



HAL
open science

**Etude de différentes formes d'ordre et de désordre: i)
quasicristal et microcristal, ii) phénomènes
orientationnels dans les fullerènes**

Pascale Launois

► **To cite this version:**

Pascale Launois. Etude de différentes formes d'ordre et de désordre: i) quasicristal et microcristal, ii) phénomènes orientationnels dans les fullerènes. Physique [physics]. Université Paris Sud - Paris XI, 1999. tel-00007306

HAL Id: tel-00007306

<https://theses.hal.science/tel-00007306v1>

Submitted on 5 Nov 2004

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.

Université de Paris Sud
Centre d'Orsay

HABILITATION A DIRIGER LES RECHERCHES

Spécialité Sciences Physiques

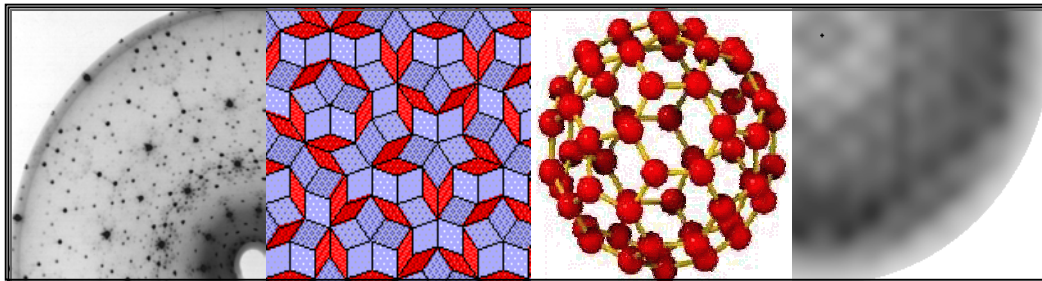
présentée par

Pascale Launois

ETUDE DE DIFFERENTES FORMES D'ORDRE ET DE DESORDRE:

❖ QUASICRISTAL ET MICROCRISTAL

❖ PHENOMENES ORIENTATIONNELS DANS LES FULLERENES



Soutenue le 15 novembre 1999 devant la commission

Mme M. Lambert

Présidente

M. M. Descamps

M. L. Forro

M. D. Gratias

M. K.H. Michel

M. R. Moret

*A Huguette et Daniel,
à Philippe,
à Julie et Marine.*

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier J.P. Pouget et R. Moret, qui se sont succédés à la tête du groupe « Organisation et dynamique de la matière condensée » (groupe « rayons X ») depuis mon arrivée, ainsi que l'ensemble des membres du groupe. Je remercie également M. Héritier et J. Charvolin, directeurs du laboratoire de Physique des Solides d'Orsay.

Mme M. Lambert, MM. M. Descamps, L. Forro, D. Gratias, K.H. Michel et R. Moret ont accepté de constituer la commission de mon habilitation et MM. L. Forro, D. Gratias et K.H. Michel ont aussi accepté d'être rapporteurs sur mon travail ; je leur exprime à tous mes sincères remerciements.

En 1989, Marianne Lambert m'a initiée aux quasicristaux et microcristaux et elle m'a ensuite fait bénéficier de nombreuses discussions tout au long de mon travail ; je lui exprime ma vive reconnaissance. Je remercie aussi Françoise Dénoyer pour nos premières années de collaboration. Robert Reich m'a apporté ses compétences en métallurgie. J'ai avec grand plaisir encadré la thèse de Manfred Fettweis entre 1991 et 1994. Je souhaite enfin adresser mes remerciements à mes autres collaborateurs directs, tant expérimentateurs que théoriciens : Marc Audier, Eric Cockayne, Gerrit Coddens, Chuang Dong, Jean-Marie Dubois, Mike Widom et Rolf Wittmann.

J'ai rejoint le groupe de travail formé par Roger Moret et Sylvain Ravy sur le C_{60} fin 1994, et je tiens à les remercier chaleureusement et avec amitié pour leur accueil, dans une ambiance de travail très sympathique, ainsi que pour nos collaborations qui m'ont apporté des ouvertures scientifiques nouvelles. C'est sur le thème des fullerènes que j'ai principalement travaillé ces cinq dernières années. Je voudrais aussi remercier vivement les autres personnes avec qui j'ai fortement collaboré : Jim Hone, Alain Pénicaud et Bertil Sundqvist.

Les expériences de diffusion des rayons X n'auraient pu être réalisées sans les échantillons de qualité souvent exceptionnelle réalisés par Jean Marie Godard, et maintenant par Nicole Blanchard ; je les remercie sincèrement.

L'ensemble de mon travail s'est nourri de nombreux échanges scientifiques ou a été rendu possible par l'aide technique que j'ai reçue. Je voudrais donc aussi adresser mes remerciements à : Slava Agafonov, Pierre-Antoine Albouy, Eric Anglaret, Henry Alloul, Patrick Bernier, Hélène Bouchiat, Véronique Brouet, Victor Buntar, Marko Burghard, John R.D. Copley, Claude Coulon, Didier Dallé, Louis Deschamps, Jean Doucet, Michel Duneau, Eric Elkaim, Steve Erwin, Laszlo Forro, Pascale Foury-Leylekian, Jean-Christophe Gabriel, Denis Gratias, Benjamin Grushko, Rolf Heid, Michel Héritier, Alfred Hüller, Christian Janot, Ted Janssen, Denis Jérôme, Brahim Kasmi, Jean-Pierre Lauriat, Karl-H. Michel, Fernande Moussa, Norbert Nemes, Krzysztof Parlinski, Denis Petermann, Jean-Paul Pouget, Werner Press, Philippe Rabiller, Bertrand Reulet, Eric Sandré, Serguei Savin, Barbara Simovic, Odile Stephan, Bertrand Toudic, Michèle Veber, Jean-Pierre Wagner, Fred Wudl et Alex Zettl.

TABLE DES MATIERES

PREAMBULE	1
CHAPITRE I : ORDRE-DESORDRE DANS LES SOLIDES ET DIFFUSION DES RAYONS X	6
I.A. CRISTAUX ET MATERIAUX AMORPHES.....	7
I.B. INCOMMENSURABLES ET QUASICRISTAUX.....	9
I.C. « ORDRE » ET DIFFRACTION	15
I.D. DESORDRE ET DIFFUSION DIFFUSE	17
CHAPITRE II : MICROCRISTAL ET QUASICRISTAL : AL-CU-CO(-SI) DECAGONAL	22
II.A. INTRODUCTION.....	22
II.A.1. <i>Quasicristaux et macles cristallines</i>	22
II.A.2. <i>Microcristal et approximant</i>	23
II.A.3. <i>Où sont les atomes dans un quasicristal?</i>	25
II.A.4. <i>Propriétés physiques des quasicristaux</i>	25
II.A.5. <i>Motivations de notre étude</i>	26
II.B. QUASICRISTAL AL-CU-CO(-SI) : MODELES STRUCTURAUX.....	27
II.C. ETAT MICROCRISTALLIN DANS L'ALLIAGE AL-CU-CO(-SI) A TEMPERATURE AMBIANTE.....	32
II.C.1. <i>Mise en évidence de l'état microcristallin</i>	32
II.C.2. <i>Distinction entre microcristal et quasicristal</i>	37
II.C.3. <i>Positions atomiques</i>	38
II. D. TRANSITION MICROCRISTAL-QUASICRISTAL.....	42
II.D.1. <i>Mise en évidence</i>	42
II.D.2. <i>Un modèle simple</i>	45
II.D.3. <i>Stabilité des phases quasicristalline et microcristalline</i>	49
II.E. CONCLUSIONS.....	50
II.F. ANNEXE: SUPER-ESPACES DU PAVAGE DE PENROSE OU D'AL-CU-CO(-SI) DECAGONAL	51
II.F.1. <i>Pavage de Penrose à 4 ou à 5 dimensions</i>	51
II.F.2. <i>Al-Cu-Co(-Si) quasicristallin à 4 ou à 5 dimensions</i>	53
II.F.3. <i>Approximants d'Al-Cu-Co(-Si) dans le formalisme du super-espace</i>	54
CHAPITRE III : ORDRE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL DANS LES FULLERENES	56
III.A. FULLERENES ET COMPOSES DERIVES : UNE INTRODUCTION.....	56
III. B. ORDRE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL DANS LE C ₆₀ PUR.....	60
III.B.1. <i>Propriétés structurales et dynamiques</i>	61
III.B.2. <i>Modèles d'interactions intermoléculaires</i>	63
III. B. 3. <i>Cadre théorique</i>	65

<i>III.B.4. Orientations moléculaires.</i>	70
<i>III.B.5. Corrélations orientationnelles entre molécules.</i>	76
<i>III.B.6. Interactions et orientations moléculaires dans le C₆₀ : conclusions.</i>	87
III.C. AC ₆₀ (A=K, RB) : ORIENTATIONS RELATIVES DES CHAINES POLYMERISEES ET PROPRIETES PHYSIQUES	89
<i>III.C.1. Position du problème</i>	89
<i>III.C.2. Analyse structurale.</i>	90
<i>III.C.3. Lien avec les propriétés physiques.</i>	95
III. D. CONCLUSIONS.....	96
III.E. PERSPECTIVES.....	98
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	99

PREAMBULE

Mon activité de recherche a porté sur l'étude des propriétés structurales ou dynamiques de différents composés. Je m'intéresse aux incommensurables et aux quasicristaux, où l'ordre est plus complexe que dans les cristaux, ainsi qu'aux composés à base de fullerènes, qui sont le siège d'intéressants phénomènes de mise en ordre orientationnel. Les termes d'ordre, d'ordre local ou de désordre reviendront souvent dans ce manuscrit. Je mettrai aussi l'accent sur le lien étroit entre propriétés structurales et propriétés physiques.

De 1985 à 1987, j'ai effectué au laboratoire Léon Brillouin, sous la direction de F. Moussa, une thèse intitulée : "Etude par diffusion inélastique de neutrons et sous pression hydrostatique de la dynamique des phases cristallines des para-polyphényles". Cette thèse, soutenue à l'Université de Paris Sud le 13 octobre 1987, porte sur :

- les phasons et amplitudons dans la phase incommensurable II du biphenyle
- le changement de nature des transitions de phases structurales du p-terphenyle.

Les phasons et amplitudons, excitations spécifiques des phases incommensurables, ont pu être mis en évidence à partir de 1980 dans des systèmes de paramètre d'ordre de dimension 2. Ma thèse présente la première observation de ces modes dans un système plus compliqué, dont le paramètre d'ordre a pour dimension 4 ; ce travail expérimental a été analysé dans le cadre de la théorie de Ginzburg-Landau (1,3,30,32). Enfin, dans le p-terphenyle, une étude de dynamique prétransitionnelle a montré que la transition de phase de nature ordre-désordre à pression atmosphérique devient displacive sous pression ; ceci s'explique par un modèle de compétition entre interactions intra et intermoléculaires (29,31).

Dans la continuation de mon travail de thèse (thématiques : phases incommensurables, transitions de phases, rôle de la pression, et/ou technique de diffusion des neutrons), j'ai participé :

- à l'étude par diffusion élastique et inélastique des neutrons de la phase incommensurable de l'oxalate d'ammonium et de la transition vers cette phase (2,6),
- à l'étude par diffusion inélastique des neutrons de la dynamique prétransitionnelle dans l'anthracène-tétracyanobenzène (19,33),
- à l'étude de la dynamique prétransitionnelle dans les verres de protons incommensurables $Rb_x(ND_4)_{1-x}D_2PO_4$ (18),
- à l'étude des phonons dans les phases ferroélectriques et paraélectriques du tantalate de lithium (8),
- à la caractérisation structurale de la phase incommensurable du bis(4-chlorophényl)sulfone (9),
- à une nouvelle analyse de la transition de phase du phosphate de plomb (10).

Les incommensurables forment un cas particulier de solides plus complexes : les quasicristaux, qui ont été découverts en 1984. De fin 1989 à 1994, mes recherches ont essentiellement porté sur le thème des quasicristaux, en utilisant la technique de diffraction des rayons X. Les expériences ont été réalisées au Laboratoire de Physique des Solides (LPS) d'Orsay

PREAMBULE

ou, quand nécessaire, avec le rayonnement synchrotron du LURE.

J'ai principalement étudié l'alliage décagonal Al-Cu-Co(-Si). Tout au long de mon travail, j'ai collaboré avec M. Lambert et F. Dénoyer. J'ai encadré un thésitif, M. Fettweis, de fin 1991 à fin 1994 (il a soutenu sa thèse à Orsay, le 21/10/94.). R. Wittmann, post-doctorant, a pris part aux études en 1993-1994. Les approches théoriques présentées en (5,36,40) sont le fruit de collaborations avec G. Coddens, M. Widom et E. Cockayne (post-doctorant). Les premiers résultats ont été obtenus en collaboration avec M. Audier, C. Dong and J.M. Dubois, sur des échantillons préparés par C. Dong et J.M. Dubois. Les échantillons ont ensuite été élaborés au LPS par J.M. Godard et R. Reich.

Mon travail a débuté peu après l'élaboration des premiers échantillons de bonne qualité cristalline. A température ambiante, l'étude détaillée des positions des pics de Bragg a permis de montrer que les échantillons étaient dans un état microcristallin, i.e. formés de macles de domaines cohérents d'une phase cristalline approximante (4,11,13,34,35,37,39,41). L'analyse des intensités diffractées a montré certaines lacunes importantes du modèle structural le plus utilisé (11) ; des considérations énergétiques ont aussi été présentées (40). Cette étude a été suivie d'expériences de diffraction en fonction de la température, qui ont mis en évidence une transition réversible microcristal-quasicristal à haute température (12). Ce résultat est intéressant dans le cadre des discussions sur la stabilisation énergétique ou entropique des quasicristaux.

J'ai par ailleurs participé aux études sur l'alliage icosaédrique Al-Cu-Fe menées par F. Dénoyer : état microcristallin (7) ou phase quasicristalline modulée (38).

Enfin, en collaboration avec G. Coddens, j'ai effectué un travail de vulgarisation sur les quasicristaux (26-28).

Depuis fin 1994, je me suis tournée vers un sujet différent : les fullerènes, en utilisant toujours la technique de diffusion des rayons X sur monocristaux, au LPS. Le C_{60} , molécule presque sphérique, présente de nombreux phénomènes d'ordre ou de désordre orientationnel, qui peuvent être bien appréhendés en utilisant la technique de diffusion diffuse des rayons X. Ces effets orientationnels sont intéressants par leur richesse, mais aussi parce qu'ils permettent d'évaluer des grandeurs physiques telles que les interactions intermoléculaires ou parce qu'ils influencent les propriétés électroniques des composés.

En collaboration avec S. Ravy et R. Moret, j'ai d'abord travaillé sur le composé C_{60} pur (monocristaux réalisés par J.M. Godard) (14-17,20,23,43,44,48). L'accent a été mis sur l'étude de la diffusion diffuse dans ce composé, et sur sa simulation à partir de modèles d'interactions intermoléculaires (15,16,20). Le C_{60} présente aussi la propriété de polymériser à l'état solide, sous pression pour le composé pur ou à pression atmosphérique dans les composés dopés tels que KC_{60} et RbC_{60} . J'ai étudié, avec R. Moret, des monocristaux de ces composés (21,22,24,42,45-47,49). Les orientations relatives des chaînes apparaissent comme un paramètre important pour comprendre les propriétés électroniques de KC_{60} et RbC_{60} (22,47,49). Les échantillons ont été obtenus grâce à deux collaborations : l'une avec B. Sundqvist, en Suède, et l'autre avec J. Hone et A. Zettl, aux Etats-Unis.

Enfin, je travaille aussi, dans le cadre de plusieurs collaborations (A. Pénicaud et C. Coulon, Bordeaux, V. Buntar, Autriche, F. Wudl, USA, J.-C. Gabriel, Nantes, groupe de P. Bernier à Montpellier, M. Burghard, Allemagne, R. Moret, P.A. Albouy, LPS) sur les composés C_{70} , $(P(C_6H_5)_4)_2Br_xCl_{1-x}C_{60}$ (25), K_3C_{60} , azafullerène ($C_{59}N$) et sur les nanotubes. L'intérêt de ces études sera présenté en conclusion du mémoire.

Le premier chapitre discute des différents types d'ordre et du désordre dans les solides, ainsi que de la diffusion des rayons X et de son adéquation pour l'étude de ces phénomènes d'ordre ou de

désordre. Il introduit ainsi les chapitres II et III, qui traitent respectivement des deux sujets principaux sur lesquels j'ai travaillé depuis ma thèse : les quasicristaux et les fullerènes.

LISTE DE PUBLICATIONS

Publications dans des revues

- (1) *Neutron observation of phase and amplitude modes in an $n=4$ incommensurate system*
F. Moussa, P. Launois, M.-H. Lemée and H. Cailleau, Phys. Rev. B **36**, pp. 8951-8954 (1988)
- (2) *A pressure-induced incommensurate phase in ammonium hydrogen oxalate hemihydrate*
M. Krauzman, J.L. Godet, R.M. Pick, H. Poulet, N. Toupry, L. Bosio, M. Debeau, P. Launois and F. Moussa, Europhysics Lett. **6**, pp.37-42 (1988)
- (3) *Phase and amplitude modes in the $n=4$ incommensurate phase II of biphenyl : neutron scattering experiments and theoretical results*
P. Launois, F. Moussa, M.-H. Lemée-Cailleau and H. Cailleau, Phys. Rev. B **40**, pp. 5042- 5055 (1989)
- (4) *Decagonal phases : non-quasicrystalline microcrystalline state in an Al-Cu-Co-Si alloy*
P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J.-M. Dubois and M. Lambert, Europh. Lett. **13**, pp. 629-634 (1990) ; **14**, p. 283 (1991)
- (5) *A model for a transition from a microcrystalline to a quasicrystalline state*
G. Coddens and P. Launois, J. Phys. I France **1**, pp. 993-998 (1991)
- (6) *Phase transition in $C_2O_4DND_4, \frac{1}{2} D_2O$: a coherent inelastic neutron scattering study*
M. Krauzman, M. Debeau, R.M. Pick, M. Quilichini, P. Launois and F. Moussa , J. Phys. I France **2**, pp. 329-351 (1992)
- (7) *Icosahedral non-quasicrystalline Al-Cu-Fe*
T. Motsch, F. Dénoyer, P. Launois and M. Lambert, J. Phys. I France **2**, pp. 861-870 (1992)
- (8) *Inelastic neutron scattering of lithium tantalate studied in the ferroelectric and paraelectric phases*
G. Cheng, B. Hennion, P. Launois, M. Xianlin, X. Binchao and J. Yimin, J. Phys. : Condens. Matter **5**, pp. 2707-2718 (1993)
- (9) *Elastic neutron scattering study of high order satellites in the incommensurate phase of bis(4-chlorophenyl)sulfone*
J. Etrillard, J. Even, M. Sougoti, P. Launois, S. Longeville and B. Toudic, Solid State Comm. **87**, pp. 47-51 (1993)
- (10) *New aspects of the phase transition of lead phosphate $Pb_3(PO_4)_2$ evidenced by synchrotron X-ray diffuse scattering experiments*
P. Launois, M. Fettweis, F. Dénoyer and M. Lambert, Europhysics Lett. **26**, pp. 595-600 (1994)
- (11) *Decagonal quasicrystalline and microcrystalline structures : the specific case of Al-Cu-Co(-Si)*
M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer, R. Reich and M. Lambert, Phys. Rev. B **49**, pp. 15573-15587 (1994)
- (12) *Evidence of a reversible microcrystal-quasicrystal phase transition in decagonal Al-Cu-Co(-Si)*
M. Fettweis, P. Launois, R. Reich, R. Wittmann and F. Dénoyer, Phys. Rev. B **51**, pp. 6700-6703 (1995)
- (13) *The microcrystalline state of slowly solidified decaprismatic needles*
R. Wittmann, M. Fettweis, P. Launois, R. Reich and F. Dénoyer, Philos. Mag. Lett. **71**, pp. 147-152 (1995)
- (14) *Comment on "X-ray study of glassy behaviour in C_{60} single crystals" and "Structural relaxation in glassy phase of C_{60} "*
R. Moret, P. Launois and S. Ravy, J. of the Phys. Soc. of Japan **64**, p.1862 (1995)
- (15) *Diffuse scattering and orientational correlations in solid C_{60}*
P. Launois, S. Ravy and R. Moret, Phys. Rev. B **52**, pp. 5414-5425 (1995)
- (16) *Analysis of the X-ray diffuse scattering of C_{60} from microscopic models*

PREAMBULE

- S. Ravy, P. Launois and R. Moret, Phys. Rev. B 53, pp. 10532-10535 (1996); 54, 17224 (1996)
(17) *Molecular orientational ordering in solid C₆₀*
- R. Moret, P. Launois and S. Ravy, Fullerene Science and Technology 4 (6), pp. 1287-1298 (1996)
(18) *Pretransitional cooperative dynamics in the incommensurate freezing of DRADP glass : a neutron scattering study*
- F. Moussa, E. Courtens and P. Launois, Europhys. Lett. 33, pp. 129-134 (1996)
(19) *Pretransitional dynamics of the structural phase transition in anthracène-TCNB : a comparison of Raman-scattering and inelastic-neutron-scattering experiments*
- P. Bourges, M.H. Lemée-Cailleau, P. Launois, C. Ecolivet, H. Cailleau, F. Moussa, A. Mierzejewski, Phys. Rev. B 54, 15002-15015 (1996)
(20) *Tests of current models of intermolecular potentials against X-ray diffuse scattering in C₆₀*
- P. Launois, S. Ravy and R. Moret, Phys. Rev. B 55, pp. 2651-2665 (1997) ; 56, 7019 (1997)
(21) *First X-ray diffraction analysis of pressure polymerized C₆₀ single crystals.*
- R. Moret, P. Launois, P.A. Persson and B. Sundqvist, Europh. Lett . 40, pp. 55-60 (1997)
(22) *Evidence for distinct polymer chain orientations in KC₆₀ and RbC₆₀*
- P. Launois, R. Moret, J. Hone, A. Zettl, Phys. Rev. Lett. 81, 4420-4423 (1998)
(23) *Interactions and molecular orientations in solid C₆₀*
- P. Launois, S. Ravy et R. Moret, International Journal of Modern Physics B 13, 253-281 (1999). Article de revue.
(24) *High-pressure synthesis, structural and Raman studies of a two-dimensional polymer crystal of C₆₀*
- R. Moret, P. Launois, T. Wågberg et B. Sundqvist, article soumis.
(25) *Ordering phenomena in C₆₀-tetraphenylphosphonium bromide*
- P. Launois, R. Moret, N.R. de Souza et A. Pénicaud, article soumis.

Articles de vulgarisation

- (26) *Symétries interdites et quasicristaux*
P. Launois et G. Coddens, Aspects de la recherche 1992-1993, pp.50-55.
- (27) *Symétries interdites et quasicristaux*, P. Launois et G. Coddens, Clefs CEA N° 30 (1995) pp. 24-33.
- (28) *Quasicrystals : a new type of organization in condensed matter.*
G. Coddens and P. Launois, Endeavour 20, pp. 16-21 (1996)

Publications de conférences

- (29) *Dynamics and pressure dependence of conformational instabilities in crystalline p-polyphenyls*
P. Launois, A. Girard, H. Cailleau, F. Moussa, B. Toudic, Y. Delugeard, J. Baudour, L. Bernard, C. Vettier, R. Serve and J. Mons, Dynamics of Molecular Crystals, J. Lascombe Ed., pp. 155-161 (1987).
- (30) *Phasons and amplitudons in an n=4 incommensurate structure : phase II of biphenyl under pressure*
P. Launois, M.H. Lemée, H. Cailleau, F. Moussa and J. Mons, Ferroelectrics 78, pp. 137-144 (1988).
- (31) *Pressure dependence of conformational instabilities in crystalline p-terphenyl*
B. Toudic, P. Launois, F. Moussa, A. Girard and H. Cailleau, Ferroelectrics 80, pp. 241-244 (1988)
- (32) *Neutron and Raman studies of the n=4 incommensurate biphenyl*
M.-H. Lemée, P. Launois, F. Moussa, A. Girard, Y. Delugeard and H. Cailleau, Physica B 156, pp. 17-19 (1989).
- (33) *Neutron and Raman scattering study of the soft mode behaviour at the structural phase transition in A-TCNB*
Ph. Bourges, M.-H. Lemée-Cailleau, P. Launois, F. Moussa, H. Cailleau, C. Ecolivet and A. Mierzejewski, Ferroelectrics 109, pp. 69-74 (1990).
- (34) *Al-Co-Cu-Si and Al-Co-Cu microcrystalline and quasicrystalline phases of decagonal symmetry*
M. Audier, P. Launois, F. Dénoyer, M. Lambert, C. Dong and J.M. Dubois, Microsc. Microanal. Microstruct. 1, pp. 417- 422 (1990).
- (35) *X-ray diffraction study of a decagonal Al-Cu-Co-Si alloy*

- P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, J.M. Godard, R. Reich and M. Lambert, in 'Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals', ed. J.M. Pérez-Mato *et al.*, World scientific (1991) pp. 545-554.
- (36) *A model for a quasicrystal to microcrystal transition*
P. Launois and G. Coddens, in 'Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals', ed. J.M. Pérez-Mato *et al.*, World scientific (1991) pp. 634-636.
- (37) *Diffraction patterns of Al-Cu-Co(-Si) : microcrystalline or quasicrystalline phases?*
M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer, R. Reich, J.M. Godard and M. Lambert, *J. of Non-Crystalline Solids* 153&154, pp. 24-27 (1993).
- (38) *On the phase transition mechanism in Al-Cu-Fe : structural analysis of the modulated quasicrystalline and of the microcrystalline states*
F. Dénoyer, P. Launois, T. Motsch and M. Lambert, *J. of Non-Crystalline Solids* 153&154, pp. 595-599 (1993).
- (39) *Decagonal quasicrystalline and microcrystalline structures : Al-Cu-Co(-Si)*
M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer and M. Lambert, *Materials Science Forum* 150&151, pp. 267-274 (1994).
- (40) *Aluminium-cobalt pair potentials and the structure of decagonal Al-Cu-Co*
E. Cockayne, M. Widom, P. Launois, M. Fettweis and F. Dénoyer, in 'Aperiodic'94', G. Chapuis and W. Paciorek Ed., World Scientific, Singapore (1995), pp. 578-582.
- (41) *Comparing the structure of differently produced Al-Co-Cu(-Si) decaprisms*
R. Wittmann, M. Fettweis, P. Launois, R. Reich and F. Dénoyer, *Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals*, C. Janot and R. Mosseri Ed., World Scientific, Singapore (1995), pp. 188-192.
- (42) *Physical properties of pressure polymerized C₆₀*
B. Sundqvist, O. Andersson, U. Edlund, A. Fransson, A. Inabo, P. Jacobsson, D. Johnels, P. Launois, C. Meingast, R. Moret, T. Moritz, P.-A. Persson, A. Soldatov and T. Wagberg, in 'Fullerenes : Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials', vol. 3 (ECS, Pennington, 1996), pp. 1014-1028.
- (43) *Single crystal X-ray diffuse scattering studies of the intermolecular interactions in solid C₆₀*
R. Moret, P. Launois, S. Ravy, M. Julier and J.M. Godard, *Synthetic Metals* 86 (1997) pp.2327-2328.
- (44) *From single crystal diffuse scattering towards intermolecular correlations in C₆₀*
P. Launois, S. Ravy and R. Moret, in 'Fullerenes', vol. 4: 'Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials', K.M. Kaddish and R.S. Ruoff Ed., The Electrochemical Society, Inc., pp. 1128-1140 (1997).
- (45) *Pressure polymerized C₆₀ single crystals : first X-ray diffraction results.*
P. Launois, R. Moret, P.A. Persson and B. Sundqvist, in 'Molecular Nanostructures', ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, World Scientific, Singapore, pp. 348-352 (1998).
- (46) *Structural and physical properties of pressure polymerized C₆₀*
B. Sundqvist, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, J. Dun, P. Launois, R. Moret, P.-A. Persson, A. Soldatov and T. Wågberg, *Carbon* 36, pp.657-660 (1998).
- (47) *Polymer chain orientations in KC₆₀ and RbC₆₀: structural analysis and relation with electronic properties*
P. Launois, R. Moret, E. Llusca, J. Hone, A. Zettl, *Synthetic Metals* 103, 2354-2357 (1999)
- (48) *Orientational correlations in the high temperature phase of solid C₆₀*
P. Launois, S. Ravy and R. Moret, à paraître dans *Phase Transitions*.
- (49) *Distinct polymer chain orientations in KC₆₀ and RbC₆₀*
P. Launois, R. Moret, S. Erwin, J. Hone and A. Zettl, *Proceedings of the XIIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, 1999 (à paraître).
- (50) *Structure and stability of pressure polymerized C₆₀*
B. Sundqvist, T. Wågberg, P.-A. Persson, P. Jacobsson, S. Stafström, R. Moret and P. Launois, *Proceedings of the 4th International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters*, 1999 (à paraître).

Chapitre I : ORDRE-DESORDRE DANS LES SOLIDES ET DIFFUSION DES RAYONS X

Dans ce chapitre introductif, nous discutons des différentes structures en matière condensée, ainsi que des désordres associés. Néanmoins, il importe de souligner que ces questions structurales ne sont pas traitées seulement pour elles-mêmes par le physicien, mais qu'elles sont reliées aux propriétés physiques des matériaux. Dans les chapitres II et III, nous montrerons les corrélations entre analyses structurales et propriétés électroniques ou aspects thermodynamiques.

Les gaz sont formés d'atomes ou de molécules en complète agitation, sans ordre positionnel ni orientationnel. *A contrario*, des liquides vers les solides, plus denses, les atomes ou molécules sont plus corrélés et une grande variété de phénomènes de mise en ordre, positionnelle et/ou orientationnelle, se présente. Nous discuterons ici des différents types d'ordre ou de désordre dans le cas, déjà très riche, des solides. Notre objectif est d'introduire, dans un cadre relativement général, les études que nous avons réalisées sur les quasicristaux ou sur les fullerènes. Dans cette optique, nous omettons donc de discuter des matériaux fractals. Nous présenterons les matériaux amorphes, les cristaux, les incommensurables et les quasicristaux. Cette présentation est associée à celle de la diffusion des rayons X par ces matériaux. Cette technique est bien adaptée à l'analyse des phénomènes d'ordre ou de désordre en matière condensée [1]. C'est d'ailleurs la diffusion des rayons X (découverts en 1895, par W.C. Röntgen) qui a permis de sonder les cristaux pour la première fois (M. von Laue, 1912).

Les rayons X sont des ondes électromagnétiques transverses, dont la longueur d'onde, comprise entre 0.5 et 2.5Å, est du même ordre de grandeur que les distances interatomiques dans les solides (~1Å). Leur énergie, de l'ordre du millier d'eV, est par contre très supérieure à celles des excitations dans les solides (~10eV). Dans les expériences de diffusion des rayons X usuelles, on a donc accès aux positions des atomes, mais pas à leur dynamiqueⁱ : on mesure leurs positions instantanées. Les rayons X interagissent avec les électrons des atomes, et l'intensité diffusée est donnée par :

$$(Eq. 1) \quad I(\vec{Q}) \propto F(\vec{Q}) \cdot F(\vec{Q})^* ,$$

le facteur de structure F étant la transformée de Fourier de la densité électronique $\rho_{\text{électronique}}$:

$$(Eq. 2) \quad F(\vec{Q}) = \int \rho_{\text{électronique}}(\vec{r}) \cdot e^{-2i\pi\vec{Q}\vec{r}} d\vec{r} ,$$

ⁱ L'analyse de courbes de dispersions est maintenant possible en rayonnement synchrotron.

