned} A &= \left\{ \frac{1}{2} \left[(\sin^2\theta - 2\delta)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} + (\sin^2\theta - 2\delta) \right\}^{1/2} \\ B &= \left\{ \frac{1}{2} \left[(\sin^2\theta - 2\delta)^2 + 4\beta^2 \right]^{1/2} - (\sin^2\theta - 2\delta) \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (27)$$

— issue de [5] —

La figure 3a donne la réflectance des rayons X calculée pour 3 surfaces séparant l'air d'un milieu d'indice $n = 1 - \delta - i\beta$ avec $\beta/\delta = 0$ (milieu non absorbant), $\beta/\delta = 0.05$ et 0.18 relatifs au gallium et au mercure respectivement (pour la longueur d'onde CrK_{α}).

i) Jusqu'à l'angle θ_c , la réflectivité de la surface est élevée; la profondeur de pénétration, calculée à partir de (18) est représentée sur la figure 3b, elle est faible et ne dépend que de la masse volumique du matériau puisque

$$z_{1/2} = \frac{\lambda_0}{4\pi\theta_c} \propto \frac{1}{\rho} \quad (19')$$

Le fait que le rayonnement X ne pénètre que de quelques nanomètres lorsque les angles d'attaque sont inférieurs à θ_c est mis à profit dans les mesures de RefLEXAFS: l'intensité réfléchie dépend alors de $\beta = \mu \lambda_0 / 4\pi$ (figure 3c) et contient donc les modulations EXAFS relatives à la surface [4].

ii) Au-delà de θ_c , le rayonnement pénètre profondément dans le matériau (figure 3b) et l'intensité réfléchie diminue fortement; aux grands angles ($\theta/\theta_c > 10$), l'intensité réfléchie varie comme $(1 + \beta^2/\delta^2)/(2\theta/\theta_c)^4$.

La réflectance est déjà peu sensible à β lorsque $\theta/\theta_c > 1.2$ (figure 3c).

II.2.2. Milieux stratifiés.

i) Considérons un film d'épaisseur Δz_2 , d'indice de réfraction n_2 , déposé sur un substrat d'épaisseur infinie, d'indice n_3 , et un faisceau de rayons X attaquant

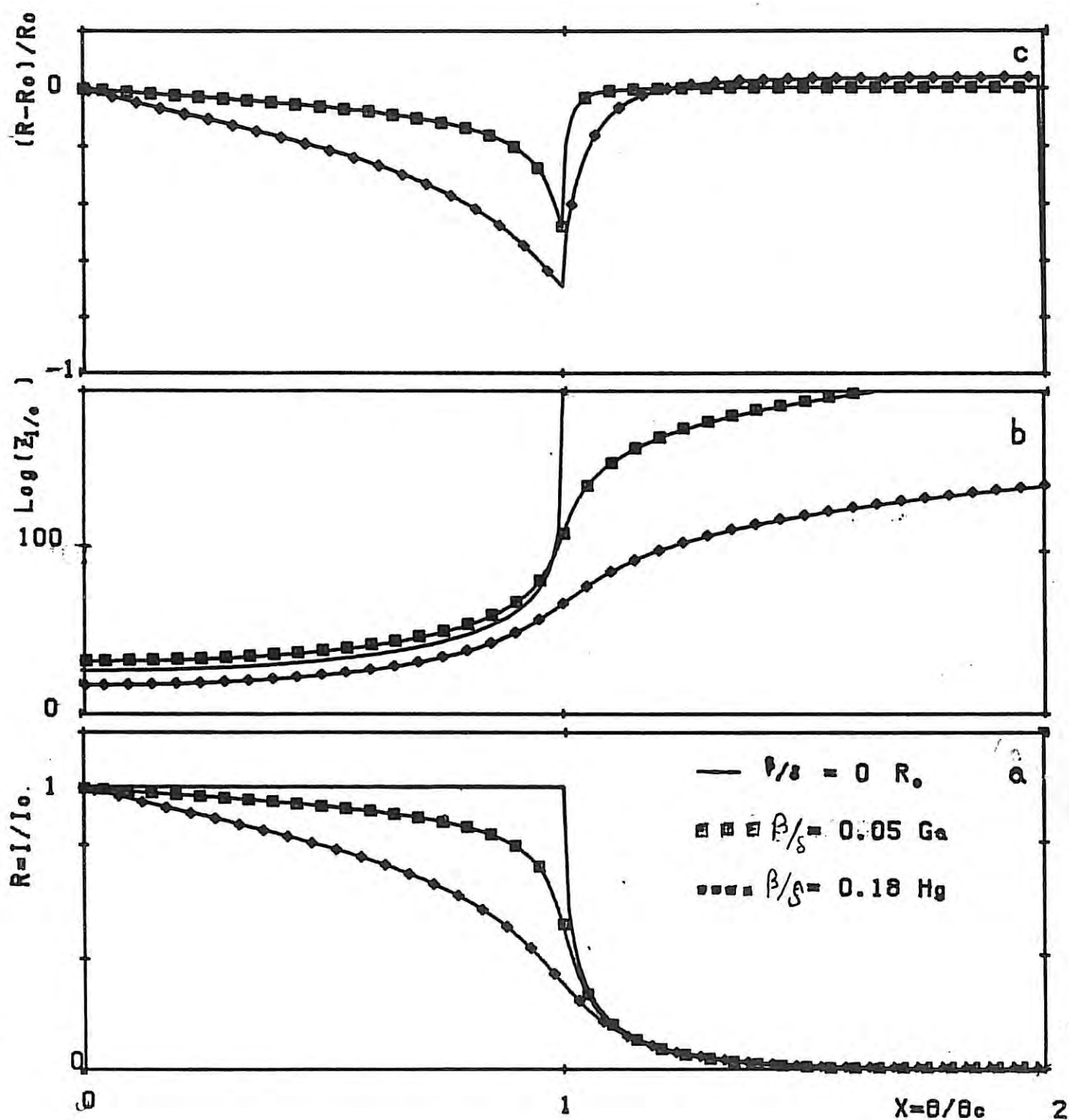


Figure 3: Réflectance (courbe a), profondeur de pénétration (courbe b) et influence de β/s (courbe c) pour 3 milieux (la courbe R_0 est relative à un milieu non absorbant)

la surface sous l'angle θ (figure 4)

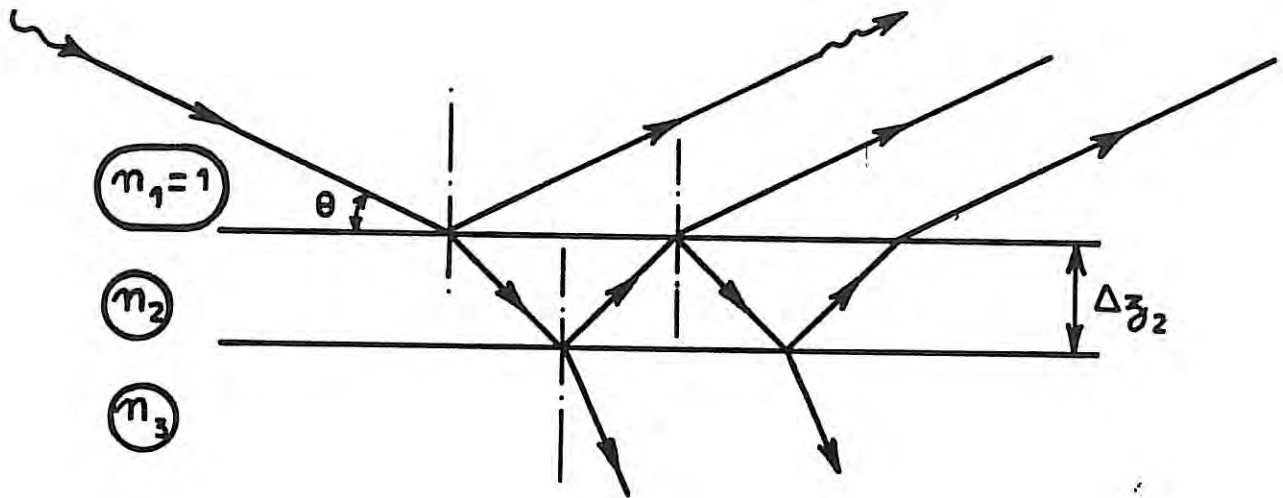


Figure 4

A partir de la relation (17) et des conditions de passage des champs, il est possible de calculer le coefficient de réflectivité de la surface [5]; on a:

$$r = \frac{a_2^4 (U_1 + U_2)(U_2 - U_3) + (U_1 - U_2)(U_2 + U_3)}{a_2^4 (U_1 - U_2)(U_2 - U_3) + (U_1 + U_2)(U_2 + U_3)} \quad (28)$$

où $U_J = (\sin^2 \theta - 2 \delta_J - 2i \beta_J)^{1/2}$ est l'admittance du milieu J et $a_2 = \exp(-i(\pi/\lambda_0) \cdot U_2 \Delta z_2)$ l'atténuation de l'onde à la traversée du film. Les interférences entre les ondes réfléchies sur les deux surfaces séparant les milieux 1-2 et 2-3 produisent les franges de Kiessig [6] à partir desquelles on peut déduire l'épaisseur Δz_2 du film. A titre d'exemple, sur la figure 5, on compare la courbe de réflectivité, calculée à partir de la relation (28), à la courbe expérimentale obtenue après réflexion des rayons X ($\lambda_{CrK\alpha}$) sur un substrat de silice recouvert d'un film de nickel de 68 nm d'épaisseur.

Si l'allure des courbes calculée et mesurée est très comparable, on remarque cependant que l'intensité mesurée aux angles élevés est inférieure à celle calculée et on obtiendrait un effet analogue en

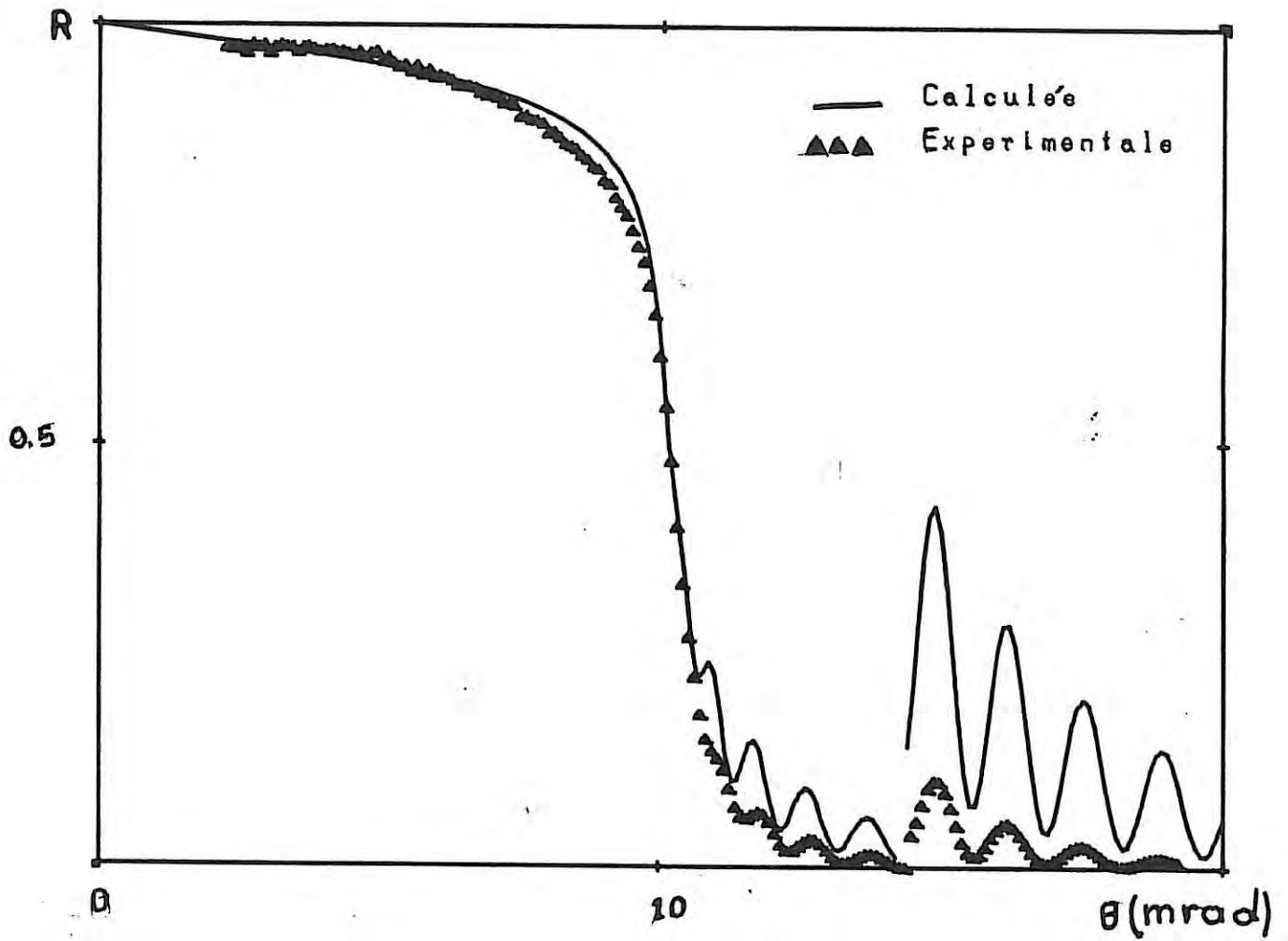


Figure 5: Réflectivité d'un substrat de silice recouvert d'un film de nickel. Les maxima d'intensité des franges de Kiessig [6] sont reliés à l'épaisseur Δz_z du film par la relation:

$$d = \frac{m\lambda}{2\sqrt{\theta_m^2 - \theta_c^2}}$$

effectuant une mesure de réflectivité sur la surface séparant deux milieux (par exemple air et silice): c'est qu'en réalité, on n'a jamais affaire à un dioptre parfait où l'indice subit une discontinuité brutale (type échelon) en fonction de z (courbe en pointillés ab' de la figure 6) mais à une zone interfaciale dans laquelle existe un profil de densité (figure 6: courbe ab en trait plein).

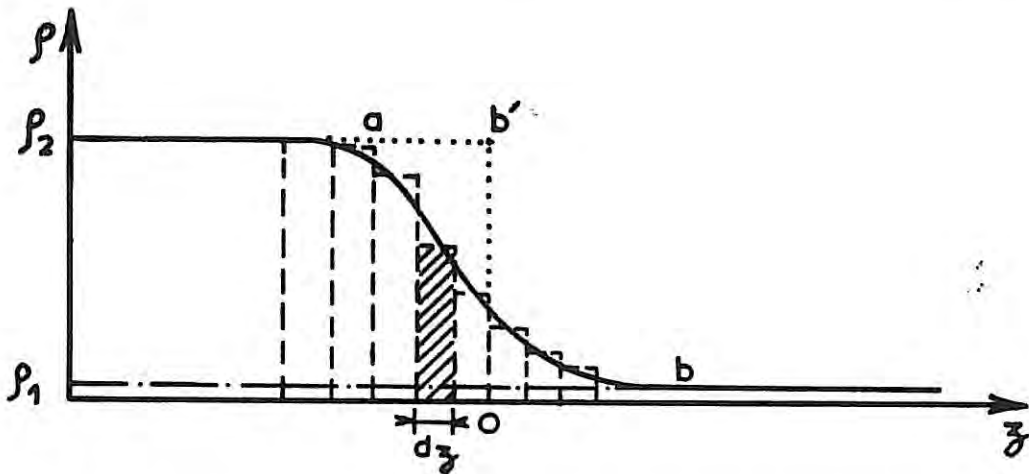


Figure 6: Profil de densité (ou variation de l'indice de refraction) dans la zone de transition. Pointillés: dioptre parfait; trait plein: dioptre réel; tirets: stratification

La largeur du profil est liée, dans le cas des solides, aux défauts de surface (i.e. rugosités) ou aux variations induites par le polissage (i.e. inhomogénéités, lixiviation). On a proposé [7] de tenir compte des rugosités en posant que la réflectance mesurée R' est reliée à la réflectance calculée (27) par la relation:

$$R' = R \exp(-4\sigma \sin\theta / \lambda)^2$$

où σ représente la hauteur quadratique moyenne des rugosités.

Smirnov et Anokhin [8] admettent une zone de transition superficielle dont le profil est de la forme tangente hyperbolique et comparent les valeurs des réflectances calculées à celles résultant de la mesure.

Martens et Rabe [9] ont proposé une formule empirique de la forme:

$$R' = VR \exp(-\mu_z (z_{1/2} - z_0/2))$$

où V (voisin de 0.95) et μ_3 sont des paramètres ajustables, z_1/e_0 et z_0/e_0 les profondeurs de pénétration définies par les relations (18) et (18').

Il convient aussi de signaler la méthode de perturbation [10] dans laquelle toute variation locale d'indice est assimilée à une source dipolaire fictive.

Pour déterminer la réflectance, on est alors amené [11,12] à diviser la zone de transition en strates J d'épaisseur dz , l'indice de refraction n_J étant supposé constant à l'intérieur d'une strate J (zone hachurée figure 6). On pourrait calculer le coefficient de réflectivité pour chacune des strates comme cela a été fait précédemment (relation 28) mais il est plus commode de caractériser un milieu par une matrice caractéristique.

ii) plusieurs auteurs [11,14] ont montré qu'un milieu quelconque est entièrement caractérisé par une matrice carrée:

$$[M_{pq}] = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix}$$

dont les éléments m_{pq} ne dépendent que de l'indice n_J du milieu, de son épaisseur dz_J et de l'angle d'attaque θ .

La contribution de la strate J à la réflectivité du milieu stratifié est donnée [13,14] par la relation:

$$r_J = \frac{(m_{11} + m_{12} U_s) U_a - (m_{21} + m_{22} U_s)}{(m_{11} + m_{12} U_s) U_a + (m_{21} + m_{22} U_s)}$$

où U_a et U_s sont les admittances des milieux adjacents au milieu stratifié. La matrice $[M_{pq}]$ est une matrice unimodulaire (déterminant égal à 1). Si l'on pose $\phi_J = \frac{2\pi}{\lambda_0} U_J dz_J$, les éléments de la matrice sont tels que [11,13]:

$$M_{J(p,q)} = \begin{pmatrix} \cos \phi_J & \frac{i}{U_J} \sin \phi_J \\ i U_J \sin \phi_J & \cos \phi_J \end{pmatrix}$$

Si le milieu stratifié comprend m strates, la matrice caractéristique est égale au produit des matrices caractéristiques de chacune des strates:

$$M = \prod_{J=1}^{J=m} (M_{bq})_J = \begin{pmatrix} M_{11} & M_{12} \\ M_{21} & M_{22} \end{pmatrix}$$

Le coefficient de réflexion s'écrit alors:

$$r = \frac{\sin \theta (M_{11} + M_{12} U_S) - (M_{21} + M_{22} U_S)}{\sin \theta (M_{11} + M_{12} U_S) + (M_{21} + M_{22} U_S)}$$

Comme la réflectance R est égale à rr^* , il est commode de séparer les parties réelles et imaginaires en posant successivement:

$$M_J(pq) = \begin{pmatrix} a_J + ib_J & c_J + id_J \\ e_J + if_J & g_J + ih_J \end{pmatrix} \quad \text{avec}$$

$$a_J = \frac{1}{2} \cos R_J (\exp S_J + \exp(-S_J)) \quad ; \quad b_J = -\frac{1}{2} \sin R_J (\exp(-S_J) - \exp S_J)$$

$$c_J = \frac{1}{2(A_J^2 + B_J^2)} \left\{ A_J \cos R_J (\exp(-S_J) - \exp S_J) + B_J \sin R_J (\exp S_J + \exp(-S_J)) \right\}$$

$$d_J = \frac{1}{2(A_J^2 + B_J^2)} \left\{ A_J \sin R_J (\exp S_J + \exp(-S_J)) + B_J \cos R_J (\exp(-S_J) + \exp S_J) \right\}$$

$$e_J = \frac{B_J}{2} \sin R_J \left\{ \exp S_J + \exp(-S_J) \right\} - \frac{A_J}{2} \cos R_J \left\{ \exp(-R_J) - \exp R_J \right\}$$

$$f_J = \frac{A_J}{2} \sin R_J (\exp S_J + \exp(-S_J)) + \frac{B_J}{2} \cos R_J (\exp(-R_J) - \exp R_J)$$

$$g_J = a_J \quad \text{et} \quad h_J = b_J$$

où A_J et B_J sont donnés par (27) et $R_J = \frac{2\pi}{\lambda_0} A_J d_J$, $S_J = \frac{2\pi}{\lambda_0} B_J d_J$.
Si A_S et B_S sont les termes relatifs au substrat massique, la réflectance de la strate j est égale à:

$$\left((a_J - A_S c_J - B_S d_J) \sin \theta - (A_S g_J + B_S h_J - e_J) \right)^2 + \left((b_J - A_S d_J + B_S c_J) \sin \theta - (A_S h_J - B_S g_J - f_J) \right)^2$$

$$R_J = \frac{\left((a_J - A_S c_J - B_S d_J) \sin \theta + (A_S g_J + B_S h_J - e_J) \right)^2 + \left((b_J - A_S d_J + B_S c_J) \sin \theta + (A_S h_J - B_S g_J - f_J) \right)^2}{\left((a_J - A_S c_J - B_S d_J) \sin \theta - (A_S g_J + B_S h_J - e_J) \right)^2 + \left((b_J - A_S d_J + B_S c_J) \sin \theta - (A_S h_J - B_S g_J - f_J) \right)^2}$$

La réflectance de deux milieux, de matrices caractéristiques M_{pq} et M'_{pq} , sera calculée à partir des éléments de la matrice produit tels que:

$$M_{11} = (aa' - bb' + ce' - df') + i(ab' - ba' + cf' + de')$$

$$M_{12} = (ac' - bd' + cg' - dh') + i(ad' + bc' + ch' + dg')$$

$$M_{21} = (ea' - fb' + ge' - hf') + i(eb' + fa' + gf' + he')$$

$$M_{22} = (ec' - fd' + gg' - hh') + i(ed' + fc' + gh' + hg')$$

La figure 7a montre la courbe de réflectivité $R=I/I_0$ en fonction de θ , calculée pour un profil de densité tel que:

$$\rho(z) = \rho_s \frac{1}{1 + e^{4z/L}}$$

(profil d'Epstein représenté en encart sur la figure 7a) avec $L = 5 \text{ \AA}$. Sur cette même figure, la réflectivité R_0 relative à un profil en forme de échelon a été également représentée; on voit que l'écart entre les deux courbes est d'autant plus grand que θ est plus élevé. C'est aussi ce que montre la courbe 7b où l'on a tracé $(R_0 - R)/R_0$ en fonction de θ/θ_c .