\vec{r} désigne une position dans l'espace direct et \vec{Q} un vecteur d'onde dans l'espace réciproque.

Il s'ensuitⁱ :

$$(Eq. 3) \quad I(\vec{Q}) \propto \int \rho_{\text{électronique}}(\vec{r}) \rho_{\text{électronique}}(\vec{r}') \cdot e^{-2i\pi\vec{Q}(\vec{r}-\vec{r}')} d\vec{r} d\vec{r}' .$$

L'intensité diffusée s'exprime en termes d'une fonction de corrélation de paires positionnelle. Pour un gaz, au facteur de forme atomique (transformée de Fourier de la densité électronique d'un atome) près, l'intensité est constante en $\vec{Q} \neq \vec{0}$ car il n'y a pas de corrélations. Les modulations de l'intensité diffusée traduisent l'importance et la portée des corrélations (schématiquement, l'extension des modulations dans l'espace réciproque est inversement proportionnelle à la portée des corrélations dans l'espace direct).

I.A. CRISTAUX ET MATERIAUX AMORPHES

Jusque la moitié du XXème siècle, les solides étaient classés en deux catégories : les cristaux et les amorphes.

L'une des propriétés remarquables des cristaux est leur forme très régulière. Au XVIIIème siècle, l'abbé R. J. Haüy émit l'hypothèse qu'un cristal était formé par l'empilement d'entités élémentaires, qu'il appelait 'molécules intégrantes' et 'molécules soustractives', ce qui lui permit de définir les lois qui régissent le faciès des cristaux en terme d'indices rationnels, en accord avec les observations. La règle d'empilement de Haüy correspond à la notion d'invariance par translation. Au XIXème siècle, Bravais, Jordan, Shonke, Fiedorov et Schoenflies s'attachèrent à décrire systématiquement les propriétés de symétrie des systèmes périodiques. L'invariance par translation impose de sévères restrictions quant aux opérations de rotation permises ; seules les rotations d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 6 peuvent laisser un cristal invariant (une rotation d'ordre n est une rotation autour d'un axe d'un angle $2\pi/n$). Enfin, les travaux de M. von Laue, W. Friedrich et P. Knipping en 1912 et W.H. et W.L. Bragg en 1913-1914, sur la diffraction des rayons X par les cristaux, ont prouvé sans conteste que ces derniers résultent de l'arrangement périodique d'atomes ou de molécules, et ils ont marqué le début de la cristallographie, étude de ces arrangements atomiques. M. von Laue d'une part, et W.H. et W.L. Bragg d'autre part, reçurent pour leurs travaux le prix Nobel de physique en 1914 et en 1915. A l'heure actuelle, les structures atomiques d'environ deux cent cinquante mille composés ont pu être déterminées [2] et l'on peut même analyser la structure de matériaux biologiques extrêmement complexes. La cristallographie, qui consiste en l'analyse de la structure à partir des intensités des pics de diffraction, est dans beaucoup de cas devenue une technique très standardisée [3].

Un cristal peut être considéré comme formé d'une maille et de son motif. La maille est une figure géométrique qui se répète périodiquement dans l'espace, le pavant sans trous, et le motif est la décoration atomique de cette maille. A partir de l'équation générale (Eq. 1), on obtient :

$$(Eq. 4) \quad I(\vec{Q}) \propto \frac{1}{V} \left| \left\langle F_n(\vec{Q}) \right\rangle \right|^2 \sum_{h,k,l} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{h,k,l}) + \sum_m \left(\left\langle F_n(\vec{Q}) F_{n+m}(\vec{Q})^* \right\rangle - \left| \left\langle F_n(\vec{Q}) \right\rangle \right|^2 \right) \cdot e^{2i\pi\vec{Q}\vec{R}_m} .$$

ⁱ L'absorption est négligée.

Dans cette équation, $F_n(\vec{Q})$ est le facteur de structure d'une maille élémentaire n , V est son volume, \vec{R}_m repère la position de la maille m , la valeur moyenne est une valeur moyenne spatiale sur l'indice n . Deux mailles quelconques sont reliées par une combinaison linéaire d'indices entiers des vecteurs de translation \vec{a} , \vec{b} et \vec{c} . On définit les vecteurs de base réciproques correspondants \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* par $\vec{a}^* = \vec{b} \times \vec{c} / a \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$, etc. Les vecteurs $\vec{G}_{h,k,l}$ sont les combinaisons linéaires d'indices entiers h , k et l des vecteurs \vec{a}^* , \vec{b}^* et \vec{c}^* . Ils définissent le réseau réciproque, qui est formé de pics de Bragg (première partie de l'équation (Eq. 4), Figure 1). La mesure de l'intensité des pics de Bragg permet de remonter à la structure moyenne de la maille ; c'est le travail réalisé par le cristallographe. Notons aussi que la symétrie ponctuelle dans l'espace direct se retrouve dans l'espace réciproque et que donc seules les symétries d'ordre 1, 2, 3, 4 et 6 y sont observées. La seconde partie de l'équation (Eq. 4) décrit les écarts à la structure moyenne, elle prend en compte les effets de désordre ou d'ordre local. L'intensité diffusée correspondante est dite diffusion diffuse et sera discutée plus loin dans ce chapitre.

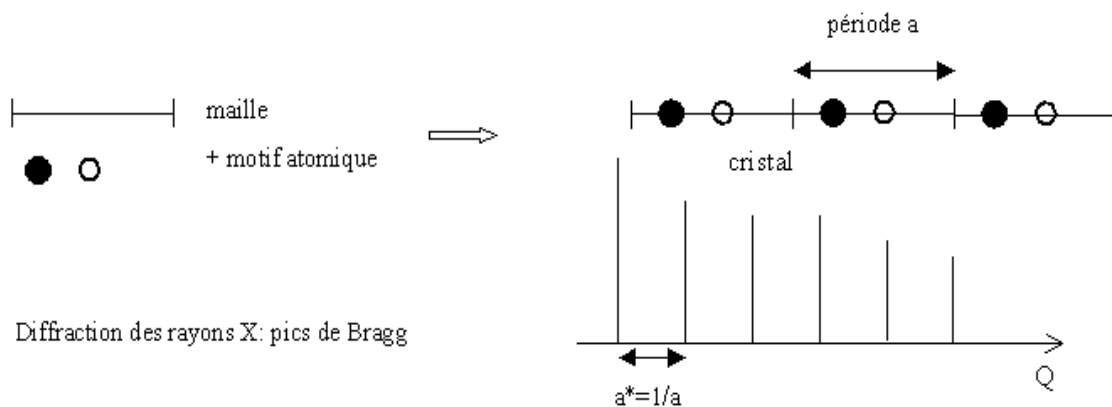


Figure 1. Cristal et diffraction, exemple à une dimension.

Les cristaux sont en général thermodynamiquement stables. A l'opposé, les matériaux amorphes (ou vitreux) sont métastables. Ils sont obtenus par refroidissement très rapide d'un gaz ou d'un liquide et non pas par refroidissement lent. L'exemple le plus connu de matériau amorphe est sans doute le verre (vitres, bouteilles...), mais il existe par exemple de nombreux amorphes métalliques (alliages formés d'éléments métalliques). Les matériaux amorphes ne présentent plus d'ordre à grande distance, mais seulement un ordre local : le système contient beaucoup de petites régions similaires agrégées aléatoirement. En diffraction, on observe quelques anneaux diffus, relativement larges.

Les premiers amorphes métalliques ont été obtenus dès 1934, par formation à partir de la phase vapeur. En 1958, ils ont pu être obtenus à partir du liquide. Les amorphes métalliques sont depuis beaucoup étudiés, en particulier pour leurs applications industrielles (propriétés magnétiques et mécaniques intéressantes). Les études ont d'abord porté sur les alliages à base de fer, mais dans les années 1980, on a commencé à étudier les alliages à base d'aluminium. C'est en 1982 que D. Shechtman a découvert un quasicristal dans un tel alliage : l'étude des matériaux amorphes à base

d'aluminium a permis la découverte des quasicristaux. Nous verrons plus loin que la symétrie présente dans de nombreux quasicristaux est la symétrie icosaédrique. On peut noter la présence dans certains matériaux amorphes, tels qu'Al-Mn, Al-Cr ou Al-Pd, de couches atomiques icosaédriques c'est-à-dire d'ensemble d'atomes disposés sur des sphères presque parfaites et localisés aux sommets d'un polyèdre du groupe de l'icosaèdre.

I.B. INCOMMENSURABLES ET QUASICRISTAUX

Dans ce paragraphe, je présente d'abord ce que sont les incommensurables et les quasicristaux, puis j'introduis les notions de super-espace et de phason, qui sont importantes pour leur analyse.

Un matériau incommensurable est un matériau qui présente au moins deux périodes dans un rapport irrationnel. Expérimentalement, on ne peut bien entendu pas décider si le rapport de deux périodes est véritablement irrationnel ou s'il s'agit d'une fraction rationnelle; on le considère irrationnel si la fraction rationnelle est d'ordre élevé, ou s'il varie continûment en fonction d'un paramètre extérieur (la température par exemple). Les structures modulées ont été évoquées dès 1927 [4], et les premiers incommensurables ont été découverts en 1936 [5]. Il s'agissait de structures en domaines anti-phases dans des alliages de cuivre et d'or. Néanmoins, c'est en 1958 que l'étude des incommensurables a pris de l'ampleur, avec la découverte de l'hélimagnétisme par A. Herpin, P. Mériel et J. Villain, dans le système $MnAu_2$ [6]. L'hélimagnétisme avait été prédit par A. Yoshimori quelques mois avant sa découverte [7]. Dans une chaîne linéaire de spins, que les interactions entre premiers voisins soient de type ferro ou antiferromagnétique, elles tendent à aligner dans le même sens les spins des seconds voisins. Si les interactions entre seconds voisins sont antiferromagnétiques, on aboutit donc à un conflit. L'énergie du système est alors minimisée pour un arrangement hélicoïdal des spins : chaque spin tourne d'un angle α par rapport à son voisin. Quand le rapport $2\pi/\alpha$ est irrationnel, le système est incommensurable. Les interactions entre premiers et seconds voisins ne sont ni complètement satisfaites, ni complètement contrariées : elles sont dites frustrées. Des phases incommensurables ont maintenant été découvertes dans de nombreux systèmes : couches de gaz adsorbé sur des surfaces, cristaux composites, cristaux moléculaires, conducteurs unidimensionnels... Le cas de l'hélimagnétisme était relativement « simple » car les grandeurs qui déterminent les périodes commensurable et incommensurable, à savoir les positions des porteurs de spins et les orientations des spins, sont découplées. Certains systèmes, dans lesquels périodes commensurable et incommensurable découlent d'une même grandeur physique, la position atomique, sont plus complexes. Néanmoins, l'incommensurabilité est généralement comprise en terme de frustration, comme pour l'hélimagnétisme. Dans le cas des couches de gaz adsorbées ou des matériaux composites, il y a frustration entre les périodes des deux constituants ; dans le cas des cristaux moléculaires, il y a en général frustration entre interactions entre différents voisins. Les conducteurs unidimensionnels, qui peuvent présenter une onde de densité de charge incommensurable avec le réseau, sont une exception notable à la « règle de frustration ». L'onde de densité de charge s'établit lors d'une transition dite « de Peierls », dans laquelle la perte d'énergie élastique est compensée par un gain d'énergie électronique. Le vecteur d'onde de la modulation est $2k_F$, k_F étant le vecteur de Fermi. Il peut être incommensurable, mais sa valeur est déterminée par la structure de bande du composé et n'est pas le résultat d'effets de compétition.

Pour un cristal unidimensionnel de période a et de modulation incommensurable d , on observera des pics de Bragg aux points du réseau réciproque ha^*+md^* , h et m étant entiers relatifs, $a^*=1/a$, $d^*=1/d$ (Figure 2(a) et (b)). a^* et d^* sont rationnellement indépendants : l'espace réciproque est pavé de manière dense par les pics de Bragg. Néanmoins, les fortes différences d'intensités entre les différents pics font que l'on n'observe qu'un nombre fini de pics bien séparés. Enfin, comme dans les cristaux, seules les symétries d'orientation d'ordre 1, 2, 3, 4 ou 6 ont été trouvées.

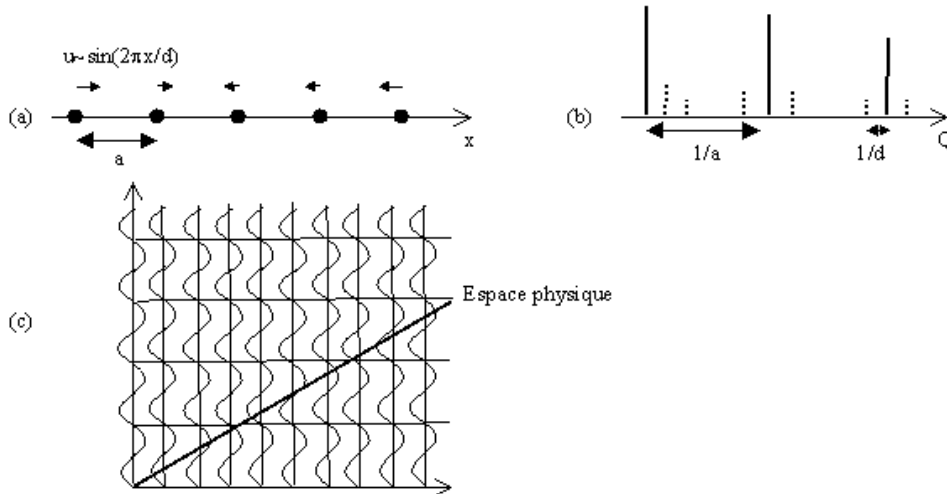


Figure 2. (a) Dans le cristal parent, les positions atomiques sont données par $x=na$, n entier ; la modulation incommensurable est un déplacement sinusoïdal des atomes : $x=na+u_0\sin(2\pi na/d)$. (b) Pics de Bragg dans l'espace réciproque : en traits pleins, ceux dus au réseau parent, en pointillés, les satellites incommensurables. (c) Cristal incommensurable unidimensionnel pour lequel les positions atomiques sont obtenues par coupe des surfaces atomiques –lignes oscillantes– du super-espace périodique de dimension 2. Les positions atomiques initiales, dans le réseau parent, sont obtenues en prenant simplement pour surfaces atomiques les lignes verticales.

En 1982, D. Shechtman, qui étudiait les propriétés mécaniques d'amorphes métalliques à base d'aluminium, a mis en évidence pour un alliage d'Al-Mn refroidi très rapidement des diagrammes de diffraction électronique tout à fait surprenants : pics de diffraction fins, c'est-à-dire ordre à longue distance, mais symétrie icosaédrique, et donc axes de symétrie d'ordre 5. Or, les seuls matériaux ordonnés connus étaient les cristaux ou les matériaux incommensurables décrits précédemment, qui ne présentent pas une telle symétrie. D. Shechtman étudia le problème avec I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn, et en 1984 ils annonçaient l'existence d'un nouveau type d'ordre en matière condensée [8] ! D. Levine et P.J. Steinhardt [9] ont montré que dans le cas d'un ordre quasipériodique (voir par exemple le pavage de Penrose ci-dessous), les interdits quant aux opérations de symétrie permises sont levés; ils ont baptisé quasicristal le nouvel alliage d'Al-Mn. Jusqu'à ce jour, les physiciens avaient confondu les notions d'ordre à grande distance et d'invariance par translation. La notion de périodicité est à la base de la cristallographie mais aussi de nombreux concepts de physique des solides. La découverte des quasicristaux est donc apparue comme révolutionnaire [10]. Plus d'une centaine de quasicristaux –stables (obtenus par refroidissement lent) ou métastables (refroidissement rapide)- ont été découverts depuis 1984 dans différents alliages, qui présentent non seulement la symétrie icosaédrique, mais aussi les symétries pentagonale, octogonale, décagonale et dodécagonale (voir

par exemple les tables 2-6 de la référence [11]). Pour des symétries cristallographiques interdites bidimensionnelles, on parle de quasicristaux bidimensionnels (la troisième direction apparaît périodique). Enfin, deux directions peuvent devenir périodiques et l'on obtient un quasicristal unidimensionnel. Une liste des quasicristaux stables connus à ce jour dans la Table 1. On peut aussi noter que certaines phases qui n'avaient pu être caractérisées auparavant [12] se sont avérées être quasicristallines.

Quasicristaux unidimensionnels	Quasicristaux bidimensionnels (décagonaux ou dodécagonaux)	Quasicristaux tridimensionnels (icosaédriques)
Al ₇₅ Pd ₁₅ Fe ₁₀ Al ₆₅ Cu ₂₀ Fe ₁₀ Mn ₅	Al ₆₉₋₆₁ Cu ₈₋₂₄ Co ₂₃₋₁₅ – décagonal Al ₇₁₋₇₃ Ni ₉₋₁₈ Co ₁₈₋₉ – décagonal Al _{71.6} Ni ₂₃ Fe _{5.4} – décagonal Ta ₃₄ Te ₆₆ –dodécagonal Al ₇₀ Pd ₁₃ Mn ₁₇ – décagonal	Al ₅₁ Cu _{12.5} Li _{36.5} Ga ₁₆ Mg ₃₂ Zn ₅₂ Al ₆₂ Cu _{25.5} Fe _{12.5} Al ₆₂ Cu _{25.5} Ru _{12.5} Al ₆₂ Cu _{25.5} Os _{12.5} Al _{70.5} Pd _{21.3} Mn _{8.2} Al ₇₀ Pd _{21.5} Re _{8.5} Y ₈ Mg ₄₂ Zn ₅₀ (Y peut être remplacé par Gd, Tb, Dy, Ho ou Er)

Table 1. Quasicristaux stables, d'après [13].

Les controverses suscitées par la découverte des quasicristaux, l'étude de leur structure et de leurs propriétés physiques, qui posent encore de nombreuses questions, sont détaillées dans le paragraphe d'introduction du chapitre II. Nous allons simplement présenter ici l'archétype du quasicristal à deux dimensions : le pavage de Penrose [14,15,16]ⁱ. Un pavage de Penrose est dessiné sur la Figure 3(c). Ce pavage est formé de deux losanges, d'angles aigus 36° et 72° : alors qu'un réseau cristallin s'obtient, par translations, à partir d'une seule maille, les pavages quasicristallins en comportent au moins deux. Si l'on se contente de paver l'espace sans trous avec les deux losanges, le pavage résultant sera très désordonné. Le pavage quasicristallin de Penrose est, lui, ordonné à longue distance. Dans ce pavage, les losanges, dont les côtés peuvent être décorés par des flèches simples et doubles (Figure 3(a)), satisfont aux règles d'accolementⁱⁱ : les arêtes communes de deux losanges en contact ont même décoration. Le diagramme de diffraction (Figure 3(d)) est formé de pics de Bragg ; il présente de plus la symétrie décagonale compte-tenu des valeurs des angles des losanges.

ⁱ Les études mathématiques sur les fonctions quasipériodiques et presque-périodiques, qui se sont développées dès le début du siècle, ont grandement aidé à la compréhension des quasicristaux. De plus, dans les années 1970, le physicien et mathématicien R. Penrose a construit des pavages quasipériodiques du plan (pour leur esthétique et ... pour distraire un ami malade à l'hôpital !) [14]. En 1982, A. Mackay [15] ainsi que R. Mosseri et J.F. Sadoc [16] montraient que les pavages de Penrose présentent un diagramme de diffraction formé de pics fins et de symétrie décagonale : ordre à longue distance et symétrie cristallographique interdite ont été mis en évidence avant la publication de la découverte de quasicristaux!

ⁱⁱ Notons que les règles d'accolement ne sont pas suffisantes pour assurer la génération à l'infini d'un pavage quasipériodique sans défaut (un choix effectué à un certain endroit peut induire un défaut plus loin). Néanmoins, le pavage sans défaut vérifie les règles d'accolement.

N'importe quel assemblage d'un nombre fini de losanges se retrouve une infinité de fois dans le pavage infini, cette propriété est illustrée par les étoiles hachurées de la Figure 3(c). Enfin, le pavage est auto-similaire : à un facteur d'échelle près, il peut être transformé en lui-même par inflation ou déflation. Par exemple, si les losanges de départ sont découpés comme indiqué sur la Figure 3(b), un nouveau pavage de Penrose est généré. La symétrie d'inflation se retrouve aussi dans l'espace réciproque : les pics de Bragg intenses sont situés aux sommets de pentagones emboîtés dont le rapport des côtés est le nombre d'or $\tau=2 \cos(36^\circ)$ (Figure 3(d)). Les propriétés de répétition des motifs ou d'auto-similarité se retrouvent dans pratiquement tous les pavages quasicristallins. Le pavage de Penrose peut être généralisé à 3 dimensions en utilisant pour tuiles élémentaires deux rhomboèdres.

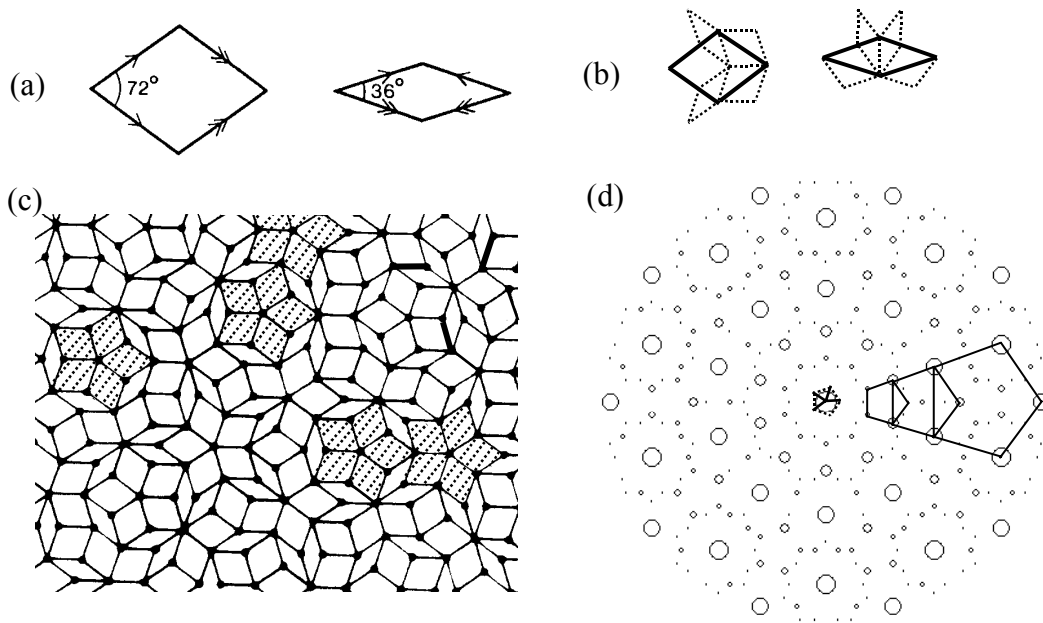


Figure 3. (a) Décoration des losanges du pavage de Penrose; les côtés communs des losanges doivent avoir même décoration. (b) Déflation des deux losanges. (c) Pavage de Penrose construit à partir de deux losanges d'angles aigus 72° et 36° . (d) Diagramme de diffraction calculé (en plaçant des atomes de facteur de diffusion unité aux sommets des losanges et en ne gardant que les pics de diffraction dont l'intensité est supérieure à un certain seuil). Les pics de diffraction sont des pics delta dont l'intensité est proportionnelle aux rayons des cercles.

De façon générale, le facteur de structure d'un matériau incommensurable ou d'un quasicristal s'écrit :

$$(Eq. 5) \quad F(\vec{Q}) = \sum_{h_i \in \mathbb{Z}} f(h_1, \dots, h_N) \delta(\vec{Q} - h_1 \vec{a}_1^* - \dots - h_N \vec{a}_N^*),$$

N fini > 3 (dimension de l'espace physique), les vecteurs \vec{a}_i^* étant rationnellement indépendants. C'est à partir de l'(Eq. 5) que l'on définit mathématiquement incommensurables et quasicristaux [17]. Les pics de Bragg pavent de manière dense l'espace réciproque. Néanmoins, comme on va l'illustrer ci-dessous, on n'observe qu'un nombre fini de pics car beaucoup des facteurs de structure sont extrêmement faibles.

Les vecteurs de base \vec{a}_i^* peuvent être considérés comme les projections de vecteurs qui sont

linéairement indépendants dans un super-espace réciproque de dimension supérieure : incommensurables et quasicristaux peuvent être décrits à partir d'un cristal dans un espace de dimension supérieure par la méthode de "coupe et projection" [17,18]. Le super-espace se décompose en deux sous-espaces : l'espace parallèle $E_{//}$, qui est l'espace physique, et un espace perpendiculaire E_{\perp} . Il est pavé de manière périodique par des surfaces atomiques. Dans l'espace direct, les positions atomiques sont données par l'intersection des surfaces atomiques avec l'espace physique $E_{//}$. L'espace réciproque est obtenu par projection du super-espace réciproque : la transformée de Fourier de la coupe du super-cristal est la projection de sa transformée de Fourier¹.

A titre d'exemple, présentons le cas d'un quasicristal unidimensionnel construit à partir d'un cristal bidimensionnel (la description du pavage de Penrose dans le super-espace est détaillée dans l'annexe du chapitre II). Le super-réseau est supposé carré, et un segment de droite S_{\perp} , appelé « surface atomique », est attaché à chacun de ses nœuds; $E_{//}$ est défini par sa pente $x=tg(\alpha)$ dans la base (\vec{a}_1, \vec{a}_2) du super-espace (Figure 4). Si la pente est irrationnelle, les atomes dans $E_{//}$ ne sont pas arrangés périodiquement car la droite $E_{//}$ ne coupera jamais deux fois de la même façon le réseau carré. Les atomes sont séparés par deux distances L et C , et ils sont arrangés quasipériodiquement.

Considérons en effet leur spectre de Fourier. Soient \vec{a}_1^* et \vec{a}_2^* , les vecteurs de base du réseau réciproque du super-espace E . Définissons $\vec{a}_{1,//}^*, \vec{a}_{2,//}^*$ et $\vec{a}_{1,\perp}^*, \vec{a}_{2,\perp}^*$, leurs projections sur l'espace réciproque parallèle $E_{//}^*$ et sur l'espace réciproque « orthogonal » E_{\perp}^* . Un vecteur de E^* s'écrit $\vec{Q} = h\vec{a}_1^* + k\vec{a}_2^*$, avec h et k entiers relatifs, et ses projections sur $E_{//}^*$ et E_{\perp}^* sont : $\vec{Q}_{//} = h\vec{a}_{1,//}^* + k\vec{a}_{2,//}^*$ et $\vec{Q}_{\perp} = h\vec{a}_{1,\perp}^* + k\vec{a}_{2,\perp}^*$. Comme dans l'équation, le facteur de structure associé aux pics delta dans $E_{//}$ s'écrit :

$$(Eq. 6) \quad F(\vec{Q}_{//}) = \sum_{h,k} G(h\vec{a}_{1,\perp}^* + k\vec{a}_{2,\perp}^*) \delta(\vec{Q}_{//} - h\vec{a}_{1,//}^* - k\vec{a}_{2,//}^*),$$

$G(\vec{Q}_{\perp})$ étant la transformée de Fourier de la surface atomique : $G(\vec{Q}_{\perp}) \propto \frac{\sin(\pi Q_{\perp} l)}{\pi Q_{\perp} l}$ où l est la

longueur de S_{\perp} . Quoique les pics de Bragg forment un ensemble dense, le spectre de diffraction d'un quasicristal n'apparaîtra jamais complètement recouvert de pics. En effet, de très nombreux pics ont une intensité très faible, de par le facteur de forme de la surface atomique $G(\vec{Q}_{\perp})$ qui est une fonction oscillante rapidement décroissante. Notons aussi que les pics de diffraction les plus forts correspondent à de petites valeurs de Q_{\perp} .

La description du système incommensurable unidimensionnel de la Figure 2(a) dans un super-espace de dimension 2 est présentée sur la Figure 2(c) : les surfaces atomiques sont les lignes ondulées continues. Pour des lignes droites, on trouve le cristal parent. La plupart des incommensurables « usuels » -connus avant les quasicristaux- peuvent être décrits avec des surfaces atomiques

¹Démonstration :
$$\int dQ_{\perp} \int f(r_{//}, r_{\perp}) e^{i2\pi(Q_{//}r_{//} + Q_{\perp}r_{\perp})} dr_{//} dr_{\perp} = \int dr_{//} dr_{\perp} f(r_{//}, r_{\perp}) e^{i2\pi Q_{//}r_{//}} \int dQ_{\perp} e^{i2\pi Q_{\perp}r_{\perp}}$$

$$= \int dr_{//} dr_{\perp} f(r_{//}, r_{\perp}) e^{i2\pi Q_{//}r_{//}} \delta(r_{\perp}) = \int f(r_{//}, 0) e^{i2\pi Q_{//}r_{//}} dr_{//}$$

continues dans le super-espace, alors que les surfaces atomiques des quasicristaux connus à ce jour sont discontinues. On ne peut en général pas définir de cristal parent pour un quasicristal.

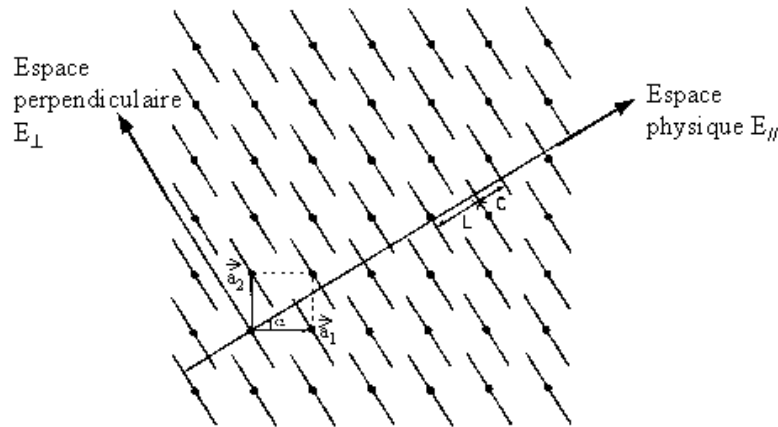


Figure 4. Quasicristal unidimensionnel obtenu par coupe d'un cristal bidimensionnel : arrangement quasipériodique de segments L et C.

Si l'on translate orthogonalement l'espace physique sur les Figure 2(c) ou Figure 4, on obtient une autre configuration incommensurable ou quasicristalline. Néanmoins, les configurations obtenues ainsi sont localement isomorphes (une région quelconque d'extension « d » finie intervient toujours avec la même fréquence) et ont même énergie totale. Dans le cas des incommensurables de déplacements comme sur la Figure 2, la fluctuation de la phase due à ce type de translation correspond à des déplacements infinitésimaux et à un mode propagatif et de fréquence nulle dans la limite des longueurs d'onde infinies, appelé « phason » [19]. Cette terminologie a été conservée dans les quasicristaux. Néanmoins, dans les quasicristaux, les modifications résultant d'une translation de l'espace physique ne sont pas continues, ce sont des réarrangements des tuiles tels que LC→CL ; si l'on place un atome à l'extrémité de chaque tuile, ce sont des sauts atomiques sur des distances spécifiques. Ce type de réarrangement ne correspond plus à un mode propagatif, mais à un phénomène diffusif (à un saut atomique possible correspond un certain temps de vie) [20]. Les « sauts de phasons » jouent un rôle important dans la physique des quasicristaux (nature de l'état quasicristallin, transformations de phases...).