Notre travail expérimental consistera à déterminer les courbes de réflectivité du mercure et du gallium liquides et à les comparer à celles calculées à partir de modèles de profils. Il sera nécessaire d'effectuer les mesures jusqu'à des angles où l'intensité réfléchie est très faible ($I/I_0 < 10^{-7}$) (cf. figure 7) c'est ce que nous examinerons après la description du dispositif expérimental dans les chapitres suivants.

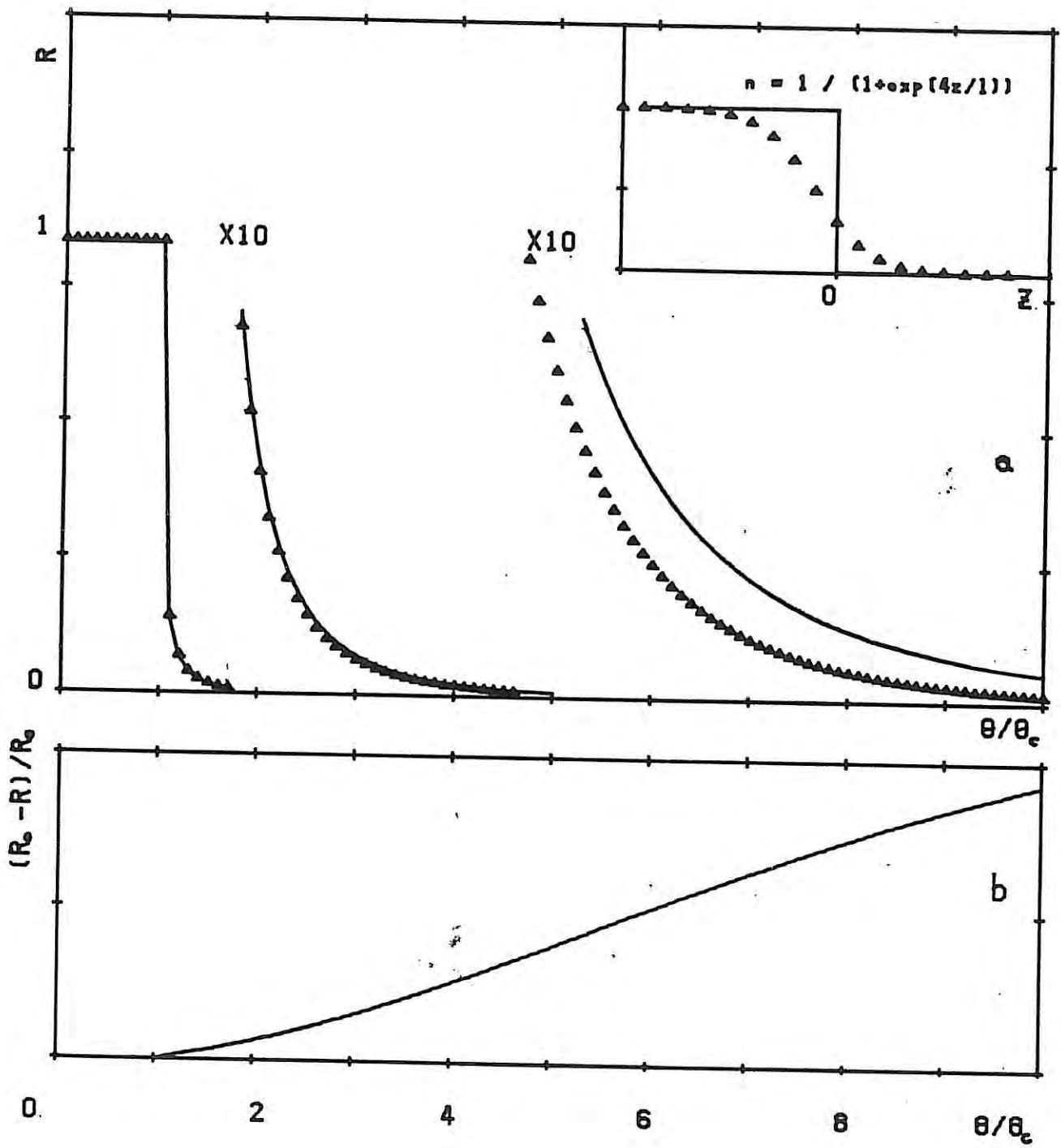


Figure 7:
 a) — et $\blacktriangle\blacktriangle\blacktriangle$ réflectivités relatives aux profils de densité représentés en encart.
 b) Variation relative de ces réflectivités en fonction de θ/θ_c .

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE II

- [1] L.Landau et E.Lifchitz "électrodynamique des milieux continus", Mir.Moscou. (1966).
- [2] G.Bruhat Optique, Masson et Cie, Paris (1954).
- [3] International tables for X-ray crystallography. The Kynoch press (1974). p148.
- [4] J.Goulon, C.Goulon-Ginet, R.Cortès et J.M.Dubois J. Phys. 43 (1982) 539.
- [5] L.G.Parrat Phys. Rev. 95 (1954) 359.
- [6] H. Kiessig, Ann. Phys. 10 (1931) 769.
- [7] P. Beckman "The scattering of eletromagnetic waves from rough surfaces" Mac Millan, N. (1963).
- [8] L.A Smirnov et S.B.Anokhin Opt.Spectrosc. USSR 48 (1980) 315.
- [9] G.Martens et P.Rabe Phys.Stat.Solid 58a (1980) 415.
- [10] L.Névoit et P.Croce Rev. Phys. Appl. 15 (1980) 761.
- [11] A.Bloch et S.A.Rice Phys.Rev. 185 (1969) 933.
- [12] B.C.Lu et S.A.Rice J.Chem.Phys. 68 (1978) 5558.
- [13] F.Abeles Ann.Phys. (Paris) 5 (1950) 596.
- [14] R.Jacobsson "Progress in Optics", North-Holland, Amsterdam. (1966) 266.

CHAPITRE III.

DISPOSITIF EXPERIMENTAL

III.1 DESCRIPTION

La seule configuration possible pour un dispositif destiné à l'étude de la réflectivité des rayons X sur la surface libre d'un liquide consiste à déplacer le tube à rayons X et le compteur autour d'un axe horizontal contenant l'échantillon maintenu fixe. Le faisceau incident parallèle ou légèrement divergent irradie la surface de l'échantillon sous l'angle d'attaque θ_1 . L'intensité du faisceau réfléchi spéculairement est mesurée sous l'angle $\theta_2 = \theta_1$.

La figure 1 représente le schéma simplifié du dispositif expérimental. Celui-ci se compose de quatre parties principales:

- 1- Le goniomètre.
- 2- La source et le détecteur des rayons X.
- 3- Le monochromateur.
- 4- Le porte-échantillon antivibratoire.

III.1.1 Le goniomètre.

La figure 2 montre le principe mécanique du goniomètre: un moteur principal M, de vitesse variable muni de son réducteur fait tourner une vis verticale V de pas 3 mm. Celle-ci entraîne un écrou Ec placé au sommet d'un losange articulé, de 300 mm de côté, dont le sommet O est fixe.

Si le tube et le détecteur sont situés près des deux autres sommets et si l'échantillon est disposé en O, les deux faisceaux, incident et réfléchi, font sensiblement le même angle avec l'horizontale. Par construction, les deux faisceaux, incident et réfléchi, font un angle d'environ 8° avec les côtés du losange. Cette configuration permet des mesures jusqu'à des angles d'attaque nuls [1].

Compte tenu de l'impossibilité de réaliser mécaniquement l'égalité

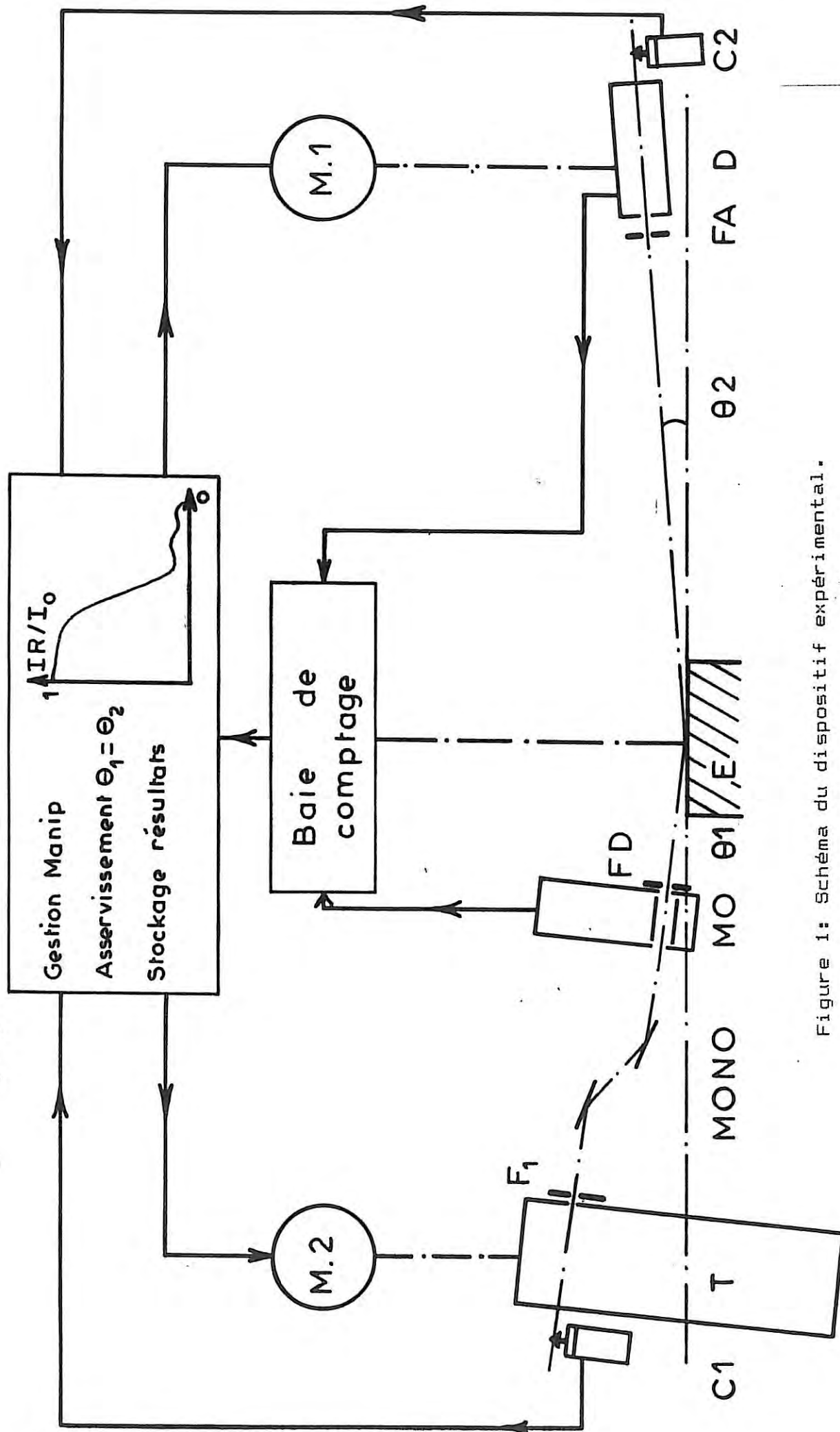


Figure 1: Schéma du dispositif expérimental.

rigoureuse des angles d'incidence et de réflexion θ_1 et θ_2 , nous mesurons séparément ces angles au moyen de deux capteurs: l'un C_1 est situé à l'extrémité du bras porte-tube et l'autre C_2 sous la fente d'analyse placée devant le détecteur (figure 2).

Au moyen d'un ordinateur on compare θ_1 et θ_2 et on déplace l'ensemble fente-détecteur perpendiculairement au bras jusqu'à ce que l'égalité des angles soit réalisée. Les capteurs sont de type à transformateur d'induction, de résolution infinie; ils délivrent une tension de sortie proportionnelle au déplacement rectiligne du palpeur. La course maximale de ce palpeur étant 10 mm, il est possible de mesurer des déplacements angulaires de l'ordre de 20 mrad. (La mesure des angles supérieurs à 20 mrad nécessite un déplacement des capteurs).

L'étalonnage des capteurs se fait de la manière suivante: avec une lunette autocollimatrice visant un miroir collé, soit sur le tube, soit sur le détecteur, on mesure l'angle d'incidence ou de réflexion pour différentes tensions de sortie des capteurs. Alimentés sous 10 V, les capteurs C_1 et C_2 ont respectivement une sensibilité de $1,691 \cdot 10^3$ mV/mrad pour θ_1 et de $1,798 \cdot 10^3$ mV/mrad pour θ_2 . L'erreur commise sur l'angle est alors de $3 \cdot 10^{-2}$ mrad à condition de toujours déplacer les capteurs dans le même sens (pour rattraper les erreurs dues à l'hystérésis).

III.1.2 La source et le détecteur des rayons X.

La relation $\theta_c = \sqrt{2S}$ où $S = A \lambda^2 (f_0 + \Delta f')$ (cf. chapitre II) montre que l'on a intérêt à effectuer les mesures avec des rayonnements de grande longueur d'onde. Par exemple l'angle critique de réflexion sur la surface libre du mercure est égal à 12 mrad ($0,7^\circ$) pour le rayonnement CrK_{α} ($\lambda = 2,3 \text{ \AA}$) et ne vaut plus que 3.78 mrad ($0,2^\circ$) lorsque l'on utilise la radiation du molybdène ($\lambda = 0,71 \text{ \AA}$).

Pour avoir un faisceau intense et peu divergent, nous avons mis en oeuvre un tube à foyer fin ($40 \mu\text{m}$) linéaire (8 mm), de puissance 1.3 kW, alimenté par un générateur stabilisé. Le refroidissement de ce tube est assuré par une circulation d'eau, fonctionnant en circuit fermé, satisfaisant aux conditions de débit et de température imposées par le constructeur.

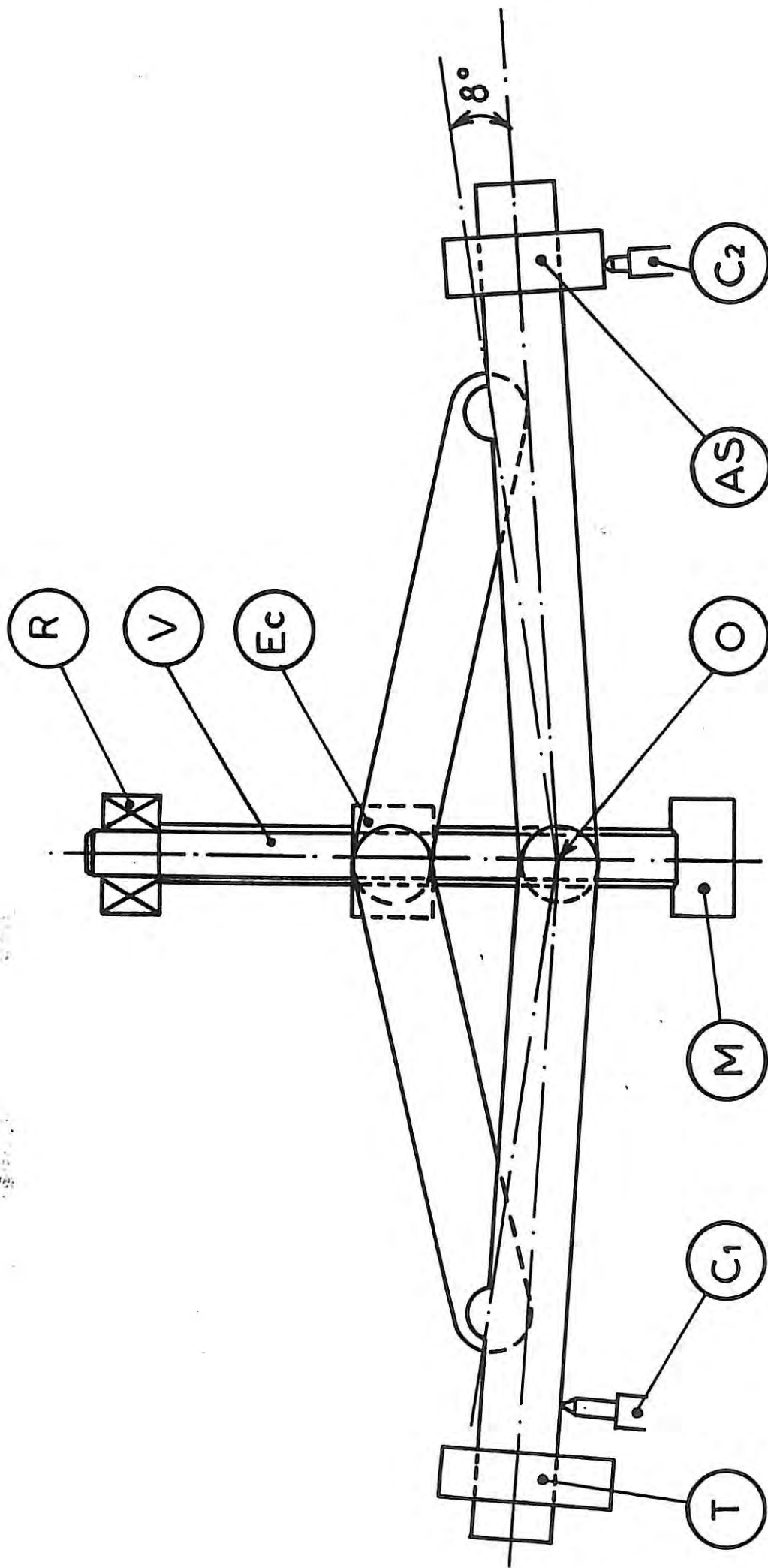


Figure 2: Principe mécanique du goniomètre.
 C₁, C₂ capteurs; M, moteur; V, vis; T, tube à rayons X;
 Ec, écrou; AS, ensemble détecteur avec sa fente asservie; O, origine;
 R, roulement.

Malgré la stabilisation électronique du générateur alimentant le tube et la régulation du débit et de la température du circuit de refroidissement, on a installé un moniteur pour s'affranchir des fluctuations d'intensité du faisceau incident. Le moniteur est une chambre d'ionisation dans laquelle se trouve deux électrodes planes reliées à une source de potentiel continu (figure 3). L'intensité du courant produit entre les plaques par les électrons collectés lors de l'ionisation du gaz (l'air dans notre cas) est de l'ordre de 10^{-12} A. On sait [2] que la linéarité de la chambre dépend de la haute tension, dans notre réalisation, une polarisation de 200 V est largement suffisante pour que l'erreur due à la non-linéarité soit négligeable. Un électromètre (de type FET) délivre une tension proportionnelle au courant d'ionisation, celle-ci est convertie à son tour en une série d'impulsions électriques (convertisseur tension-fréquence) qui sont transmises à la baie de comptage des rayons X.

La détection des rayons X est assurée par un compteur à scintillation (NaI) qui fournit des impulsions dont la hauteur est inversement proportionnelle à la longueur d'onde des photons. Le signal délivré par le photomultiplicateur est appliqué au circuit de discrimination qui ne transmet que les impulsions dont la hauteur est comprise dans un certain intervalle V (fenêtre) au-dessus d'une valeur minimale V_m (seuil). Les impulsions sont ensuite transmises à un baie de comptage où le nombre de coups totalisés est affiché numériquement.

Lors d'une expérience on a le choix entre les possibilités suivantes:

1- On présélectionne le nombre de photons incidents devant traverser la chambre d'ionisation et on mesure le nombre de photons reçus par le détecteur.