Dans un premier temps, j'ai introduit ci-dessus la version complètement ordonnée du quasicristal, mais la possibilité d'un certain désordre dans les quasicristaux a été évoquée dès leur découverte [21]. En effet, dans le pavage de Penrose par exemple, les règles d'accolement sont locales mais la contrainte sur l'arrangement des tuiles s'exerce à l'infini. On peut imaginer que cette contrainte n'est pas physique et qu'un processus de croissance réaliste impliquerait des violations des règles d'accolements, et donc un certain désordre. Deux modèles désordonnés ont été élaborés :

i) le modèle de verre icosaédrique, dans lequel une assemblée dense d'icosaèdres était construite de façon à renforcer l'ordre orientationnel icosaédrique; ce modèle, qui prédit des pics de diffraction de largeur finie, était compatible avec les premiers résultats expérimentaux [22], mais il a été écarté avec

l'élaboration de quasicristaux de bien meilleure qualité structurale que ceux des « débutés ».

ii) le modèle du « quasicristal aléatoire » [23]. Un réarrangement typique des tuiles du pavage de Penrose dans ce modèle est représenté sur la Figure 5(b) (“saut de phason”). Dans le super-espace, le quasicristal aléatoire correspond à des fluctuations bornées des positions atomiques dans l'espace perpendiculaire, ce que l'on peut aussi représenter par un espace parallèle oscillant, comme sur la Figure 5(a). Le diagramme de diffraction présenterait alors une composante de type delta et des “pieds” diffus (ce point sera discuté dans le §1.D). Actuellement, on n'a pu conclure de façon définitive au caractère intrinsèquement ordonné ou désordonné des quasicristaux (cf. chapitre II).

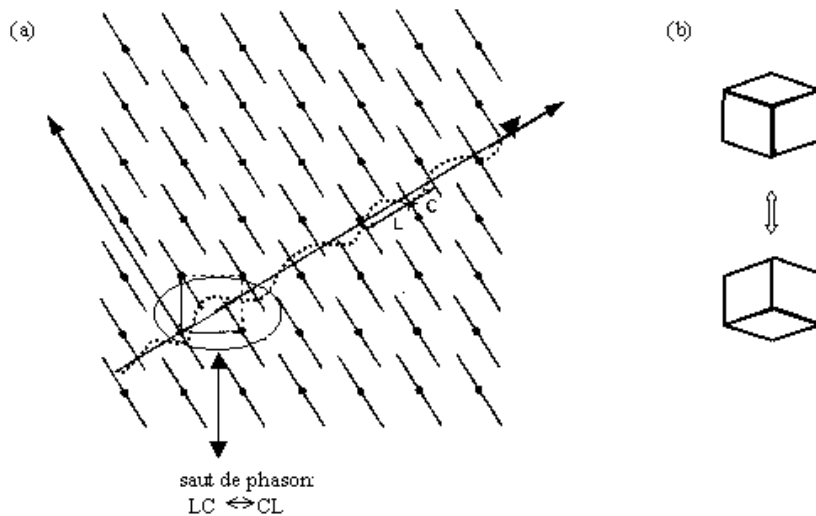


Figure 5. (a) Fluctuations bornées de l'espace parallèle : quasicristal aléatoire. (b) Un exemple de saut de phasons dans le pavage de Penrose.

A la fin de ce paragraphe, il importe de noter que j'ai mentionné les différences structurales les plus courantes entre incommensurables et quasicristaux mais qu'incommensurables et quasicristaux étant définis mathématiquement de la même manière, par l'équation (Eq. 5), la frontière entre les deux n'est pas facile à tracer précisément. Plusieurs critères ont été proposés pour caractériser les quasicristaux : (i) symétrie cristallographique interdite, (ii) symétrie d'inflation dans l'espace réciproque, (iii) surfaces atomiques discontinues dans le super-espace, (iv) absence de réseau parent pour les quasicristaux bi- ou tri-dimensionnels. Un exemple de composé « à la frontière » a été découvert récemment dans un alliage Al-Mn [24] : son diagramme de diffraction présente une symétrie d'inflation, mais sa symétrie est permise (symétrie cubique).

I.C. « ORDRE » ET DIFFRACTION

Dans ce chapitre d'introduction sur les différents états ordonnés de la matière, qui sont abondamment étudiés par diffraction, il nous paraît important de discuter à quelles sortes d'ordre les rayons X donnent exactement accès.

Dans cette optique, considérons d'abord deux systèmes intéressants qui ont été construits par Welberry et Butler [25] (Figure 6) : ce sont des systèmes binaires sur réseau carré dont les sites ont même facteur d'occupation (50%) et même fonction de corrélation à deux sites (nulle). L'intensité diffusée étant donnée par une fonction de corrélation de paires (cf. (Eq. 3) et (Eq. 4)), ils ont exactement les mêmes diagrammes de diffraction. Par contre, le système représenté sur la Figure 6(a) est complètement aléatoire, tandis que celui de la Figure 6(b) présente de fortes corrélations à trois sites qui donnent lieu dans l'espace direct à des régions triangulaires que l'on n'observe pas dans le premier cas. On trouve donc : même diagramme de diffraction pour deux systèmes très différents, et ceci parce qu'ils diffèrent en fait par leur fonction de corrélation à trois corps et pas à deux. Citons aussi les travaux de F. Axel et collaborateurs [26] qui montrent qu'une suite de Rudin-Shapiro générée par les règles de substitution : $A \rightarrow AB$, $B \rightarrow AC$, $C \rightarrow DB$ et $D \rightarrow DC$, puis projetée sur $\{0,1\}$ par $A,B \rightarrow 0$, $C,D \rightarrow 1$ a un spectre de diffraction plat, comme un matériau entièrement désordonné ! La raison en est que les fonctions de corrélation de paires sont nulles [27]. Ces deux exemples montrent qu'il n'y a pas correspondance biunivoque entre diagramme de diffraction et espace direct, que certains types d'ordre dans l'espace direct (ceux faisant intervenir des fonctions de corrélations à plus de deux corps) sont sans effet dans l'espace réciproque. Ils ne doivent pas pour autant laisser à penser que les interprétations des diagrammes de diffraction sont trop souvent ambiguës ! En effet, lorsque l'on étudie un système réel, les contraintes physico-chimiques réduisent fortement les interprétations possibles.

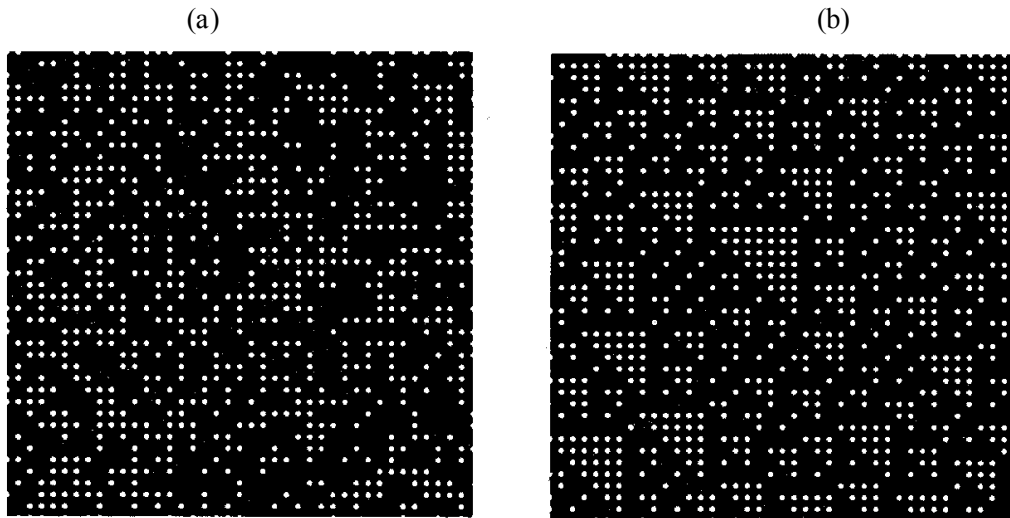


Figure 6. Deux systèmes manifestement différents ... mais présentant même diagramme de diffraction ! (d'après [25]).

La nature présente par ailleurs avec les phases cristal liquide hexatiques un exemple d'ordre orientationnel à longue distance, mais sans ordre translationnel. Le diagramme de diffraction n'est pas formé de pics de Bragg, mais d'anneaux modulés avec la symétrie 6, comme illustré schématiquement sur la Figure 7. Cette absence de pics de Bragg est à relier au fait que la corrélation est orientationnelle, pas translationnelle : il n'y a pas de corrélation de positions à longue distance. Au contraire, dans les quasicristaux, il existe un ordre orientationnel et positionnel : « ordre orientationnel à longue distance, sans symétrie translationnelle » ne signifie pas sans ordre positionnel. On peut décrire comme suit l'ordre positionnel à longue distance dans les incommensurables ou les

quasicristaux. Soit f , la fonction densité d'électrons du matériau considéré. Pour simplifier les notations, on se place à une dimension. Dans un cristal de période a , $f(x+a)$ est égal $f(x)$, quel que soit x : l'ordre positionnel s'étend parfaitement à l'infini. Dans un incommensurableⁱ, on peut montrer qu'il existe, pour tout ε si petit soit-il, une translation t telle que pour tout point x de l'espace, $|f(x+t) - f(x)| < \varepsilon$: c'est cette condition de « presque-périodicité » [28] qui traduit l'existence d'un ordre positionnel à longue distance. Dans les quasicristaux, la discontinuité des surfaces atomiques induisant l'existence de sauts atomiques sur des distances finies [27,29,30], cette condition est reformulée comme suit : pour tout ε si petit soit-il, il existe une translation t tel que le nombre relatif de points x tels que $f(x+t)$ ne coïncide pas avec $f(x)$ est plus petit que ε .

Pour résumer, on peut donc dire que tout ordre dans l'espace direct n'est pas synonyme de pics de Bragg dans l'espace réciproque. Il faut pour cela que les atomes soient corrélés à grande distance par paires et pour leurs positions.

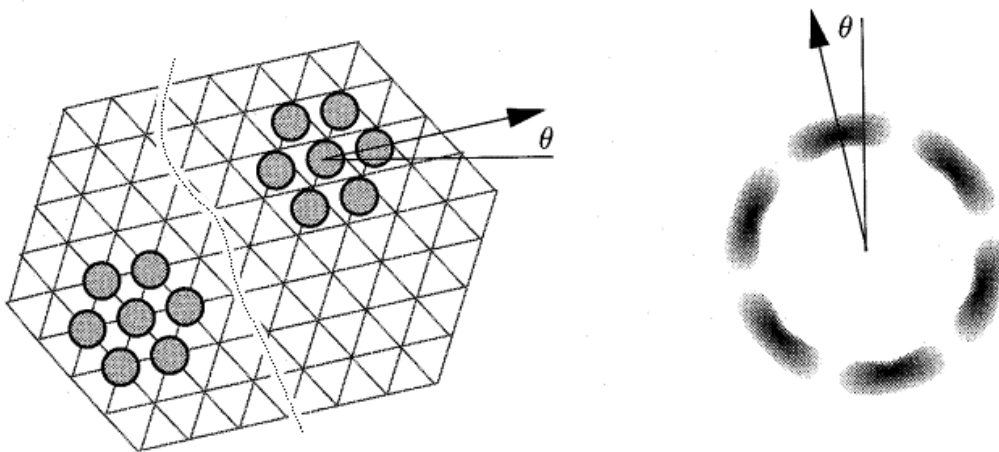


Figure 7. Groupes d'atomes dans une phase hexatique : ils ont tous mêmes orientations mais sont positionnés sur un réseau hexagonal sans ordre à grande distance; diagramme de diffraction correspondant, d'après [31].

I.D. DESORDRE ET DIFFUSION DIFFUSE

Les concepts d'ordre et désordre seront par la suite employés par rapport aux fonctions de corrélation de paires positionnelles. On distingue habituellement deux types de désordre : le désordre de première espèce, quand un ordre à longue distance persiste (cristal avec défauts ...) et le désordre de seconde espèce, quand il n'y a plus d'ordre à longue distance (amorphes par exemple). Nous nous intéresserons ici au désordre de première espèce. La présentation rapide qui va suivre peut être approfondie grâce à des ouvrages de référence [1,32,33,34] ou à des articles de revue [25,35,36,37].

ⁱ Dans les cas où la surface atomique est continue.

La physique des solides s'appuie pour une grande part sur la notion de périodicité, mais de nombreuses propriétés de l'état solide, comme par exemple la dureté des alliages, la conductivité ionique ou certaines propriétés optiques, sont dominées par les défauts ou le désordre structural. La connaissance et la compréhension du désordre dans les cristaux sont donc fondamentales. Ce désordre se manifeste par l'apparition de diffusion diffuse lors des expériences de diffraction des rayons X ou des neutrons ⁱ. Les études de diffusion diffuse ont aussi leur importance en géologie ou en biologie : les minéraux sont désordonnés et leur désordre dépend de leurs conditions de formation [37], l'activité biologique des protéines dépend de leur mobilité intramoléculaire [36], etc.

L'intensité diffusée par un cristal est donnée par l'équation (Eq. 4) :

$$I(\vec{Q}) \propto \frac{1}{V} \left| \left\langle F_n(\vec{Q}) \right\rangle \right|^2 \sum_{h,k,l} \delta(\vec{Q} - \vec{G}_{h,k,l}) + \sum_m \left(\left\langle F_n(\vec{Q}) F_{n+m}(\vec{Q})^* \right\rangle - \left| \left\langle F_n(\vec{Q}) \right\rangle \right|^2 \right) \cdot e^{2i\pi \vec{Q} \cdot \vec{R}_m},$$

dans laquelle $F_n(\vec{Q})$ est le facteur de structure d'une maille élémentaire n, \vec{R}_m repère la position de la maille m, où la valeur moyenne est une valeur moyenne spatiale sur l'indice n et où les vecteurs $\vec{G}_{h,k,l}$ appartiennent au réseau réciproque. Dans un cristal parfait, seul le premier terme de l'équation est non nul. Dans un cristal réel, et donc désordonné, il y a aussi de la diffusion diffuse hors des pics de Bragg. Ceci implique une diminution de l'intensité des pics de Bragg car l'intensité intégrée dans l'espace réciproque est constante ⁱⁱ. La mesure de l'intensité des pics de Bragg permet de remonter à la structure moyenne du cristal, et nous renseigne sur le désordre sur un site (la diminution de l'intensité des pics de Bragg due au désordre thermique permet de remonter à un ellipsoïde de déplacements). L'analyse de la diffusion diffuse (second terme de l'équation (Eq. 4)) apporte des renseignements supplémentaires. Elle permet de remonter à l'ordre local ou aux interactions microscopiques dans le composé. La diffusion diffuse est en général d'intensité beaucoup plus faible que les pics de Bragg ($\sim 10^{-4}$), mais elle est beaucoup plus étendue dans l'espace réciproque et son intensité intégrée peut dans certains cas être comparable à celle des pics de Bragg : ce n'est pas un effet négligeable. Alors que la cristallographie est une technique standard dans beaucoup de cas maintenant, l'analyse de la diffusion diffuse reste un problème très ouvert : d'une part, parce qu'elle a débuté plus tard, et d'autre part parce qu'il n'existe pas une méthode unique qui permette de traiter de toutes les sortes de désordres possibles.

Dès 1918, M. von Laue développa l'expression de la diffusion par un alliage binaire dans lequel les deux types d'atomes seraient disposés aléatoirement. Néanmoins, les premières sources de rayons X étaient de faibles intensités et ce type de désordre n'a pu être observé à l'époque. Ce sont les désordres correspondant à des diffusions diffuses plus localisées dans l'espace et donc relativement intenses qui ont d'abord été étudiés [35]. Les premiers matériaux étudiés ont été des matériaux inorganiques, présentant des fautes d'empilements, qui donnent lieu à une diffusion diffuse

ⁱ Le désordre peut être statique ou dynamique. Les expériences de diffusion des neutrons permettent de discriminer entre désordres statique et dynamique car l'énergie des neutrons est de l'ordre de grandeur de celles des phonons dans les cristaux. Compte-tenu de la très grande énergie incidente des rayons X, les expériences de diffraction des rayons X usuelles correspondent elles à une intégration de la dynamique. Dans cet exposé centré sur la diffusion des rayons X, nous ne discuterons pas de la nature statique ou dynamique du désordre.

ⁱⁱ On déduit du théorème de Parseval que $\int I(\vec{Q}) d^3 \vec{Q} = \int \rho_{\text{électronique}}^2(\vec{r}) d^3 \vec{r}$. Le nombre total d'électrons dans le cristal étant constant, le deuxième terme de l'équation, et donc le premier, le sont aussi.

en lignes (Sykes et Jones, 1936). Par ailleurs, Waller a développé dès 1928 le traitement de la diffusion due aux mouvements thermiques, et cette diffusion, très piquée au pied des pics de Bragg, a été observée en 1939. Les études de diffusion diffuse ont en fait beaucoup progressé au fur et à mesure que la puissance des sources de rayonnement et la qualité des détecteurs augmentaient; le rayonnement synchrotron offre par exemple maintenant la possibilité d'étudier la diffusion de corps qui ne cristallisent qu'en très petits volumes [36,37].

Le désordre dans les cristaux peut correspondre à des situations extrêmement variées : désordre thermique (petits déplacements activés thermiquement), plus largement désordre displacif (de déplacement), désordre chimique (désordre de substitution), désordre orientationnel dans les cristaux moléculaires, mouvements intramoléculaires dans les macromolécules, désordre topologique (distorsions...), fautes d'empilements, désordre dans l'organisation de domaines, etc. Bref, désordres de toutes sortes, à des échelles éventuellement très différentes, et de dimension allant de 0 à 3 (défauts ponctuels : dimension 0, fautes d'empilements : dimension 1, désordre de substitution dans tout un alliage : dimension 3). Dans les quasicristaux, on introduit aussi la notion de « désordre phasonique », qui correspond à des fluctuations dans l'espace perpendiculaire et donc à des sauts atomiques dans l'espace direct. Il semble assez normal face à une telle diversité de situations qu'il n'y ait pas une façon unique d'analyser les mesures de diffusion diffuse. Après avoir donné quelques exemples, nous résumerons les principales méthodes d'analyses.

Considérons d'abord un alliage désordonné formé de deux types d'atomes A et B de probabilités sur sites p_A et p_B . Dans l'hypothèse où il n'y a pas de corrélations entre sites différents, si $m \neq n$, $\langle F_n(\vec{Q}) F_{n+m}(\vec{Q})^* \rangle = \langle F_n(\vec{Q}) \rangle \langle F_{n+m}(\vec{Q})^* \rangle = 0$. D'où il s'ensuit que :

$$\sum_m \left(\langle F_n(\vec{Q}) F_{n+m}(\vec{Q})^* \rangle - \langle F_n(\vec{Q}) \rangle \langle F_{n+m}(\vec{Q})^* \rangle \right) \cdot e^{2i\pi\vec{Q}\vec{R}_m} = \langle F_n(\vec{Q}) F_n(\vec{Q})^* \rangle - \langle F_n(\vec{Q}) \rangle \langle F_n(\vec{Q})^* \rangle$$

$$= p_A f_A^2 + p_B f_B^2 - (p_A f_A + p_B f_B)^2 = p_A p_B (f_A(Q) - f_B(Q))^2$$

C'est la formule de Laue pour l'intensité diffuse :

$$(Eq. 7) \quad I_D(\vec{Q}) \propto p_A p_B (f_A(Q) - f_B(Q))^2.$$

Supposons maintenant que l'atome A d'un cristal est aléatoirement déplacé de u ou $(-u)$, en unités réduites, dans la direction x . Dans ce cas, on montre facilement que :

$$(Eq. 8) \quad I_D(\vec{Q}) \propto f_A(Q)^2 \sin^2(2\pi hu).$$

Ces deux exemples très simples illustrent une propriété générale : la diffusion diffuse associée à un désordre chimique diminue avec le vecteur d'onde (comme le facteur de forme atomique), tandis qu'au contraire celle associée à un désordre displacif est nulle à l'origine du réseau réciproque et plus importante à grand vecteur d'onde. De plus, en projection parallèlement à x , le cristal dans lequel les atomes sont déplacés selon x apparaît ordonné. Or, une projection dans l'espace direct correspond à une coupe dans l'espace réciproque. Dans le plan (\vec{b}^*, \vec{c}^*) - coupe $h=0$ - il n'y a donc pas de diffusion diffuse, comme donné par l'équation (Eq. 8). La présence de diffusion intense à petit ou à grand vecteur d'onde ou l'extinction de la diffusion sur un plan, une ligne, donnent donc de manière simple des informations quant au désordre présent dans le cristal.

S'il y a corrélations dans l'espace direct, la diffusion est modulée à l'intérieur des zones de Brillouin ;

typiquement, les longueurs de corrélations sont proportionnelles à l'inverse de l'extension de la modulation. A l'approche d'une transition de phases du second ordre, on observe de la diffusion diffuse aux points du réseau réciproque où apparaîtront les pics de la phase basse température, ces pics s'affinant et augmentant en intensité à mesure que l'on approche de la transition. Leurs largeurs relatives dans différentes directions de l'espace réciproque nous renseignent sur les forces des interactions dans les directions correspondantes de l'espace direct. Enfin, notons que des plans diffus correspondent à un désordre entre chaînes dans l'espace direct, et que des lignes diffuses correspondent à un désordre entre plans.

Un autre exemple intéressant est celui de la diffusion diffuse due aux fluctuations thermiques, qui est localisée aux pieds des pics de Bragg et reliée aux modes acoustiques de grande longueur d'onde, son intensité étant inversement proportionnelle au carré du vecteur d'onde réduit. L'analyse de la diffusion thermique a permis dans les années 1950 de mesurer des constantes élastiques, avant que la diffusion inélastique des neutrons ne devienne d'usage «courant». Dans le cas des quasicristaux aléatoires, les fluctuations de grande longueur d'onde dans l'espace perpendiculaire donnent elles aussi lieu à une diffusion localisée aux pieds des pics de Bragg, mais leur intensité dépend du vecteur d'onde dans l'espace perpendiculaire [23]; l'analyse de cette diffusion peut permettre de remonter à des « constantes élastiques phasoniques »[38].

Notons finalement que l'on doit aussi en règle générale étudier la symétrie de la diffusion diffuse, qui indique si elle correspond à des fluctuations à l'équilibre thermodynamique (la diffusion doit alors avoir la symétrie ponctuelle du cristal).

Il ressort de l'ensemble des exemples ci-dessus que pour appréhender correctement le désordre, il faut avoir une vue globale de la diffusion dans l'espace réciproque. Les détecteurs à localisation bidimensionnelle (comme le film photographique ou l'« image plate » par exemple) sont donc très adaptés pour une première étude du désordre.

Pour analyser plus quantitativement la diffusion diffuse, on distingue trois méthodes [25,36,37]. Deux d'entre elles sont analytiques : l'analyse en ondes de modulations et l'analyse en coefficients de corrélations, tandis que la troisième, où l'on part d'un modèle d'interactions, demande des moyens de calcul numérique importants et s'est donc surtout développée récemment avec les progrès en rapidité de calcul et en taille mémoire des ordinateurs.

Dans l'analyse en ondes de modulation, on effectue un développement des déplacements atomiques ou d'un autre paramètre de désordre en coefficients de Fourier, et l'on obtient pour la diffusion diffuse un développement sur ces coefficients. Pour que cette approche soit efficace, il faut l'appliquer à une diffusion confinée dans des régions limitées de l'espace réciproque, afin de n'avoir besoin que d'un petit nombre de vecteurs d'onde.

Dans l'analyse en coefficients de corrélation, la diffusion diffuse est développée sur les termes de corrélations premiers voisins, seconds voisins dans l'espace direct... Pour que cette approche soit efficace, il faut bien sûr n'avoir qu'un nombre raisonnable de coefficients de corrélation à déterminer. Les corrélations ne doivent donc pas être à longue portée et le diagramme de diffusion doit être formé de maxima suffisamment larges. Cette méthode a été très utilisée pour étudier les alliages métalliques.

Les deux méthodes précédentes ne peuvent pas être utilisées dans de nombreux cas. Le désordre orientationnel dans le C_{60} en fait partie : la diffusion est assez large, mais l'analyse en coefficients de corrélation n'est pas applicable car les coefficients qui décrivent les orientations relatives possibles des molécules sont beaucoup trop nombreux. De plus, l'un des objets de l'analyse de la diffusion diffuse est la compréhension des mécanismes ou interactions microscopiques qui produisent le

désordre : les analyses en ondes de modulation ou en coefficients de corrélations permettent de décrire le désordre dans l'espace direct, mais un travail d'interprétation reste à effectuer pour remonter aux interactions. Dans l'approche à partir des interactions, ce problème ne se pose plus. On part d'un modèle que l'on estime assez réaliste compte-tenu de contraintes physico-chimiques ou autres, et on l'ajuste jusqu'à obtenir une simulation numérique de la diffusion diffuse qui corresponde correctement à celle mesurée. On peut par exemple utiliser les techniques Monte-Carlo ou de dynamique moléculaire pour générer les positions atomiques correspondant au modèle d'interaction choisi [25,36,37]. En prenant la transformée de Fourier numérique des positions, on obtient alors la diffusion diffuse. La méthode de Monte-Carlo inverse, qui minimise directement la différence entre intensités diffuses mesurées et calculées, peut aussi être utilisée, moyennant certaines précautions [39]. Mais toute méthode permettant d'obtenir la diffusion à partir d'un modèle d'interactions est également intéressante. On peut ainsi mentionner l'utilisation d'approximations de champ moyen, qui sera détaillée au chapitre III.

Chapitre II : MICROCRISTAL ET QUASICRISTAL : Al-Cu-Co(-Si) DECAGONAL

II.A. INTRODUCTION

Dans le chapitre I, des « notions quasicristallines de base » ont été présentées. Dans cette section, la polémique qui a suivi la découverte des quasicristaux est évoquée, ce qui introduit naturellement la présentation des notions d'approximant et de microcristal. Certains problèmes relatifs à la détermination des positions atomiques dans un quasicristal sont aussi discutés. Puis, un aperçu des propriétés physiques de ces nouveaux matériaux que sont les quasicristaux, ainsi que de leurs applications possibles, est donné (les propriétés structurales ou physiques des quasicristaux sont présentées de manière pédagogique dans les ouvrages cités en réf. [40] par exemple). Je termine en exposant les motivations de mon travail.

II.A.1. Quasicristaux et macles cristallines.

Les seuls matériaux ordonnés connus avant la découverte par Shechtman *et al.* du quasicristal Al-Mn ne pouvaient pas présenter la symétrie icosaédrique, sauf dans l'hypothèse de macles cristallines [41] avec les relations d'orientation *ad-hoc*. D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias et J.W. Cahn ont publié l'existence d'un état quasicristallin en 1984 seulement, deux ans après les premières observations, après avoir effectué un certain nombre d'expériences permettant selon eux d'écarter l'hypothèse du maillage [8,42]. Ce n'était néanmoins pas le point de vue du célèbre prix Nobel L. Pauling par exemple, qui a été un ferme opposant à la notion de quasicristal, présentant comme alternative des modèles de cristaux cubiques maclés, à grandes mailles [43]. Il faut néanmoins rappeler ici que les premiers quasicristaux d'Al-Mn avaient été obtenus par trempe rapide ; ils étaient métastables et ils présentaient des défauts structuraux importants. En 1986, les premiers quasicristaux stables ont pu être élaborés par refroidissement lent dans l'alliage Al-Li-Cu, par Dubost et collaborateurs. Mais ils avaient encore de nombreux défauts structuraux. En 1988, Tsai *et al.* ont élaboré des quasicristaux de très grande qualité structurale pour l'alliage Al-Cu-Fe. A l'heure actuelle, la perfection structurale des quasicristaux combinée aux limites de résolution instrumentales conduirait dans un modèle de macles à des mailles contenant 10^6 atomes, ce qui permet en pratique d'écarter l'hypothèse des cristaux de grande maille. En résumé, l'élaboration de phases quasicristallines de grande qualité structurale a confirmé l'existence de l'état quasicristallin.

II.A.2. Microcristal et approximant.

Les modèles de cristaux maclés de grande maille ne sont pas une alternative à la description des quasicristaux. Mais ils peuvent par contre correspondre à des phases assez proches énergétiquement des phases quasicristallines, comme nous le montrerons dans l'alliage Al-Cu-Co(-Si). Pour introduire nos études sur Al-Cu-Co(-Si), nous présentons donc ici le modèle microcristallin.

Un « microcristal » est défini comme formé de domaines cohérents d'au moins une phase approximante du quasicristal, ces domaines présentant des relations d'orientation [44] qui restaurent la symétrie quasicristalline dans l'espace réciproque.

A deux dimensions, les domaines peuvent être décrits par des tuiles losanges d'angles aigus 36° ou 72° , ils sont reliés entre eux par des rotations de 36° ou 72° . Si tous les domaines correspondant à chaque type de tuile et aux différentes orientations ont le même volume total, le diagramme de diffraction, qui est la superposition de ceux des différents domaines, présentera une symétrie décagonale parfaite (Figure 8). La largeur des pics de diffraction est inversement proportionnelle à la taille des domaines s'ils sont arrangés de façon incohérente ou à leur longueur de cohérence s'ils sont arrangés de manière cohérente. Nous rendrons compte au §II.C.1 de l'existence de pics de diffraction fins en montrant que les domaines sont cohérents. Enfin, les diagrammes de diffraction des quasicristaux et microcristaux présentent des pics intenses en des points très voisins de l'espace réciproque. Ils ont même type d'ordre local : dans les domaines microcristallins, les mailles élémentaires sont grandes et décorées de façon à ressembler à des portions du quasicristal. Un domaine du microcristal correspond à ce que l'on appelle une phase approximante du quasicristal [45].

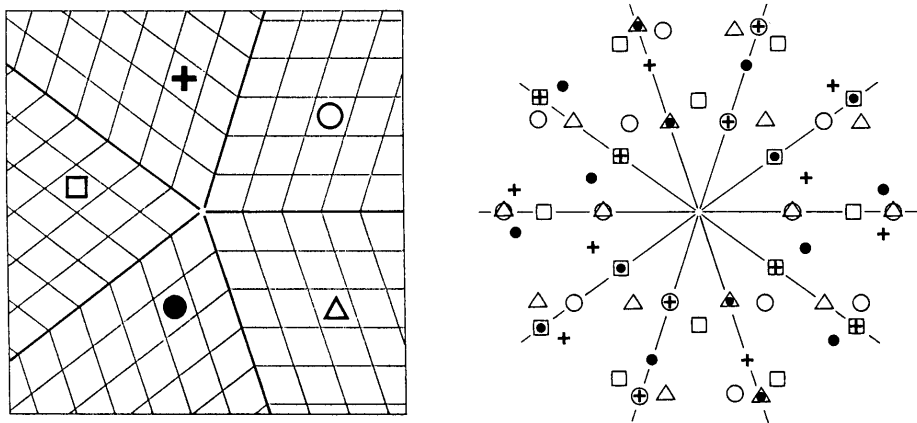


Figure 8. Corps formé de cinq domaines cristallins tournés d'un angle multiple de 72° les uns par rapport aux autres et positions des pics de Bragg correspondants (réf.10, d'après [44](b)).

Dans l'image de coupe et projection de la Figure 4, une phase approximante peut être obtenue en prenant un approximant rationnel de la pente de l'espace parallèle ou de l'espace perpendiculaire : on peut tourner l'espace parallèle et/ou les surfaces atomiques à la valeur approximante de la pente, effectuer des projections obliques, etc. On obtient un cristal périodique, dont la maille est d'autant plus

grande que l'approximant est d'ordre élevé. Sur la Figure 9, on représente la méthode utilisée pour la phase décagonale Al-Cu-Co(-Si) : les surfaces atomiques sont tournées de manière à avoir une pente rationnelle dans le super-espace mais pas l'espace parallèle, de sorte qu'il n'y a pas de distorsion dans l'espace parallèle. Dans le formalisme du super-espace, l'intensité des pics de Bragg en un point de l'espace réciproque parallèle de l'approximant n'est plus donnée simplement par le facteur de forme au point unique de l'espace réciproque perpendiculaire correspondant comme pour un quasicristal, mais par une somme infinie sur les positions correspondantes du super-espace. Il convient de noter que si la méthode de coupe et projection est intéressante pour générer des quasicristaux et leurs approximants dans l'espace direct et pour calculer l'intensité des pics de l'espace réciproque du quasicristal, elle l'est donc moins pour calculer l'intensité des pics du réseau réciproque de l'approximant. Plutôt que d'effectuer une sommation infinie sur les composantes \vec{Q}_\perp , il est préférable de calculer directement la transformée de Fourier de la maille périodique à partir des positions atomiques. C'est ce que nous ferons par la suite.

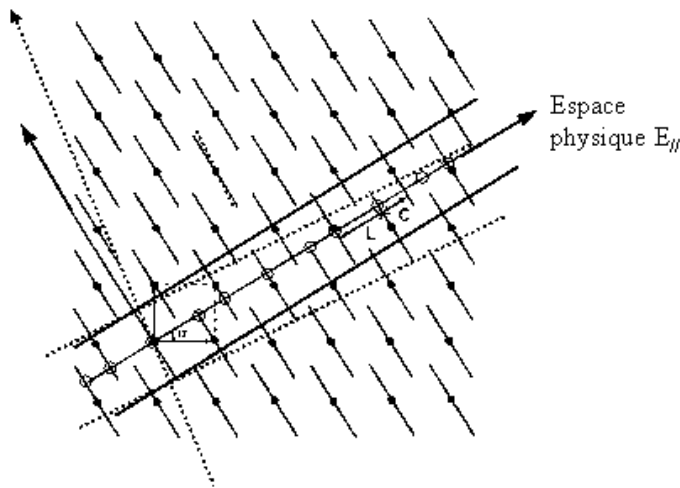


Figure 9. Approximant à partir du super-espace. Le quasicristal est obtenu par coupe des surfaces atomiques en trait plein ou, ce qui est équivalent, par projection orthogonale des points du super-espace dans la bande en trait plein autour de l'espace physique ; on observe dans l'espace parallèle la séquence CLLCLLLCL. L'approximant est obtenu en tournant les surfaces atomiques, ou la bande en conservant la projection orthogonalement à l'espace physique –cf. traits pointillés. On obtient donc les positions atomiques indiquées par des cercles, soit la séquence : CLLCLLLCL... ; la maille périodique est CLL.

Une phase approximante d'ordre élevé est décrite dans le super-espace par une très petite rotation des surfaces atomiques, elle présente une grande maille dans l'espace direct. Décorations atomiques dans l'approximant et dans le quasicristal sont très similaires à l'échelle de cette maille. Les réflexions intenses de l'approximant et du quasicristal sont donc très proches dans l'espace réciproque : schématiquement, le déplacement de la réflexion entre approximant et quasicristal est d'autant plus petit qu'elle est plus intense. De par la superposition des diagrammes de diffraction des domaines de la phase microcristalline, à une réflexion intense du quasicristal correspond un groupe de réflexions provenant des domaines approximants d'orientations différentes. Nous utiliserons ce point par la suite lors de l'étude des états microcristallin et quasicristallin.

II.A.3. Où sont les atomes dans un quasicristal?

La structure atomique des quasicristaux est en général analysée dans le cadre de la méthode de coupe et projection, qui permet de travailler avec un cristal dans le super-espace [11,40,46]. Rappelons que l'intensité mesurée par diffusion des rayons X est le produit du facteur de structure par son complexe conjugué (Eq. 1). L'information sur la phase globale de ce facteur de structure est perdue. Il en résulte que l'on ne peut distinguer entre quasicristaux localement isomorphes (qui correspondent à des positions différentes de l'espace physique le long de l'espace perpendiculaire : à des champs de phases uniformes). Ce point n'est néanmoins pas fondamental : on peut choisir une origine quelconque de l'espace physique pour déterminer la forme des surfaces atomiques et générer ensuite les structures localement isomorphes, qui ont de toute façon même énergie. Toute la difficulté de la quasicristallographie réside en fait en la détermination de la forme exacte des surfaces atomiques [47]. Le facteur de forme $G(\vec{Q}_\perp)$ n'est connu que pour des valeurs bornées de Q_\perp car les pics de diffraction ne sont observés qu'au dessus d'un certain seuil en intensité. Il en résulte un effet de troncature dans la détermination de sa transformée de Fourier, la surface atomique. De ce fait, actuellement, environ 10% des positions atomiques sont indéterminées. Dans le §II.C.3, je discute de certaines lacunes du modèle structural le plus utilisé pour Al-Cu-Co(-Si) à l'époque de mon travail.

Il ressort de la plupart des analyses structurales par « coupe et projection » que la plupart des quasicristaux icosaédriques ou décagonaux peuvent être décrits à partir d'amas à symétrie icosaédrique ou décagonale [48]. Une autre approche pour décrire les quasicristaux est d'ailleurs de les considérer comme des solides d'amas [13,40], et d'essayer de déterminer la structure de ces amas, qui peut par exemple être approchée de la structure des phases approximantes. Mentionnons aussi le développement récent d'un modèle de « couverture » (« covering ») [49]. Le quasicristal est considéré comme formé d'une seule unité de base (dite « quasi-cellule-unité » [50]), un décagone pour un quasicristal bi-dimensionnel décagonal. Cette unité permet de construire un pavage quasipériodique par recouvrement de certaines de ses parties [51,52]. Dans ce modèle, la structure du quasicristal résulte de la maximisation de la densité d'un amas de basse énergie. Sur le plan structural, le quasicristallographe se trouve confronté à la détermination de la forme de la quasi-cellule-unité, des règles de recouvrement, et de la décoration atomique de la quasi-cellule-unité, tout comme le cristallographe doit déterminer les positions atomiques dans la cellule élémentaire.

II.A.4. Propriétés physiques des quasicristaux.

Les transitions de phase commensurable-incommensurable peuvent s'accompagner de changements des propriétés physiques (transition métal-isolant pour la transition de Peierls par exemple). Les quasicristaux, qui présentent un type d'ordre nouveau, ont des propriétés physiques originales et encore incomprises [13,40] (cf. résistivité électrique [53], mesures de résonance magnétique nucléaire [54] ou de chaleur spécifique [55], etc). En effet, dans tous les systèmes de matière condensée, la structure atomique détermine le potentiel subi par un électron et influe donc sur les propriétés électroniques. Les propriétés physiques originales des quasicristaux sont illustrées ci-dessous pour l'exemple du transport. Nous insistons aussi sur les échelles de longueur entrant en jeu, qui impliquent que quasicristaux et approximants de grandes mailles ont mêmes propriétés. Enfin,

nous évoquons certaines applications industrielles ou commerciales des quasicristaux.

De manière tout à fait surprenante, la résistivité des quasicristaux icosaédriques à base d'aluminium, métal conducteur, est jusque 10^6 fois plus forte que celle des métaux cristallins! De plus, elle diminue quand la température augmente et elle est d'autant plus grande que la qualité "cristalline" est améliorée. Ces deux dernières propriétés sont opposées à celles des métaux dans lesquels le désordre thermique ou les défauts cristallins contribuent à augmenter la résistivité. Notons aussi que dans les phases décagonales, une anisotropie des propriétés physiques entre le plan décagonal et la direction périodique est mesurée [56], montrant ainsi dans un même composé la « spécificité » des propriétés électroniques quasicristallines.

La quasipériodicité interdit l'usage, habituel en physique des solides, de développements en ondes de Bloch, ce qui implique des difficultés nouvelles pour la compréhension théorique des propriétés physiques des quasicristaux. Différentes approches – théories d'interférences quantiques, propagation non ballistique, transport par sauts, états confinés récurrents hiérarchisés, proximité d'une transition métal-isolant, etc- sont actuellement développées mais la compréhension des propriétés électroniques des quasicristaux reste encore incomplète.

Néanmoins, expérience et théorie indiquent que les propriétés des quasicristaux seraient en grande partie données par la structure à courte et moyenne distance, à l'échelle d'une vingtaine d'angström – qui est l'ordre de grandeur de la taille des amas mis en évidence par les études structurales-, plutôt que par l'ordre quasipériodique à l'infini. Il importe de souligner que les propriétés des quasicristaux et de leurs approximants de grande maille sont extrêmement similaires.

Ces nouveaux matériaux que sont les quasicristaux (ou leurs approximants de grande maille) pourraient aussi avoir des applications industrielles [13]. Comme ils sont fragiles jusqu'à environ 500-600°C, les applications envisagées concernent surtout des revêtements quasicristallins (pas d'utilisation en volume). Les quasicristaux ont d'excellentes propriétés d'anti-adhérence et de résistance aux agressions mécaniques, et ils sont pour cela utilisés dans l'industrie alimentaire comme surfaces de cuisson (les « poêles quasicristallines » sont en vente depuis fin 1998, seulement 14 ans après la découverte des quasicristaux !). Les quasicristaux deviennent plastiques au-delà de 600°C et sont de mauvais conducteurs thermiques : ils pourraient être utilisés comme barrières thermiques dans l'industrie automobile. Enfin, des précipités icosaédriques peuvent améliorer la dureté de certains aciers, qui sont actuellement proposés par une société suédoise pour la fabrication d'outils chirurgicaux.

II.A.5. Motivations de notre étude.

Nous avons débuté nos études de diffraction X sur des « monocristaux » décagonaux d'Al-Cu-Co(-Si) fin 1989, c'est-à-dire peu après l'élaboration de quasicristaux de bonne qualité structurale en 1988. Compte-tenu de la controverse sur les modèles quasicristallins et les modèles de macles, nous avons choisi d'analyser nos résultats expérimentaux dans le cadre des deux modèles, pour étudier dans quelle mesure et comment l'on pouvait écarter ou non des modèles de macles. Ce point est détaillé dans le §II.C. Nous avons mis en évidence un état microcristallin à température ambiante, mais sans que cela nous conduise à supposer que les quasicristaux n'existeraient pas. De fait, nous avons aussi pu mettre en évidence une transition de phase microcristal-quasicristal dans l'alliage Al-

Cu-Co(-Si) (cf. §II.D.1) ; les deux états sont souvent présents pour des compositions assez voisines ou à des températures différentes.

La nature de l'état quasicristallin, ordonné ou désordonné, est une question qui était déjà posée en 1989, et qui est encore très ouverte aujourd'hui, comme nous l'avons mentionné au chapitre I. Nous discutons au § II.D.3 de la stabilisation énergétique de l'alliage Al-Cu-Co(-Si) à partir du critère de Hume-Rotheryⁱ, ainsi que des indications que la transition microcristal-quasicristal peut apporter quant au caractère désordonné du quasicristal.

En résumé, nos expériences de diffraction X nous permettent de discuter des questions structurales ou thermodynamiques posées par les quasicristaux. Un autre volet important de la thématique « quasicristaux » est celui des propriétés physiques, mais nos études n'apportent pas d'éléments particuliers sur ce sujet dans la mesure où elles portent sur des phases quasicristalline ou approximante de très grande maille, dont les propriétés physiques sont très similaires. Nous ne discutons donc pas de ce dernier aspect dans la suite du mémoire.

II.B. QUASICRISTAL Al-Cu-Co(-Si) : MODELES STRUCTURAUX

L'alliage $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ est l'un des quasicristaux « stables » (i.e. obtenus par refroidissement lent) mis en évidence dès 1988 [57]. Il présente la symétrie décagonale et sa période perpendiculairement au plan décagonal est $c \approx 4.15 \text{ \AA}$ (ceci sera illustré § II.C et II.D par nos résultats de diffusion X). Il a pu être synthétisé sous forme de monograins dont la croissance est améliorée par substitution de petites quantités de silicium à l'aluminium [58]. La structure de la phase décagonale Al-Cu-Co(-Si) autour de la concentration $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ a été modélisée par différents auteurs [59,60,61,62,63,65,66,67], à partir de résultats expérimentaux obtenus par plusieurs techniques : diffraction des rayons X [63], EXAFS [64], diffraction électronique [65], microscopie électronique à haute résolution [66], microscopie à effet tunnel [67] et canalisation d'électrons ou d'ions [68]. La nature « parfaite » ou « aléatoire » du quasicristal n'a pu être déterminée sans ambiguïté. De plus, aucun modèle structural ne s'est complètement imposé par rapport aux autres.

Les résultats établis sont les suivants :

- L'empilement dans la direction \vec{c} est du type « Aa », pour « A », plan de symétrie cinq à la cote z (Figure 12(b)), et « a » en z+1/2 qui correspond schématiquement à une rotation de 36° de « A », d'où une structure en colonnes à base d'antiprismes pentagonaux. En projection le long de la direction \vec{c} , on obtient la symétrie décagonale.
- La structure est formée d'amas. Les amas ne sont pas nécessairement rigides, ils peuvent s'interpénétrer dans certains modèles. Ce sont des configurations locales favorisées énergétiquement. Ils ont été observés en microscopie électronique à haute résolution [66,69,70] par exemple. Le modèle de S. Burkov [62](a), élaboré à partir de ces résultats, part d'un seul type d'amas représenté sur la Figure 10(a). Les amas peuvent se recouvrir de deux façons, ce qui permet de définir deux tuiles d'angles 36° et 72° (Figure 10(b)) ; un pavage binaire quasipériodique [71] est construit à partir de ces amas. W. Steurer et K.H. Kuo [63] (SK) ont eux déterminé la structure dans un super-espace en analysant les pics de diffraction des rayons X (quasicristallographie [11,46]). La

ⁱ Gain d'énergie électronique par recouvrement entre la surface de Fermi et la zone de Brillouin.

Figure 10(c) montre que la structure résultante dans l'espace physique peut elle aussi être considérée comme formée d'amas.

Enfin, il est intéressant de mentionner les travaux récents de P.J. Steinhardt et collaborateurs [50] pour l'alliage quasicristallin décagonal $Al_{72}Ni_{20}Co_8$ qui présente de grandes similarités avec Al-Cu-Co: le modèle de couverture mentionné au chapitre I semble tout à fait adapté.

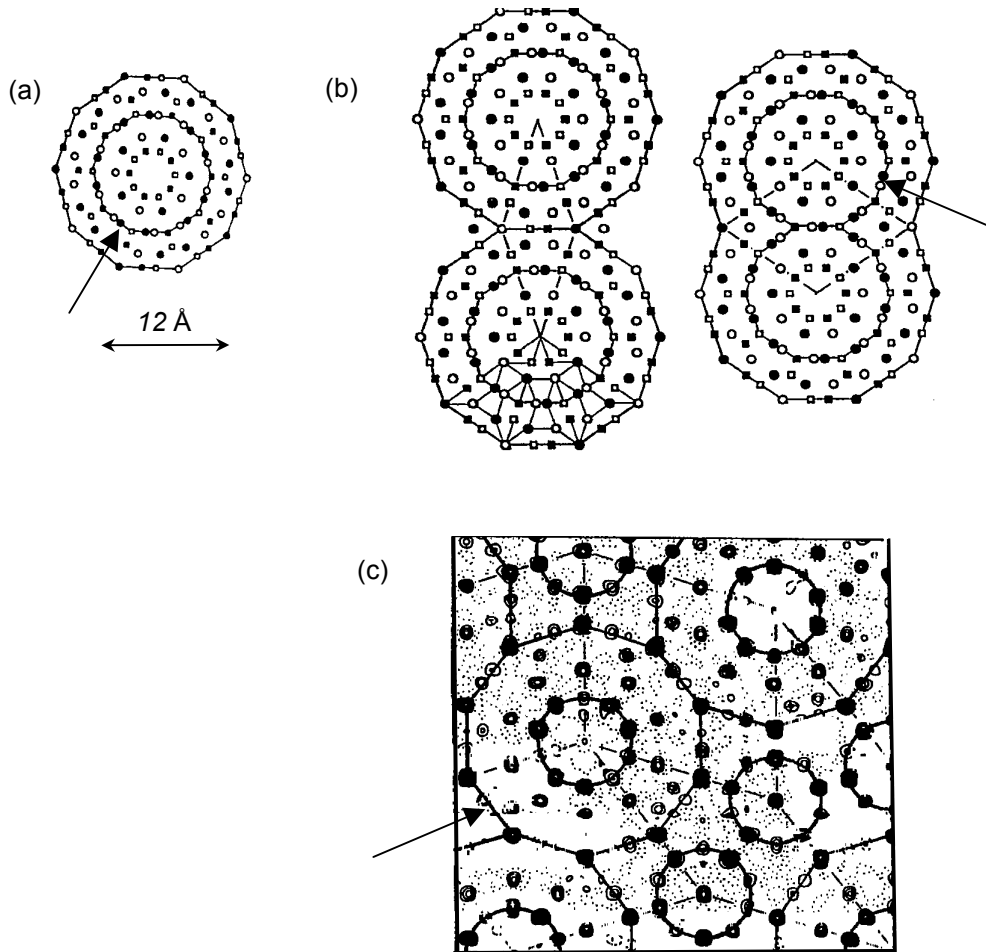


Figure 10. Structure du quasicristal Al-Cu-Co en projection dans le plan décagonal. (a) Amas de base, d'après [62](a),(b); cercles=aluminium, carrés=cuivre ou cobalt; vides: $z=0$, pleins: $z=1/2$, (b) les deux recouvrements possibles des amas et les tuiles correspondantes [62](a). (c) Densité électronique obtenue par analyse cristallographique de données de diffraction X [63]. En (a)-(c), les flèches pointent vers les décagones à la même échelle.

Utilisant la technique de diffraction des rayons X, nous nous sommes particulièrement intéressés au modèle SK qui a été élaboré à partir de résultats de diffraction X. Nous l'avons utilisé pour calculer positions atomiques et diagrammes de diffraction du quasicristal ou d'un approximant.. Je vais présenter ici ses principales caractéristiques ; le formalisme du super-espace est détaillé en annexe. A partir de données de diffraction X sur "mono-quasicristal", Steurer et Kuo ont analysé la structure du quasicristal décagonal de composition nominale $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ [63]. Ils ont affiné les intensités de 259 réflexions indépendantes d'intensités supérieures au double de la variance du

nombre total de coups mesuré ($I > 2\sigma$, critère standard en cristallographie [3]). Ils en ont déduit position, forme et remplissage des surfaces atomiques dans le super-espace. Le super-espace utilisé est défini par le super-espace 4D du pavage de Penrose plus la direction périodique \vec{c} (cf. annexe). L'espace perpendiculaire est bidimensionnel et l'espace parallèle est formé à partir de celui du pavage de Penrose et de la direction périodique est tridimensionnel. Le groupe d'espace est $P10_5/mmc$. Steurer et Kuo ont déterminé trois surfaces atomiques pentagonales indépendantes situées aux positions de Wickoff $\sqrt{5}(1,1,1,1,0)+(0,0,0,0,z)$, z correspondant à la position dans la direction périodique c . Pour la surface atomique "1", $\nu=2$ et $z=0.25$, pour la surface "2", $\nu=4$ et $z=0.25$, pour la surface "3", $\nu=1$ et $z=0.04$. Leurs multiplicités sont respectivement 2, 2 et 4. Chaque surface "k" est caractérisée par la distance λ_k de son centre à l'un de ses sommets ($\lambda_k < 0$ correspond à un pentagone tourné de 180°), par un taux d'occupation atomique global p_k , et par un taux d'occupation partiel en aluminium $p_k(\text{Al})$. Pour la longueur d'onde utilisée (0.711 Å), les facteurs de diffusion du cuivre et du cobalt sont très voisins; l'expérience n'a pas permis de discriminer entre cuivre et cobalt, il leur est attribué un facteur de diffusion moyen f_{TM} , et un taux d'occupation $p_k(\text{TM})=1-p_k(\text{Al})$. Enfin, à chaque surface est associé un facteur de Debye-Waller B_{11} dans le plan décagonal, B_{33} dans la direction périodique et B_\perp dans l'espace perpendiculaire :

$$T_k = \exp\left(-1/4\left[B_{11}Q_{//,\text{d\acute{e}ca}}^2 + B_{33}I^2c^{*2} + B_\perp Q_\perp^2\right]\right).$$

Les résultats sont résumés dans la Table 2, et la décoration d'une super-maille par les surfaces atomiques est représentée sur la Figure 11. La Table 2 ou la Figure 11 définissent six plans atomiques dans l'espace direct (Figure 12), avec l'empilement suivant : « AaBbCc » en $z=0.25$ et $z=0.75$, $z=0.04$ et $z=0.54$, $z=0.46$ et $z=0.96$. Le plan « a » est lié à celui « A » par les opérations l'axe 10_5 et par le miroir à glissement; de même pour « Bb » et « Cc ». Dans chaque plan, la structure présente localement des axes de symétrie 5, alors qu'en projection, elle présente localement des axes de symétrie 10. Les plans $z=0.04$, 0.54 , 0.46 et 0.96 sont très peu denses car les surfaces atomiques 3 qui génèrent les positions atomiques dans ces plans sont plus petites que celles 1 et 2 et parce que la probabilité d'occupation p_3 est plus faible que p_1 et p_2 . Dans le modèle de Burkov [62] par exemple, seuls les plans $z=0.25$ et $z=0.75$ sont des plans atomiques.

Dans l'espace réciproque, le facteur de structure est calculé par coupe de la transformée de Fourier dans le super-espace 5D:

$$(\text{Eq. 9}) \quad F(\vec{Q}_{//}) = \sum_{k=1}^8 f_k(\vec{Q}_{//}) e^{-i2\pi\vec{Q}_{//}\vec{r}_k} g_k(\vec{Q}_\perp) T_k(\vec{Q}_{//}, \vec{Q}_\perp).$$

La sommation est effectuée sur les 8 surfaces atomiques à l'intérieur de la super-maille (Figure 11), \vec{r}_k est la position de la surface atomique k, f_k est son facteur de diffusion ($f_k=p_k(p_k(\text{Al})f_{\text{Al}}+p_k(\text{TM})f_{\text{TM}})$), g_k est sa transformée de Fourier géométrique, et T_k est le facteur de Debye-Waller associé. On en déduit les diagrammes de diffraction de la Figure 13¹.

¹ Nos calculs ont été vérifiés par comparaison avec ceux de Steurer et Kuo (résultats disponibles auprès de l'éditeur d'Acta Crystallographica [63]).

	v	z	λ (Å)	p_k	$p_k(\text{Al})$	$P_k(\text{TM})$	B_{11}	B_{33}	B_{\perp}
s.a. 1	2	0.25	-1.261	1	0.08	0.92	1.22	0.34	0
s.a. 1'	3	0.75	1.261	1	0.08	0.92	1.22	0.34	0
s.a. 2	4	0.25	1.672	0.86	1	0	1.8	2.2	0
s.a. 2'	1	0.75	-1.672	0.86	1	0	1.8	2.2	0
s.a. 3	1	0.04	0.602	0.25	1	0	1.8	2.2	0
s.a. 3'	4	0.54	-0.602	0.25	1	0	1.8	2.2	0
s.a. 3''	1	0.46	0.602	0.25	1	0	1.8	2.2	0
s.a. 3'''	4	0.96	-0.602	0.25	1	0	1.8	2.2	0

Table 2. Caractéristiques des surfaces atomiques (s.a.) de l'alliage $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$, d'après Steurer et Kuo. Les surfaces atomiques 1',2',3',3'' et 3''' sont déduites de 1,2 et 3 par les opérations de symétrie du groupe d'espace $P10_5/mmc$.

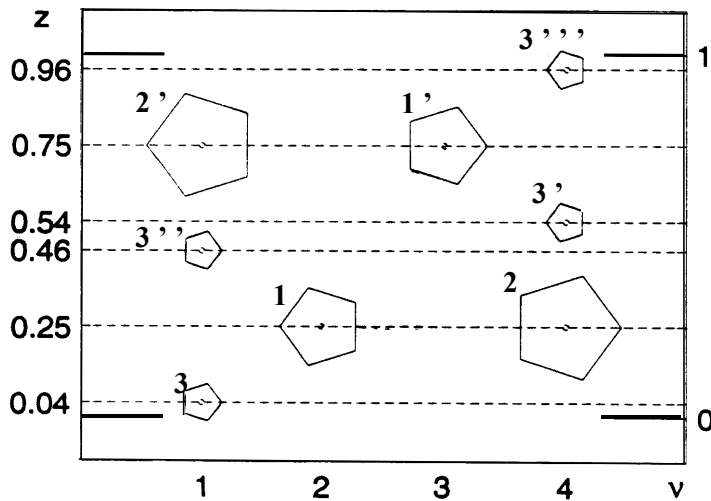


Figure 11. $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$: représentation schématique d'une maille dans le super-espace, d'après [72].

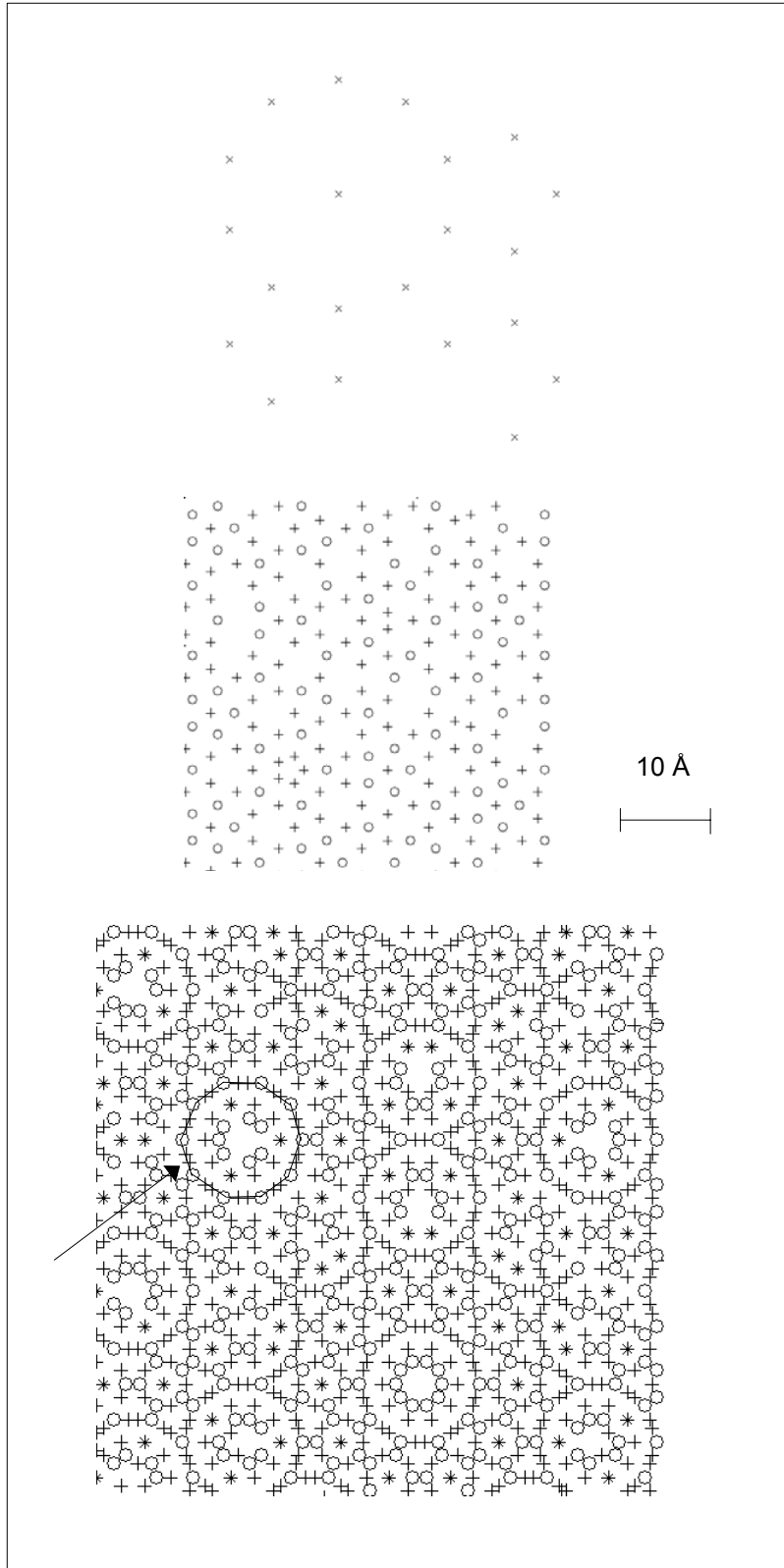


Figure 12. Plans atomiques du modèle SK calculés par coupe de l'espace physique par les surfaces atomiques [72] : (a) $z=0.04$, les sites atomiques (croix inclinées) sont obtenus à partir de la surface 3 (Al: 25%, Cu-Co:0%), (b) $z=0.25$, les sites atomiques sont obtenus à partir des surfaces 1 et 2 (cercles: Al=8%, Cu-Co=92%, croix droites: Al=86%, Cu-Co: 0%), (c) projection des positions atomiques le long de la direction périodique (cf. Figure 10(c) aussi).

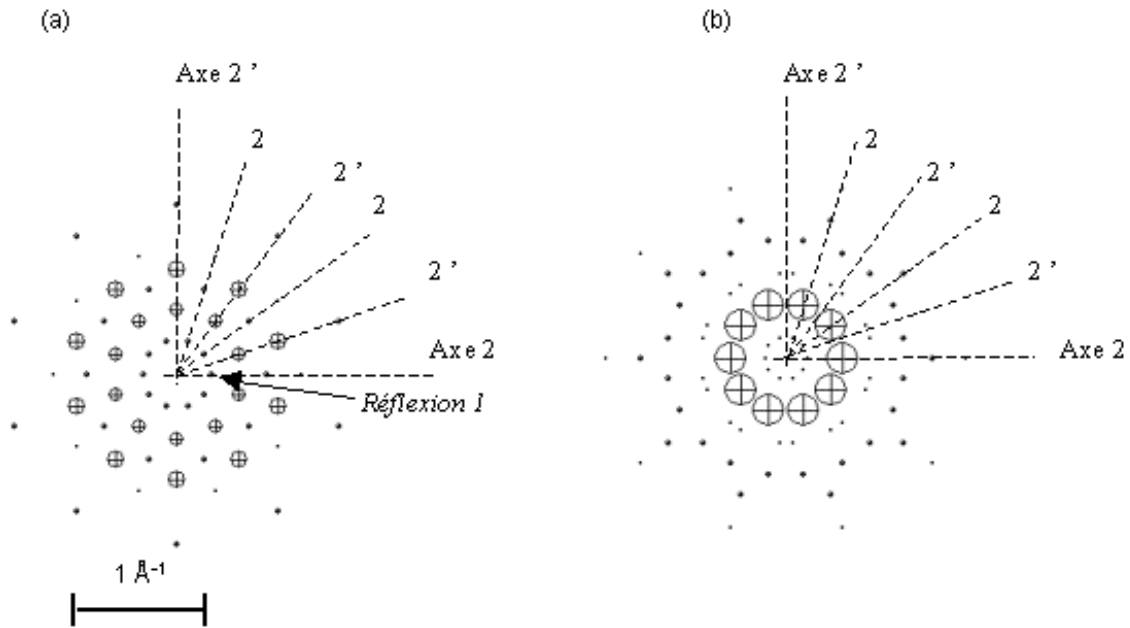


Figure 13. Plan de diffraction (a) $l=0$ et (b) $l=1$, calculés pour le modèle SK. Seuls sont représentés les pics de diffraction dont l'intensité est plus de 1% de celle calculée pour (0,0,0). Les rayons des cercles sont proportionnels à l'intensité des pics. On distingue deux sortes d'axes de symétrie deux, les axes 2 et 2', dans les plans de diffraction. Le groupe d'espace $P10_5/mmc$ implique l'extinction des pics sur les axes 2' dans les plans l impair.