2- On présélectionne un nombre de photons reçus par le détecteur et on mesure le nombre de photons incidents ayant traversé le moniteur.

3- On compte un nombre de photons incidents ou bien un nombre de photons réfléchis pendant un temps donné.

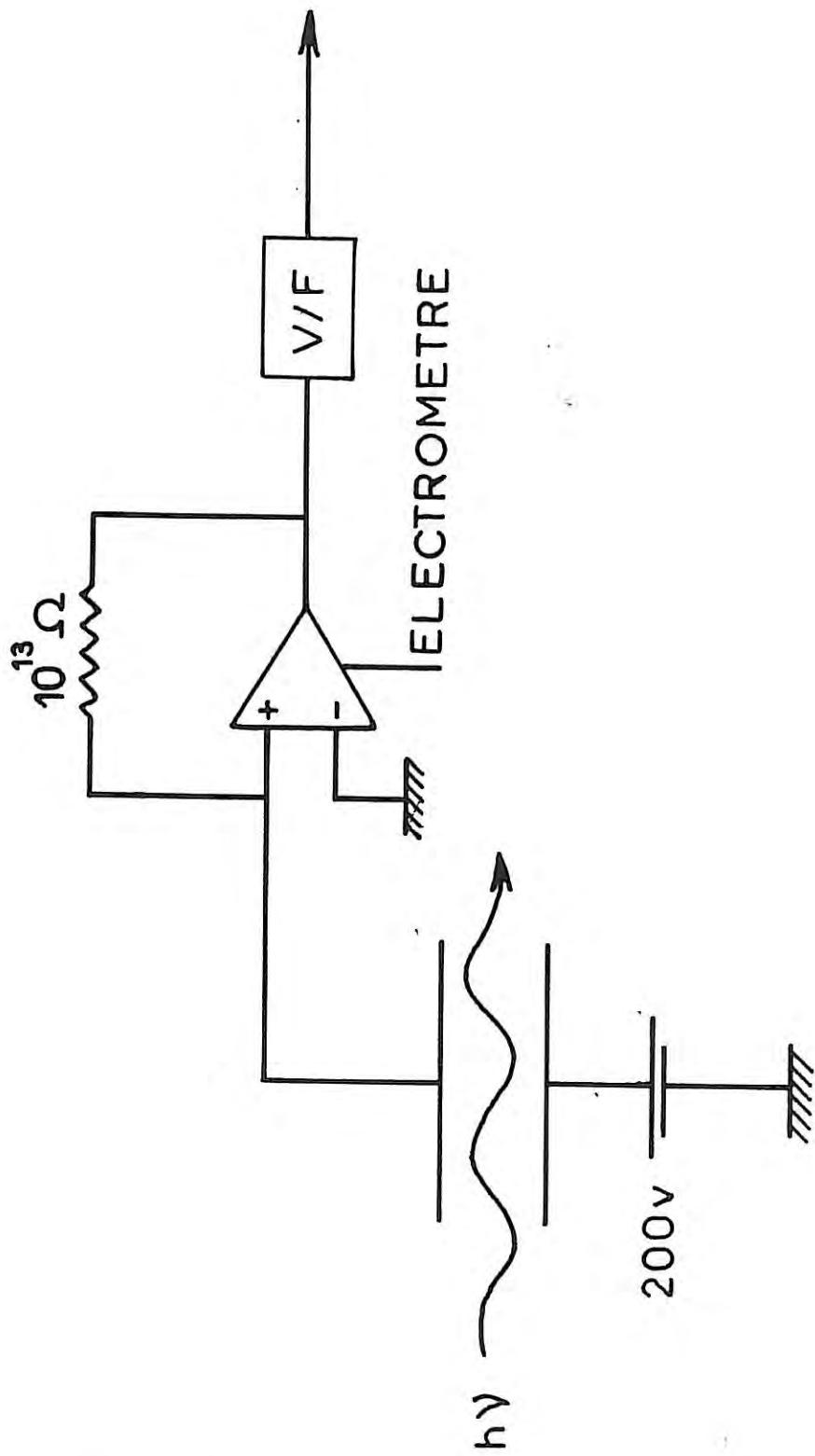


Figure 3: Chambre à ionisation servant à monitorer les rayons X.

III.1.3 Le monochromateur.

Pour des raisons dictées par la géométrie du montage, nous avons utilisé un double monochromateur "avant". Celui-ci est constitué de deux cristaux plans identiques, A et B, montés dans une chambre munie de deux fenêtres de mylar pour le passage des rayons X et maintenue sous vide (figure 4). Cette chambre peut tourner autour d'un axe horizontal AA' passant par son centre et perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau, pour accorder l'angle de Bragg sur la longueur d'onde λ d'émission du tube, reliés par la relation $2d_{hkl} \sin(\varphi) = \lambda$ où d_{hkl} est la distance réticulaire des cristaux.

Le cristal A peut se déplacer par rapport au cristal B suivant deux mouvements:

1- Une rotation autour d'un axe horizontal HH', perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau, obtenue grâce à la came R₁: elle permet le réglage du parallélisme des plans réflecteurs des deux cristaux.

2- Une translation T le long d'une direction perpendiculaire au cristal B: elle permet d'ajuster le décalage h entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi ($h = 2 D \cos(\varphi)$ si D est la distance séparant les deux cristaux).

Grâce à une came R₂ (figure 4), le cristal B peut tourner autour de son axe longitudinal LL', on ajuste ainsi la direction du faisceau diffracté par rapport à l'axe du goniomètre.

Nous avons choisi des monocristaux de fluorure de lithium en raison de leur forte brillance par rapport aux autres matériaux habituellement utilisés (voir tableau 1).

Tableau 1

Cristal	d_{hkl}	Brillance relative
LiF (200)	2.0135	1
Ge (111)	3.2660	0.28
Ge (220)	2.0000	0.42
Ge (400)	1.4142	0.31
Si (111)	3.1353	0.16
Si (220)	1.9200	0.21
Si (400)	1.3576	0.15

La bande passante (rocking curve) des cristaux dépend de la

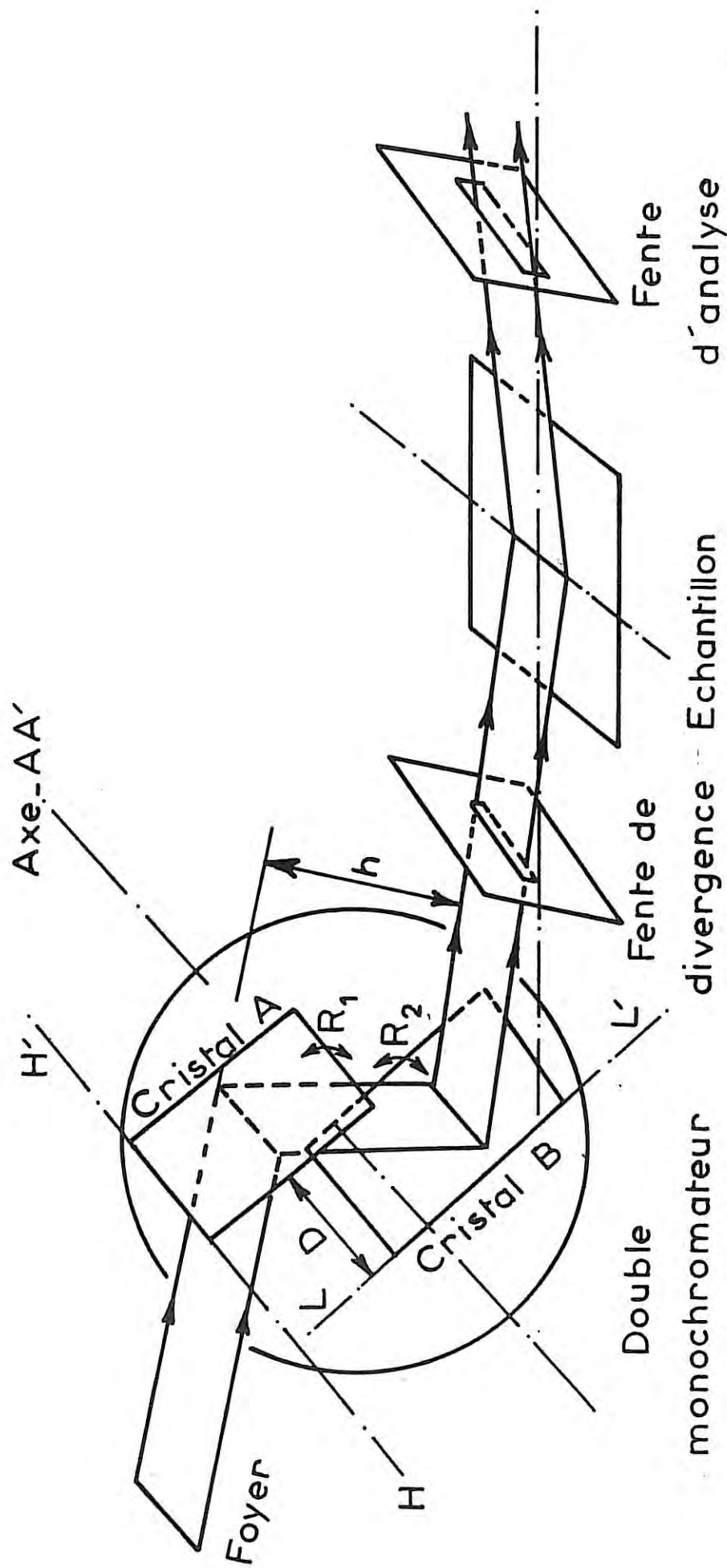


Figure 4: Monochromateur à deux cristaux.

qualité des cristaux et de leur état de surface. Après installation et alignement des cristaux, nous avons tracé la "rocking curve" du double monochromateur (figure 5): la largeur à mi-hauteur est de l'ordre de 1.6 mrad.

Nous verrons plus loin comment on isole la raie $K\alpha_1$ à l'aide d'une fente de divergence FD située devant l'échantillon.

III.1.4 Le porte-échantillon antivibratoire.

L'étude des liquides nécessite l'emploi d'un dispositif permettant d'éliminer les vibrations de la surface libre. La méthode que nous avons adoptée pour diminuer les vibrations consiste à désolidariser l'échantillon du goniomètre grâce à un dispositif dont le rôle est d'amortir les vibrations de l'échantillon et de maintenir la surface réfléchissante au niveau de l'axe de rotation du goniomètre.

III.1.4.1 Amortissement.

Le dispositif d'amortissement est de type filtre passe-bas. Le porte-échantillon de masse M et l'échantillon liquide sont suspendus par l'intermédiaire d'un ressort R (de raideur k) à un point fixe O' solidaire à la table supportant le goniomètre.

L'amortissement des oscillations est réalisé par les courants induits dans une bobine B_0 placée dans un champ magnétique B . A cet effet, le porte-échantillon (figure 6) comporte à sa partie inférieure un cylindre en laiton, de diamètre D , sur lequel N spires de fil ont été enroulées, la résistance électrique de cet enroulement étant R_0 . Dans notre réalisation $N=250$, $R_0=83 \Omega$ pour un fil de cuivre de 0,10 mm de diamètre ($D=50$ mm).

Au repos la bobine est située dans l'entrefer de l'aimant E , rigidement fixé à la table supportant le goniomètre. Lorsque l'équipage mobile (échantillon, porte-échantillon et bobine) est écarté de la distance x de la position d'équilibre, le mouvement du système est régi par l'équation différentielle des systèmes avec amortissement:

$$M \frac{d^2x}{dt^2} + A \frac{dx}{dt} + kx = 0$$

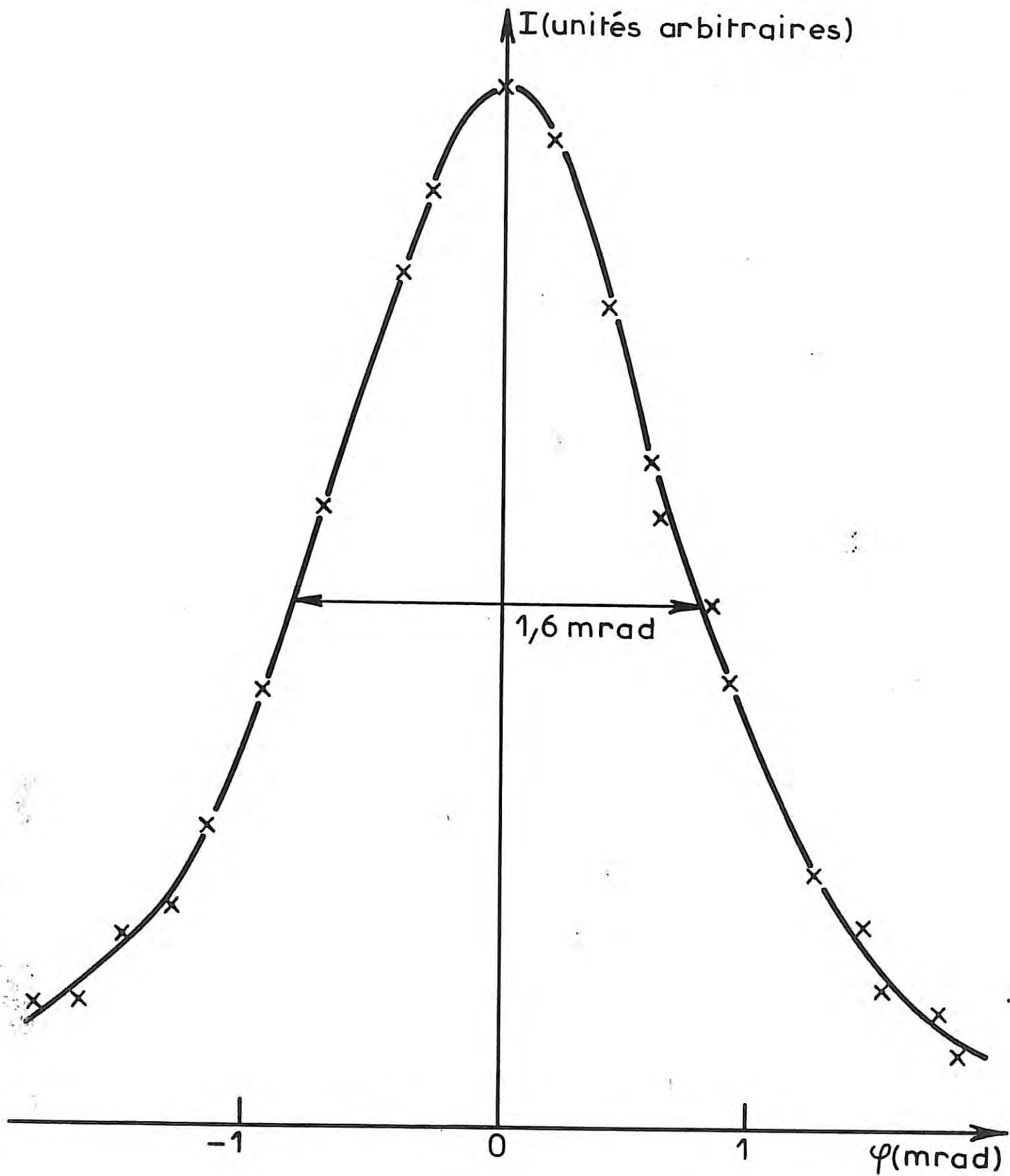


Figure 5: "Rocking curve" des deux cristaux du monochromateur.

$$\text{où } A = f + \frac{4 \cdot n \cdot \phi_0^2}{D \cdot N \cdot R}$$

$$\text{et } \phi_0 = \frac{\pi \cdot D^2 \cdot N}{4} + B$$

ϕ_0 est le flux qui traverse la bobine placée dans l'induction uniforme B , n = nombre de spires par unité de longueur, $f \, dx/dt$ est la force de freinage du système due aux courants de Foucault dans le laiton et au frottement de l'air (la partie en laiton du porte-échantillon est munie de fentes parallèles à l'axe du cylindre pour que f reste petit devant $\frac{4 \cdot n \cdot \phi_0^2}{N \cdot D \cdot R}$ avec

$R = r_1 r_2 / (r_1 + r_2) + R_0$, où r_1, r_2 sont des résistances extérieures.

La fonction de transfert de ce système en fonction de la fréquence ($\omega = \sqrt{\frac{k}{M}}$) pour différentes valeurs du coefficient d'amortissement $S = \frac{A}{\sqrt{Mk}}$, est représentée par la figure 7. Compte tenu de la raideur du ressort utilisé, nous avons lesté l'équipage mobile jusqu'à avoir une masse totale $M=600$ g de façon à obtenir la fréquence de coupure la plus faible possible (typiquement 1 Hz).

La fréquence de coupure étant définie, l'amortissement est réglé à la valeur correspondant au meilleur optimum par ajustement de la résistance R par l'intermédiaire de r_1 .

III.1.4.2 Asservissement.

Pour compenser l'allongement éventuel du ressort et aussi l'évaporation de l'échantillon liquide, la position de la surface libre de l'échantillon est maintenue constante par rapport à l'axe du goniomètre grâce à un dispositif d'asservissement en hauteur. A cet effet, une source lumineuse S (figure 6) envoie un faisceau parallèle à la surface du liquide et éclaire deux cellules photo-électriques P_1 et P_2 . La cellule P_1 est située, par construction, dans l'axe du goniomètre. P_2 est constamment éclairée, et grâce à un diviseur de tension, elle permet de s'affranchir des variations éventuelles de l'intensité lumineuse de la source. A l'équilibre, le courant I parcourant la bobine B_0 est ajusté de telle sorte que la surface libre du liquide intercepte partiellement le faisceau

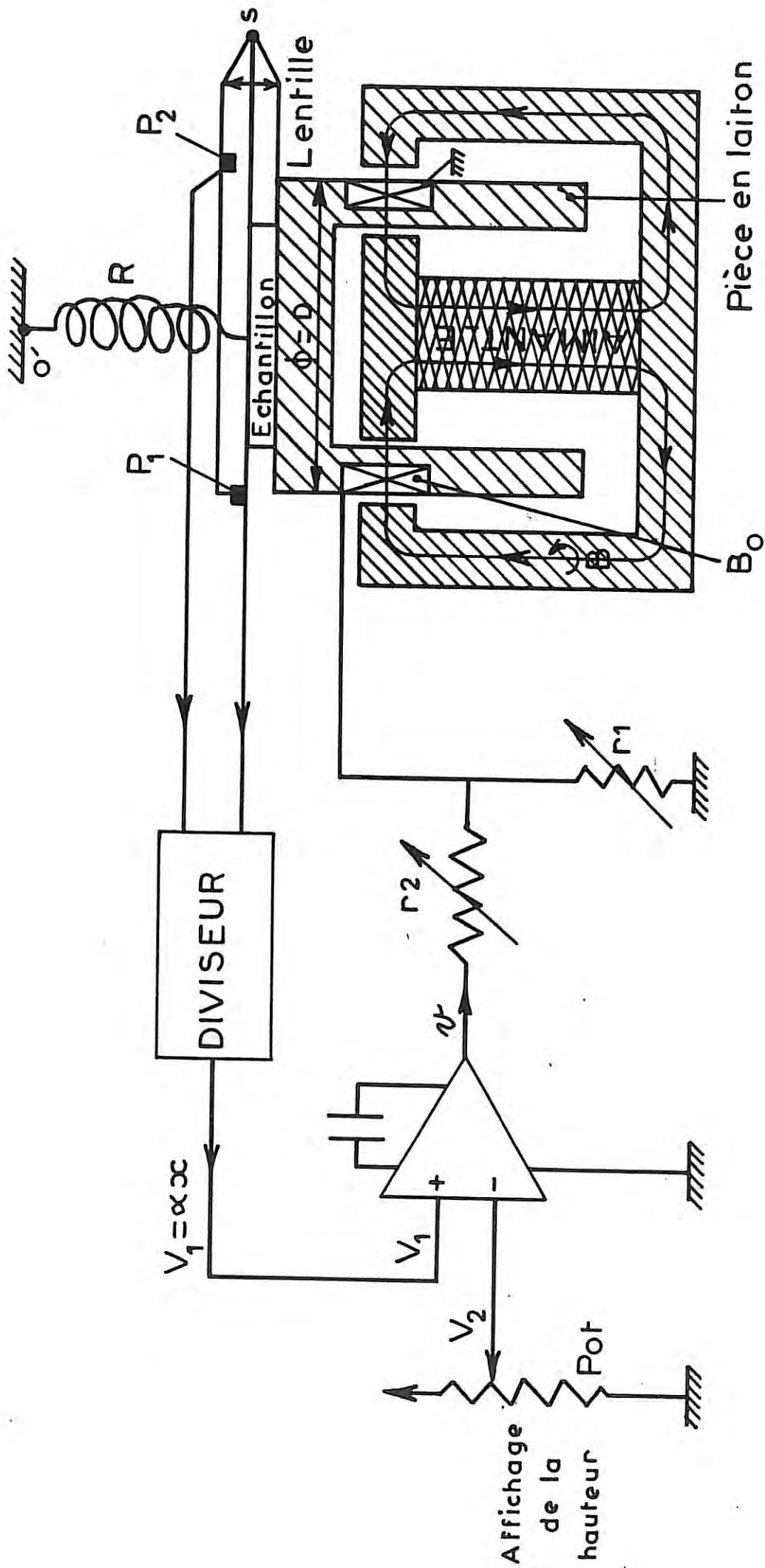


Figure 6: Système antivibratoire et asservissement de hauteur de l'échantillon.

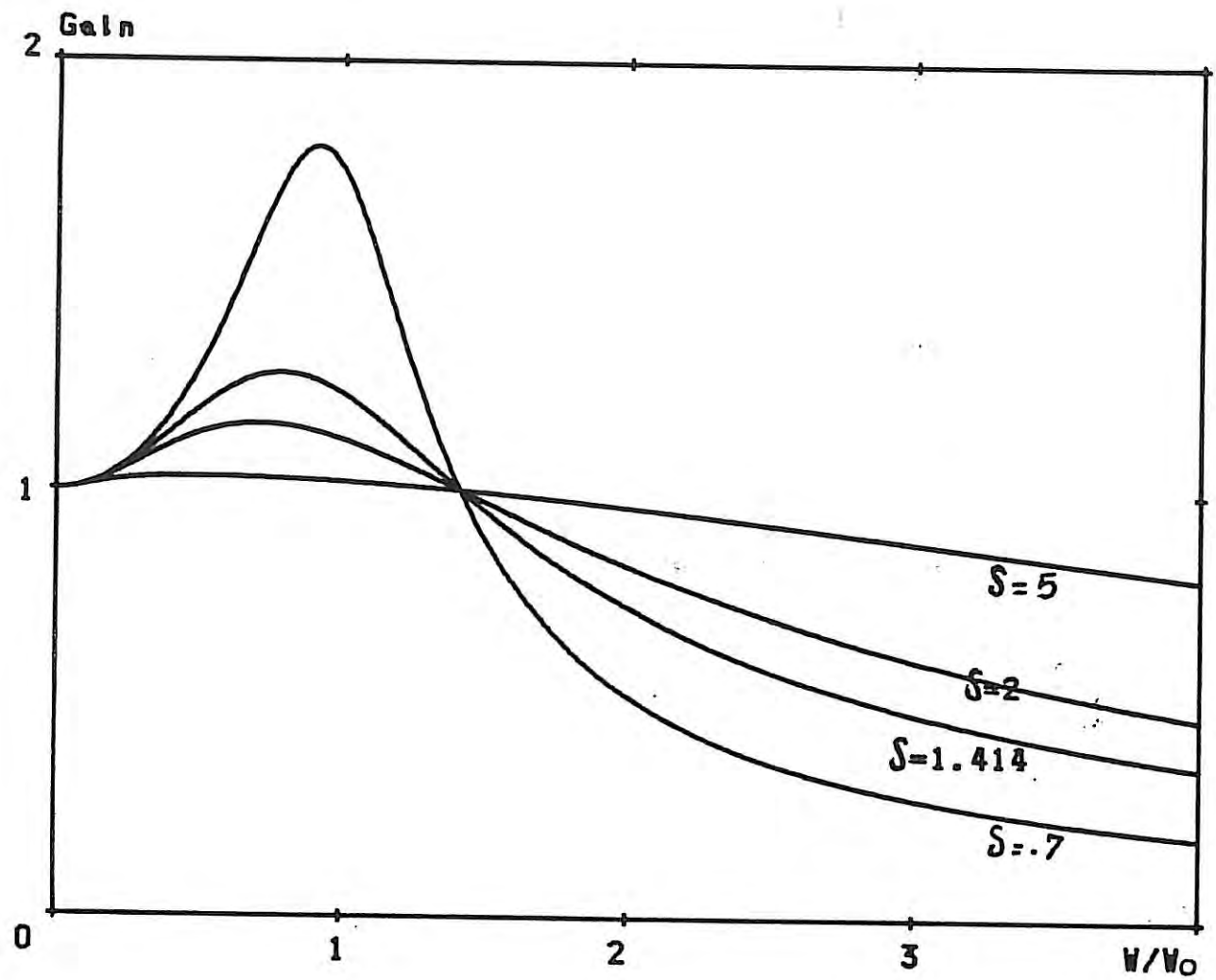


Figure 7: Fonction de transfert du système antivibratoire pour différentes valeurs de coefficient d'amortissement δ .

lumineux et que la cellule P_1 soit partiellement éclairée. La tension de sortie de l'amplificateur différentiel (figure 6) est donc fonction de la position x de la surface libre du liquide. Un asservissement à action proportionnelle et intégrale ajuste le courant I dans la bobine du porte-échantillon de sorte que la tension V_1 (figure 6) soit égale à la valeur de consigne V_2 qui peut être ajustée par l'intermédiaire du potentiomètre Pot.

Compte tenu du gain des cellules photoélectriques (figure 8) la précision de l'asservissement est d'environ $2,5 \mu\text{m}$.

III.2- REGLAGE ET ALIGNEMENT.

Le bon alignement du dispositif de mesure dépend très fortement de la qualité du parallélisme du foyer linéaire du tube, de l'axe du goniomètre, du double monochromateur et des fentes de divergence et d'analyse.

III.2.1 Alignement du foyer.

Une fente fine, constituée par deux lames de verre à faces parallèles de $50 \times 40 \times 5 \text{ mm}^3$, espacées de $40 \mu\text{m}$, est montée sur un support conique coaxial à l'axe O . Le plan des lames étant placé sensiblement horizontalement, le foyer du tube est amené à l'aide du moteur M (figure 2) dans le plan des lames à faces parallèles passant par O . Une rotation de 180° de la lame à faces parallèles autour de cet axe permet de vérifier que le faisceau passe à mieux de $0,01 \text{ mm}$ de l'axe O du goniomètre.

Un trou de $40 \mu\text{m}$, ménagé dans une feuille de plomb placée entre le foyer et la lame à faces parallèles permet d'obtenir l'image du foyer. On fait tourner le tube autour d'un axe parallèle au faisceau de façon que l'intensité à la sortie des lames à faces parallèles soit maximale. Après avoir enlevé la feuille de plomb, on installe la fente d'analyse de $40 \mu\text{m}$ (divergence: $0,05 \text{ mrad}$) devant le compteur; on oriente la fente d'analyse dans un plan perpendiculaire au faisceau de sorte que l'intensité détectée par le compteur soit maximale. Le foyer, l'axe du goniomètre et la fente d'analyse sont alors parallèles et le goniomètre est aligné.

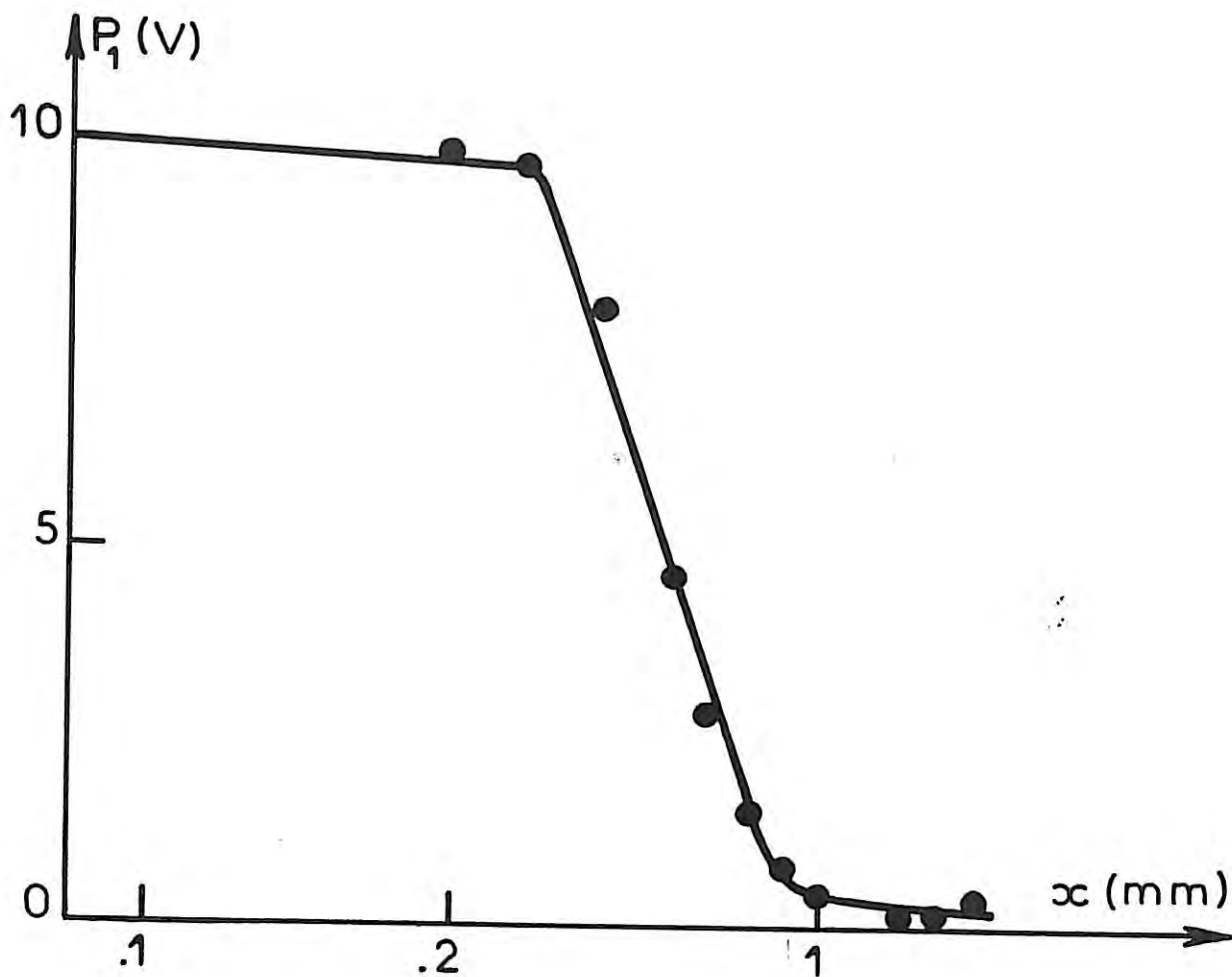


Figure 8: Tension aux bornes de la cellule P_1 en fonction du déplacement x de l'échantillon.

III.2.2 Réglage du double monochromateur.

Le foyer, l'axe du goniomètre et la fente d'analyse étant parallèles, on peut mettre en place le monochromateur et entreprendre son réglage.

Dans un premier temps le cristal B est remplacé par un écran fluorescent de même dimension. En tournant le bloc support-cristaux autour de l'axe AA' (figure 4), on fait apparaître sur l'écran fluorescent la réflexion (200) relative au rayonnement K_{α} après diffraction sur le cristal A. On installe le cristal B et, sans fente d'analyse devant le compteur, on affine au moyen de la came R_1 la position du cristal A de manière à obtenir une intensité maximale après diffraction sur le cristal B. Après retouches successives des positions des comes R_1 et R_2 , on affine le parallélisme des deux cristaux.

Pour faire passer le rayonnement K_{α} par le centre du goniomètre, il suffit de déplacer le cristal A parallèlement au cristal B et, pour l'isoler, il est nécessaire d'intercaler entre le double monochromateur et l'échantillon une fente de divergence FD. A ce stade, la fente F_1 (figure 1) est refermée de manière à arrêter le rayonnement n'atteignant pas le monochromateur.

La fente de divergence permet également de faire varier la surface irradiée de l'échantillon: la figure 9 montre deux enregistrements d'intensité réfléchie spéculairement sur un échantillon de mercure obtenus avec des fentes de divergence d'ouvertures égales à $40 \mu\text{m}$ et à $120 \mu\text{m}$ (divergence: $0,2 \text{ mrad}$ et $0,4 \text{ mrad}$). On constate que les deux courbes donnant I/I_0 en fonction de l'angle d'attaque θ_1 ne diffèrent qu'aux faibles valeurs des angles, c'est-à-dire pour les incidences les plus rasantes. Ceci résulte d'un effet géométrique: l'échantillon a une dimension latérale finie, de l'ordre de 50 mm et il existe un angle limite θ_1 au-dessous duquel la surface réfléchissante n'intercepte plus totalement le faisceau incident.

Dans notre cas, nous avons utilisé une divergence de $0,2 \text{ mrad}$ dans l'intervalle angulaire $0-20 \text{ mrad}$ et de $1,1 \text{ mrad}$ pour les angles d'attaque plus grands.

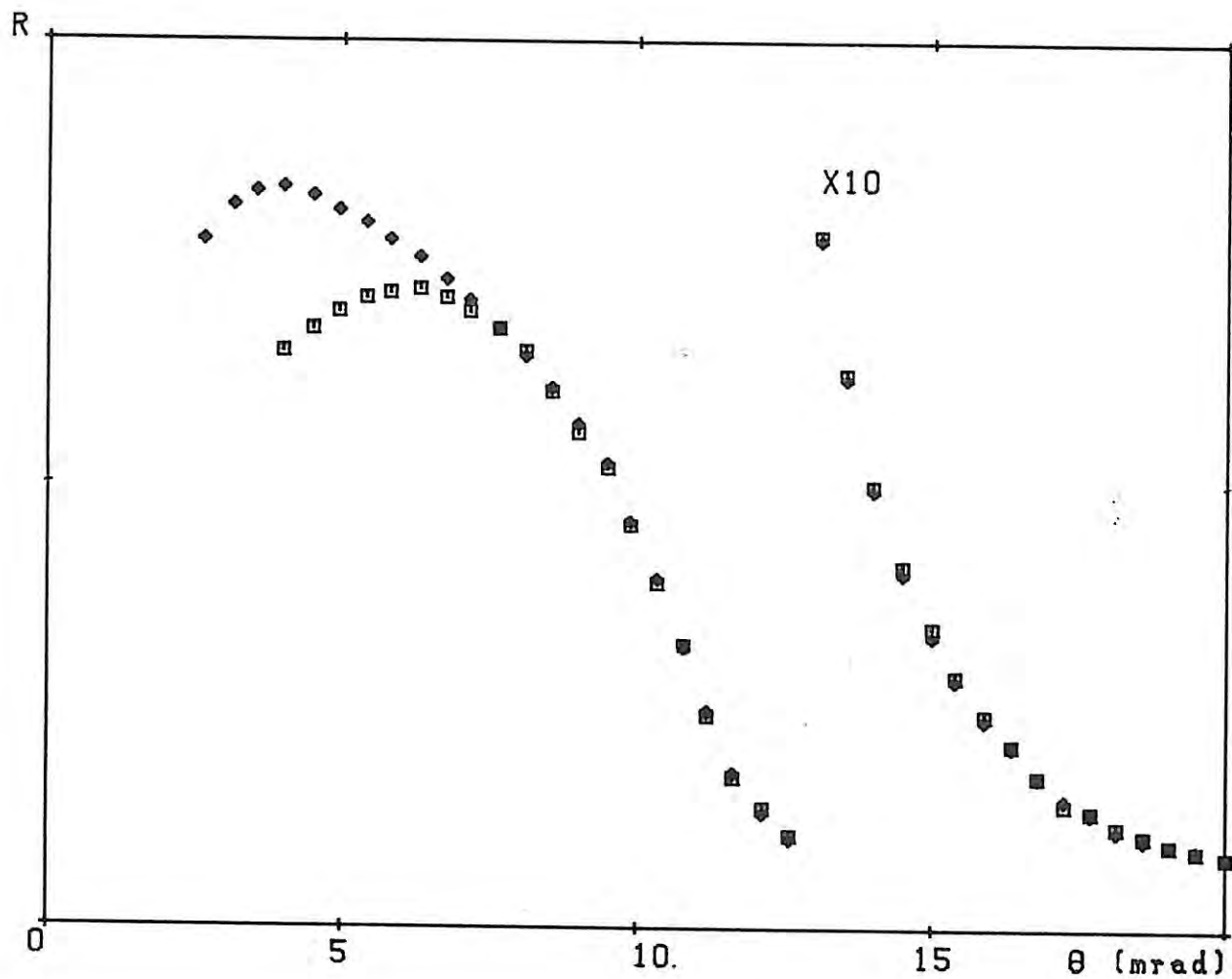


Figure 9: Influence de la fente de divergence:
 ■■■ réflectivité sur un échantillon de mercure, obtenu avec une fente de 40 μm .
 □□□ réflectivité sur le même échantillon avec une fente de 400 μm .

III.2.4 Alignement de l'échantillon

III.2.4.1 Echantillon solide.

L'échantillon solide est monté sur des berceaux goniométriques; ce sont des unités de rotation dont l'axe est extérieur à leur encombrement, il est aisé dans ce cas d'amener la surface de l'échantillon parallèle au faisceau.

III.2.4.2 Echantillon liquide.

La surface libre du liquide étant horizontale, il convient de régler l'ensemble du goniomètre par rapport à cette horizontalité de l'échantillon. Dans ce but la table portant le goniomètre est montée sur trois verins disposés en triangle qui autorisent un réglage précis du faisceau par rapport à la surface du liquide.

III.3 REALISATION D'UNE EXPERIENCE

III.3.1 Technique de mesure

Les mesures effectuées à l'aide des rayonnements $M\alpha_1$ et $CrK\alpha_1$ dans les conditions rappelées dans le tableau 2 ont été faites en choisissant des pas respectivement voisins de 1 et 2 mrad. Cependant, des pas petits (de l'ordre de 0,1 mrad) ont été adoptés pour étudier les courbes de réflexion au voisinage de θ_c . A chaque pas, on compte le nombre de photons traversant le moniteur, le détecteur ayant reçu un nombre présélectionné de photons (10^5 par exemple).

Afin de vérifier la reproductibilité des mesures et de détecter par exemple une évolution dans le temps de l'interface liquide-vapeur, nous avons adopté la technique qui consiste à balayer plusieurs fois le même domaine angulaire et à effectuer la somme des comptages relatifs à une même valeur de l'angle. Avec un taux de comptage fixe N_c (variant selon le domaine angulaire étudié), nous avons effectué jusqu'à 20 balayages pour obtenir un nombre moyen total N_c de coups de l'ordre de 10^4 coups pour chaque valeur de l'angle.

Tableau 2

	Générateur de R-X.		Baie de comptage.			
	U (kV)	I (mA)	HT (V)	Gain de l'ampli.	Seuil (mV)	fenêtre (mV)
λ CrK α_1	25	8	1060	64	215	300
λ MoK α_1	60	18	960	16	92	80

Les tableaux suivants donnent quelques caractéristiques des zones angulaires explorées et des comptages effectués pour les échantillons étudiés.

Tableau 3

	zone angulaire (mrad).	nbre de spectres	nbre de coups par spectre.
Mercure:	0 - 20	4	10 ⁵ .
	20 - 40	10	10 ⁴ .
	40 - 60	10	10 ⁴ .
	60 - 80	10	10 ³ .
	80 - 120	20	5 10 ² .
Gallium:	0 - 12	4	10 ⁵ .
	10 - 20	5	10 ⁴ .
	20 - 40	6	10 ³ .
	40 - 50	10	10 ² .
Glycérol et eau:	0 - 12	4	10 ⁴ .
	10 - 20	10	10 ³ .

III.3.2 Elimination du bruit de fond

Comme nous l'avons vu (Chap. II, Fig. 7a) les différences d'allure dans les profils de densité ne deviennent appréciables que si les courbes de réflectivité sont connues à des angles supérieurs à environ $5 \theta_c$, c'est-à-dire dans la zone où les coefficients de réflexion sont extrêmement faibles (l'intensité réfléchie est de plusieurs ordres de grandeur inférieure à l'intensité incidente), il convient donc d'évaluer le bruit de fond et les diffusions parasites avec précision. Deux méthodes différentes ont été utilisées.

- La première méthode consiste à mesurer autour de chaque réflexion

spéculaire, à un angle θ_1 donné, l'intensité du faisceau réfléchi, depuis $\theta_1 - \Delta\theta_1$ jusqu'à $\theta_1 + \Delta\theta_1$, $\Delta\theta_1$ étant choisi suffisamment grand pour que l'intensité mesurée ne dépende plus de l'angle. Typiquement θ_1 a été pris égal à 4 mrad pour le rayonnement $K\alpha_1$ du molybdène. La courbe $I=f(\theta_2)$ est bien représentée par une fonction de la forme: $a_1 \exp[-a_2 (\theta - \theta_1)^2] + a_3$ (figure 10) et il est facile de calculer alors l'aire sous la gaussienne lorsque les paramètres a_1 , a_2 et a_3 ont été affinés par une méthode de moindres carrés. Cette méthode de mesure est précise mais longue puisque l'intensité réfléchie est mesurée avec une fente d'analyse de faible divergence.