II.C. ETAT MICROCRISTALLIN DANS L'ALLIAGE Al-Cu-Co(-Si) A TEMPERATURE AMBIANTE

II.C.1. Mise en évidence de l'état microcristallin

Dans ce paragraphe, je présente les résultats structuraux obtenus à température ambiante par diffraction des rayons X sur des aiguilles décagonales, principalement à partir de photographies de précession. Je montre que les échantillons étudiés se trouvent dans un état microcristallin et non quasicristallin, je discute de la manière de distinguer microcristal et quasicristal et de l'importance qu'il y a à pouvoir effectuer cette distinction [69, 72,73,74].

J'ai commencé l'étude des phases décagonales Al-Cu-Co-Si grâce à des échantillons de composition nominale $Al_{63}Cu_{17.5}Co_{17.5}Si_2$, élaborés par C. Dong et J.M. Dubois, par fusion sous atmosphère d'argon puis refroidissement lent^{69,70}. Les échantillons ont par la suite été réalisés au LPS par J.M. Godard et R. Reich, pour la même composition nominale. Ils ont été produits en deux étapes dans un four à induction sous atmosphère d'argon : i) fusion des composants et refroidissement rapide, ii) seconde fusion et refroidissement lent, l'échantillon étant en parallèle tiré hors de la zone chaude à la vitesse de 2 à 6 mm/h (technique type-Bridgman). L'étape i) résulte à l'origine d'une

observation due à un incident de manipulation (court-circuit) ... mais a permis de produire des échantillons de plus grand volume que ceux dont nous disposions auparavant! Les échantillons se présentent sous forme de faisceaux d'aiguilles décagonales, souvent partiellement creuses, dans les cavités du lingot poreux obtenu après le refroidissement. Les expériences de diffraction [69,72,73,74,75] sont réalisées sur des aiguilles individuelles extraites mécaniquement du lingot. Enfin, nous avons aussi travaillé sur des échantillons de compositions nominales $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$ (échantillons fournis par A. Goldman, USA) et $Al_{62}Cu_{20}Co_{15}Si_3$ (en collaboration avec R. Wittmann, lors de son post-doctorat au LPS) [76,77]. Tous ces échantillons sont dans le même état microcristallin à température ambiante. Je le montre ici pour les échantillons réalisés au LPS.

J'ai dans un premier temps cherché à caractériser les échantillons sur sources de rayons X conventionnelles (générateurs) au LPS [69,73]. La Figure 14 illustre la périodicité des échantillons dans la direction \vec{c} ($c \approx 4.15 \text{ \AA}$) : les pics de Bragg sont situés dans des plans distants de $c^* = 1/c$ (plans $l = \text{entier}$). On remarque aussi la présence de diffusion diffuse dans les plans l entier et demi-entier, c'est-à-dire avec la périodicité $2c \approx 8.3 \text{ \AA}$. Les photographies de précession, qui permettent d'obtenir un plan réciproque sans déformation, sont présentées sur les Figure 15(a), (b) et (c) pour les plans $l=0$, $l=1/2$ et $l=1$. Les plans de Bragg $l=0$ et $l=1$ présentent une symétrie décagonale parfaite. De plus, la diffusion diffuse dans les plans l entier ou demi-entier présente aussi la symétrie décagonale. Quelques résultats simples peuvent être déduits de l'examen des photographies:

i) Les pics de Bragg intenses sont situés aux sommets de pentagones emboîtés dont le rapport des côtés est le nombre d'or $\tau = 2 \cos(36^\circ)$ (Figure 15(a)) : on retrouve le même type de symétrie d'inflation dans l'espace réciproque que pour le pavage de Penrose (Figure 3(d)).

ii) Dans les plans décagonaux, on distingue deux types d'axes binaires (appelés axes 2 et axes 2'), tournés de 18° les uns par rapport aux autres. Les réflexions de Bragg sur les axes 2' sont éteintes dans les plans l impair. Ceci correspond, comme illustré sur la Figure 13, à l'empilement de type « Aa » dans la direction \vec{c} discuté en II.B.

iii) La diffusion diffuse est limitée à des plans perpendiculaires à \vec{c}^* , ce qui implique l'existence d'un ordre à longue distance dans la direction \vec{c} . Le désordre intervient donc entre colonnes ordonnées le long de l'axe \vec{c} . La diffusion correspond à un doublement de période ($2c$). Dans les plans $l=1/2$, ses modulations correspondent à des corrélations entre colonnes sur environ 50 \AA , soit entre deux ou trois amas perpendiculairement à \vec{c} . La diffusion n'étant pas négligeable à petits vecteurs d'onde, elle pourrait résulter en partie d'un désordre chimique entre Al et Cu/Co (les atomes de Cu et de Co, assez voisins dans la classification de Mendeleiev, ne sont pas aisément différenciables aux longueurs d'onde utilisées). Dans les plans l entier, on observe aussi des lignes de diffusion partant de pics de Bragg et dont l'intensité semble liée à celle des pics de Bragg, ce qui suggère que le désordre aurait une composante displacive (§I.D). En bref, cette analyse rapide de la diffusion diffuse dégage l'idée de désordre entre colonnes parallèles à \vec{c} , et la possibilité que la diffusion ait deux composantes, l'une chimique, l'autre displacive. Notons qu'un désordre chimique a récemment été

ⁱ Quoique j'ai surtout décrit la structure dans les plans décagonaux, le composé n'a pas un caractère bidimensionnel ; si c'était le cas, le désordre interviendrait plutôt entre plans et donnerait lieu à des lignes diffuses parallèles à \vec{c}^* .

mis en évidence par microscopie électronique dans l'alliage Al-Ni-Co [78], qui présente des diagrammes de diffraction très similaires à Al-Cu-Co [79].

Les clichés de diffraction présentent les mêmes caractéristiques que ceux d'un quasicristal (symétries décagonale et d'inflation). Ils sont de plus très similaires à ceux obtenus par W. Steurer *et al.* sur des échantillons décagonaux qu'ils ont analysés comme quasicristallins [63]. Néanmoins, un microcristal formé de phase approximante de suffisamment grande maille pour que l'on ne puisse pas mesurer les déplacements des pics de diffraction intenses aurait les mêmes caractéristiques (§II.A.2). L'analyse des positions des pics de diffraction ⁱ s'est de fait avérée compatible avec un modèle microcristallin : des microcristaux de maille losange (31.8Å, 36°), (31.8 Å, 72°), (31.8-τ=51.5 Å, 36°) ou (51.5 Å, 72°) permettent chacun de rendre compte des réflexions observées [69,73].

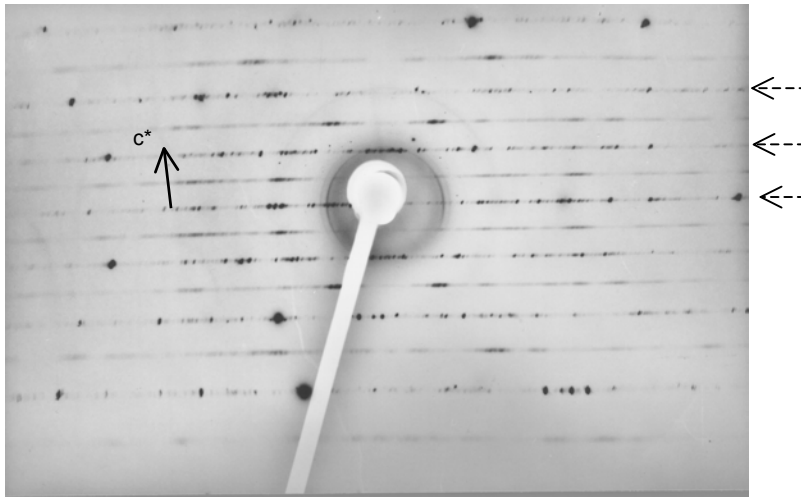


Figure 14. Photographie d'un cristal fixe avec axe C vertical (radiation $MoK\alpha$, $\lambda=0.711\text{\AA}$, la tension du générateur est de 30kV, ce qui permet d'éviter toute contamination en $\lambda/2$). Les flèches horizontales pointent vers les plans $l=0, 1$ et 2 .

Nous avons donc entrepris, avec M. Fettweis qui commençait alors sa thèse, des mesures à plus haute résolution, en rayonnement synchrotron (LURE, D43, correspondant : J. Doucet). La photographie de précession du plan $l=0$ obtenue au LURE est présentée Figure 16. Les positions des pics de diffraction ont été analysées dans le cadre des modèles microcristallin ou quasicristallin (Figure 17). Seul le modèle de microcristal de maille ($r_0 \approx 51.5\text{\AA}, 72^\circ$) où les domaines microcristallins sont reliés entre eux par rotation de $n \cdot 72^\circ$ (cf. Figure 8) permet de rendre compte de tous les pics observés. A une réflexion intense du quasicristal correspond un groupe de réflexions intenses du microcristal, dont l'éclatement est d'autant plus faible que les réflexions concernées sont plus intenses (§II.A.2). Par exemple, l'éclatement de la réflexion 1 (Figure 13, Figure 15 et Figure 16) n'est pas mesurable. Par contre, il est intéressant d'étudier en détail les groupes de réflexions désignés par A, B et C sur la Figure 16. Le modèle microcristallin ($r_0 \approx 51.5\text{\AA}, 72^\circ$) en rend bien compte, comme illustré

ⁱ Les positions des réflexions ont été relevées à partir d'un logiciel réalisé par D. Petermann.

sur la Figure 18. Au contraire les phases microcristallines de mailles $(r_0, 36^\circ)$, $(r_0/\tau, 72^\circ)$ ou $(r_0/\tau, 36^\circ)$ conduisent à des figures d'éclatement différentes. Ceci permet d'écarter la possibilité de coexistence de la phase microcristalline $(r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}, 72^\circ)$ avec d'autres phases. La phase microcristalline de maille $(r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}, 72^\circ)$ apparaît donc très stable à température ambiante dans l'alliage décagonal $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_{17.5}\text{Si}_2$. Nous avons par ailleurs aussi montré que les alliages $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ et $\text{Al}_{62}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}\text{Si}_3$ (collaboration avec R. Wittmann) [76,77] sont dans le même état microcristallin. Enfin, cet état a aussi été mis en évidence dans $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$ par S. Song *et al.* [80] par microscopie électronique en transmission.

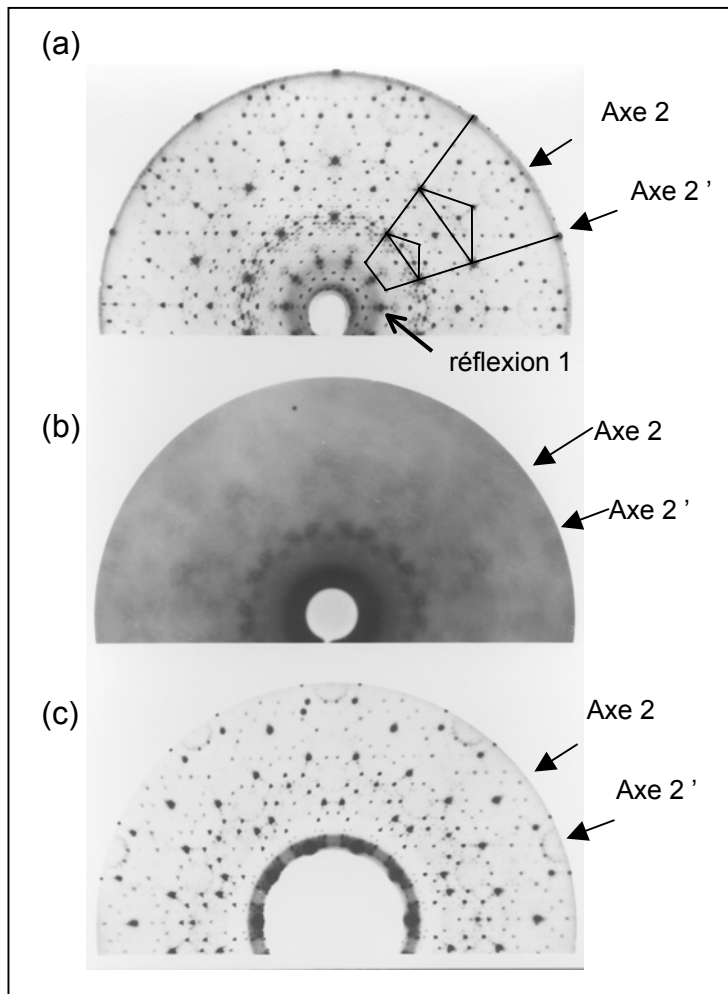


Figure 15. Photographies de précession ($\lambda=0.711 \text{ \AA}$, tension du générateur=30kV pour éviter toute contamination en $\lambda/2$). La résolution est d'environ 200 Å. (a) plan réciproque $l=0$ (plan équatorial perpendiculaire à \vec{c}^*), (b) plan $l=1/2$, (c) plan $l=1$. La symétrie décagonale permet de ne représenter qu'une partie des photographies.

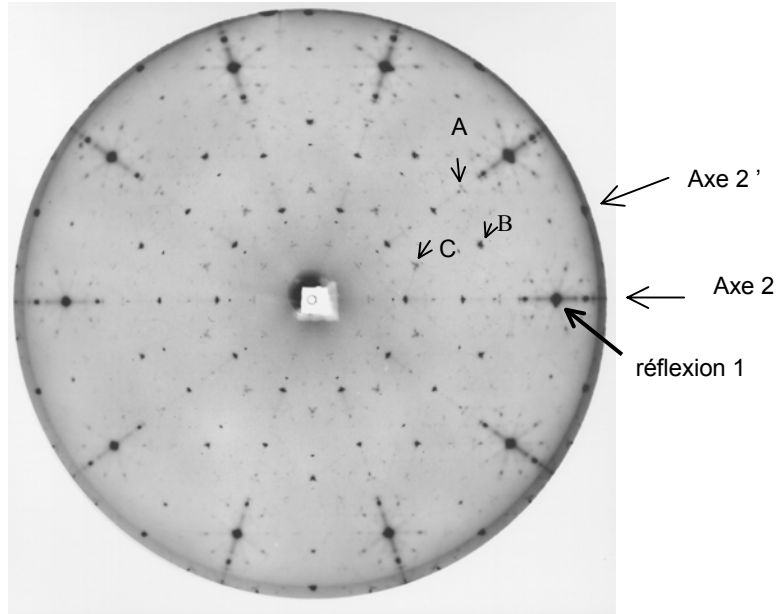


Figure 16. Photographie de précession obtenue au LURE ($\lambda=1.495 \text{ \AA}$ sélectionnée par réflexion (1,1,1) sur un monochromateur de germanium : pas de contamination $\lambda/2$). La résolution est d'environ 2000 \AA . La réflexion "1" à 0.265 \AA^{-1} donne l'échelle.

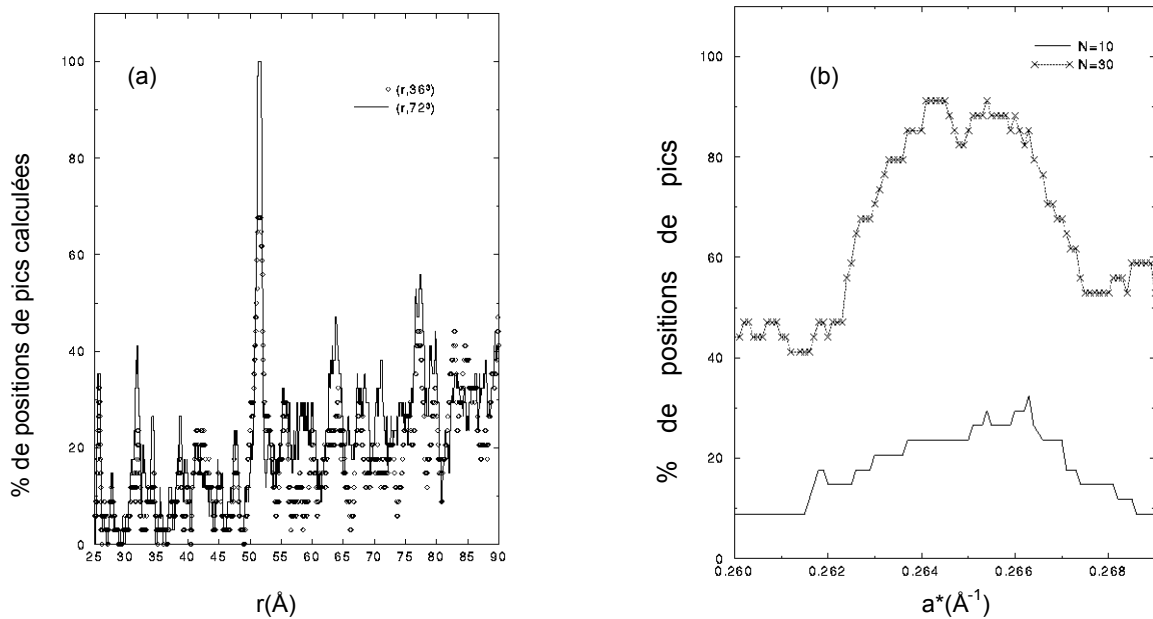


Figure 17. (a) % de réflexions mesurées sur la Figure 16 qui sont indexées dans le cadre d'un modèle microcristallin, pour des mailles d'angle 36 ou 72°, en fonction de leur côté r ; toutes les réflexions sont indexées pour ($r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}, 72^\circ$) (b) % de réflexions indexées dans le cadre du modèle quasicristallin, en fonction du paramètre a^* dans le réseau réciproque (via la description dans le super-espace, on montre que 51.5 \AA dans le modèle microcristallin correspond à $a^* \approx 0.265 \text{ \AA}^{-1}$ dans le modèle quasicristallin; c'est la valeur trouvée par Steurer et Kuo (SK) [63]). Les positions des réflexions sont générées pour des indices variant entre $-N$ et N dans le super-espace. Alors que toutes les réflexions étudiées par SK sont indexées pour $N=3$, l'indexation de nos données est impossible pour $N=30$, quand on considère même des réflexions extrêmement faibles.

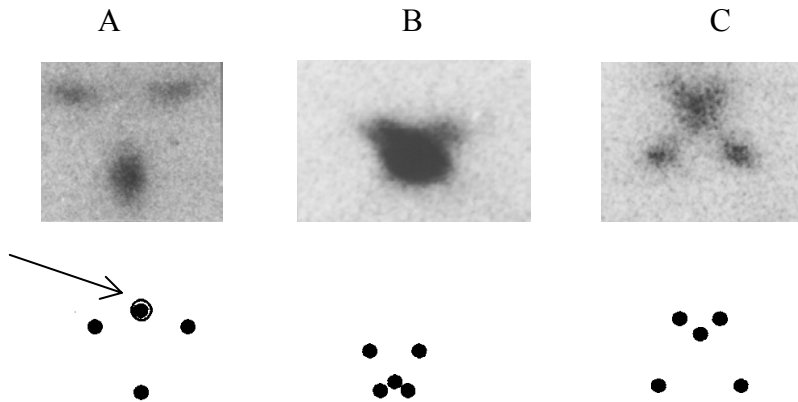


Figure 18. Zoom sur les groupes de réflexions A, B et C de la Figure 16 et simulation des positions correspondantes pour le microcristal ($r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}$, 72°).

La Figure 18 permet aussi de discuter de la cohérence positionnelle entre les domaines. En effet, le groupe de réflexions du microcristal correspondant à un pic du quasicristal assez intense est en principe formé de pics de Bragg d'intensités voisines. Or, la réflexion indiquée par une flèche sur la Figure 18, qui correspond à la superposition de deux réflexions provenant de deux types de domaines d'orientations différentes, n'est pas mesurable. Si les domaines étaient sans cohérence positionnelle, son intensité serait la somme des intensités pour chaque type de domaine. Sa quasi-extinction est attribuée à une interférence destructrice, ce qui indique que les domaines sont cohérents. La faible largeur des pics de Bragg correspond à une longueur de cohérence entre domaines d'au moins 2000 \AA .

II.C.2. Distinction entre microcristal et quasicristal

Un matériau qui présente un diagramme de diffraction à symétrie interdite n'est pas nécessairement un quasicristal. L'analyse ci-dessus montre qu'il est intéressant d'essayer d'indexer son diagramme de diffraction non seulement dans le cadre de modèles quasicristallins, mais aussi pour des modèles microcristallins. Si un modèle microcristallin permet l'indexation complète des positions des pics observés, on peut déduire de la maille trouvée quelle est la résolution nécessaire pour discriminer sans ambiguïté entre microcristal et quasicristal, comme nous l'avons fait pour l'alliage décagonal Al-Cu-Co-Si (résolution qui permet par exemple de résoudre des groupes de pics comme A, B ou C). Des expériences à très haute résolution permettent de discriminer entre quasicristal et approximant jusque des mailles contenant 10^6 atomes. Dans ce cas, la notion de maille n'a plus véritablement de sens physique et l'on peut considérer que le matériau est bien quasicristallin.

La distinction entre états microcristallin et quasicristallin est importante du point de vue thermodynamique (stabilité relative des deux états, nous en discuterons au §II.D.3). Mais elle est aussi fondamentale pour la résolution de la structure atomique. Si un approximant monodomaine de grande maille est confondu avec un quasicristal, la résolution structurale sera correcte en première

approximation car les intensités des réflexions de l'approximant et du quasicristal sont très voisines. Dans le cas d'un microcristal approximant de grande maille, les réflexions les plus intenses, non résolues (comme la réflexion 1 sur la Figure 15), sont en réalité composées de réflexions provenant des différents domaines. Certaines de ces réflexions peuvent se superposer. Les domaines étant cohérents, des effets d'interférences doivent alors être pris en compte : l'intensité mesurée n'est pas la somme des intensités des réflexions provenant des différents domaines. Le coefficient de proportionnalité entre intensités pour le microcristal et intensités pour le quasicristal est différent selon la réflexion étudiée. Il s'ensuit que la détermination d'une structure quasicristalline sur un alliage microcristallin peut induire des erreurs importantes.

II.C.3. Positions atomiques

Après avoir analysé les positions des pics de diffraction, nous avons étudié plus quantitativement les photographies de précession [72] à partir de l'un des modèles structuraux les plus utilisés à la date de notre travail: le modèle de Steurer et Kuo (SK) [63].

La maille losange ($r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}$, 72°) du microcristal dans le plan perpendiculaire à \vec{c} correspond une maille rectangulaire, de paramètres $a = 2r_0 \sin(36^\circ) \approx 60.5 \text{ \AA}$, $b = 2r_0 \cos(36^\circ) \approx 83.3 \text{ \AA}$, centrée dans le plan (a,b). Edagawa et al. montrent dans la réf. [81] comment générer des approximants décagonaux par inclinaison des surfaces atomiques (Figure 9). Ces approximants sont indexés par deux entiers (k, k'). Nous détaillons leur construction en annexe (§II.F.3). Dans le plan décagonal les approximants

sont caractérisés par une maille rectangulaire de paramètres $a = d_s \sqrt{\frac{2}{5}} (2\tau - 1) t^{k+1}$ et

$b = d_s \sqrt{\frac{2}{5}} (\sqrt{3} - \tau) t^{k'+1}$, $d_s = 2.381 \text{ \AA}$ étant le paramètre du super-espace défini pour le quasicristal. Si

k et $(k'+1)$ sont égaux modulo 3, la maille rectangulaire (a,b) est centrée. La maille microcristalline d'Al-Cu-Co(-Si) correspond à un approximant (5,7). A partir d'une description du super-espace avec les surfaces atomiques de SK (Table 2, Figure 11), on obtient les positions atomiques de l'approximant, comme représenté sur la Figure 19. Il s'agit d'un approximant d'ordre élevé : la maille définie par le losange ($r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}$, 72°) et par la période $c \approx 4.15 \text{ \AA}$ contient environ 480 atomes Al/Si et 260 atomes Cu/Co (densité = 4.7 g/cm^3). La comparaison des Figure 12 et Figure 19 montre qu'approximant et quasicristal sont très semblables : ils présentent la même décoration locale, le même type d'amas.

Une maille cristalline aussi grande que celle trouvée pour Al-Cu-Co-Si correspond à un très grand nombre de pics de Bragg dans l'espace réciproque. Leurs positions sont représentés sur la Figure 20(a) dans le plan de diffraction $l=0$. Beaucoup des réflexions générées ne sont pas été observées. Ceci est un effet de la décoration atomique. Les réflexions calculées comme observables, i.e. d'intensités supérieures à la plus faible intensité mesurée, pour le motif atomique déduit du modèle quasicristallin SK, sont représentées sur la Figure 20(b). Un certain nombre de réflexions de la Figure 20(a) disparaissent effectivement sur la Figure 20(b), mais il reste néanmoins un trop grand

nombre de réflexions calculées comme observables. Le modèle utilisé pourrait donc ne pas prendre suffisamment en compte certains effets de désordre. Par ailleurs, notons que toutes les réflexions mesurées ne sont pas calculées comme assez intenses. Les réflexions n'étant pas formées de plusieurs pics, l'écart entre calcul et expérience ne peut pas être imputé à des effets d'interférences. De plus, le désordre invoqué précédemment, qui impliquerait une diminution des intensités des réflexions, n'expliquerait pas ce résultat : le modèle structural doit être modifié de façon plus importante que par la seule introduction de désordre.

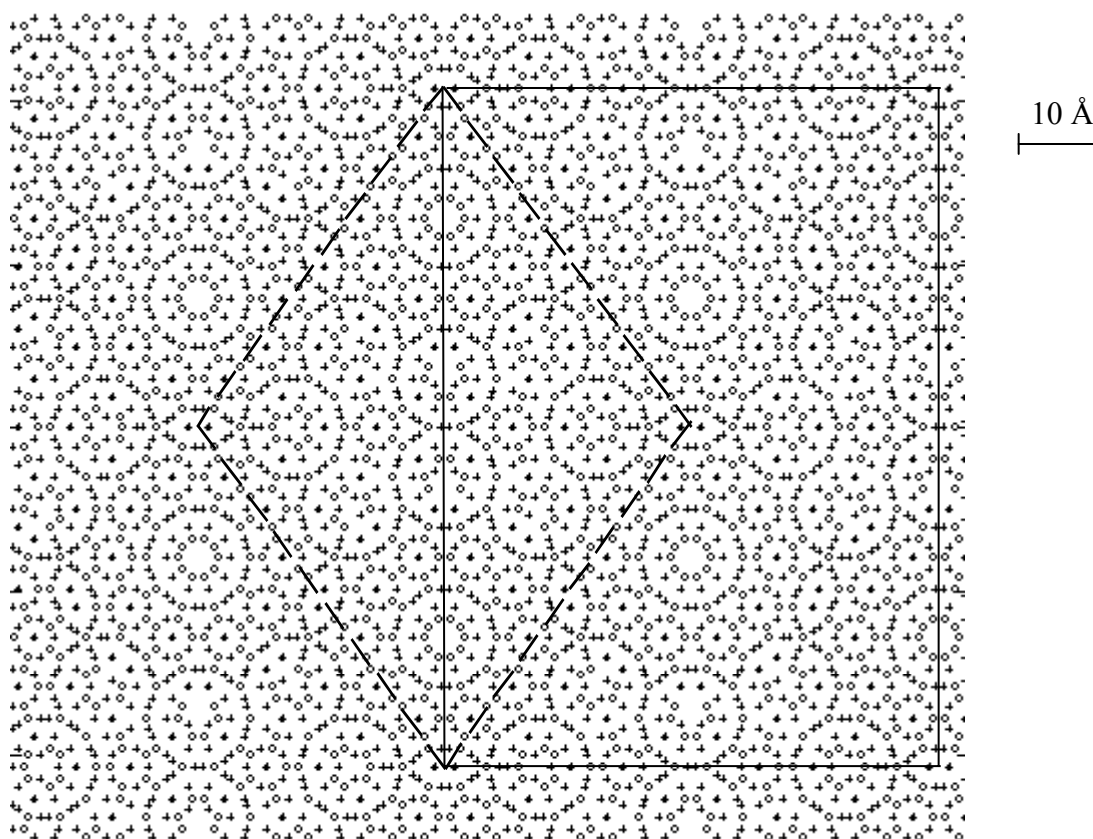


Figure 19. Projection des positions atomiques le long de la direction périodique c pour un approximant (5,7) du modèle SK. Les croix inclinées correspondent aux sites atomiques obtenus à partir de la surface 3, 3', 3'', 3''' ($z=0.04, 0.46, 0.54$ et 0.96 , Al: 25%, Cu-Co: 0%), les cercles aux sites obtenus à partir des surface 1 et 1' ($z=0.25$ et 0.75 , Al: 8%; Cu-Co: 92%) et les croix droites aux sites obtenus à partir des surfaces atomiques 2 et 2' ($z=0.25$ et 0.75 , Al: 86%; Cu-Co: 0%). Les mailles rectangulaire et losange sont indiquées en traits pleins et pointillés.

Ces difficultés ne concernent pas seulement l'approximant mais également le modèle quasicristallin SK de départ, comme on le montre sur la Figure 21, où l'on compare les résultats expérimentaux de SK avec le calcul du diagramme de diffraction correspondant au seuil en intensité de leur expérience. Étonnamment, les résultats ne sont pas représentés sous cette forme dans la littérature en général, alors que cette représentation est significative. Comme pour le microcristal, d'une part, on observe un trop grand nombre de réflexions calculées et d'autre part, on trouve que certaines réflexions mesurées correspondent à des réflexions d'intensités calculées trop faibles (qui ne sont donc pas dessinées). Ces difficultés nous amènent à souligner un problème général par

rapport aux affinements de structure des quasicristaux. Pour déterminer les surfaces atomiques dans le super-espace, SK [63] ont minimisé un facteur de confiance tel que

$$(Eq. 10) \quad R = \sum \left| \frac{|F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|} - \frac{|F_{calc}|}{\sum |F_{calc}|} \right|,$$

$|F_{obs}|$ et $|F_{calc}|$ étant les racines carrées des intensités mesurées et calculées, la somme étant faite sur toutes les réflexions observées. Pour un cristal, on peut mesurer les intensités en tous les points du réseau réciproque de norme inférieure à une valeur maximum fixée par l'expérience car ils sont en nombre fini. Mais ce n'est pas possible pour un quasicristal dont l'espace réciproque contient un ensemble dense de pics de Bragg. Les simulations dans l'espace réciproque à partir des surfaces atomiques de SK montrent la génération d'un trop grand nombre de réflexions (Figure 21). Les réflexions supplémentaires n'ont pas été prises en compte dans le calcul du facteur de confiance et l'information correspondante a donc été perdue. La méthode expérimentale usuelle qui consiste en la mesure d'un ensemble d'intensités de diffraction puis en la minimisation du facteur de confiance apparaît donc insuffisante. Elle pourrait être complétée par : (i) le calcul des diagrammes de diffraction pour la sensibilité expérimentale, (ii) la mesure des intensités des pics calculés supplémentaires, (iii) une nouvelle minimisation du facteur de confiance prenant ces pics en compte. Cette procédure pourrait être itérée jusqu'à converger.

Certaines difficultés liées au modèle SK peuvent aussi être appréhendées dans l'espace direct [72]. D'une part, à partir du modèle SK, nous avons calculé qu'une faible fraction seulement des atomes d'aluminium correspond à la distance 2.44Å entre plus proches voisins Cu/Co-Al, les atomes d'aluminium suivants étant distants de 2.56Å des atomes Cu/Co. En contradiction avec ce résultat, des expériences d'EXAFS [64] ont montré que les atomes de Cu et de Co étant entourés de 7 à 11 d'atomes d'aluminium à respectivement 2.43 et 2.47Å. De plus, nous avons trouvé des distances Al-Al de 1.2 et 1.77Å, trop courtes (le potentiel de paires est très fortement répulsif pour de telles distances [82,83,84]). Notons que ces difficultés ont été discutées en 1994, et que T. Haibach et W. Steurer ont maintenant développé un modèle d'affinement structural basé sur la méthode d'entropie maximum, qui permet d'imposer des contraintes sur les distances interatomiques [85].

En collaboration avec M. Widom et E. Cockayne, en 1993 et 1994, nous avons cherché à affiner les surfaces atomiques à l'aide de contraintes physiques, par simulation Monte-Carlo [60]. Nous avons en première approximation considéré un alliage Al-Co et utilisé les potentiels de paires développés par Phillips *et al.* [84]. Tous les sites atomiques possibles pour un approximant (5,7) sont générés à partir de surfaces atomiques décagonales aux positions des surfaces atomiques SK dans le super-espace, les atomes sont placés au hasard sur ces sites, puis peuvent être déplacés d'un site à un autre si ce déplacement est énergétiquement favorable. Après minimisation de l'énergie, les occupations moyennes en Al et en Co trouvées sur chaque site permettent de recalculer les surfaces atomiques, qui sont représentées sur la Figure 22. L'aluminium et le cobalt apparaissent fortement ségrégués sur la surface atomique 1. Cette ségrégation n'était pas prise en compte dans le modèle SK. Enfin, j'ai effectué une expérience préliminaire de diffusion anormale aux seuils du Cu et du Co au LURE, en collaboration avec F. Dénoyer, E. Elkaim et J.P. Lauriat pour distinguer entre atomes de cuivre et de cobalt. Il est apparu que leurs contributions aux intensités de certaines réflexions étaient différentes, ce qui implique aussi une ségrégation entre cuivre et cobalt.

Etat microcristallin à température ambiante

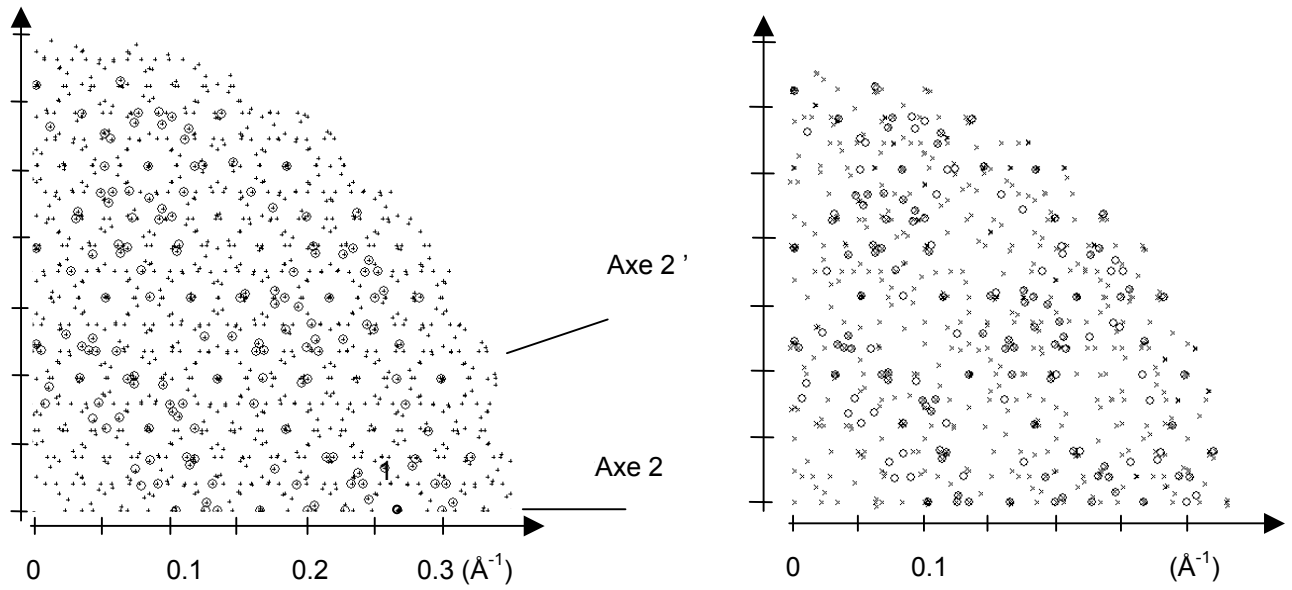


Figure 20. Plan $l=0$: les positions des réflexions mesurées sur la Figure 16 sont indiquées par des cercles. (a) Croix : superposition des positions des pics de Bragg associées à chacun des domaines orientationnels du microcristal ($r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}, 72^\circ$), (b) Croix : réflexions dont les intensités sont calculées supérieures au seuil de mesure (ce seuil correspond au rapport entre intensités maximales et minimales mesurées).

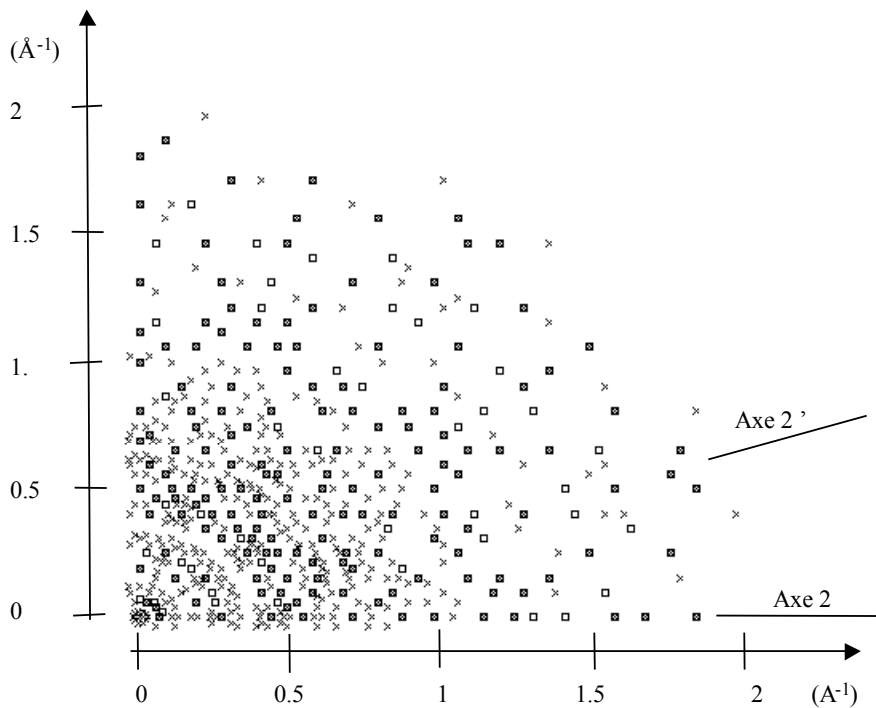


Figure 21. Plan de diffraction $l=0$ de l'alliage quasicristallin $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Co}_{15}$. Les carrés représentent les réflexions mesurées par SK [63]. Les croix représentent les réflexions calculées dans le cadre du modèle quasicristallin et d'intensité $I \geq 0.0008 I_0$, I_0 étant l'intensité du pic mesuré le plus intense et $(0.0008 I_0)$ celle du pic mesuré le plus faible.

En résumé, notre étude, réalisée entre 1989 et 1994, a montré que le modèle structural de l'alliage Al-Cu-Co(-Si) proposé par SK en 1990 devait être amélioré et en particulier que les surfaces atomiques étaient inhomogènes en composition en aluminium, cuivre et cobalt. L'inhomogénéité des surfaces atomiques a d'ailleurs été mise en évidence lors des nouvelles analyses cristallographiques menées par Haibach et Steurer en 1996 [85]. Rappelons aussi l'existence d'une forte diffusion diffuse dans cet alliage, qui devrait idéalement être prise en compte avec les pics de Bragg lors de l'analyse structurale.

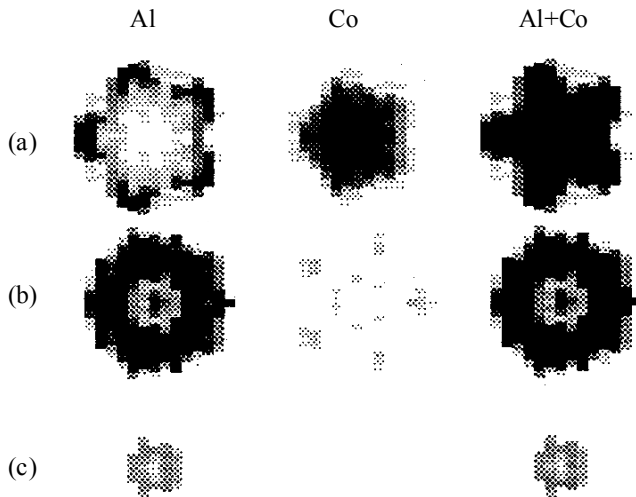


Figure 22. Détermination par simulations Monte-Carlo du remplissage des trois surfaces atomiques du modèle SK ((a): surface 1, (b): surface 2 et (c): surface 3) : occupations partielles en Al et Co et occupation totale.

II. D. TRANSITION MICROCRISTAL-QUASICRISTAL.

II.D.1. Mise en évidence

Dès 1990, des expériences de microscopie électronique à haute résolution sur Al-Cu-Co(-Si) avaient indiqué une transformation de l'état microcristallin vers un état quasicristallin à haute température, au dessus de 900°C [70,86]. La diffraction des neutrons sur poudres avait par ailleurs permis de mettre en évidence une diminution des largeurs des pics à haute température qui semblait refléter « un certain type de mise en ordre » [87]. Enfin, en 1993, des expériences de microscopie électronique effectuées sur des échantillons recuits à 800°C avaient montré sans ambiguïté l'existence d'un état quasicristallin à haute température [88]. Les questions de la réversibilité de la transition microcristal-quasicristal et de l'existence ou non d'états intermédiaires étaient ouvertes. Nous avons donc entrepris d'étudier par diffraction des rayons X sur monocristaux, les transformations de phases de l'alliage $Al_{63}Cu_{17.5}Co_{17.5}Si_2$ que nous avons caractérisé comme microcristallin à température ambiante, en fonction de la température [89].

Nous avons utilisé la technique de précession, avec la haute résolution du LURE, comme lors de l'étude de l'état microcristallin. L'échantillon est placé dans un capillaire de silice scellé sous argon,

afin d'éviter son oxydation. Il y est tenu par de la laine de silice. Le chauffage est réalisé grâce à un four à jet d'air chaud, conçu pour travailler jusque 1000°C [90]. La température du jet gazeux est contrôlée par un thermocouple et est régulée.

L'échantillon a été chauffé à 700, 750 et 800°C, restant 12 heures à chaque température (temps de pose de la photographie rayons X (10 heures) compris). Le diagramme de diffraction du plan $l=0$ reste parfaitement décagonal. A 700°C, l'échantillon est microcristallin, alors qu'il est quasicristallin à 800°C (Figure 23). En effet, les groupes de réflexions du microcristal résolues à 700°C donnent lieu en une réflexion unique à 800°C, à la position de la réflexion quasicristalline correspondante, comme montré sur la Figure 24; les indexations de l'ensemble des réflexions mesurées à 700 et 800°C montrent elles aussi que l'échantillon est respectivement dans l'état microcristallin et dans l'état quasicristallin à ces températures (Figure 25 pour $T=800^\circ\text{C}$). A 750°C, on observe à la fois les réflexions du quasicristal et du microcristal (Figure 23 et Figure 24). Ce résultat peut être lié à une cinétique lente, mais aussi à des inhomogénéités de composition dans l'échantillon, et donc à des températures de transformation microcristal-quasicristal différentes. Nous avons finalement montré que l'échantillon retourne à l'état microcristallin ($r_0 \approx 51.5 \text{ \AA}$, 72°) par refroidissement lent à partir de 800°C (0.19°/min entre 800 et 295°C, 30°/min entre 295°C et la température ambiante). En résumé, nous avons mis en évidence une transition réversible microcristal-quasicristal à haute température dans $\text{Al}_{63}\text{Cu}_{17.5}\text{Co}_{17.5}\text{Si}_2$, sans passage par d'autres états intermédiaires. Les états quasicristallin et microcristallin sont donc les états stables à basse et haute température, respectivement [91,92] ⁱ.

De manière globale, il est intéressant de mentionner l'extraordinaire richesse des transitions que présentent les quasicristaux. Les phases quasicristallines peuvent se transformer en :

- i) phases approximantes, microcristallines, comme nous le discutons ici.
- ii) phases qui ne sont quasicristallines que dans certaines directions et qui deviennent périodiques dans d'autres. Citons par exemple la transformation vers un quasicristal unidimensionnel mise en évidence dans Al-Mn [93].
- iii) phases quasicristallines avec "sur-structures", correspondant à une plus grande maille dans le super-espace. Citons par exemple les travaux d'Edagawa *et al.* sur la mise en ordre dans le super-réseau dans l'alliage décagonal Al-Ni-Co [94].
- iv) des états plus complexes, les phases "quasicristallines modulées", qui correspondent à la superposition de modulations incommensurables à l'ordre quasicristallin. Une telle phase a par exemple été trouvée dans l'alliage icosaédrique Al-Cu-Fe [95,96], et j'ai participé à son analyse [95].

ⁱ « Etat stable » doit être compris comme « état extrêmement stable ». En effet, certaines expériences indiquent l'existence possible de réactions avec des cinétiques très lentes par rapport à nos temps d'expérience [91,92]. Pour les considérations énergétiques qui seront discutées plus loin, les fortes stabilités des états microcristallin et quasicristallin à basses et hautes températures sont des résultats suffisants.

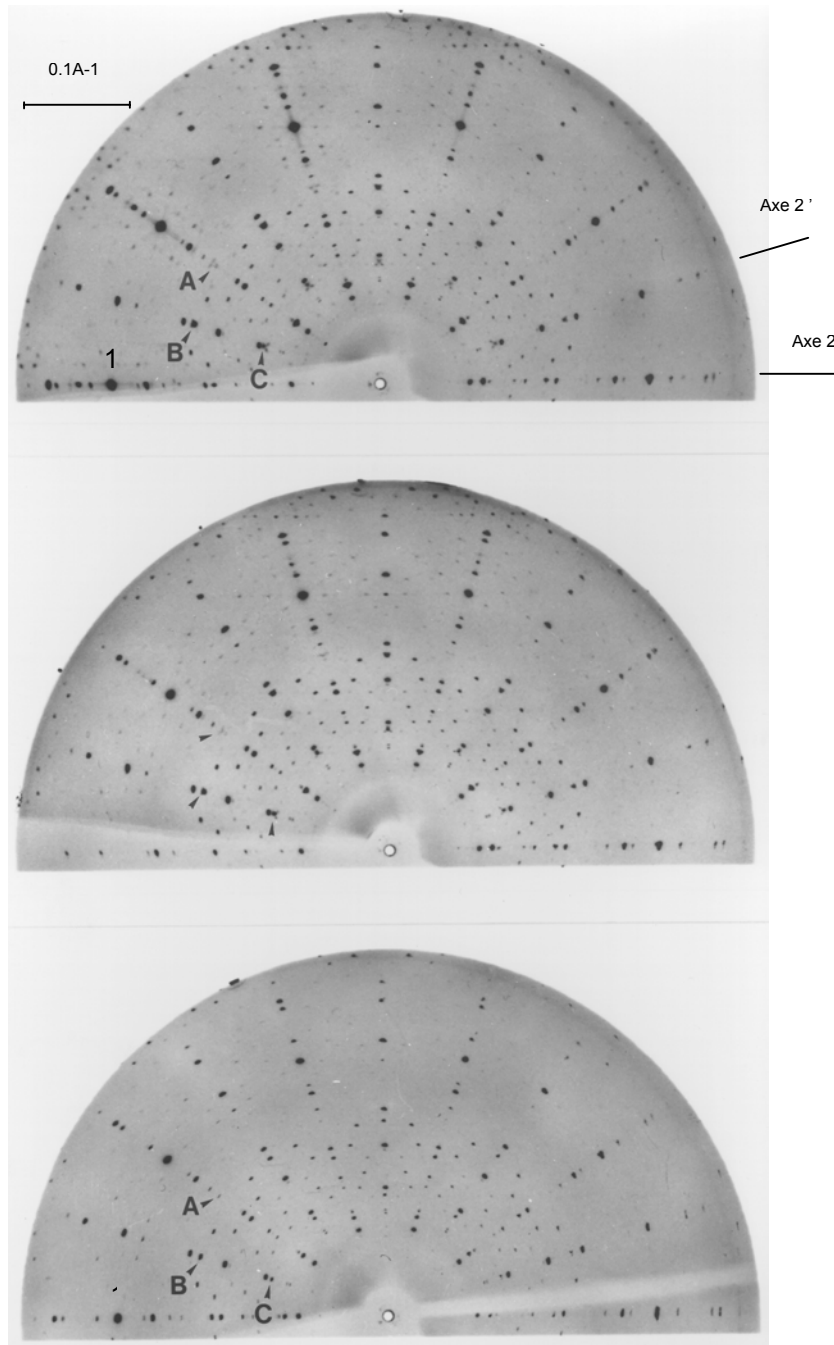


Figure 23. De haut en bas : clichés de précession du plan $l=0$, à 700°C, 750°C et 800°C ($\lambda=1.634\text{\AA}$)

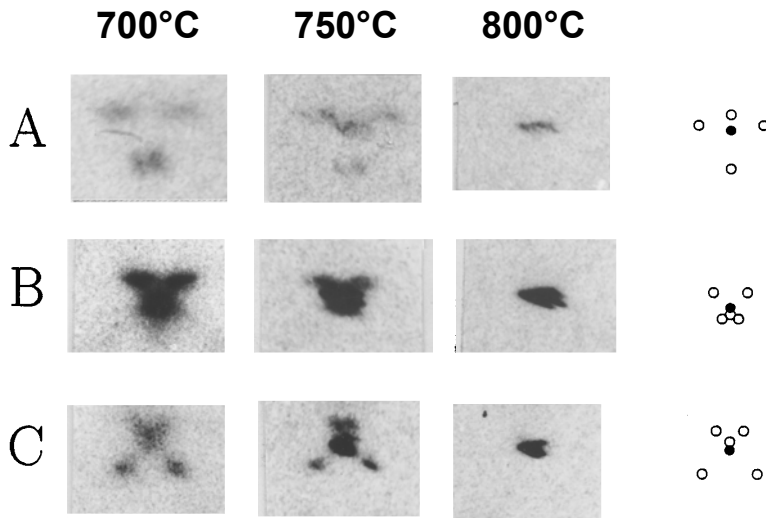


Figure 24. Agrandissements des régions A, B et C de la Figure 23, et positions calculées pour les réflexions dans le cadre des modèles microcristallin (cercles creux) et quasicristallin (cercles pleins).

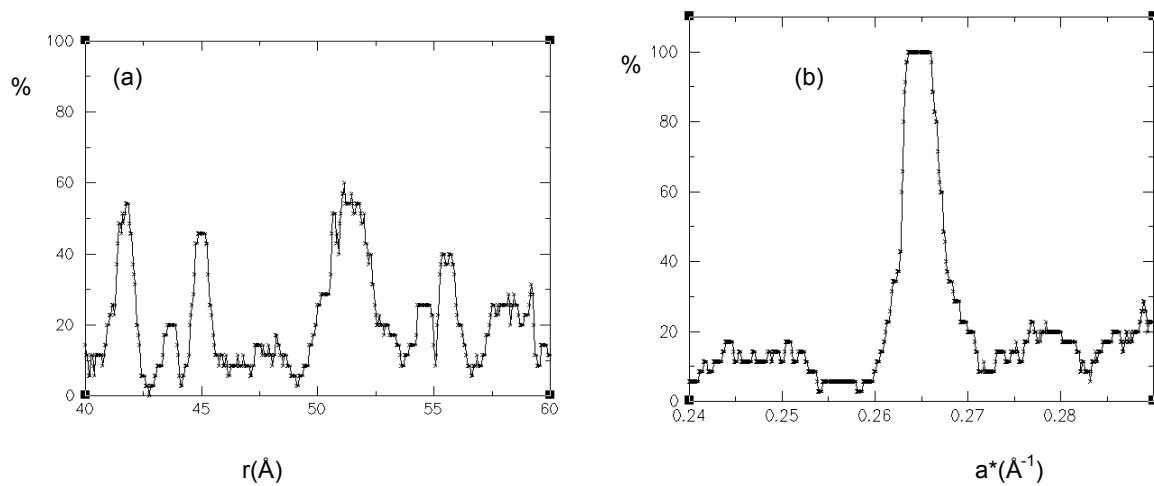


Figure 25. $Al_{63}Cu_{17.5}Co_{17.5}Si_2$ à $800^{\circ}C$: % des réflexions du plan $l=0$ indexées : (a) dans le cadre d'un modèle microcristallin pour une tuile de côté r et d'angle 72° , (b) dans le cadre d'un modèle quasicristallin, les positions des réflexions étant générées pour des indices variant de (-9) à $(+9)$ dans l'espace réciproque.

II.D.2. Un modèle simple

Dans ce paragraphe, la transition microcristal-quasicristal sera discutée dans l'espace physique. Notons néanmoins les nombreuses analyses de la transition quasicristal-approximant développées dans le cadre du formalisme du super-espace, dont le lecteur peut trouver un aperçu dans les réf. [97,98,99,100]. Notons aussi que dans le cas présent, le mécanisme le plus simple d'«amortissement phasonique» [97], qui correspond au changement progressif de l'inclinaison des surfaces atomiques dans le super-espace, peut être écarté : à $750^{\circ}C$, aucun état intermédiaire entre les états quasicristallin et microcristallin, caractéristique du changement de pente progressif de

l'espace physique dans le super-espace, n'a été observé.

En collaboration avec G. Coddens, j'ai essayé de modéliser très simplement la transition microcristal-quasicristal dans l'espace physique [101,102]. Pour ce faire, nous avons considéré un modèle mono-atomique. La phase quasicristalline est construite sur la base du pavage de Penrose pentagonal, formé de pentagones, de losanges, d'étoiles et de couronnes [14,103] (Figure 26(a) ⁱ). La phase microcristalline est formée de domaines approximants tournés de 36° les uns par rapport aux autres, la maille approximante, rectangulaire centrée, correspond à un losange d'angle 36° (Figure 26(b) ⁱⁱ). Les atomes présentent le même ordre local sur les Figure 26(a) et Figure 26(b). Cette similitude entre quasicristal et approximant peut aussi être quantifiée : les densités du quasicristal et de l'approximant sont respectivement égales à $\rho_{QC} = 10\tau / (\sqrt{3-\tau}(2+\tau)^2 a^2) = 1.051/a^2$ et à $\rho_C = 58 / (\tau^8 \sqrt{3-\tau} a^2) = 1.050/a^2$, a étant le côté des pentagones de la Figure 26(a). Sur la Figure 27(a), nous avons superposé les positions atomiques du quasicristal et de l'approximant sur une petite région, en cherchant à en faire coïncider un grand nombre. Les positions de non-coïncidence sont représentées seules sur la Figure 27(b). On peut établir une correspondance 1-1 entre positions du quasicristal et d'un domaine approximant du microcristal en non-coïncidence. Ceci est vrai à plus grande échelle (sauf pour un petit nombre d'atomes : il y a une très faible différence de densité entre microcristal et quasicristal). Les sauts atomiques impliqués dans le passage quasicristal-microcristal correspondent à des environnements locaux très similaires, comme illustré Figure 27(c). Ils ont tous la même longueur ($a\sqrt{3-\tau}$) et s'effectuent dans 10 directions à 36° les unes des autres. Ils peuvent donc être associés à un simple double-puits de potentiel. Ils correspondent à un seul type de "sauts de phasons".

Sur la Figure 28(a), nous avons représenté les sauts atomiques pour la transformation du quasicristal vers un domaine du microcristal à grande échelle. Lorsque l'on s'éloigne de la région dans laquelle les réseaux quasicristallin et approximant sont en bonne coïncidence, le nombre de sauts atomiques augmente fortement ce qui dans le cadre d'un modèle de double-puits de potentiel devient très coûteux énergétiquement. Par contre, la Figure 28(b) montre que pour un deuxième domaine approximant, obtenu par rotation de 36° du premier domaine, une nouvelle région à faible densité de sauts atomiques apparaît. Il s'ensuit donc que le microcristal est énergétiquement favorisé par rapport à un monocristal approximant. Ce résultat est en accord avec le principe de Curie selon lequel « l'effet est plus symétrique que la cause ». Pour toute transition de phase réversible, ce principe implique que les symétries doivent être les mêmes des deux côtés de la transition, c'est-à-dire que la phase la moins symétrique est formée de domaines dont les relations d'orientations sont données par les éléments de symétrie ponctuels perdus lors de la transition. Pour la transition quasicristal-approximant, ce sont les rotations de 36°.

ⁱ Nous avons généré les vertex de ce pavage par la méthode de coupe-et-projection, après avoir démontré que la surface atomique à considérer est un décagone.

ⁱⁱ Nous n'avons pas choisi la maille réelle d'angle 72° car quand nous avons débuté ce travail, les expériences de diffraction X n'avaient pas encore permis de discriminer entre mailles d'angles 36 ou 72° [69,73].

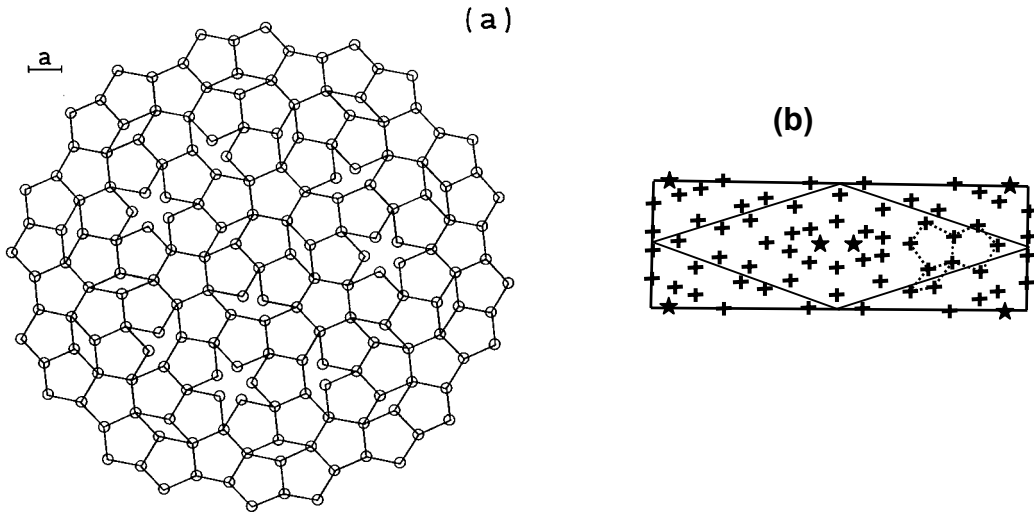


Figure 26. (a) Portion d'un pavage de Penrose pentagonal; les atomes, placés sur ses vertex, sont représentés par des cercles. (b) Maille d'un approximant (en traits pleins, les mailles rectangle ou losanges). Les atomes sont représentés par des croix ou par des étoiles. En traits pointillés, pentagones, losanges... du pavage de Penrose décagonal. On associe une probabilité d'occupation $\frac{1}{2}$ aux atomes représentés par des étoiles pour obtenir une maille rectangulaire centrée dont les motifs en pointillés sont identiques à ceux du pavage de Penrose.

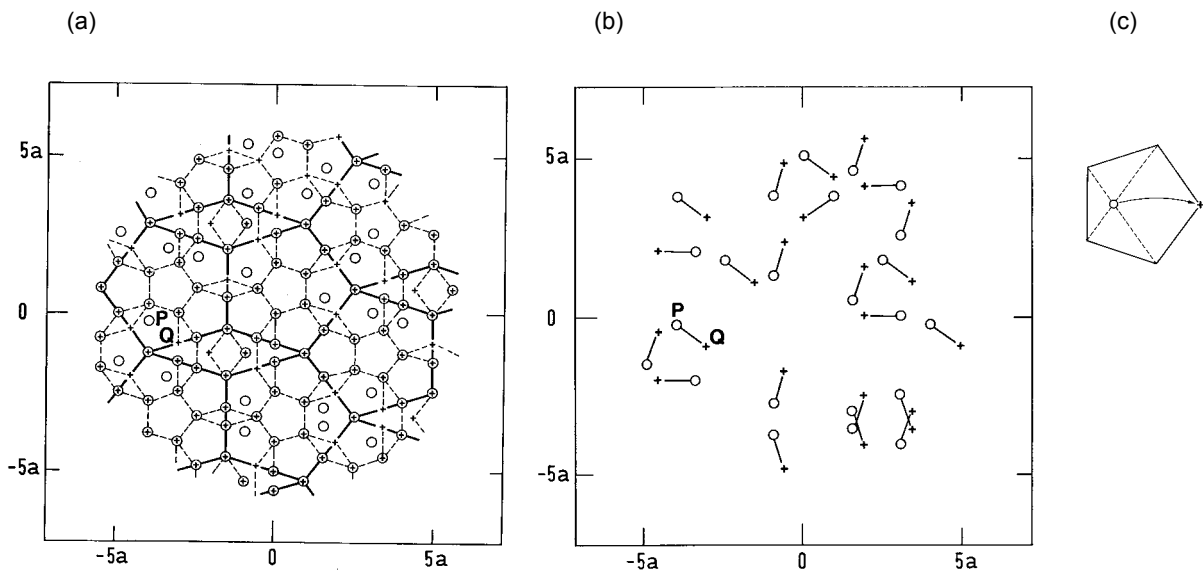


Figure 27. (a) Superposition des atomes du pavage de Penrose (cercles) et de ceux de l'approximant (croix). (b) Seuls les sites de non coïncidence sont représentés. Les positions initiales et finales, en correspondance bi-univoque, sont reliées par un trait. (c) Type de sauts atomiques : s'effectuent sur une même distance et dans 10 directions. On peut remarquer que les points du cristal de probabilité $\frac{1}{2}$ sont reliés par les sauts impliqués dans la transformation quasicristal-microcristal, de telle sorte que le centrage statistique de la maille rectangulaire est respecté.