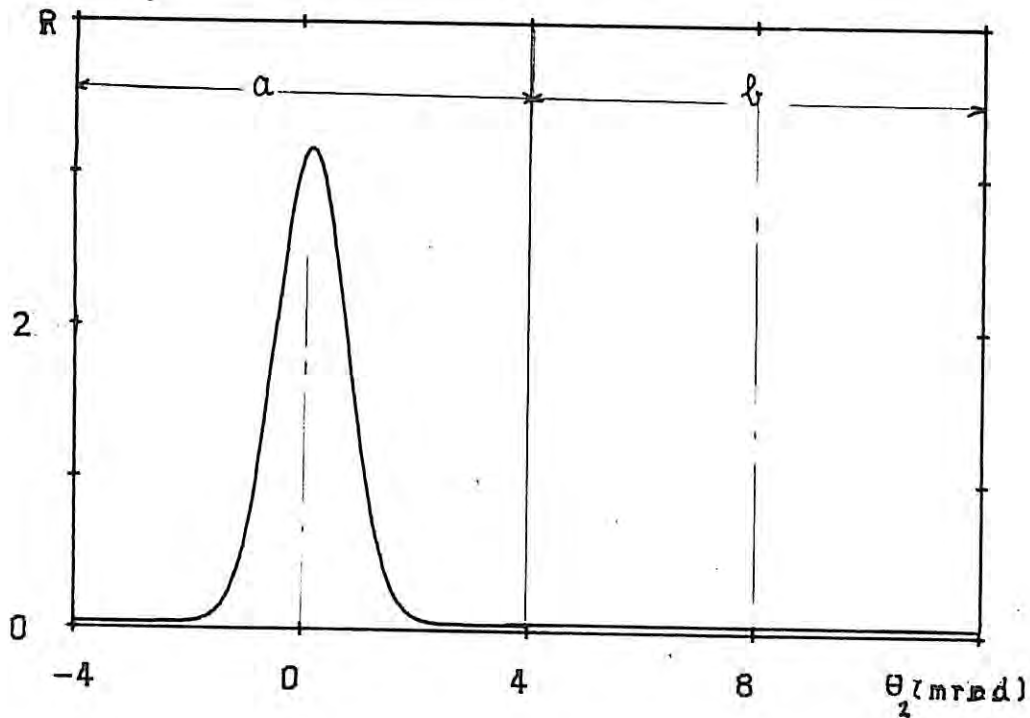


Figure 10: Pic de réflexion spéculaire.

- La deuxième méthode consiste à faire en chaque point (c'est-à-dire pour chaque angle d'attaque θ_1) deux mesures avec une fente d'analyse plus large que la divergence du faisceau réfléchi (typiquement 2 mrad). La première mesure est réalisée en réflexion spéculaire ($\theta_{11} = \theta_{12}$, zone a figure 10), la deuxième mesure

est effectuée dans la zone b (figure 10, $\theta_{1,2} = \theta_1 + \Delta\theta_1$). Si N_1 et N_2 sont le nombre d'impulsions comptées respectivement dans les deux expériences, l'intensité est égale à $N_1 - N_2$. (N_2 est normalisé au nombre prédéterminé d'impulsions que le moniteur a compté pour la mesure de N_1).

III.3.3 Organigramme.

L'expérience est gérée par un ordinateur. La démarche adoptée pour mener une expérience est représentée par l'organigramme de la figure 11. Celui-ci est composé essentiellement de quatre étapes.

1^{ère} étape. Positionnement du foyer et de la fente de divergence: l'ordinateur met en route le moteur M, lit le voltmètre C_1 (c'est-à-dire θ_1) et arrête le moteur lorsque le rayonnement irradie l'échantillon sous l'incidence θ_1 désirée.

2^{ème} étape. Egalisation de θ_1 et θ_2 : l'ordinateur donne l'ordre au moteur secondaire de positionner la fente d'analyse (et le détecteur) jusqu'à ce que l'angle $\theta_2 = \theta_1$. L'erreur de positionnement tolérée est de l'ordre de $6 \cdot 10^{-2}$ mrad.

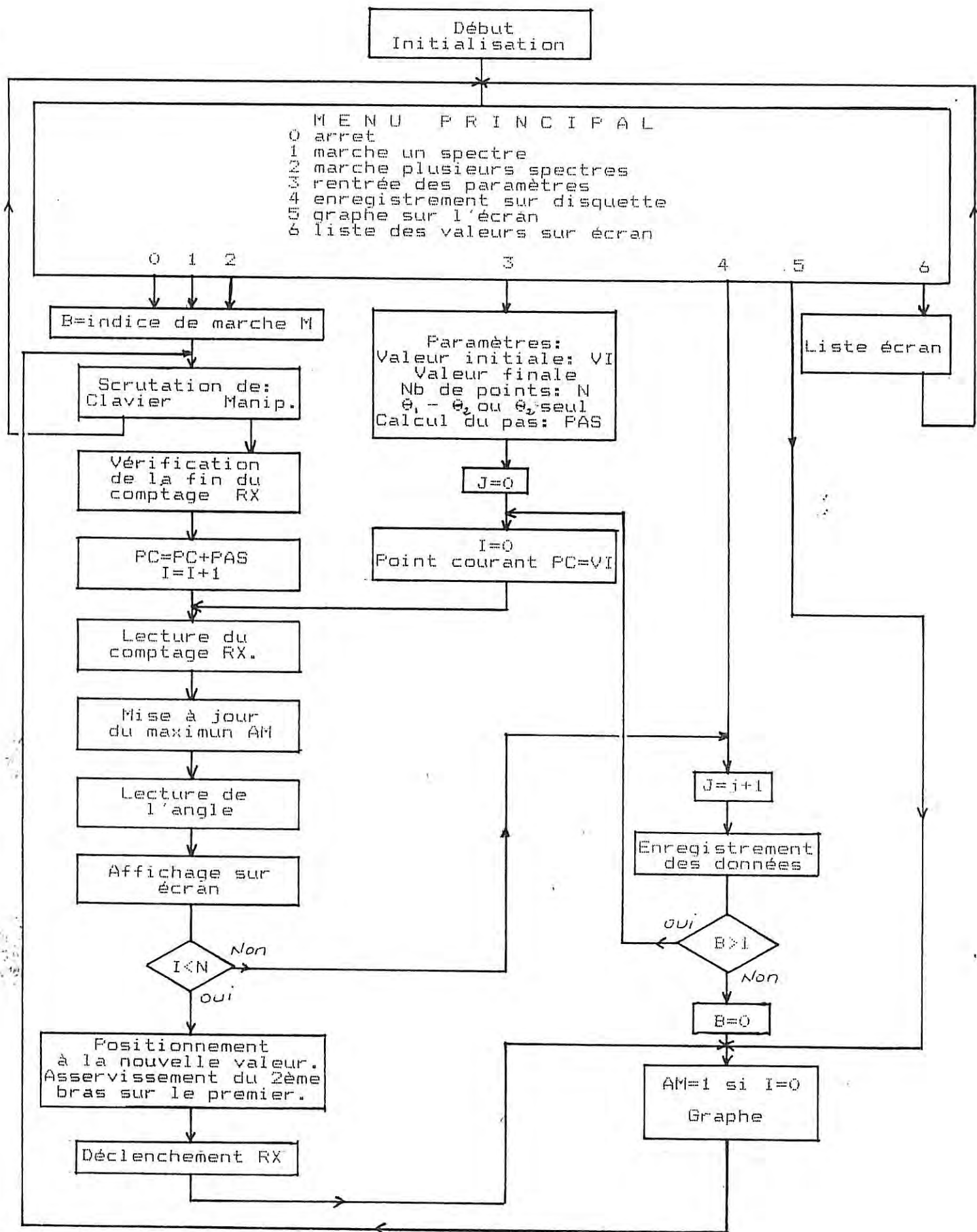
3^{ème} étape. Comptage: l'ordre est donné à la baie pour le comptage (après initialisation du totaliseur).

4^{ème} étape. Lecture: lorsque le comptage est terminé le compteur envoie un signal à l'ordinateur qui lit le moniteur et le voltmètre C_1 (c'est-à-dire θ_1). Il calcule le nombre de pas que va exécuter le moteur principal M pour positionner la fente de divergence à la prochaine valeur de l'angle d'attaque et on recommence la première étape.

Les différents paramètres sont enregistrés sur disquette et la courbe de réflectivité est visualisée à chaque instant.

III.4 Vérification de l'efficacité du dispositif antivibratoire.

Avant de passer à l'étude du gallium et du mercure liquides, nous avons testé le dispositif antivibratoire en étudiant la réflectivité sur des fluides de diverses viscosités:



N nb de points à effectuer
 I nb de points déjà effectués
 J nb de spectres déjà effectués
 M =0 arrêt, =1 marche 1 spectre, =2 marche plusieurs spectres

Figure 11: Organigramme.

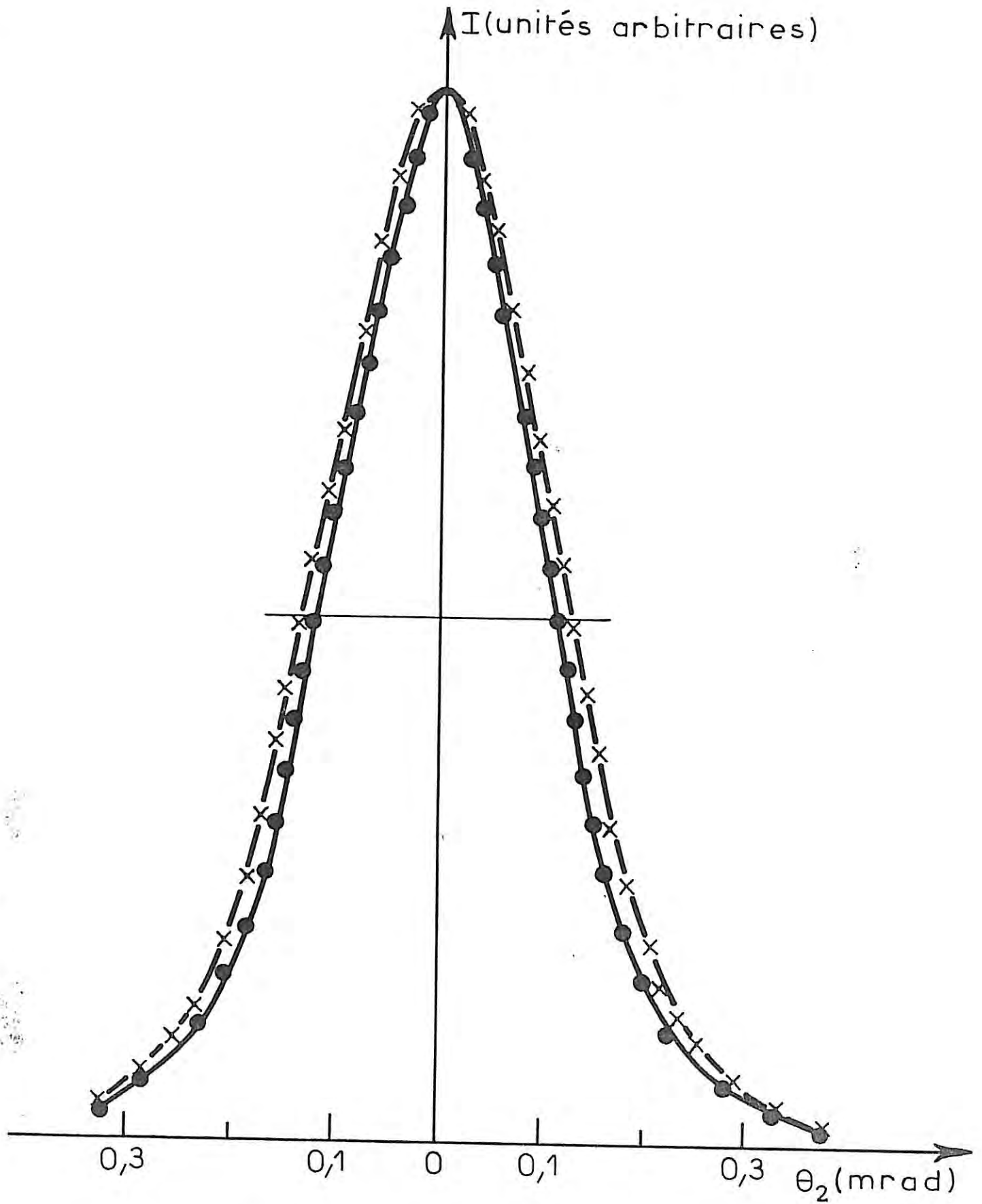


Figure 13: Comparaison des faisceaux incident et réfléchi.
 ●-●-● faisceau incident.
 -x-x- faisceau réfléchi.

a) Avec un fluide visqueux (par exemple huile ou glycérol) peu sensible aux vibrations, donc ne présentant pas d'ondulations à sa surface, nous avons mesuré et comparé les courbes de réflectivité avec et sans dispositif antivibratoire: la figure 12 est relative à un échantillon liquide de glycérol, étudié à la température ambiante. Pour chaque angle le rapport des intensités $I=f(\theta)$ oscille autour d'une valeur constante dans les limites d'erreur de 2%, erreurs d'origine statistique dues principalement à ce que le nombre des photons comptés est insuffisant.

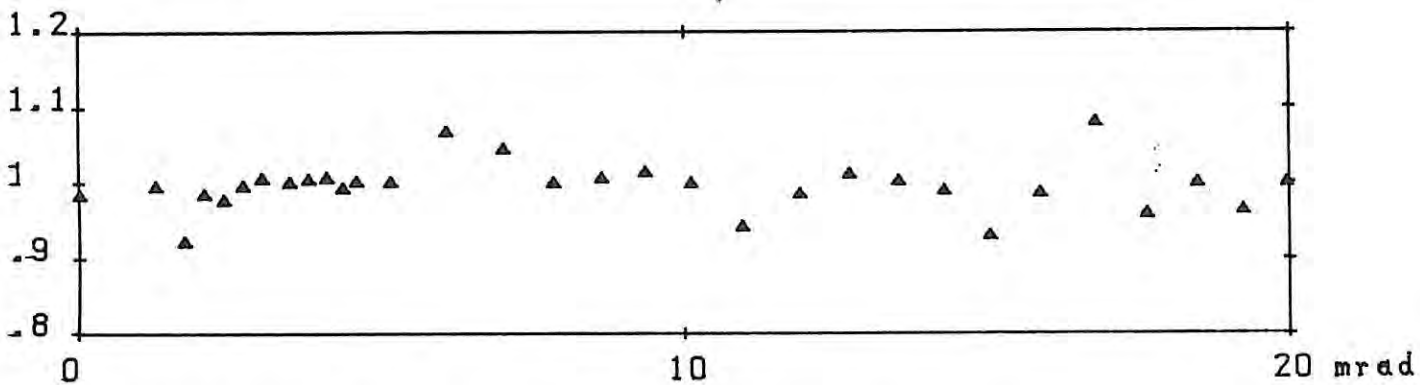


Figure 12: Rapport des réflectivités du glycérol avec et sans amortissement

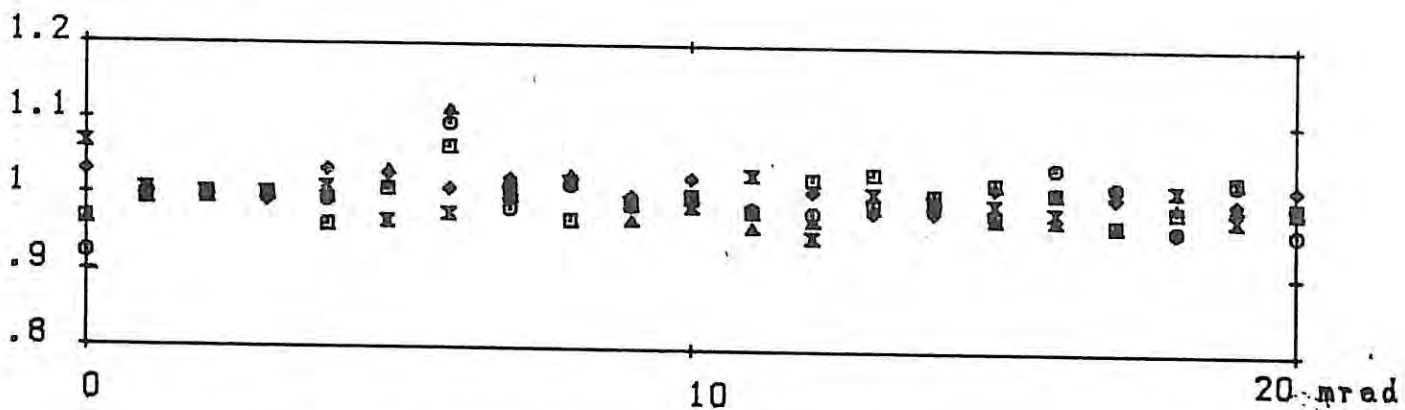


Figure 14: Rapport de plusieurs courbes de réflectivités relatives à l'eau

b) Avec un fluide de faible viscosité, l'eau, nous avons mesuré la largeur à mi-hauteur de l'intensité correspondant à une réflexion spéculaire: cette largeur étant comparable à celle du faisceau incident (figure 13), l'efficacité de la suspension antivibratoire est ainsi démontrée. Enfin, une série de 8 expériences a été effectuée dans un intervalle de six jours (c'est-à-dire dans un intervalle de

temps où la position de l'interface eau-air a beaucoup évolué, essentiellement à cause de l'évaporation): l'écart des points expérimentaux ne dépasse pas les 4% (figure 14); l'efficacité de l'asservissement en hauteur est également vérifiée.

III.5 Préparation de l'échantillon.

Les métaux liquides sont oxydables et pour éviter la contamination de la surface, nous avons conservé nos échantillons sous vide pendant toute la durée des expériences dans des cellules en verre, scellées, munies de fenêtres en mylar aluminisées pour le passage des rayons X. Le remplissage des cellules préalablement nettoyées et dépoussiérées a été effectué de la manière suivante:

a) Cas du mercure.

Le mercure tridistillé d'origine commerciale (pureté 99,9999 %) est à nouveau distillé à basse température sous un vide voisin de 10^{-4} torr. Pour éviter l'entraînement des poussières éventuelles, le condensat est amené à traverser, toujours sous vide, des filtres en alumine frittée (de porosité 15-40 μm), juste avant de parvenir dans l'enceinte porte-échantillon. Après remplissage, les cellules sont scellées sous vide.

Pour éviter que la vapeur ne se dépose sur les fenêtres de mylar aluminisé, par suite de la faible tension de vapeur du mercure, celles-ci ont été systématiquement chauffées 10°C au dessus de la température du liquide à l'aide de résistances chauffantes.

b) Cas du gallium.

Le gallium (de pureté 99,9999 %) est d'abord chauffé à 100°C dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique et séché sous vide. On évite ainsi la formation d'oxyde sur le métal fondu. Pour retenir les traces d'oxyde éventuellement restantes, on force le liquide à passer à travers trois conduits de section voisine de 0.5 mm avant de parvenir à l'ampoule. Celle-ci est ensuite scellée sous un vide meilleur que 10^{-5} torr.

Dans ces conditions, le gallium liquide, débarrassé d'oxyde, ne mouille pas les parois du porte-échantillon.

Afin d'étudier l'effet de la température sur le profil de densité

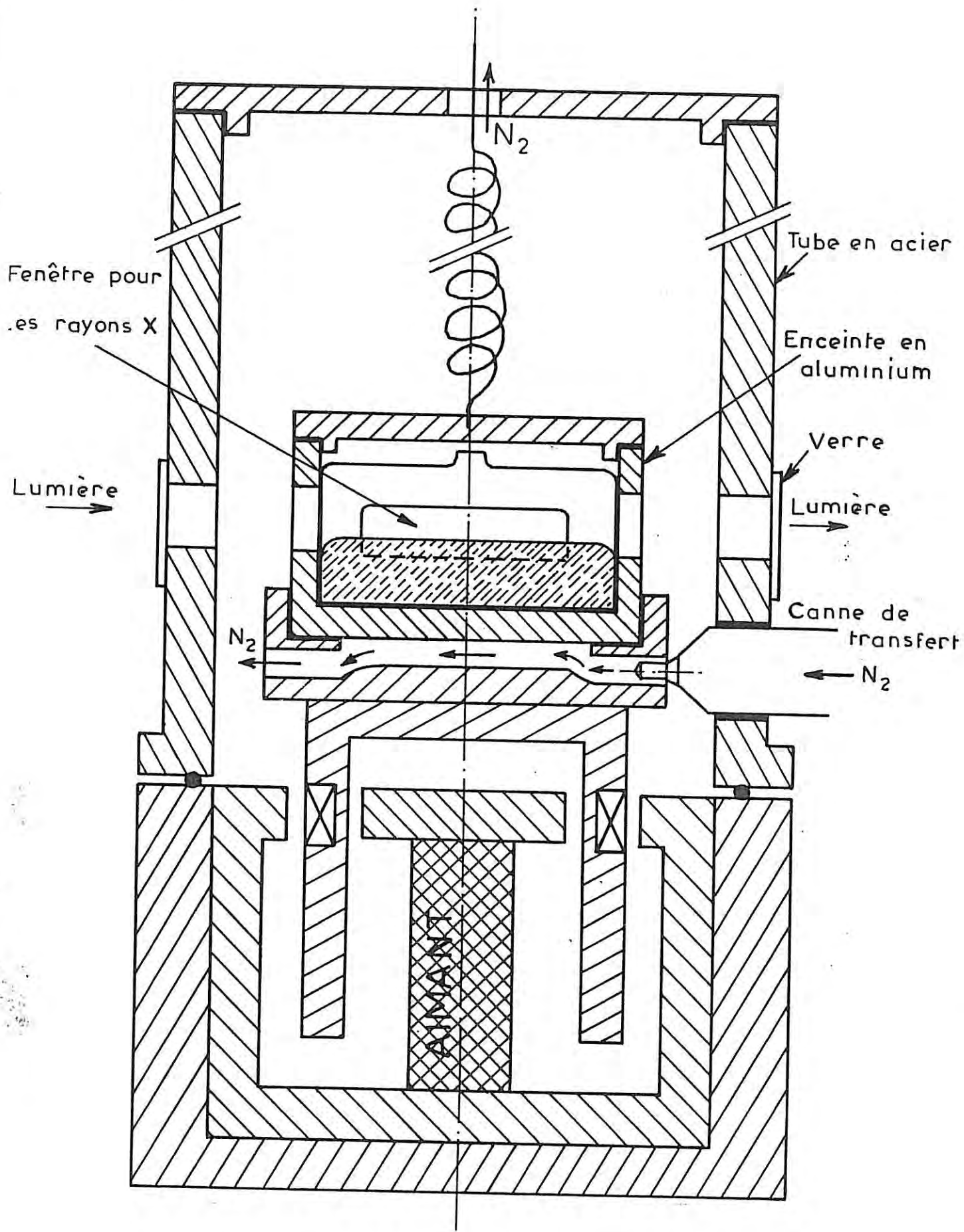


Figure 15: Dispositif de refroidissement et son environnement.

du mercure liquide jusqu'à des températures voisines de la température de fusion (234 K), nous avons équipé le goniomètre d'un dispositif de refroidissement. Le porte-échantillon étant installé sur la suspension antivibratoire, la préparation peut être refroidie à l'aide d'un jet d'azote gazeux, de température et de débit réglables. Des thermocouples cuivre-constantan permettent de repérer respectivement les températures T_1 du jet et T_2 de l'échantillon. Des relais électroniques règlent le débit du gaz, la température du jet et celle de l'échantillon.

Pour s'assurer de l'homogénéité de la température de l'échantillon, nous avons placé l'ampoule contenant le métal liquide dans une enceinte métallique munie de fenêtres pour permettre le passage des rayons X et de la lumière éclairant les cellules photoélectriques. Enfin pour éviter la formation de givre, l'ensemble du dispositif antivibratoire a été enfermé dans un tube hermétique également muni de fenêtres.

Les températures supérieures à l'ambiante ont été aisément obtenues grâce à une résistance enroulée autour de l'enceinte métallique entourant le porte-échantillon.

Le schéma 15 représente le porte-échantillon et son environnement.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE III

- [1] A. Bizid, L. Bosio, R. Cortès et A. Defrain, Bull. Soc. Fr. Minérl. Cristal. 100 (1977) 9.
- [2] A. Guinier, Théorie et technique de la radiocristallographie, Ed. Dunod, Paris 1964.

CHAPITRE IV

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSION.

Bien que connue depuis les travaux de Compton [1] et de Kiessig [2] la réflexion des rayons X n'a été appliquée qu'en 1954 [3,4] à l'étude des surfaces solides; seule la zone angulaire voisine de l'angle critique θ_c a été examinée, vraisemblablement en raison des difficultés rencontrées dans la mesure de l'intensité réfléchie aux angles d'attaque plus élevés.

Ce n'est que vers 1970, pour étudier les rugosités des surfaces et vérifier l'homogénéité des dépôts, que Croce et ses collaborateurs [5,6,7] ont mesuré la réflectivité jusqu'à des angles atteignant plusieurs fois θ_c .

Si l'on fait abstraction des premières mesures de réflexion des rayons X sur les surfaces liquides effectuées par STEPS en 1933 [8], et dans lesquelles le but n'était pas d'étudier l'interface liquide-vapeur, c'est à RICE [9] et à son équipe [10] que revient le mérite d'avoir réalisé les premières mesures de réflectivité des rayons X pour déterminer le profil de densité dans la couche superficielle des métaux liquides. Leurs études concernant le mercure [9] puis le césium [10] ont été effectuées jusqu'à des angles voisins de $5 \theta_c$.

Pour des raisons de commodité, nous avons étudié les métaux liquides à la température ambiante: le mercure ($T_f = 234,3 \text{ K}$) et le gallium dont le point de fusion T_f est 303 K mais qui reste facilement en surfusion. Bien sûr, ce ne sont pas des métaux simples mais ils présentent l'avantage d'être moins oxydables que les alcalins; par ailleurs, on dispose pour ces métaux de nombreuses

données théoriques et expérimentales (chapitre I). Les mesures de réflectivité effectuées dans un domaine angulaire jusque-là inexploré voisin de $10 \theta_c$ pour le mercure devraient nous permettre de discriminer entre différents types de profil de densité dans la zone interfaciale liquide-vapeur.

IV.1. DETERMINATION DES TERMES S ET β MASSIQUES.

Dans l'étude des surfaces, le souci majeur est d'éviter une contamination superficielle. Nous avons vu (chapitre III) les soins que nous avons apportés pour préparer les échantillons et éviter l'oxydation.

On pourrait penser [9] qu'une manière de vérifier l'état de propreté de la surface consisterait à déterminer les paramètres S et β de l'indice de réfraction à partir des mesures de réflectivité jusqu'au voisinage de θ_c et à les comparer aux valeurs calculées à partir des relations établies au chapitre II.

En fait la figure 1, représentant les courbes de réflectivité calculées jusqu'à $2 \theta_c$ pour une surface de mercure propre (courbe a) puis recouverte d'une couche d'oxyde H_2O épaisse de 10 \AA (courbe b), montrent que, dans cette région angulaire, la précision des mesures expérimentales ne permet pas de déceler la présence d'oxyde.

On est donc amené à admettre que la surface étudiée est propre:

- dans le cas du mercure, métal faiblement oxydable, cette hypothèse est sans doute vraie, puisque dans nos conditions opératoires, le liquide distille continuellement, la surface étant sans cesse renouvelée. Nous verrons d'ailleurs que nos résultats jusqu'à $5 \theta_c$ sont en accord avec ceux de Lu et Rice [9] bien que l'environnement de l'échantillon soit différent.

- Dans le cas du gallium, cette opportunité de distiller le liquide *in-situ* ne s'est pas présentée; mais nous n'avons pas décelé, pour les grandes valeurs de θ , de variation sensible de l'intensité réfléchie entre un échantillon nouvellement préparé et le même échantillon étudié plusieurs heures plus tard.

Nous avons déterminé les termes S et β de l'indice de réfraction

du gallium et du mercure à partir des courbes de réflectivité mesurées avec le rayonnement $\text{CrK}\alpha$ (sur la figure 2 la courbe relative à l'échantillon liquide est représentée par des traits continus). Les valeurs déduites de l'expérience (tableau 1) sont en bon accord avec celles calculées à partir des données tabulées et connues avec une précision de quelques % [11].

Afin de déterminer la sensibilité de notre appareillage, nous avons effectué des mesures de réflectivité sur les échantillons solides. Pour ce faire, le mercure liquide a été refroidi à quelques 1/10 de degré en-dessous du point de fusion pour que la solidification se poursuive lentement (pendant environ 24 heures) : dans ces conditions, on obtient un échantillon monocristallin [12] présentant une surface de faible rugosité et autorisant des mesures de réflectivité. Pour effectuer des mesures sur le gallium solide, nous avons utilisé la face plane d'un monocristal obtenue après ensemencement sous vide du liquide déposé sur une surface de verre de qualité optique.

La courbe en pointillé (figure 2) relative à l'échantillon solide du mercure montre qu'il est possible de détecter les variations de β et δ liées à la variation de volume lorsque l'échantillon cristallise. Les résultats des mesures portés dans le tableau 1 montrent encore le bon accord avec les valeurs calculées.

TABLEAU 1

	$\times 10^{25}$	Hg	Ga
β_e	cal.	1.47	.208
	exp	1.44	.29
β_s	cal	1.55	.210
	exp	1.55	.29
δ_e	cal	7.17	3.74
	exp	7.21	3.71
δ_s	cal	7.53	3.65
	exp	7.54	3.59

IV.2. PRESENTATION DES RESULTATS.

La réflectance $R = R(\theta)$ varie très rapidement. Nous avons vu (chapitre II) qu'aux grands angles, l'intensité réfléchie décroît

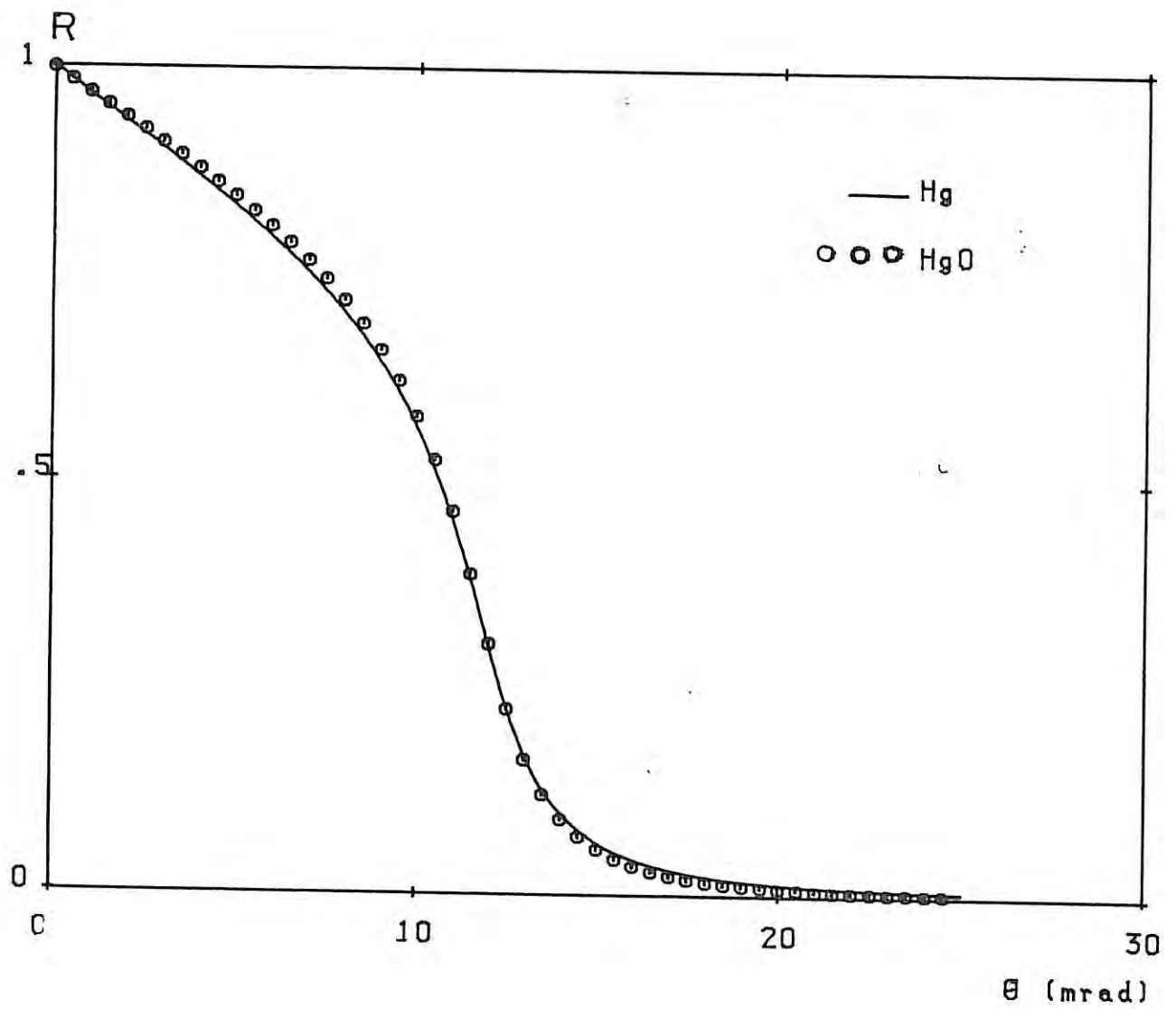


Figure 1: Courbes calculées de réflectivité du mercure et de l'oxyde du mercure (épaisseur de la couche d'oxyde: 10 Å).

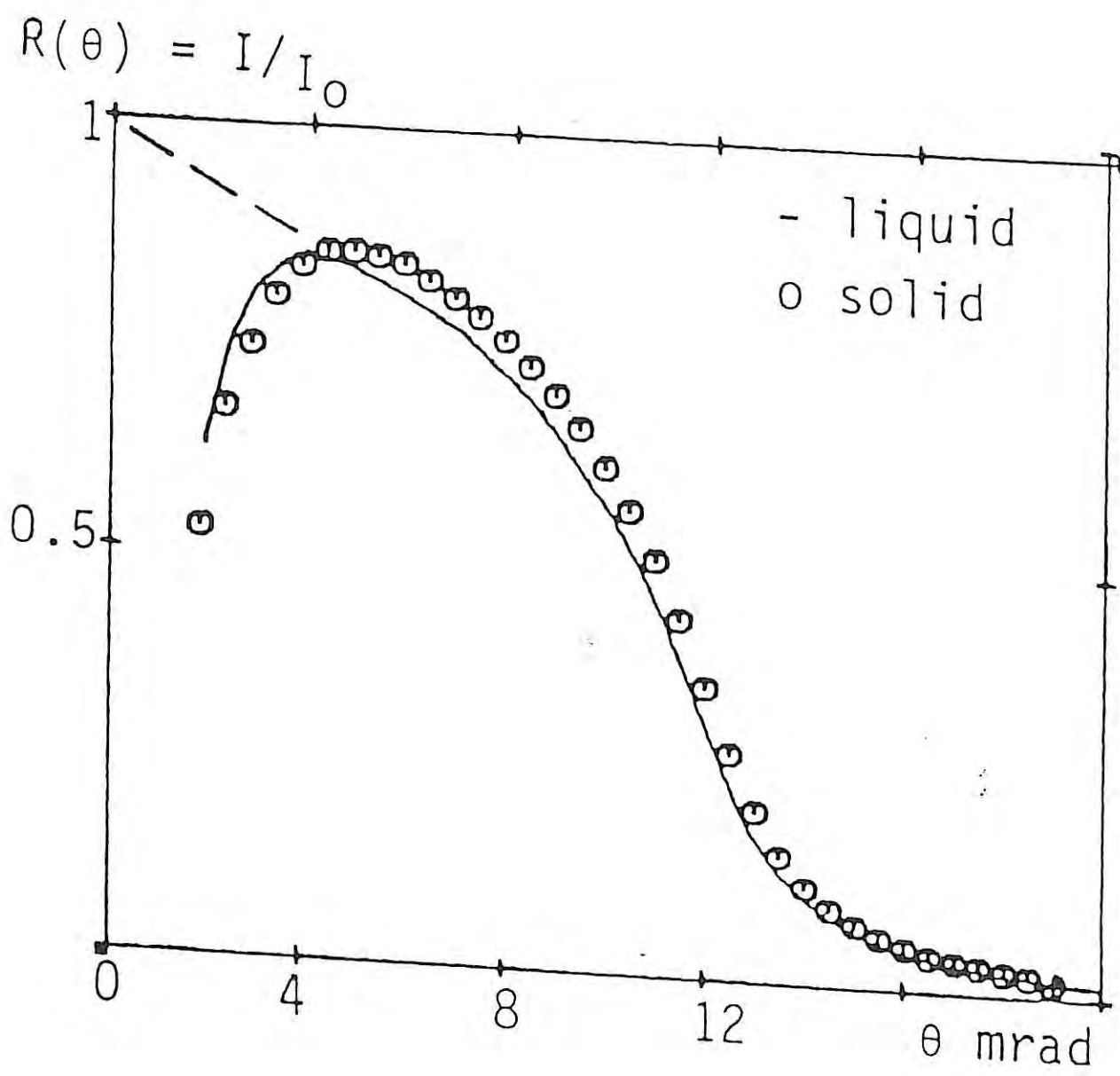


Figure 2: Comparaison des réflectivités du mercure liquide et solide.

comme $1/\theta^4$ et l'on peut représenter les résultats sous la forme $\theta^4 R(\theta) = f(\theta)$.

On peut aussi comparer la courbe de réflectivité mesurée à celle obtenue avec un profil en forme d'échelon: c'est ce que nous avons fait figure 7 chapitre II.

Mais nous avons préféré adopter la représentation de Rice et al [9,10] qui consiste à tracer la courbe $R(\theta)/R(\theta - \Delta\theta)$ en fonction de θ . Cette manière de présenter les données à l'avantage d'être insensible à une erreur éventuelle sur la détermination de l'intensité I_0 , de minimiser les effets des dérives à long terme du générateur et de la chaîne de détection et d'éliminer l'erreur sur la détermination exacte de l'origine des mesures des angles. Dans la pratique, nous avons plutôt choisi de porter $R(x)/R(x - 0.5)$ en fonction de $x = \theta/\theta_c$. La figure 3 montre dans cette nouvelle représentation la courbe de la figure 7 du chapitre II.

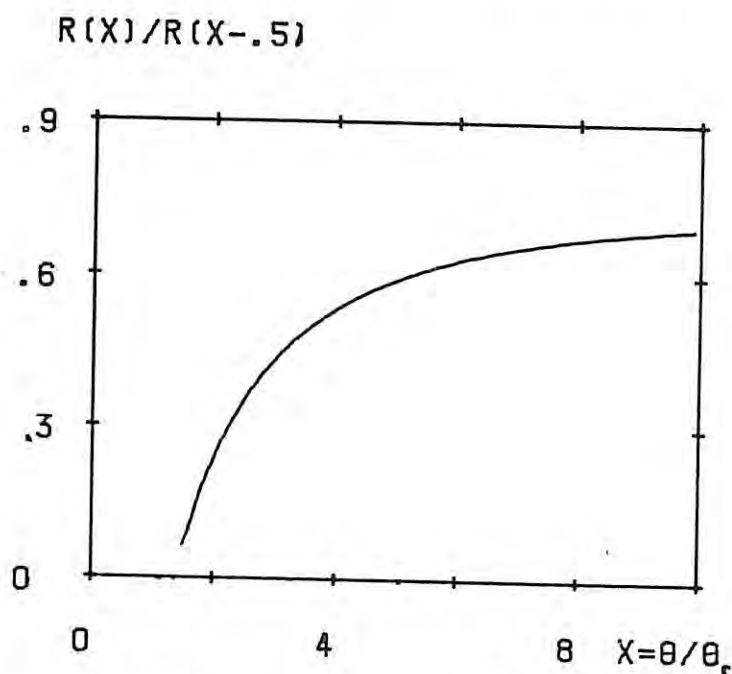


Figure 3: Rapport pour un profil de forme tangente hyperbolique (figure 7 du chapitre II).

IV.2.1. Résultats concernant le gallium.

Plusieurs courbes de réflexion spéculaire sur la surface du gallium, maintenu à la température ambiante, ont été effectuées en utilisant le rayonnement $CrK_{\alpha 1}$.

Il faut signaler ici que le choix du rayonnement CrK_{α} imposé par la valeur relativement faible de θ_c pour le gallium (≈ 8 mrad) présente un double inconvénient:

i) la puissance du tube à rayons X à anticathode de chrome est limitée à 1.3 kW (pour un foyer fin),

ii) le réglage du discriminateur d'impulsions ne permet pas d'opérer avec un bruit électronique inférieur à environ 0.5 cp/s.

Dans ces conditions, les mesures n'ont été faites que jusqu'à 50 mrad (soit $6 \theta_c$), mais à partir de 40 mrad, l'intensité réfléchie est totalement masquée par le bruit électronique.

En outre, le temps de mesure aux grands angles étant très long on augmente le risque d'altération de la surface puisque le gallium est un métal très oxydable. L'élimination de ce risque et des mesures exactes au-delà de $5 \theta_c$ nécessiteraient des précautions particulières et des conditions de vide que nous n'avons pas voulu aborder. La figure 4 montre l'ensemble des résultats obtenus à partir de trois séries de mesures. Nous avons également représenté la courbe calculée à partir d'un profil de densité en forme d'échelon.

IV.2.2. Résultats concernant le mercure.

Dans une première étape nous avons effectué les mesures de réflectivité jusqu'à $7 \theta_c$ en utilisant le rayonnement $\text{CrK}\alpha$. La courbe a (fig 5) représentant $R(\theta)/R(\theta-5)$ montre qu'à la température ambiante, le profil de densité ne peut être assimilé à un profil en forme d'échelon (courbe en trait plein, figure 5).