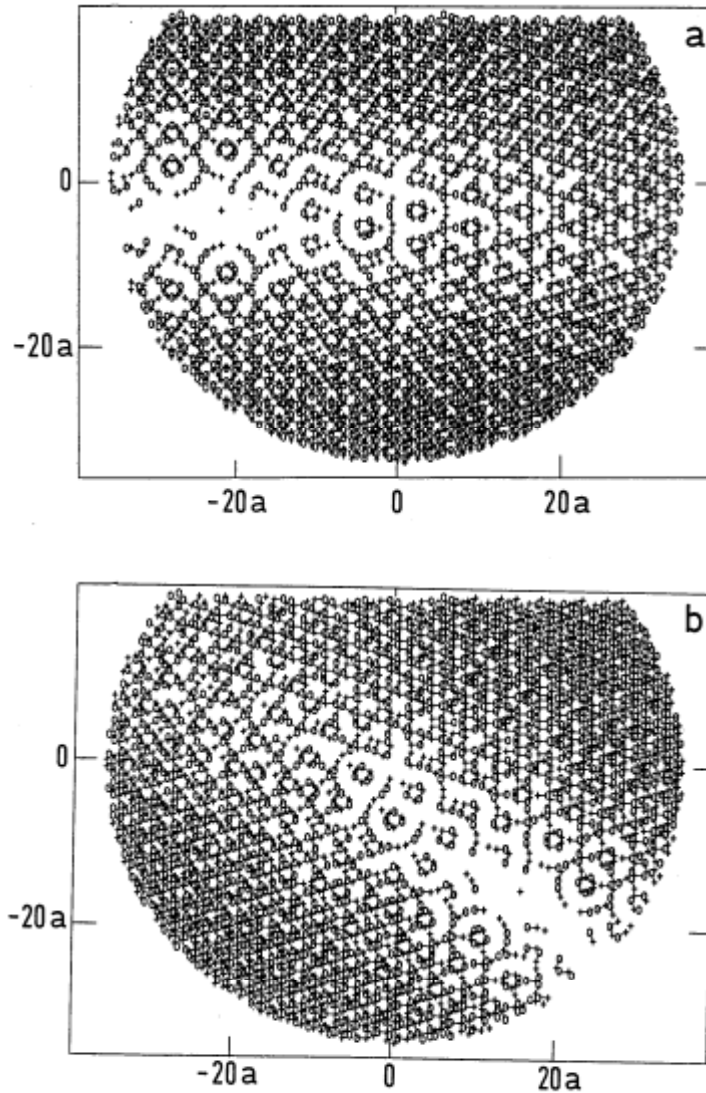


Figure 28. (a) Positions du quasicristal (cercles) et d'un domaine approximant (croix) en non-coïncidence, sur une grande surface. Tous les sauts atomiques possibles (Figure 27(c)) sont représentés, ce qui permet de visualiser la densité de sauts. (b) Comme (a), mais pour un domaine approximant tourné de 36° .

En résumé, le modèle développé ci-dessus permet de décrire la transition quasicristal-microcristal en termes d'un double-puits de potentiel : d'un seul type de sauts de phasons. Quoique simplificatrice, cette description a un sens physique puisque de tels sauts de phasons ont effectivement été mis en évidence expérimentalement [20]. De plus, cette description, qui a été développée pour un quasicristal parfaitement ordonné à haute température, peut à priori être étendue assez simplement à un quasicristal aléatoire, puisqu'elle ne fait entrer en compte que des sauts de phasons. Le modèle montre que la transition du quasicristal vers un monodomaine approximant est énergétiquement défavorable par rapport à la transition quasicristal-microcristal. Notons la publication récente par Honal *et al.* [104] d'un modèle de transition quasicristal-microcristal pour l'alliage décagonal Al-Ni-Co, très similaire à l'alliage Al-Cu-Co. Comme dans le modèle que nous avons présenté, Honal *et al.* ont cherché à faire coïncider autant que possible les positions atomiques dans le quasicristal et les domaines approximants. Par contre, ils ont minimisé les amplitudes des déplacements atomiques et pas le nombre de sauts de phasons.

II.D.3. Stabilité des phases quasicristalline et microcristalline

Une structure est stable quand son énergie libre $F = U - TS$ est minimum. L'énergie interne U d'un alliage dépend de différents facteurs : différence d'électronégativité des constituants, rapport des rayons atomiques et structure de bande électronique. W. Hume-Rothery a montré en 1926 que les structures stables d'alliages de métaux nobles correspondaient à des valeurs bien définies du nombre d'électron de conduction par atomes [105]. En 1937, ce résultat était interprété par Jones en terme de structure de bande [106] : la présence de bords de zone de Brillouin au niveau de la surface de Fermi ouvre un « gap » dans la bande de conduction et abaisse l'énergie électronique. Le critère de Hume-Rothery(-Jones) a été appliqué aux quasicristaux peu après leur découverte [107] : une pseudo-zone de Brillouin est définie à partir des pics de diffraction intenses (vecteurs d'onde de module K) et vérifie la relation d'ajustement avec la sphère de Fermi : $K \sim 2k_F$, le vecteur d'onde de Fermi k_F étant calculé en fonction du nombre d'électrons par atomes. Le gap au niveau de Fermi a pu être mis en évidence par spectroscopies d'absorption et d'émission des rayons X [108] ou par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [54]. Le critère de Hume-Rothery, relativement qualitatif, peut aussi être appliqué aux phases approximantes d'ordre élevé, dont les pics de diffraction intenses sont très proches de ceux des quasicristaux. Des critères plus fins seraient donc nécessaires pour décider si l'énergie interne la plus faible est obtenue pour le quasicristal ou pour l'un de ses approximants. Le « scénario de pavage aléatoire » [23] postule que l'énergie interne serait minimisée pour un approximant, stable à basse température, tandis que le quasicristal serait stabilisé à haute température par son entropie. L'étude d'éventuelles transitions microcristal (domaines de phase approximante)–quasicristal prend dans ce cadre un intérêt particulier.

L'alliage décagonal Al-Cu-Co-Si est un alliage de Hume-Rothery [109]. Il est possible de définir la pseudo-zone de Brillouin à partir de 32 pics de diffraction intenses de vecteur d'onde $K \sim 0.5\text{\AA}^{-1}$ (dix réflexions sur les axes $l=0$, dix sur les axes 2 des plans $l=1$ et $l=-1$, et deux en

$(0,0,2/c)$). Le vecteur d'onde de Fermi est donné par la relation $n = \frac{p}{v} = \frac{8\pi k_F^3}{3}$ où n est la densité

d'électrons de conduction, p le nombre moyen d'électrons de conduction par atomes, v le volume atomique moyen et où k_F est défini par référence à $1/d$ et non $2\pi/d$, en cohérence avec la convention adoptée dans ce mémoire pour les vecteurs de l'espace réciproque. Le nombre moyen d'électrons par atome est calculé pour 3 électrons par atome d'aluminium, 1 par atome de cuivre et -1.71 par atome de cobalt (valence négative pour les métaux de transition) : on trouve $k_F \sim 0.25\text{\AA}^{-1}$. La condition d'ajustement entre pseudo-zone de Brillouin et surface de Fermi $K \sim 2k_F$ est donc bien vérifiée.

Nos résultats expérimentaux sur la transition microcristal-quasicristal indiquent que la phase la plus stable énergétiquement est la phase microcristalline, qui est la phase basse température. L'observation d'une transition réversible entre microcristal à basse température et quasicristal à haute température correspond au « scénario de pavage aléatoire ». Notons à ce propos que quoique l'archétype du quasicristal décagonal soit un empilement périodique de pavages de Penrose bidimensionnels, un quasicristal aléatoire décagonal ne doit pas être considéré comme l'empilement périodique de quasicristaux aléatoires bidimensionnels. En effet, son entropie serait proportionnelle à une surface au lieu d'un volume et, comparée à l'énergie qui est proportionnelle au volume, elle ne pourrait donc pas jouer un rôle stabilisateur significatif. Les quasicristaux décagonaux, s'ils sont « aléatoires », présenteraient donc aussi un certain désordre dans la direction décagonale \vec{c} [23].

Il importe de souligner que nos résultats sur la transition microcristal-quasicristal, même s'ils entrent dans le cadre du scénario de pavages aléatoires, ne permettent pas de trancher de manière univoque en faveur du caractère aléatoire du quasicristal. L'existence de la phase quasicristalline à haute température ne nous permet pas de conclure à sa stabilisation par le désordre spécifique des modèles de quasicristal aléatoire (fluctuations bornées de la bande dans la méthode de coupe et projection [23]). D'autres types de désordre (chimique, dû à des lacunes [110], etc) peuvent intervenir.

Un certain nombre de prévisions existent, dans la limite des grandes longueurs d'onde, sur les formes de pics de diffraction ou la diffusion diffuse aux pieds de ces pics pour un pavage aléatoire [23,111]. Mais il s'agit d'effets très fins qui n'ont pu être observés dans les phases décagonales. En fait, la question de la nature aléatoire ou non des quasicristaux n'a pas été tranchée jusqu'à présent. Dans l'alliage icosaédrique Al-Cu-Fe par exemple, pour une certaine région en composition, on trouve une situation analogue à celle dans Al-Cu-Co(-Si), avec une transition du quasicristal vers un microcristal à basse température, alors que dans une région très voisine, la phase stable à basse température est le quasicristal [112]. La question de savoir si la première phase quasicristalline est aléatoire tandis que la deuxième serait ordonnée est ouverte. Par exemple, les cinétiques de transitions étant très lentes en dessous de 400°C, la stabilité absolue de la seconde phase quasicristalline est extrêmement difficile à vérifier expérimentalement.

En résumé, les problèmes de cinétiques ou les autres sources d'entropie que la "fluctuation de la bande" permettent difficilement de conclure quant aux mécanismes de stabilisation des quasicristaux.

II.E. CONCLUSIONS

A partir d'expériences de diffraction des rayons X sur l'alliage Al-Cu-Co(-Si), nous avons montré qu'il existe à température ambiante un état cristallin très proche de celui quasicristallin : le microcristal, formé de domaines cohérents d'une phase approximante d'ordre élevé. Cette étude s'intégrait dans la problématique « quasicristaux ou cristaux de grande maille » qui avait été soulevée après la découverte des quasicristaux. On peut souligner deux aspects de l'étude qui ont été en premier lieu développés au LPS : la question de cohérence entre les domaines et l'analyse des diagrammes de diffraction en fonction du seuil en intensité. Finalement, l'analyse de nos résultats à partir du modèle structural quasicristallin nous a conduit à en souligner certaines lacunes ; l'étude structurale du quasicristal a été reprise après notre travail.

Des expériences *in-situ* de diffraction en fonction de la température nous ont permis de mettre en évidence une transition réversible quasicristal-microcristal (la réversibilité n'avait pu être démontrée auparavant). Les états microcristallin et quasicristallin d'Al-Cu-Co(-Si) sont respectivement stables à basse et à haute température. Ce résultat cadre avec le « scénario du pavage aléatoire », mais il ne permet néanmoins pas de conclure au caractère aléatoire ou non de l'état quasicristallin, d'autres causes de désordres que celles caractéristiques des pavages aléatoires pouvant entrer en compte. Enfin, nous avons proposé un modèle de transition microcristal-quasicristal par sauts de phases discrets.

II.F. ANNEXE: SUPER-ESPACES DU PAVAGE DE PENROSE OU D'Al-Cu-Co(-Si) DECAGONAL

Le formalisme du super-espace pour le quasicristal Al-Cu-Co(-Si) ou pour l'approximant correspondant à la maille microcristalline n'ont pas été détaillés au fil du chapitre II pour en faciliter la lecture. Ce formalisme qui permet de calculer positions atomiques dans l'espace direct ou diagrammes de diffraction dans l'espace réciproque est donc présenté ici en annexe. J'ai d'abord effectué ce type de calculs pour le pavage de Penrose, à partir des réf. [17,113,114,115,116], puis je les ai adapté au modèle SK [63] avec M. Fettweis, thésitif.

II.F.1. Pavage de Penrose à 4 ou à 5 dimensions.

Les vertex du pavage de Penrose peuvent être déterminés par coupe d'un super-espace cubique de dimension 5 (5D), décrit par la base $\vec{d}_1, \dots, \vec{d}_5$ dont les vecteurs ont pour longueur d_s . Par rapport à une base orthonormée $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_5$, avec \vec{a}_1, \vec{a}_2 base de l'espace parallèle et $\vec{a}_3, \vec{a}_4, \vec{a}_5$ base de l'espace perpendiculaire, on a

$$\vec{d}_i = \sum_{j=1}^5 M_{ij} \vec{a}_j \text{ pour}$$

$$[M] = \sqrt{\frac{2}{5}} d_s \begin{bmatrix} c_1 & s_1 & c_2 & s_2 & 1/\sqrt{2} \\ c_2 & s_2 & c_4 & s_4 & 1/\sqrt{2} \\ c_3 & s_3 & c_1 & s_1 & 1/\sqrt{2} \\ c_4 & s_4 & c_3 & s_3 & 1/\sqrt{2} \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 1/\sqrt{2} \end{bmatrix}$$

avec $c_i = \cos(i.72^\circ)$ et $s_i = \sin(i.72^\circ)$. Les coordonnées dans la base $\vec{a}_1, \dots, \vec{a}_5$ s'obtiennent à partir de la matrice ${}^t[M]$, dont les deux premières lignes donnent donc les coordonnées d'un point dans l'espace parallèle. On remarque déjà que le nombre d'or $\tau = 2\cos(36^\circ)$ est à la base de la construction du pavage : $c_1 = c_4 = 1/(2\tau)$, $s_1 = -s_4 = \tau\sqrt{3-\tau}/2$, $c_2 = c_3 = -\tau/2$ et $s_2 = -s_3 = \sqrt{3-\tau}/2$.

Dans l'espace perpendiculaire 3D, le volume atomique est un icosaèdre rhombique (Figure 29 (a)). Sa position par rapport aux points du super-réseau est repérée par un vecteur $\vec{Y} = (y_1, \dots, y_5)$, l'espace parallèle coupant le super-espace en $(0,0,0,0,0)$. Les pavages satisfaisant la relation

$\sum_{i=1}^5 y_i = 0$ ont tous même diagramme de diffraction [113]. Dans ce mémoire, les figures ont été

réalisées pour $y_1 = 1/3, y_2 = -1/7, y_3 = 1/11, y_4 = -1/13, y_5 = -\sum_{i=1}^4 y_i$, ce qui correspond à une

origine générique et permet d'éviter des pavages singuliers dans l'espace direct. Seules certaines sections orthogonales de l'icosaèdre rhombique intersectent l'espace parallèle 2D; dans le cas où $\sum_{i=1}^5 y_i = 0$, ce sont les quatre pentagones équidistants dessinés dans l'icosaèdre rhombique sur la Figure 29(a). Les surfaces des pentagones sont respectivement égales à $d_s^2 \sin(72^\circ)$ pour le premier et le quatrième, et à $\tau^2 d_s^2 \sin(72^\circ)$ pour le second et le troisième.

Dans l'espace parallèle 2D, les vecteurs de base cubique se projettent en cinq vecteurs $\vec{u}_i = \sum_{j=1}^2 M_{ij} \vec{a}_j$ qui pointent vers les sommets d'un pentagone et dont la somme est nulle : l'un des vecteurs est redondant (Figure 30(a)). Plutôt que le super-espace cubique 5D, on peut considérer un super-espace oblique 4D, dont les vecteurs de base sont $\vec{d}'_i = \vec{d}_i - \vec{d}_5, i = 1,2,3,4$; \vec{a}_3 et \vec{a}_4 forment une base du nouvel espace perpendiculaire 2D. On obtient $\vec{d}'_i = \sum_{j=1}^4 M'_{ij} \vec{a}_j$ pour :

$$[M'] = \sqrt{\frac{2}{5}} d_s \begin{bmatrix} c_1 - 1 & s_1 & c_2 - 1 & s_2 \\ c_2 - 1 & s_2 & c_4 - 1 & s_4 \\ c_3 - 1 & s_3 & c_1 - 1 & s_1 \\ c_4 - 1 & s_4 & c_3 - 1 & s_3 \end{bmatrix}$$

Les vecteurs \vec{d}'_i se projettent dans l'espace parallèle en quatre vecteurs $\vec{u}'_i = \sum_{j=1}^2 M'_{ij} \vec{a}_j$ (Figure 30(b)). Les surfaces atomiques sont les pentagones mentionnés ci-dessus. Dans le super-espace oblique 4D, ils sont situés aux positions de Wickoff $-\frac{v}{5} \sum_{i=1}^4 \vec{d}'_i$. Les vertex du pavage de Penrose (Figure 3) sont les points d'intersection des surfaces atomiques avec l'espace parallèle; la densité des vertex provenant du pentagone $v=i$ est inversement proportionnelle à sa surface. Les losanges construits à partir des vertex ont pour côté $\sqrt{\frac{2}{5}} d_s$.

Les vecteurs de base \vec{d}_i^* ou \vec{d}'_i^* sont reliés aux vecteurs \vec{a}_i^* par les matrices ${}^t[M]^{-1}$ ou ${}^t[M']^{-1}$. L'espace parallèle est défini par \vec{a}_1^*, \vec{a}_2^* et l'espace perpendiculaire l'est par $\vec{a}_3^*, \vec{a}_4^*, \vec{a}_5^*$ ou par \vec{a}_3^*, \vec{a}_4^* . Les vecteurs réciproques \vec{d}_i^* se projettent sur l'espace parallèle en cinq vecteurs \vec{u}_i^* qui pointent vers les sommets d'un pentagone. Les composantes $\vec{Q}_{||}$ et \vec{Q}_{\perp} d'un vecteur \vec{Q} sont obtenues par projection sur les espaces parallèle ou perpendiculaire. On écrira : $\vec{Q}_{||} = \sum_{i=1}^5 h_i \vec{u}_i^*$, en choisissant $h_5 = -\sum_{i=1}^4 h_i$, les h_i étant des entiers relatifs. Le facteur de structure est calculé à partir du

super-espace 4D : $F(\vec{Q}_{//}) = \sum_{v=1}^4 f_v e^{-2\pi i \vec{Q}_{//} \cdot \vec{r}_v} g_v(\vec{Q}_{\perp})$, où f_v est le facteur de diffusion atomique associé aux nœuds provenant de la surface v et où $g_v(\vec{Q}_{\perp})$ est la transformée de Fourier géométrique de la surface pentagonale. Pour $f_v=1$, on obtient le diagramme de diffractionⁱ de la Figure 3(d).

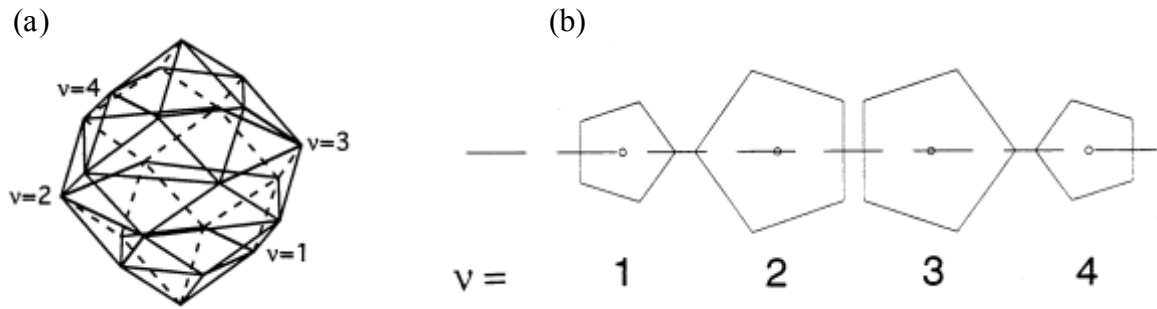


Figure 29. (a) Icosaèdre rhombique, volume atomique du pavage de Penrose dans un super-espace 5D, (b) surfaces atomiques correspondantes à 4D.

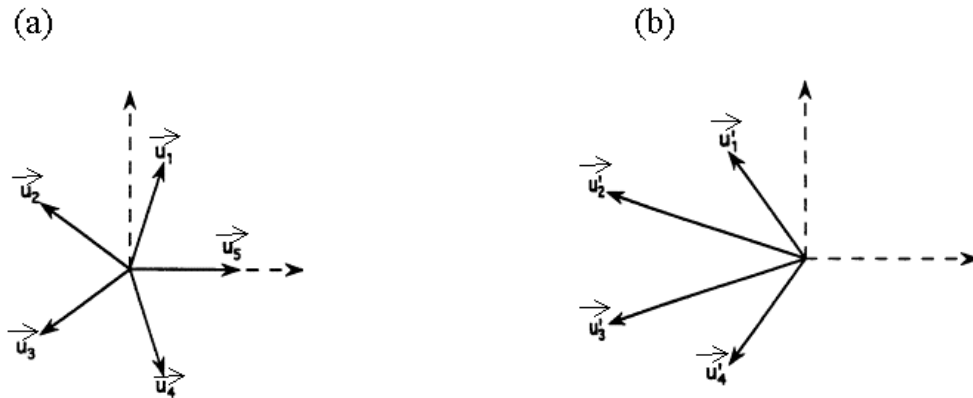


Figure 30. Projection dans l'espace parallèle des vecteurs de base (a) du super-réseau cubique 5D, (b) du super-réseau oblique 4D.

II.F.2. Al-Cu-Co(-Si) quasicristallin à 4 ou à 5 dimensions.

A partir du formalisme du pavage de Penrose et de données de diffraction X sur "mono-quasicristal", Steurer et Kuo [63] ont analysé la structure du quasicristal décagonal de composition nominale $Al_{65}Cu_{20}Co_{15}$. Ils ont trouvé les vecteurs de base en indexant une photographie de

ⁱ J'ai vérifié que ce diagramme de diffraction est en accord avec celui de Baake *et al.* [116], et avec un diagramme calculé numériquement à partir d'un programme pour macromolécules (LURE, J. Doucet). Les résultats numériques présentés par Ishihara et Yamamoto [114] semblent erronés. Enfin, il apparaît que le diagramme de diffraction présenté par Janssen [17] correspond à une normalisation des surfaces atomiques v par leur aire Ω_v : $f_v \propto 1/\Omega_v \neq 1$.

précession. La détermination des vecteurs de base dans un quasicristal ne peut se faire qu'à un facteur d'échelle près [11,17] car son diagramme de diffraction présente une invariance d'échelle (cf. pentagones emboîtés de la Figure 3(d) par exemple). Quoique le résultat de l'affinement structural ne dépende pas du choix d'échelle [11], en pratique, les vecteurs de bases sont choisis de manière à obtenir une maille de contenu raisonnable (quelques surfaces atomiques) dans le super-espace. Notons aussi qu'une difficulté supplémentaire quant à l'orientation de la base à 18° près se présente dans le cas des phases décagonales. Sa discussion est assez technique et le lecteur peut se référer au §V.D. de la référence [72]. Le super-espace de Steurer et Kuo est défini par le super-espace 4D du pavage de Penrose plus la direction périodique \vec{c} . L'espace perpendiculaire est bidimensionnel et l'espace parallèle formé à partir de celui du pavage de Penrose et de la direction périodique est tridimensionnel. Les paramètres de la super-cellule sont $d_s=2.381\text{Å}$ et $c=4.148\text{Å}$. A partir de l'analyse des extinctions systématiques de certains pics, le groupe d'espace a été déterminé comme étant $P10_3/mmc$. Enfin, Steurer et Kuo ont mesuré quantitativement l'intensité de 259 réflexions indépendantes pour déterminer les surfaces atomiques. Leurs résultats ont été décrits au §II.B, dans la Table 2 ou sur la Figure 11. Nous en avons déduit positions atomiques dans l'espace direct et diagrammes de diffraction (Figure 12, Figure 13).

II.F.3. Approximants d'Al-Cu-Co(-Si) dans le formalisme du super-espace.

La maille losange ($r_0 \approx 51.5\text{Å}$, 72°) du microcristal dans le plan perpendiculaire à \vec{c} correspond une maille rectangulaire, de paramètres $a=2r_0 \sin(36^\circ) \approx 60.5\text{Å}$, $b=2r_0 \cos(36^\circ) \approx 83.3\text{Å}$ et $c \approx 4.15\text{Å}$, centrée dans le plan (a,b). Edagawa *et al.* montrent dans la réf. [81] comment générer des approximants décagonaux par inclinaison des surfaces atomiques (cf. Figure 9 dans le cas d'un quasicristal 1D). Ces approximants sont indexés par deux entiers (k, k'). Ils sont construits à partir des éléments de la suite de Fibonacci qui permettent d'approcher le nombre d'or τ , à la base de la construction du pavage de Penrose¹ : certains termes définissant les orientations des surfaces atomiques sont modifiés à partir des relations suivantes: $c_2/c_1 = -\tau^2 \approx -F_{k+2}/F_k$, $s_1/s_2 = \tau \approx F_{k'+1}/F_{k'}$. La matrice correspondant à tM , qui donne les coordonnées dans la base $\{\vec{a}_i\}$, devient:

$$\sqrt{\frac{2}{5}}d_s \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & c_3 & c_4 & 1 \\ s_1 & s_2 & s_3 & s_4 & 0 \\ \frac{1.5F_{k+2} - F_k}{2N_{13}} & -\frac{F_{k+2} - 1.5F_k}{2N_{13}} & -\frac{F_{k+2} - 1.5F_k}{2N_{13}} & \frac{1.5F_{k+2} - F_k}{2N_{13}} & -\frac{F_k + F_{k+2}}{2N_{13}} \\ \frac{5F_{k'}}{4N_{24}} & -\frac{5F_{k'+1}}{4N_{24}} & \frac{5F_{k'+1}}{4N_{24}} & -\frac{5F_{k'}}{4N_{24}} & 0 \\ \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} & \frac{1}{\sqrt{2}} \end{pmatrix}$$

pour $N_{13}=c_1F_k+c_2F_{k+2}$ et $N_{24}=s_2F_{k'}+s_1F_{k'+1}$.

Dans le plan décagonal les approximants sont caractérisés par une maille rectangulaire de

¹ Les éléments F_k de la suite de Fibonacci sont définis par la relation: $F_{k+1}=F_k+F_{k-1}$, avec pour point de départ $F_0=0$ et $F_1=1$.

paramètres $a = d_s \sqrt{\frac{2}{5}} (2\tau - 1)t^{k+1}$ et $b = d_s \sqrt{\frac{2}{5}} (\sqrt{3 - \tau})t^{k+1}$, d_s étant le paramètre du super-espace ($d_s \approx 2.381 \text{ \AA}$ pour Al-Cu-Co(-Si)). Si k et $(k+1)$ sont égaux modulo 3, la maille rectangulaire (a, b) est centrée. La maille microcristalline d'Al-Cu-Co(-Si) correspond à un approximant (5,7). A partir d'une description du super-espace prenant en compte la direction périodique c , avec les surfaces atomiques de SK, on obtient les positions atomiques de l'approximant. La décoration atomique d'un tel approximant [117]ⁱ est représentée sur la Figure 19.

ⁱ Dans le cadre de la méthode de coupe et projection, on peut, selon l'origine \vec{Y} choisie pour l'espace physique, générer un grand nombre d'approximants de même maille ($a \approx 60.5 \text{ \AA}$, $b \approx 83.3 \text{ \AA}$) et de décorations atomiques voisines, dont les diagrammes de diffraction seront seulement légèrement différents. Rigoureusement, les positions des pics de diffraction générés dans le cadre du modèle microcristallin correspondent à la symétrie mm (maille élémentaire = losange (r_0 , 72°)), et donc seulement aux deux origines $\vec{Y} = (0, 0, 0, 0, 0)$ et $\vec{Y} = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -1\right)$ [117]. Néanmoins, la brisure de cette symétrie pourrait n'induire que des réflexions de Bragg extrêmement faibles et une autre origine ne peut pas être exclue a priori. Le modèle SK s'est avéré trop éloigné de la réalité pour permettre de déterminer par comparaison avec les diagrammes que nous avons mesurés l'origine \vec{Y} . La Figure 19 correspond à $\vec{Y} = \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, -1\right)$.

Chapitre III : ORDRE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL DANS LES FULLERENES

III.A. FULLERENES ET COMPOSES DERIVES : UNE INTRODUCTION

Si la découverte des quasicristaux s'est faite dans le cadre de recherches à caractère appliqué, celle, concomitante, des fullerènes, en 1985, découle de recherches fondamentales sur les questions d'astrophysique posées par l'observation depuis 1920 de bandes diffuses dans les spectres d'absorption de la poussière interstellaire. L'histoire détaillée de cette découverte est relatée dans le très bon ouvrage de vulgarisation de Jim Baggot [118]. Son prologue est un extrait du texte presque prémonitoire de David Jones, *alias* Daedalus, en 1966 [119] : « ..this week Daedalus ... has conceived the hollow molecule, a closed spherical shell of a sheet-polymer like graphite » !

Harold Kroto, chimiste anglais, commença à s'intéresser aux molécules interstellaires et à leur spectroscopie dès 1975. Les étoiles géantes rouges, riches en carbone, sont une source probable de poussière interstellaire. En 1984, Harold Kroto proposait à Bob Curl et Richard Smalley d'étudier, grâce à l'appareillage AP2 de Rice (USA), l'irradiation laser d'une cible de carbone sous pression d'hélium : AP2 pourrait permettre de reproduire les conditions à la surface d'une étoile géante rouge. E. Rohlffing, D. Cox et A. Kaldor, qui disposaient à Exxon d'un appareillage similaire à celui de Rice, eurent indépendamment la même idée. Ils obtinrent avant Kroto *et al.* des spectres de masses inattendus : au dessus d'une certaine masse, les clusters de carbone formés présentent tous un nombre pair d'atomes [120]. Les arrangements des atomes de carbone en cause n'étaient néanmoins pas encore compris. Malgré l'expérience d'Exxon, Kroto souhaitait donc toujours travailler sur AP2. Les expériences à Rice eurent lieu fin août 1985, avec Kroto, Curl, Smalley et deux post-doctorants, Jim Heath et Sean O'Brian. Très vite, ils obtinrent, pour des valeurs adéquates de la puissance du laser ou de la pression en hélium, des spectres de masse qui ne présentaient plus de nombreux maxima pour des nombres pairs de carbones, mais qui étaient très fortement piqués pour 60

carbones, prouvant ainsi l'existence d'une nouvelle molécule extrêmement stable : C_{60} ⁱ. Comment obtenir une molécule stable formée uniquement de 60 atomes de carbone? A la suite de leurs discussions et réflexions, Smalley parvint à construire à partir d'un modèle papier une molécule avec 60 vertex –les atomes de carbones, formée de 12 pentagones et de 20 hexagones. Elle semblait à priori stable chimiquement, aucun atome de carbone ne présentant de liaison pendante. Notons que l'existence possible d'une telle molécule avait en fait déjà été étudiée [121], mais n'était pas connue de Smalley, Kroto *et al.*. Avec le C_{60} , la troisième forme allotropique du carbone, après le graphite et le diamant (Figure 31(a)-(c)), est découverte [122]! Kroto, qui admirait la vision architecturale de Buckminster Fuller –qui construisit de célèbres structures géodésiques (Figure 32), par exemple le dôme de l'exposition américaine de 1967 à Montréal-, suggéra d'appeler leur nouvelle molécule « buckminsterfullerene». La découverte du C_{60} a été réalisée en moins de deux semaines, et a donné lieu à une publication dans Nature fin Septembre, juste un mois après le début de l'expérience sur AP2 [123]! En 1996, Kroto, Smalley et Curl ont reçu le prix Nobel de chimie pour la découverte des fullerènes (on appelle fullerènes toutes les molécules fermées tridimensionnelles C_{2n}).