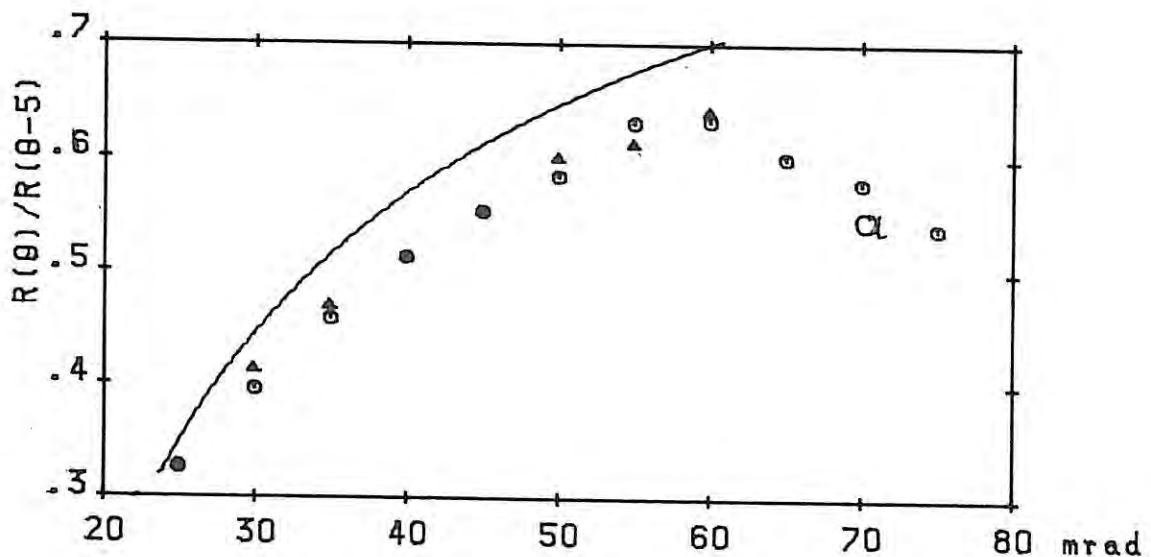


Figure 5: $\circ \circ$ nos résultats
 $\triangle \triangle$ Lu et Rice [9]
— profil de densité en forme d'échelon

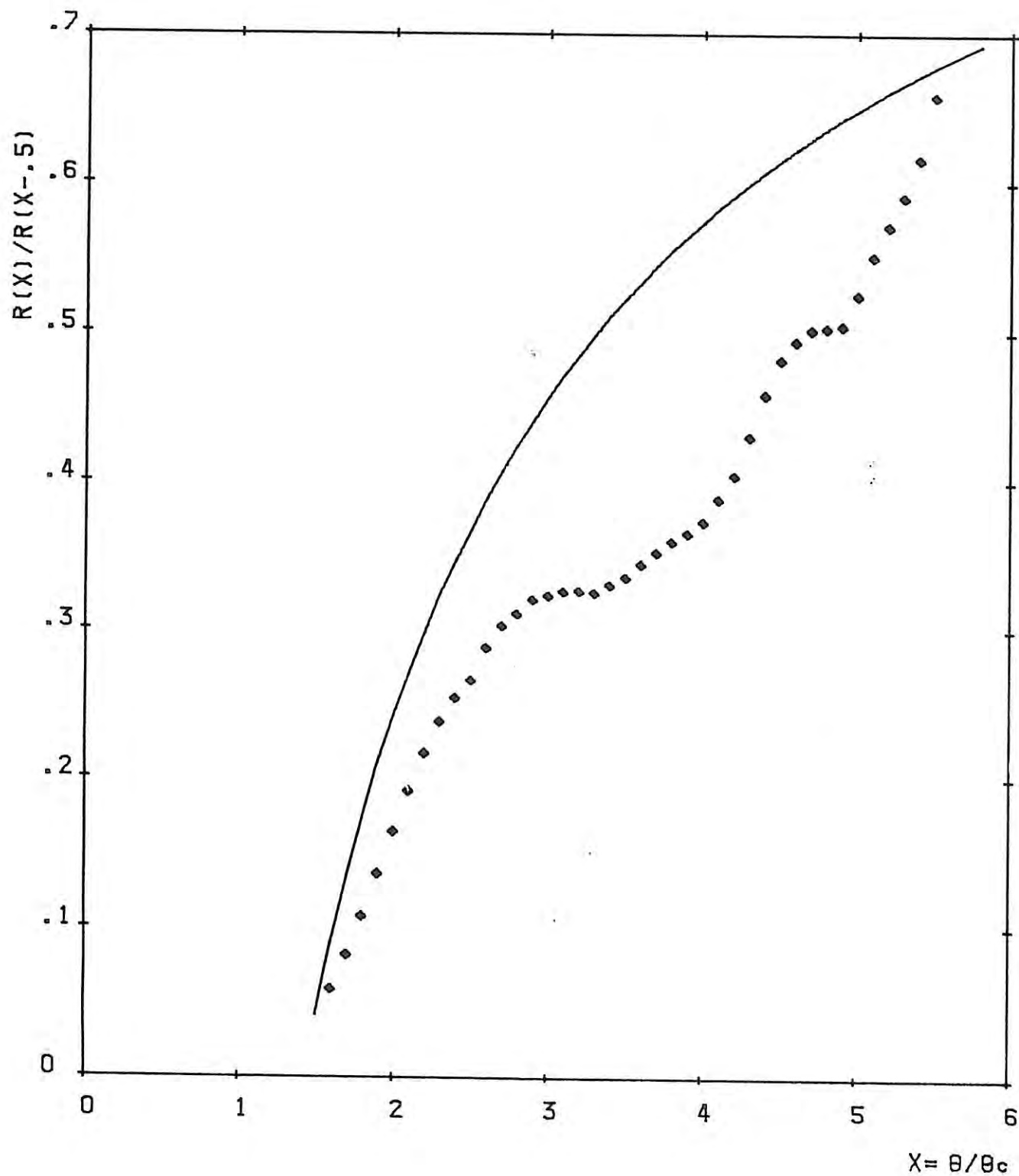


Figure 4: Courbe de réflectivité spéculaire du gallium.
 ■■■■ courbe expérimentale.
 ——— profil de densité en forme d'échelon.

Ces résultats confirment les conclusions de Lu et Rice [9]: ces auteurs avaient admis l'existence d'une zone interfaciale de 5.7 \AA à la surface du mercure avec un profil de densité variant comme une fonction tangente hyperbolique. Sur la figure 5 nous avons également reporté les résultats expérimentaux de Lu et Rice et on voit que l'accord avec nos mesures est excellent. Comme dans les deux séries d'expériences les conditions opératoires étaient différentes, il est peu probable que - dans l'éventualité d'une contamination - la surface ait présentée le même taux d'oxydation.

Pour examiner si la largeur de la zone de transition à l'interface mercure liquide-vapeur pouvait être imputée à un effet thermique, nous avons effectué des mesures à deux autres températures 240 K et 306 K: les courbes b et c (figure 6) montrent qu'à la précision des mesures et jusqu'à $5 \theta_c$ il n'existe pas de différence significative.

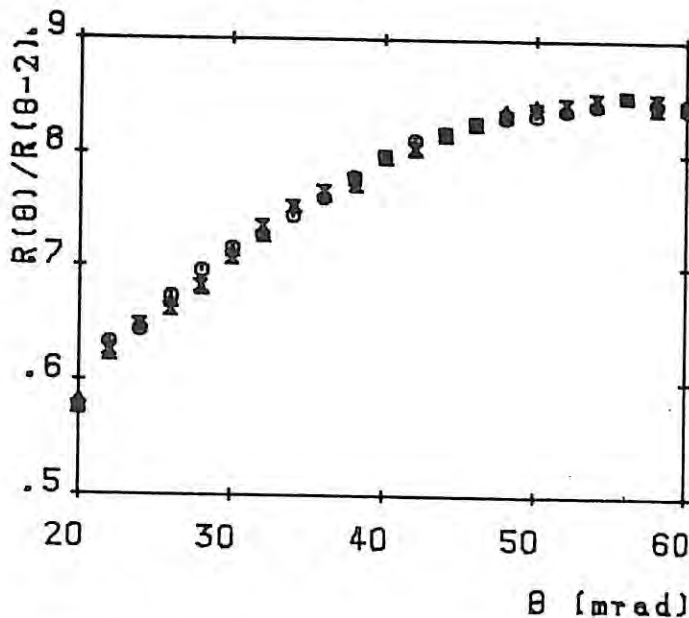


Figure 6: Rapport $R(\theta)/R(\theta-2)$ à:
 b. $\circ\circ\circ$ 240 K
 c. $\triangle\triangle\triangle$ 273 K
 d. $\times\times\times$ 306 K

Nous avons signalé (chapitre II) que si des différences existent entre deux types de profil (par exemple, monotone et oscillatoire) il est nécessaire d'effectuer les mesures jusqu'à des angles beaucoup plus élevés que $5 \theta_c$.

Nous avons dans une deuxième étape et à la température ambiante

répété les mesures de réflectivité sur la surface du mercure en utilisant comme source de rayons X un tube à anticathode de molybdène. Le bruit électronique de la chaîne de comptage est dans ce cas très faible (0.04 cp/s) et nous avons pu effectuer les mesures jusqu'à $10 \theta_c$. La figure 7 montre, pour trois valeurs de l'angle d'attaque θ_1 , correspondant respectivement à 4.2, 6.7 et 8.75 θ_c , l'intensité réfléchie au voisinage de la réflexion spéculaire et l'on voit qu'aux grands angles le signal émerge faiblement du bruit de fond. Les courbes en trait plein (figure 7) sont des fonctions de la forme $a_1 \exp[-a_2(\theta-\theta_1)^2] + a_3$, les paramètres a_1 , a_2 et a_3 ayant été ajustés par une méthode de moindre carré. La figure 8 représente la courbe de réflectivité du mercure liquide $R = R(x)$ jusqu'à $10 \theta_c$ tandis que la figure 9 montre la variation de $R(x)/R(x=0.5)$. Sur cette même figure nous avons reporté les points expérimentaux obtenus avec le rayonnement $\text{CrK}\alpha$ et l'on peut voir l'excellent accord dans la zone commune des mesures.

À partir des différentes séries d'expériences nous avons estimé que l'erreur sur la réflectivité ne dépasse pas 2% jusqu'à $7 \theta_c$ et est un peu plus élevée aux grands angles, de l'ordre de 4% vers $10 \theta_c$.

Grâce à ces résultats obtenus dans un domaine angulaire étendu, on peut conclure qu'un profil de densité de type tangente hyperbolique ne peut convenir: en effet à titre d'exemple nous avons tracé sur la figure 9 la fonction $R(x)/R(x=0.5)$ calculée à partir d'un profil de la forme:

$$f(\xi) = \frac{1}{1 + e^{2\xi/\omega}} \quad \text{avec} \quad \omega = 12 \gamma K_T$$

calculée à partir de la compressibilité $K_T = 4.22 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{dyne}$ et de la tension superficielle $\gamma = 484 \text{ dyne/cm}^2$ à 20°C ; on a en effet signalé au chapitre I que Mon et Stroud [13], avaient tenté de relier la largeur de la zone de transition liquide-vapeur aux grandeurs massiques K_T et γ . Si une telle allure de profil peut convenir, avec cependant quelques restrictions [14,15] pour les liquides diélectriques, la présence des électrons de conduction (et de leur propre profil de densité) semble compliquer le profil de densité ionique à la surface des métaux.

De fait, certains travaux théoriques récents admettent l'éventualité d'un profil ionique oscillatoire à la surface des métaux

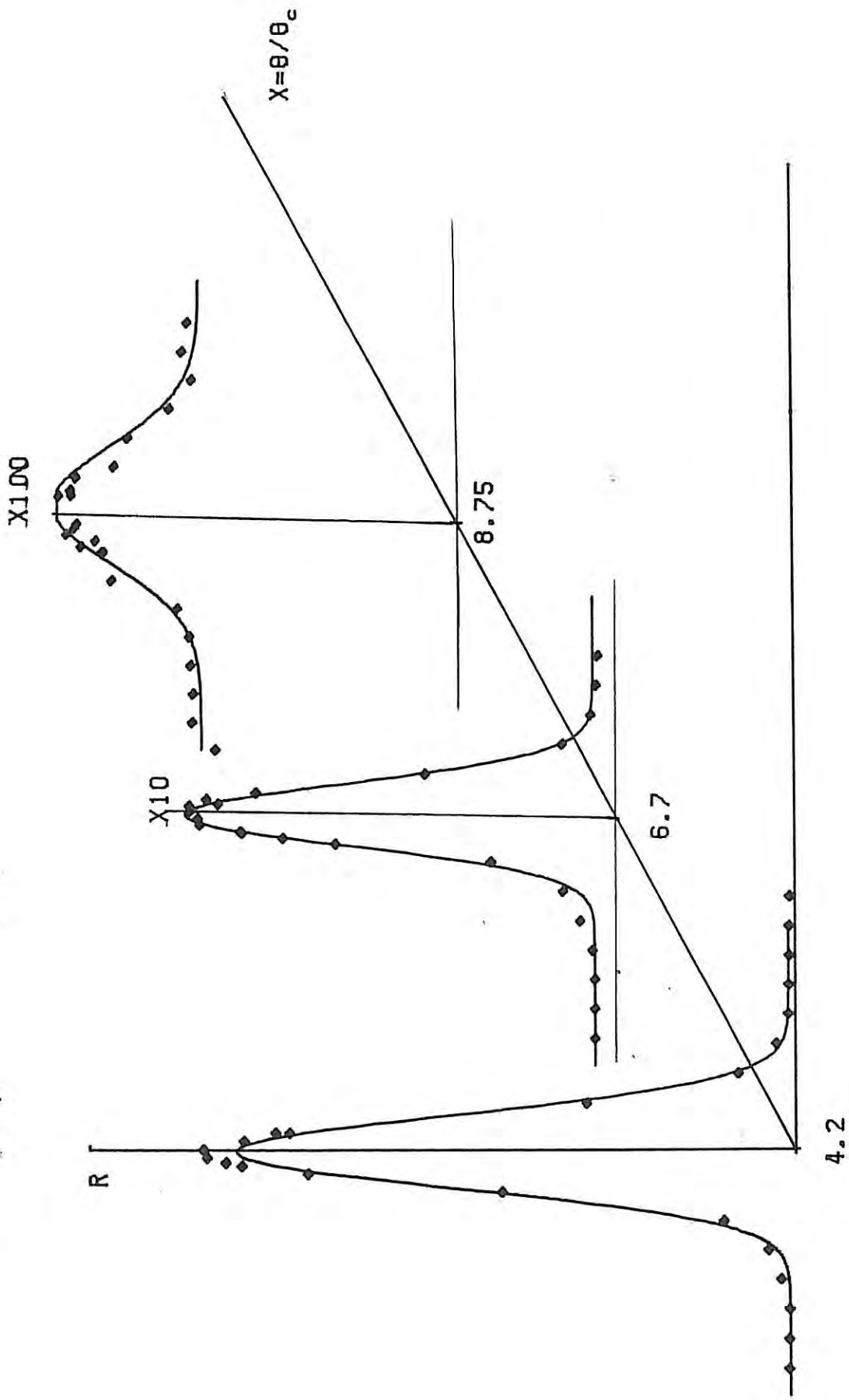


Figure 7: Intensité réfléchie au voisinage de la réflexion spéculaire pour plusieurs valeurs de l'angle d'attaque.

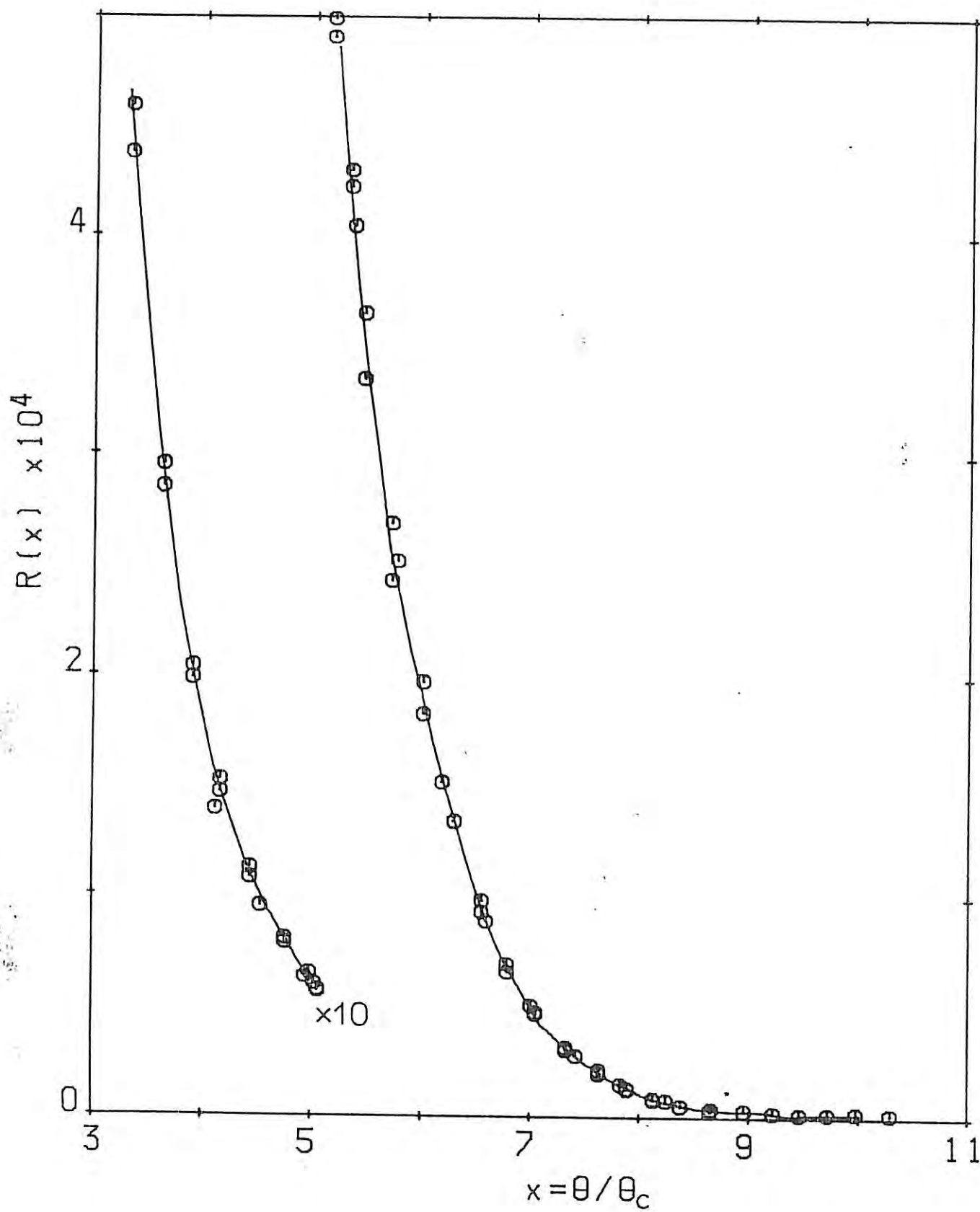


Figure 8: Courbe de réflectivité du mercure liquide.

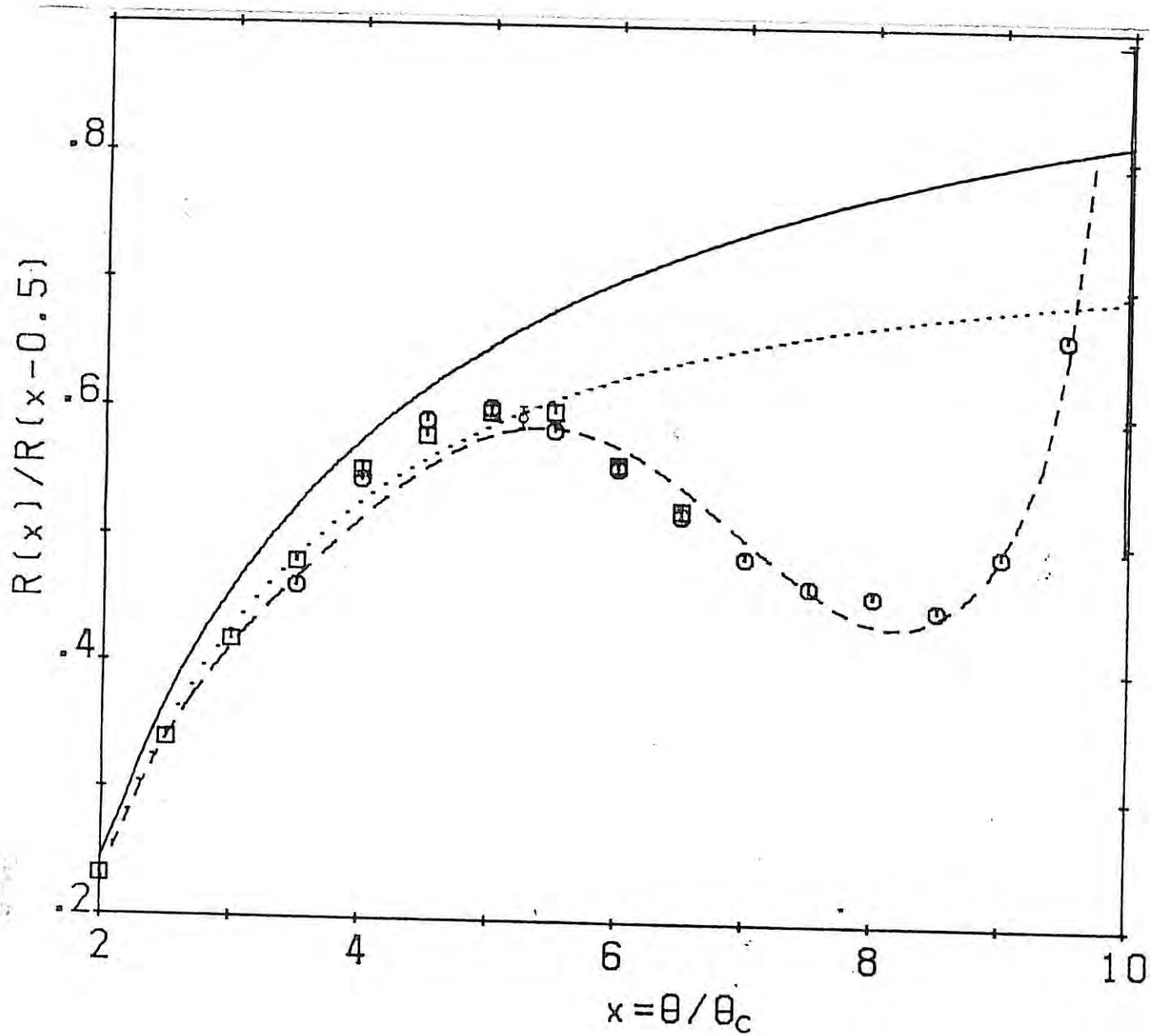


Figure 9: Rapport de réflectivité du mercure.

- ▣▣▣ : profil de densité en forme d'échelon.
- ⊙⊙⊙ : points expérimentaux avec le rayonnement CrK α .
- : modèle théorique.
- : profil de la forme:

$$f(z) = \frac{1}{1 + e^{2z/w}}$$

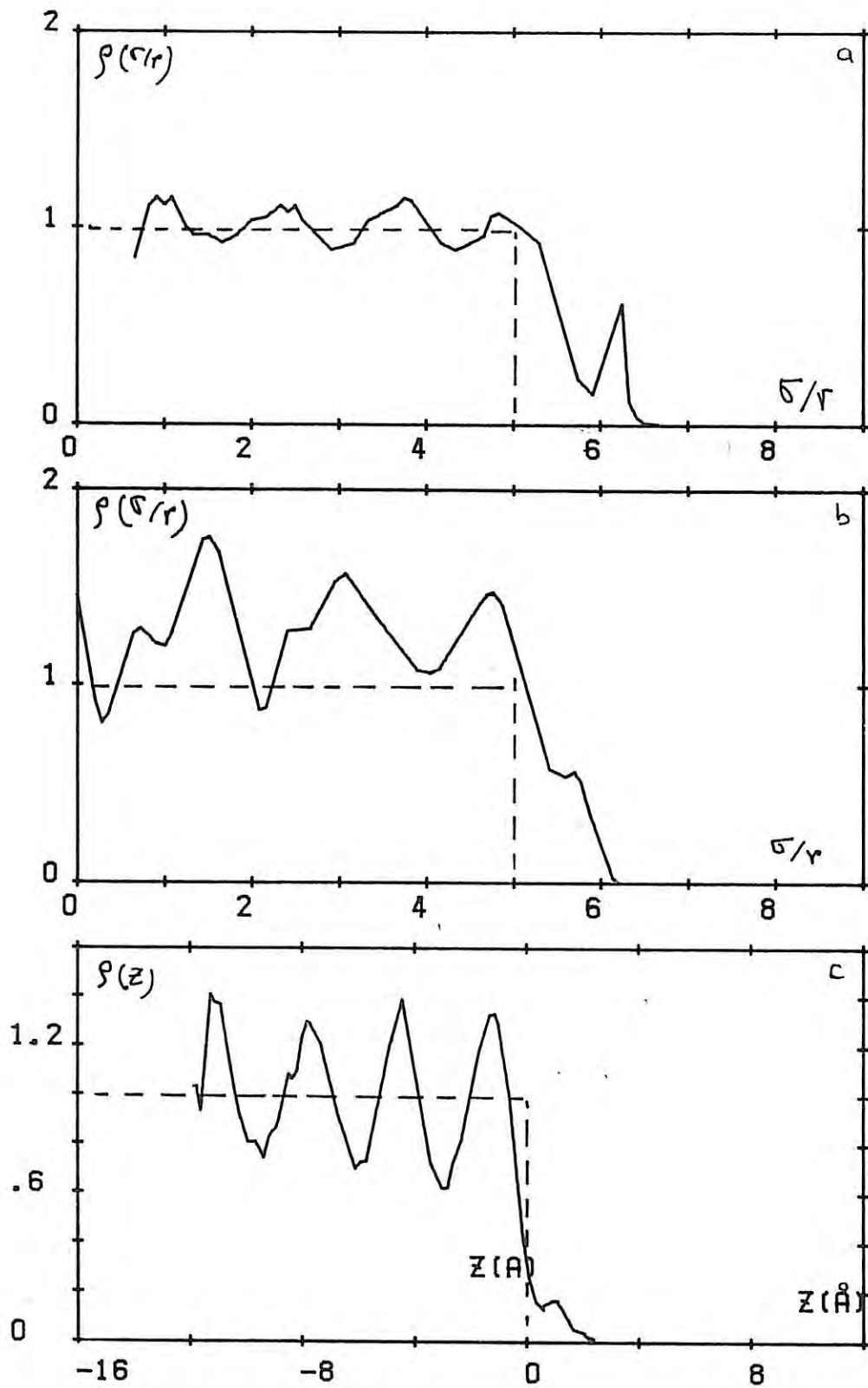


Figure 10: Quelques modèles de profil de densité issus de la simulation:
 a) Hg
 b) Na
 c) Cs.

liquides: par exemple Badiali et al. [16] proposent un profil ionique de la forme:

$$\rho(z) = \begin{cases} 1 - A \exp[\alpha(z-z_0)] \cos \gamma(z-z_0) & z \leq z_0 \\ 2 / 3\beta(z+B)^2 & z > z_0 \end{cases}$$

où A , B et z_0 sont calculés en fonction de α , β et γ pour satisfaire la condition de électroneutralité et la continuité de la fonction et de sa dérivée au point z_0 .

Des expériences de simulation sur ordinateur confirment ces hypothèses: Rice et al. [10] ont calculé, par la méthode de Monte-Carlo, les profils de densité à la surface de divers métaux. La figure 10 représente quelques-uns de ces résultats. A propos de la zone interfaciale mercure liquide-vapeur (figure 10a), Rice et d'Evelyn ont proposé un profil de densité de la forme

$$\rho(z) = \rho_2 \frac{1 + \frac{A_1 \sin(-2\pi z/A_2)}{1 + (z/A_3)^2}}{1 + \exp(z/A_4)} + A_5 \exp[-(z-A_6)^2/A_7^2]$$

Les valeurs des paramètres A_i sont données dans le tableau 2.

Nous avons calculé la réflectivité du mercure présentant un tel profil de densité (en utilisant la méthode de calcul décrite au chapitre II) et affiné, par une méthode de moindres carrés, les paramètres A_i de telle sorte que la courbe $R(X)/R(X-0.5)$ s'ajuste au mieux avec nos résultats expérimentaux.

Sur la figure 11 on montre la courbe obtenue avec les paramètres donnés dans le tableaux 2.

Tableau 2

Paramètres	Modèle	Expérience.
A_1	0.8	0.8
A_2	3.1	3.0
A_3	6.7	9.0
A_4	0.5	0.6
A_5	0.6	0.76
A_6	3.0	2.0
A_7	0.8	0.9

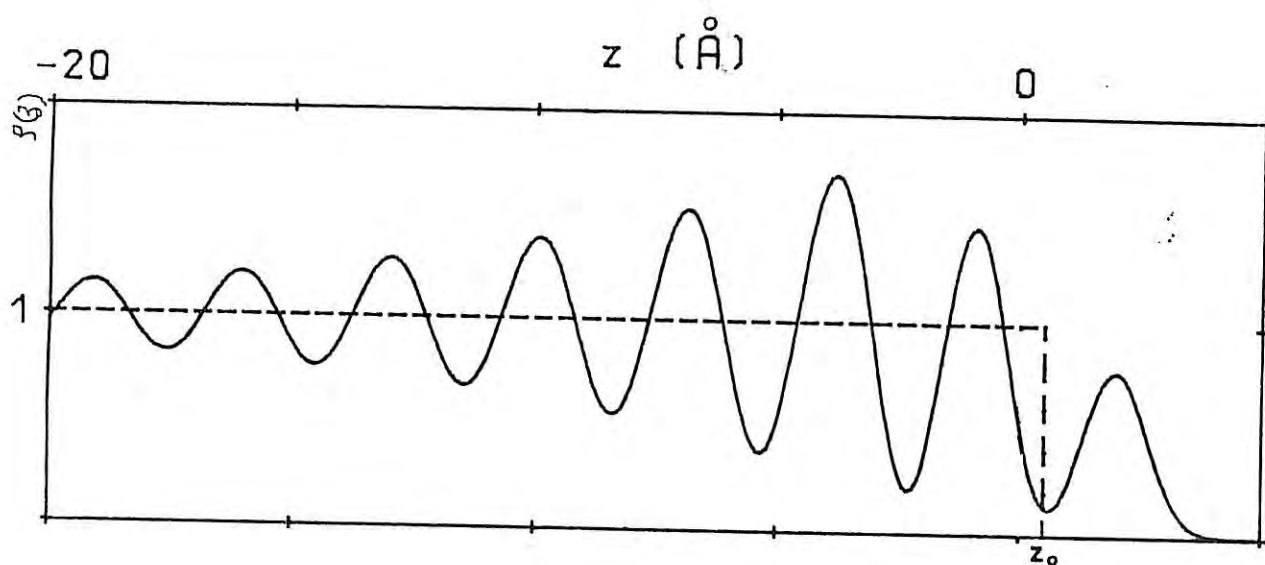


Figure 11: Modèle du profil issu de la simulation expérimentale.

Bien sûr le nombre de paramètres ajustables ($n=7$) est assez élevé mais il est remarquable de constater que les paramètres ajustés ont des valeurs très voisines de celles déterminées dans l'établissement du modèle (tableau 2). Un tel profil de densité à la surface du mercure serait du même type que celui prévu à partir d'une assemblée d'ions situés devant un mur [17].

La première oscillation dans le profil -du côté de la phase vapeur - est visible sur la plupart des modèles issus de la simulation (figure 10): Rice et al. attribuent ce maximum de densité à une couche adsorbée où s'effectue la transition métal-non métal. En effet, dans la phase liquide le métal est constitué d'ions baignant dans un fond continu d'électrons de conduction mais dans la phase vapeur les atomes sont neutres: la recombinaison des ions avec les électrons de conduction se fait, d'après ces auteurs [10] au voisinage de la surface. En admettant, comme le laissent supposer les récentes mesures d'ellipsométrie et de photoémission [18,19] que le profil électronique (représenté en pointillés sur la figure 11) a la forme d'un échelon, on peut essayer de déterminer la nature des espèces constituant la couche adsorbée: la position z_0 où le profil électronique $\rho^-(z)$ subit une discontinuité peut être calculée à partir de la condition d'électroneutralité:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \rho^+(z) dz = \int_{-\infty}^{z_0} \rho^-(z) dz$$

où $\rho^+(z)$ est le profil ionique, supposé être comparable au profil de densité que nous avons déduit des courbes de réflectivité. Il est alors aisé de calculer le potentiel de surface défini par:

$$\chi_m = 4\pi \int_{-\infty}^{+\infty} [\rho^-(z) - \rho^+(z)] z dz$$

En comparant χ_m ainsi calculé à la valeur estimée, 5.37 eV, du potentiel de surface du mercure, on peut conclure que la couche

adsorbée contient 30% d'ions et 70% d'atomes neutres.

Il est bon de signaler que plusieurs modèles de profil peuvent conduire à des courbes de réflectivité comparables. Toutefois dans nos conditions expérimentales et d'après l'interprétation de nos résultats de mesure, le modèle d'Evelyn et Rice apparait comme le plus satisfaisant.

BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE IV

- [1] A.H.Compton, Phil. Mag. 45 (1923) 1121.
- [2] H.Kiessig, Ann. Phys. 10 (1931) 769.
- [3] L.G.Parrat, Phys. Rev. 95 (1954) 359.
- [4] L.M.Rieser, J. Opt.Soc. Am. 47 (1957) 987.
- [5] Croce P., Pardo B., Nouv.Rev.Opt. Appl. 1 (1970) 229.
Croce P., Névoit L., Pardo B., Nouv. Rev. Opt. Appl. 3 (1972) 37.
Croce P., Névoit L., Revue de Phys. Appl. 11(1976) 113.
- [6] G.Devant, Thèse Orsay N° A 453 (1969).
- [7] L. Névoit, Thèse Orsay N° 1954 (1978).
- [8] V.H. Steps, Ann. der Phys. 5 (1933) 949.
- [9] B.C. Lu, S.A. Rice, J. Chem. Phys. 68 (1978) 5558.
- [10] D. Sluis, M.F. D'Evelyn, S.A. Rice, J. Chem. Phys. 78 (1983) 1611.
- [11] International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. 4 (Kynoch, Birmingham, 1974) pp. 62 et 149.
- [12] C. Ségaut, Thèse Paris, (1980).
- [13] K.K. Mon, D. Stroud, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 817.
- [14] P.G. de Gennes, J. Phys. Lett. 42 (1981) 377.
- [15] R. Henderson, Mol. Phys. 39 (1980) 709
- [16] M.L. Rosinberg, J.P. Badiali, J. Goodisman, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 4487.
- [17] J.P. Badiali, M.L. Rosinberg, D. Levesque, J.J. Weis, J. Phys. C: Solid State Phys. 16 (1983) 2183.
- [18] E.G. Wilson and S.A. Rice, Phys. Rev. 145 (1966) 55
- [19] F. Greuter, U. Gubler, J. Krieg, H. Preiswerk, P. Delhafen, Surf. Science 124 (1983) 489.
- [20] M.L. Rosinberg, Thèse Paris (1983).

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Depuis quelques décades, l'étude des surfaces suscite un énorme intérêt, tant sur le plan théorique qu'expérimental et l'on sait que des méthodes d'analyse extrêmement performantes ont été développées; pourtant les informations relatives à la structure en surface sont encore rares surtout en ce qui concerne les liquides. Si l'interface liquide-vapeur de systèmes relativement simples, comme l'argon liquide, est maintenant assez bien connue, au moins sur le plan théorique, il n'en est pas de même pour les métaux liquides. Il est vrai que l'on a affaire, dans ce cas, à un milieu à deux composants (ions + électrons de conduction) et les différentes tentatives théoriques que nous avons résumées dans le chapitre I conduisent à des descriptions de l'interface assez contradictoires; de plus, les grandeurs thermodynamiques que l'on peut déduire de ces modèles ne sont pas toujours en très bon accord avec les données expérimentales.

En raison de la profondeur de pénétration des rayonnements dans la matière, il n'existe pas jusqu'à présent de méthodes permettant d'établir la structure de l'interface à l'échelle de quelques couches atomiques comparables à la diffraction des neutrons, des rayons X ou même des électrons, techniques mises en oeuvre pour déterminer la structure des phases massiques. Depuis longtemps, on a tenté d'utiliser la réflexion de la lumière et, plus récemment la photoémission, pour déterminer le profil électronique à la surface des métaux liquides. Les mesures concernant le mercure sont nombreuses mais les interprétations des résultats ne sont pas toujours concordantes. Par ailleurs, ces méthodes optiques ne fournissent aucun renseignement sur la structure ionique superficielle.

En 1978, Rice et ses collaborateurs ont proposé puis réalisé une expérience de réflexion des rayons X à partir de laquelle il était possible de tester des profils de densité à l'interface liquide-vapeur; l'expérience, d'abord effectuée sur le mercure puis sur le césium liquides, a amené ces auteurs:

- i) à conclure à l'existence d'un profil de densité beaucoup plus

large que ceux prévus jusque là,

ii) à prévoir une zone superficielle plus structurée que la phase massive - bien que les mesures aient été réalisées dans un domaine angulaire trop restreint pour que la vérification de cette hypothèse puisse être effectuée. Ces résultats concernant à la fois les profils électronique et ionique ont été parfois controversés mais ils étaient les seuls dont on disposait.

Notre travail a eu pour but de reprendre ces mesures de réflexion spéculaire des rayons X, c'est-à-dire de participer à la réalisation d'un dispositif expérimental et tenter d'effectuer des mesures jusqu'à des angles tels que la discrimination entre différents modèles de profils de densité soit possible.

Nous avons rappelé dans le chapitre II les propriétés des ondes électromagnétiques avant de développer plus largement les particularités des rayons X: pour des angles d'attaque θ inférieurs à l'angle critique θ_c (typiquement $\theta_c = 0.5^\circ$), le rayonnement ne pénètre que de quelques nanomètres dans les matériaux condensés, l'intensité réfléchie spéculairement étant voisine de l'intensité incidente. Au delà de θ_c , l'intensité réfléchie décroît comme l'inverse de θ^4 si bien que vers $10 \theta_c$ elle est de 7 ordres de grandeurs inférieure à l'intensité incidente et un soin extrême doit être pris pour effectuer les mesures dans cette zone.

Les mesures de réflexion ont nécessité la réalisation d'un goniomètre spécial. Puisque les surfaces liquides sont, par nature, horizontales, les échantillons doivent être maintenus immobiles et à l'abri de vibrations qui engendreraient des ondes de surfaces. Le chapitre III du mémoire est consacré à la description du dispositif expérimental et à la technique des mesures. Le goniomètre proprement dit est une version modifiée d'un diffractomètre $\theta - \theta$ à axe horizontal. Afin de permettre un changement commode de la longueur d'onde sans changer la géométrie du goniomètre, un monochromateur à deux cristaux a été réalisé; les rayonnements caractéristiques K du tube à foyer fin, à anticathode de chrome ou de molybdène, ont été indifféremment utilisés. Pour accroître la précision des mesures, une chambre à ionisation disposée sur le trajet du faisceau incident a servi de moniteur à la chaîne de comptage. Enfin, un système antivibratoire électronique, asservi en hauteur, a permis de

s'affranchir des vibrations de la table supportant le goniomètre et des fluctuations du niveau de la surface libre réfléchissante. L'ensemble des opérations (commande pas à pas, lectures et enregistrement des données) a été assuré par un micro-ordinateur.

La courbe de réflectivité expérimentale étant supposée connue, on lui compare les courbes de réflectivité calculées à partir de modèles de profil de densité issus de travaux théoriques publiés. Ce calcul est effectué en subdivisant la zone de transition en un très grand nombre de strates, à chacune de celles-ci est associée une matrice de transfert caractéristique de la densité.

Le chapitre IV est consacré aux résultats concernant la réflexion sur le gallium et le mercure, métaux liquides à la température ambiante. Des mesures ont été également effectuées à 270 et 240 K sur la surface libre du mercure: aucune différence significative n'ayant été observée jusqu'à $6 \theta_c$, il a été conclu que l'agitation thermique n'avait pas d'incidence sur la largeur du profil de densité du mercure dans ce domaine de température et à la température ambiante. Jusqu'à $5 \theta_c$, nos résultats sont en parfait accord avec ceux de Rice et confirment l'existence d'un profil large [1].

Les mesures effectuées dans un domaine angulaire jusque-là inexploré (jusqu'à $10 \theta_c$) apportent des informations nouvelles: le profil de densité n'a pas la forme tangente hyperbolique souvent admise dans des modèles théoriques mais peut avoir une allure oscillatoire. Des travaux récents de simulation effectués sur ordinateur selon la méthode de Monte-Carlo proposent une description de l'interface dans laquelle la zone de transition métal liquide-vapeur est fortement structurée sur plusieurs couches atomiques, la distance entre chaque couche étant égale à la distance des proches voisins dans la phase massique. La courbe de réflectivité calculée à partir d'un tel profil est en très bon accord avec la courbe expérimentale que nous avons déterminée jusqu'à $10 \theta_c$ [2].

Il est clair que l'on ne dispose ici que d'une détermination indirecte du profil de densité et il n'est pas certain que plusieurs types de profils ne conduisent pas à des courbes de réflectivité comparables. Des variantes de la méthode de réflexion des rayons X sont envisagées mais elles nécessitent l'emploi de rayonnement à haut

flux: elles consistent à utiliser le fait qu'au-dessous de l'angle critique θ_c , la pénétration des rayons X ne dépasse pas quelques nanomètres et qu'il est alors possible d'effectuer des mesures de structure fine d'absorption X (RefLEXAFS) ou de diffraction superficielle en réflexion "totale" (ToReXD). De telles expériences sont en cours d'installation: elles utilisent le rayonnement synchrotron de l'anneau DCI du LURE à Orsay.

- [1] L. BOSIO, R. CORTES, A. DEFRAIN and M. OUMEZINE, J. non Crystal. Sol. 61 (1984) 697.
- [2] L. BOSIO et M. OUMEZINE, J. Chem. Phys. 80 (1984) 959