Les fullerènes peuvent à présent être produits en quantité. Mais entre 1985 à 1990, leur production en quantités macroscopiques posait problème. Ce problème fut finalement résolu par Krätschmer, Huffman *et al.* [124]. Le physicien allemand Wolfgang Krätschmer avait commencé à étudier la poussière interstellaire en 1976, en collaboration avec l'américain Donald Huffman. Krätschmer et Huffman avaient étudié les spectres d'absorption du carbone produit par arc électrique sous pression de gaz inerte comme l'hélium ou l'argon, cherchant ainsi à obtenir de manière simple certaines particules interstellaires. En 1982, ils observaient des bosses surprenantes dans les spectres dans l'ultra-violet, différentes de celles des spectres d'absorption interstellaires, que Krätschmer baptisait « bosses de chameau ». Huffman apprit la découverte de Kroto *et al.* fin décembre 1985, et dès cet instant eut l'intuition que les « bosses de chameaux » pourraient être dues aux fullerènes. En 1990, Krätschmer, Huffman *et al.* montraient que l'on peut produire des fullerènes en quantité macroscopiques, très simplement, par décharge électrique entre électrodes de carbone, sous pression de gaz inerte (l'histoire de leur découverte est narrée par Krätschmer dans la référence [125])ⁱⁱ.

Pour terminer cet aperçu historique, notons que si les tentatives pour comprendre la nature des bandes d'absorption interstellaires ont permis de découvrir les fullerènes, troisième forme allotropique du carbone, ces bandes d'absorption posent encore de nombreuses questions...

ⁱ La molécule résiste à des collisions où l'énergie en jeu est de l'ordre de la centaine d'eV et elle résiste au chauffage jusqu'au dessus de 1000°C.

ⁱⁱ Si les fullerènes sont faciles à produire (il s'en forme même dans la flamme d'une bougie), pourquoi n'ont-ils pas été découverts plus tôt!? La réponse réside dans leur très grande réactivité. Ces molécules brûlent sous oxygène, par exposition à la lumière ou à l'air. A l'état naturel, on n'en a trouvé que récemment, en deux endroits : dans les roches de shungite, en Russie, et dans la fulgurite, au Colorado.

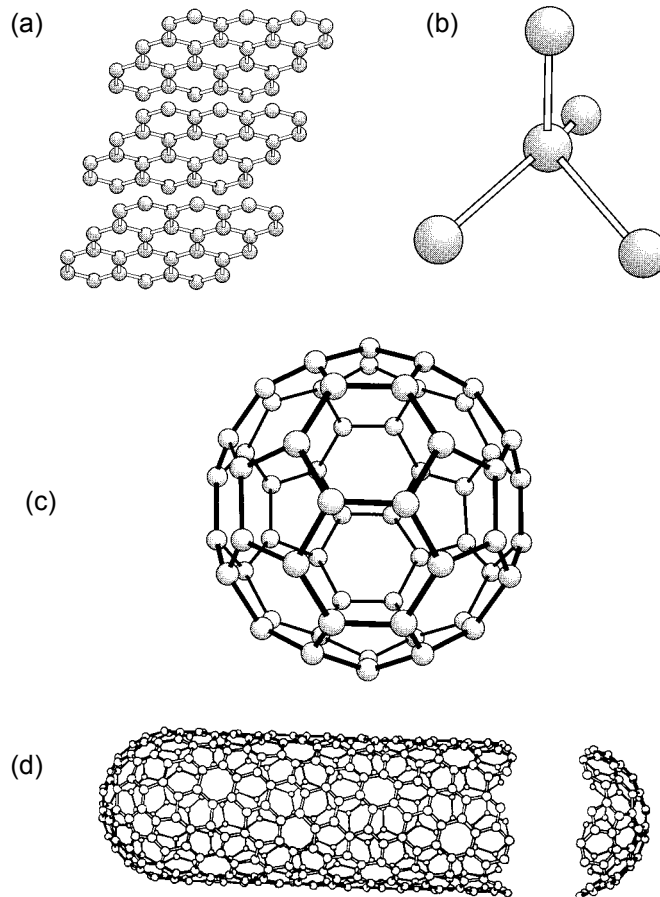


Figure 31. Les trois formes allotropiques du carbone (a) graphite, (b) diamant, (c) fullerène (C₆₀) ; (d) un nanotube.

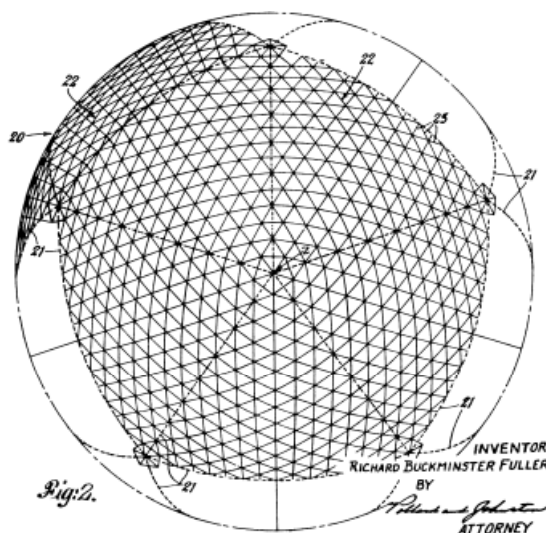


Figure 32 (d'après [118]). Figure extraite d'un brevet déposé en 1954 par l'architecte Fuller : construction d'un dôme à partir de triangles ; les pentagones apparaissent naturellement dans la construction, comme dans les fullerènes.

La production du C₆₀ en quantités macroscopiques a ouvert la voie à de très nombreuses études en chimie et physique [126,127]; les fullerènes sont aussi étudiés en pharmacologie ou en biologie. Je ne peux pas détailler ici la richesse du domaine ouvert par la découverte des fullerènes, mais je vais tenter de l'illustrer rapidement.

Ce champ est très riche car la molécule de C₆₀ est unique par les possibilités qu'elle offre :

-le « dopage endohédrique » : un à plusieurs atomes sont insérés à l'intérieur de la molécule (ex. : La@C₆₀, Y₂@C₆₀, tables 5.2 et 5.3 de la réf. [127]) ; cette propriété pourrait être intéressante pour stocker ou transporter certains atomes.

-le « dopage chimique » : on peut attacher des atomes ou des molécules aux fullerènes (ex. : C₆₀H₆₀, C₆₀O), ou substituer un atome d'azote par exemple à un carbone (C₅₉N).

-le « dopage exohédrique », c'est-à-dire l'intercalations d'atomes tels que Li, Na, K, Rb ou Cs dans les sites cristallins du C₆₀ solide.

Les propriétés électroniques du C₆₀ peuvent être considérablement modifiées par intercalation. Par exemple, alors que le C₆₀ est isolant, les composés de type A₃C₆₀ sont les supraconducteurs présentant les plus hautes températures critiques connues à ce jour dans un composé organique (jusque 30-40K [128,129]). Le composé organique présentant la plus haute température ferromagnétique, 16K, est aussi un dérivé des fullerènes, c'est le C₆₀-tétrakis(diméthylamino)éthylène (TDAE)[130] !

Enfin, le C₆₀ possède la propriété remarquable de polymériser à l'état solide : que ce soit sous l'effet de la lumière, sous pression, ou en fonction de la température dans les composés dopés [131]. Il présente d'intéressantes propriétés de très grande dureté à hautes pressions, qui pourraient être reliées à la polymérisation.

Il faut aussi souligner une autre découverte à corrélérer à celles des fullerènes car basée sur le même type de méthode de production : la découverte par Iijima en 1991 des nanotubes [132]. Schématiquement, un nanotube est une feuille de graphite enroulée sur elle-même et terminée par un demi-fullerène (Figure 31(d)). Son rayon varie typiquement entre 5 et 100 Å, et sa longueur peut atteindre plusieurs microns. Les nanotubes sont des composés unidimensionnels qui présentent de remarquables propriétés électroniques et mécaniques [133,134,135].

En résumé, les études des fullerènes et des nanotubes sont en plein essor. Les auteurs des réf. [127,133,134,135], montrent qu'elles soulèvent de nombreuses questions de physique fondamentale, tout en suscitant de sérieux espoirs quant à leurs applications, dans des domaines aussi variés que l'optique (limiteur optique), l'électronique (transistors), l'électrochimie (batteries), la pharmacologie ou la nanotechnologie des 10 à 20 années à venir.

La forme sphérique de la molécule de C₆₀ implique que les solides à base de C₆₀ peuvent présenter de nombreux phénomènes de désordre et/ou de mise en ordre orientationnels. C'est à cet aspect que nous nous sommes intéressés. La diffusion des rayons X sur monocristaux est particulièrement bien adaptée à l'étude de ce type de phénomène.

Ils sont intéressants en eux-mêmes : le C₆₀ est la molécule la plus symétrique connue à ce jour, et ses phénomènes de mise en ordre sont particulièrement riches.

Mais ils sont surtout intéressants parce qu'ils sont reliés à des quantités physiques. L'analyse des corrélations orientationnelles dans le C₆₀ mène par exemple à celle du potentiel d'interaction intermoléculaire. Par ailleurs, les propriétés électroniques des dérivés des fullerènes sont souvent fortement dépendantes des orientations des molécules [136]. En effet, les orbitales du C₆₀ proches du

niveau de Fermi ont un net caractère π , perpendiculairement à la surface de la molécule et leur « recouvrement » peut donc être très différent selon les orientations des molécules (chapitre 12 dans la réf.[127] ; réf.[137] et [138]).

Je présenterai dans la partie III.B nos études sur le C_{60} pur et le potentiel d'interaction intermoléculaire, et dans la partie III.C celles sur les orientations des chaînes de C_{60} dans les composés polymérisés KC_{60} et RbC_{60} , en relation avec leurs propriétés électroniques. Dans la partie III.D, je présenterai rapidement d'autres études en cours sur les composés à base de fullerènes. Je discuterai des perspectives en III.E.

III. B. ORDRE ET DESORDRE ORIENTATIONNEL DANS LE C_{60} PUR

Le C_{60} cristallin est un « cristal plastique » : à température ambiante, les molécules présentent un fort désordre orientationnel. A environ 260K, elles subissent une mise en ordre. J'ai étudié, en collaboration avec S. Ravy et R. Moret, le désordre orientationnel dans les phases haute et basse température du C_{60} par diffusion des rayons X. A température ambiante, l'étude des corrélations en rotation des molécules nous a permis de travailler sur ce qui peut être considéré comme un cas d'école : la diffusion diffuse du C_{60} est extrêmement complexe, et sa mesure complète [139], comme son analyse [139,140,141,142], se sont donc avérées extrêmement intéressantes. Dans la phase basse température, le désordre est beaucoup moins important. La molécule présente deux types d'orientations, non corrélées. Nous avons donc analysé le désordre [143] à partir de formules simples de type Laue pour un alliage diatomique (chapitre I, (Eq. 7)), mettant l'accent sur l'effet du facteur de forme moléculaire, qui induit une diffusion beaucoup plus modulée que celle d'un simple alliage diatomique. Nous avons aussi montré que l'effet de facteur de forme implique des variations anormales de certaines intensités de Bragg avec la température [144].

Dans ce mémoire, je ne présenterai que la partie la plus importante de ces études : celle de la diffusion diffuse dans la phase haute température. Nous avons mesuré la diffusion diffuse du C_{60} à température ambiante [139] et l'avons analysée à partir des modèles d'interactions microscopiques proposés dans la littérature [140,141]. La comparaison entre calculs et mesures de diffusion diffuse nous a permis de tester la validité de ces modèles par rapport à nos résultats expérimentaux. Il faut bien sûr aussi comparer les prédictions des modèles à d'autres données expérimentales, comme les résultats de diffraction de Bragg dans la phase haute température ou la structure de la phase basse température par exemple. Nous avons calculé la dépendance orientationnelle de l'énergie dans la phase basse température et l'avons comparée aux données expérimentales [141]. De plus, quoique n'ayant pas effectué nous-mêmes la mesure des intensités des pics de Bragg dans la phase haute température, nous avons discuté les résultats obtenus par d'autres groupes par rapport aux modèles d'interactions [145]. Les analyses des intensités des pics de Bragg ou de la diffusion diffuse à partir des modèles d'interactions ont été réalisées dans le cadre du formalisme des fonctions adaptées à la symétrie, dans l'approximation de champ moyen. Ce formalisme nous a aussi permis de discuter des orientations moyennes ou des fonctions de corrélations de paires orientationnelles [142] dans la phase haute température de C_{60} . J'ai très récemment écrit, avec R. Moret et S. Ravy, un article de revue « Interactions and molecular orientations in solid C_{60} » [145], dans lequel nous présentons de manière synthétique nos résultats et les mettons en perspective avec ceux obtenus par d'autres groupes et/ou avec d'autres méthodes d'analyses, et je vais donc m'en inspirer très fortement par la

suite. Les propriétés structurales ou dynamiques du C_{60} sont présentées en introduction dans la partie III.B.1. Les différents modèles de potentiels, semi-empiriques ou obtenus à partir de calculs *ab-initio*, sont décrits en III.B.2. Le cadre théorique que nous avons utilisé pour analyser les propriétés orientationnelles du C_{60} est introduit en III.B.3. Dans la partie III.B.4, nous analysons l'orientation moyenne du C_{60} à partir des résultats de diffraction de Bragg de la littérature et discutons des prédictions des différents modèles de potentiels par rapport à ces résultats de diffraction. Dans la partie III.B.5, nous présentons nos données de diffusion diffuse, leur analyse, leurs simulations à partir des modèles de potentiels et discutons les corrélations de paires orientationnelles. Je conclus en III.B.6 d'une part sur les phénomènes orientationnels de C_{60} , et d'autre part sur la validité des modèles de potentiels.

III.B.1. Propriétés structurales et dynamiques

Le C_{60} est formé de 60 atomes de carbone équivalents, qui occupent les vertex d'un icosaèdre tronqué, et qui sont reliés par des liaisons "simples" et "doubles", de longueurs 1.45Å et 1.40Å, en alternance le long des 20 hexagones légèrement distordus (Figure 33). L'architecture remarquable du C_{60} conduit à une molécule très rigide. A l'état solide, les molécules de C_{60} sont reliées entre elles par des interactions assez faibles (les distances intermoléculaires C-C les plus courtes sont d'environ 3Å). Ceci, combiné à leur forme presque sphérique, produit des configurations presque dégénérées en énergie. Les propriétés structurales du C_{60} dépendent donc de la subtile pondération entre interactions en compétition (van der Waals, Coulomb,...). La construction d'un modèle de potentiel intermoléculaire satisfaisant est donc extrêmement difficile. Néanmoins, une meilleure compréhension des interactions microscopiques dans le C_{60} serait importante pour comprendre les propriétés physiques de ce composé et de ses dérivés. Ce pourrait aussi être un guide utile pour la conception de nouveaux matériaux à base de fullerènes, avec des propriétés spécifiques. Dans un premier temps, nous rappelons les principales caractéristiques du solide C_{60} , qui peuvent servir de tests aux modèles de potentiels.

A l'état solide, C_{60} cristallise dans un réseau cubique à face centrées (cfc, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$). A température ambiante, les molécules tournent rapidement autour de leur centre de gravité. Elles ont dans un premier temps été considérées en rotation libre [146,147,148]. Mais il est rapidement apparu d'une part, que la ré-orientation moléculaire s'effectue sur un temps environ trois fois plus lent que dans le cas de la rotation libre [149,150,151,152,153,154], et d'autre part, que la densité électronique n'est pas uniforme sur une sphère [155] (cf. §III.B.4). La diffusion diffuse des rayons X et des neutrons sur monocristal ont aussi mis en évidence des corrélations orientationnelles entre les molécules [139,156,157].

Une transition de phase du premier ordre a lieu à $T_0 \approx 260K$, qui correspond à une mise en ordre orientationnelle à longue distance des molécules de C_{60} ; le réseau devient cubique simple (cs) [146,158,159]. Alors que toutes les molécules sont équivalentes dans la phase haute température cfc, il y a quatre molécules inéquivalentes par maille dans la phase basse température cs, de groupe d'espace $Pa\bar{3}$. Deux types d'orientations sont présentes: six des doubles liaisons (notées DL) d'une molécule peuvent faire face à des pentagones sur la molécules voisine (configuration dite *P*), ou à des

hexagones (configuration *H*) [160,161]. Les orientations correspondantes peuvent être définies à partir de l'orientation standard de la Figure 33 : l'orientation *P* est obtenue par rotation de -22° (ou de manière équivalente, de 98°) autour d'un axe $\langle 111 \rangle$ et une seconde rotation de 60° donne l'orientation *H*. Juste en dessous de la température de transition T_0 , 62% des molécules se trouvent dans l'orientation *P* puis cette fraction augmente quand la température diminue car cette orientation correspond à l'énergie la plus faible (la différence d'énergie *P-H* est de 11 meV). Un désordre important est néanmoins présent à basse température où 17% des molécules se trouvent encore dans l'orientation *H*, car les mouvements de ré-orientation, efficaces juste en dessous de la transition, se ralentissent quand la température diminue et se trouvent gelés à $T_g \approx 85\text{K}$ (transition vitreuse) [162]. Ce ralentissement des ré-orientations a été mesuré par conductivité thermique, chaleur spécifique [163], RMN et dilatométrie, et il en a été déduit que la barrière d'énergie pour la ré-orientation H-P est d'environ 235-290 meV. Il a aussi été suggéré que les axes de ré-orientation préférentiels des molécules seraient $\langle 110 \rangle$ plutôt que $\langle 111 \rangle$ [161].

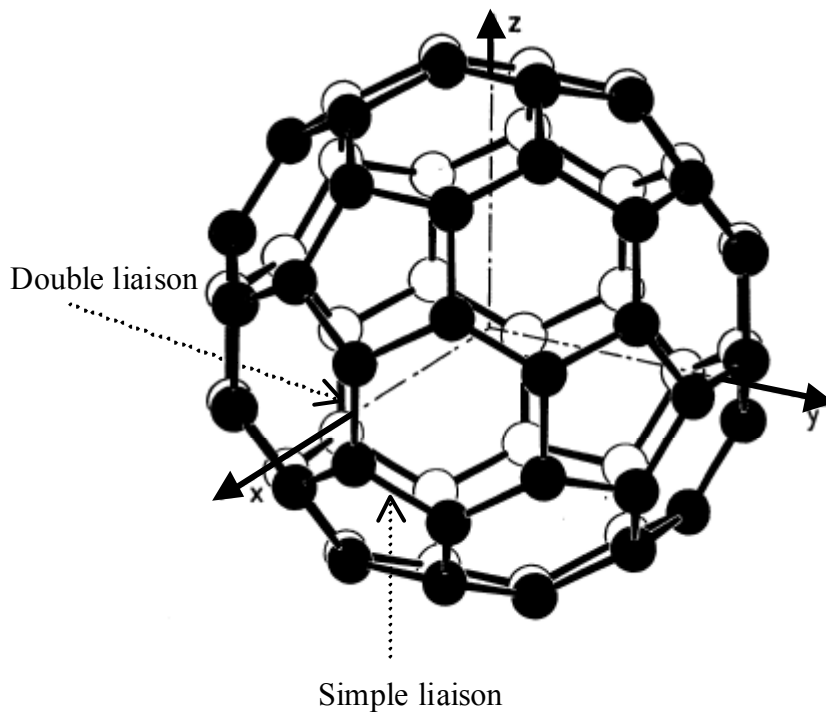


Figure 33. Molécule de C_{60} dans une orientation standard : les axes 2 de la molécule sont alignés avec les axes 4 du réseau cubique du solide (x , y et z). Les côtés des pentagones sont formés de « simples » liaisons et ceux des hexagones sont alternativement des « doubles » et des « simples » liaisons.

En plus des sauts entre les orientations *P* et *H*, les molécules effectuent des librations de faibles amplitudes angulaires autour de ces orientations. La dynamique translationnelle et orientationnelle a été étudiée en détails par diffusion inélastique des neutrons [151,164,165,166,167] et par spectroscopie Raman [168,169,170] (4 modes de libration autour de 2.2, 2.6, 3 et 4.3meV à 80K ont par exemple été mis en évidence). Le calcul du spectre de phonons et sa comparaison avec l'expérience est l'un des moyens de discriminer entre les modèles microscopiques de potentiels (cf. réf. [167,171,172,173] et Table 8).

La compressibilité de C_{60} a été étudiée dans les phases cfc et sc (en général par la mesure des paramètres de maille en fonction de la pression). Les premiers résultats étaient assez dispersés, mais les plus récents sont maintenant cohérents, en particulier dans la région basse pression où le module de compressibilité B est trouvé de 10 Gpa dans la phase cfc et 12-14 Gpa dans la phase cs [131]. Les valeurs de compressibilité ont été utilisées tester la validité des modèles de potentiels, révélant en général un bon accord.

III.B.2. Modèles d'interactions intermoléculaires.

La recherche de modèles de potentiels satisfaisants pour le C_{60} solide a motivé des efforts très importants. Les premières tentatives pour construire des modèles de potentiels étaient basées sur la similitude des distances entre atomes de carbone de molécules voisines avec les espacements des plans de graphite, qui a conduit à considérer des interactions atome-atome de type van der Waals (vdW), soient 60 sites Lennard-Jones par molécule [174,175,176]. Néanmoins, ces modèles ne prédisent pas la bonne phase basse température (ils prédisent une phase tétragonale au lieu de la phase cs). Des améliorations à ces modèles ont donc été proposées pour mieux reproduire les propriétés physiques liées aux interactions intermoléculaires et en particulier les propriétés orientationnelles. En plus de la structure basse température, la dépendance en orientation de l'énergie de champ moyen, qui peut être dérivée de l'analyse des pics de Bragg (§III.B.4) s'est avérée un test intéressant des modèles de potentiels. Les modèles ont été modifiés en ajoutant i) des sites vdW supplémentaires ou, ii) des charges électrostatiques effectives.

Dans la première catégorie, le modèle de Lamoen et Michel [177,178] (noté modèle LM) introduit principalement des centres de répulsion Born-Mayer et d'attraction van der Waalsⁱⁱ le long des doubles liaisons et au milieu des simples liaisons. Michel et Copley [179,180] ont récemment amélioré ce modèle en réduisant la force des interactions. Par ailleurs, Sprik, Cheng et Klein [181] ont ajouté aux 60 sites atomiques Lennard-Jones 30 sites similaires au centre des doubles liaisons.

Un certain nombre de modèles correspondent à l'introduction de charges effectives, la charge globale de la molécule restant nulle. Pour améliorer leur premier modèle, Sprik, Cheng et Klein ont placé des charges négatives au centre des doubles liaisons et des charges positives compensatrices sur les atomes de carbone [181]. Lu, Li et Martin [182,183] ont introduit des charges effectives sur les doubles et sur les simples liaisons, à partir d'un modèle avec 60 sites atomiques Lennard-Jones. Burgos, Halac et Bonadeo [184] ont placé des charges sur les doubles liaisons et aux centres des pentagones. Pintschovius, Chaplot *et al.* [166,167] ont placé des charges effectives sur les atomes et à l'intérieur et à l'extérieur des doubles liaisons, avec une séparation d'environ 2Å dans la direction radiale (leur modèle est noté SBC, pour « Split Bond Charge » model). Kim et Pétric [185] ont déplacé les centres d'interaction Lennard-Jones des atomes de carbone vers les centres des doubles liaisons

ⁱ Des interactions électrostatiques très faibles, déduites des moments multipolaires de la réf.[187], sont aussi considérées.

ⁱⁱ Pour mémoire : van der Waals : attraction en $1/r^6$, Born-Mayer : répulsion en $\exp(-Cr)$, Lennard-Jones: attraction en $1/r^6$ et répulsion en $1/r^{12}$.

et ajouté des charges électrostatiques sur les carbones, les simples liaisons et les doubles liaisons. Gamba [186] a utilisé un site Lennard-Jones au centre du C₆₀ et une distribution de dipôles polarisés qui reproduit les moments multipolaires obtenus par Yildirim *et al.* à l'aide de calculs ab-initio [187].

Modèle de potentiel	Interactions vdW / centres d'interaction	Interactions Coulombiennes / charges effectives
Cheng and Klein [175], Heid [176] (modèle vdW)	L-J / atomes de C	Non
Lamoen-Michel [178] (modèle LM)	Born-Mayer + van der Waals / Atomes + 1 site sur SL et 3 sites sur DL	Non
Michel-Copley [180]	Comme LM mais moins dur	Non
Spruk-Cheng-Klein [181] #1	L-J / atomes + DL	Non
Spruk-Cheng-Klein [181] #2	Comme Spruk-Cheng-Klein #1	-0.35e sur DL; 0.175e sur atomes C
Lu-Li-Martin [182]	L-J / atomes de C	-0.54e sur DL 0.27e sur SL
Burgos-Halac-Bonadeo[184]	L-J / atomes de C	-0.25e sur DL 0.625e sur pentagones
Pintschovius-Chaplot[167] (modèle SBC)	Born-Mayer + van der Waals / atomes de C	0.27e sur atomes de C 2 (-0.27e) charges à l'intérieur et à l'extérieur des DL
Kim-Petric[185]	L-J / sites déplacés des atomes de C vers les centres des DL	Charges sur C, SL et DL
Gamba[186]	L-J / centre de la molécule	Distribution de moments dipolaires
La Rocca[191]	vdW / couronne diélectrique isotrope	LDA
Yildirim[192]		LDA
Savin-Harris-Yildirim[173] (modèle CO)	L-J / délocalisé sur la surface de C ₆₀	LDA

Table 3. Caractéristiques des modèles de potentiels intermoléculaires proposés pour le C₆₀ solide (L-J=Lennard Jones, SL= simple liaison, DL=double liaison, LDA=Local Density Approximation, e=charge de l'électron).

Des calculs ab-initio dans l'approximation LDA [188]ⁱ ont montré que la structure électronique est très sensible à l'orientation des C₆₀ [189,190]. Néanmoins, il n'est pas encore possible, en termes

ⁱ LDA : fonctionnelle de densité dans l'approximation locale. Pour permettre la résolution des équations de Schrödinger couplées à N corps, on identifie localement le potentiel d'échange et de corrélation de la densité $\rho(\vec{r})$ à celui d'un gaz de Fermi ($\rho(\vec{r})=constante$). Cette méthode est présentée de manière très pédagogique dans la réf. [188].

de capacités de calcul, de calculer des dépendances orientationnelles pour une maille de C_{60} complète. Des approximations supplémentaires doivent donc être faites. La Rocca [191] et Yildirim [192] ont utilisé l'approximation Gordon-Kim¹ pour évaluer l'énergie de liaison totale. Cette dernière s'avère malheureusement être minimum pour l'orientation H au lieu de l'orientation P , ce qui est attribué aux lacunes de l'approximation Gordon-Kim pour la description des interactions à courte portée. Pour remédier à ce problème, Savin, Harris et Yildirim [173] ont élaboré un modèle semi-empirique où la distribution de centres Lennard-Jones est ajustée pour reproduire certains résultats expérimentaux, tandis que les interactions coulombiennes sont traitées à partir des calculs LDA de la densité de charge moléculaire d'une molécule isolée. Un aspect important de ce modèle est qu'il y a recouvrement des charges entre molécules de C_{60} voisines; il est noté modèle CO (CO="Charge Overlap").

Les caractéristiques et paramètres des modèles de potentiels intermoléculaires sont résumés dans la Table 3. Ces modèles ont été évalués dans un certain nombre d'articles par la comparaison entre calculs et résultats expérimentaux tels que la structure à basse température, la barrière d'énergie $P-H$, l'énergie de cohésion ou les courbes de dispersion des phonons/librons. Cette évaluation est résumée dans la Table 8. Nous allons dans la suite de cet exposé mettre l'accent sur la diffraction de Bragg et la diffusion diffuse dans la phase haute température. Elles seront utilisées respectivement pour tester les prédictions des modèles de potentiel pour la densité atomique moyenne d'une molécule et pour les fonctions de corrélations de paires orientationnelles.

III. B. 3. Cadre théorique.

Dans ce paragraphe, nous présentons le formalisme des fonctions adaptées à la symétrie, qui est un outil très utile pour l'analyse de l'ordre ou du désordre orientationnel, puisqu'il prend en compte à la fois les symétries de la molécule et du site cristallin [193]. Ce formalisme a été utilisé pour la première fois en 1959, pour analyser les transitions de phases orientationnelles dans le méthane solide CD_4 [194], puis il a été utilisé pour étudier de nombreux solides désordonnés [195,196]. Il a récemment été appliqué à l'étude du désordre orientationnel ou des corrélations dans la phase haute température de C_{60} [197,198,199].

Les molécules de C_{60} , sièges de liaisons covalentes, sont traitées comme rigides. De plus, aucun déplacement par rapport à leur position moyenne n'ayant été observé à la transition cfc-cs, les degrés de liberté translationnels sont négligés. La quantité pertinente pour décrire les orientations moléculaires est la partie angulaire de la densité atomique moléculaire :

$$(Eq. 11) \quad \rho(\Omega) = \sum_{v=1}^{60} \delta(\Omega - \Omega_v),$$

où Ω représente les coordonnées sphériques (θ, φ) dans la base des axes cubiques de symétrie quatre. Cette densité peut être développée selon les harmoniques icosaédriques S_l [197,200], ou

¹ La densité électronique d'une paire de molécules en interactions est prise égale à la somme des densités électroniques des molécules isolées.

selon les fonctions de symétrie adaptée cubiques S_l^τ [201,202], où l est le moment angulaire et où τ représente la combinaison (Γ, μ, i) , Γ étant une représentation irréductible du groupe cubique $m\bar{3}m$, μ distinguant les représentations qui apparaissent plusieurs fois pour une même valeur du moment angulaire et i indiquant le numéro de ligne de la représentation. On obtient :

$$(Eq. 12) \quad \rho(\Omega) = \sum_{l=0}^{\infty} g_l^A S_l(R_\omega^{-1}\Omega) = \sum_{l \geq 0} \sum_{\tau} g_l^A U_l^\tau(\omega) S_l^\tau(\Omega).$$

ω représente les trois angles d'Euler qui définissent l'orientation de la molécule par rapport à son orientation standard, représentée sur la Figure 33; la rotation correspondante est R_ω . Les coefficients g_l^A sont les facteurs de forme moléculaire pour les atomes de carbone. Pour chaque type de site l ($l=A$ pour les atomes de carbone, P pour les centres des faces pentagonales, etc.), les facteurs de formes moléculaires sont calculés comme une somme sur les valeurs des harmoniques icosaédriques

à tous les sites v_l sur la molécule : $g_l^l = \sum_{v_l} S_l(\Omega_{v_l})$. La molécule de C_{60} étant très symétriques, ses

premières harmoniques non-nulles sont $l=6,10,12,16$ et 18 (Table 4). Les fonctions

$U_l^\tau(\omega) = \frac{1}{g_l^A} \sum_{v_A=1}^{60} S_l^\tau(\Omega_{v_A})$ sont dites rotateurs. Dans la phase désordonnée, la densité moyenne d'un

type de site l s'exprime en fonction des rotateurs $U_l^\tau(\omega)$ moyennés sur le cristal :

$$(Eq. 13) \quad \langle \rho^l(\Omega) \rangle = \sum_{l \geq 0, \tau=(A_{1g}, \mu)} g_l^l \langle U_l^\tau(\omega) \rangle S_l^\tau(\Omega),$$

où les valeurs moyennes des rotateurs ne sont non nulles que si τ est la représentation identité A_{1g} du groupe cubique.

A ce niveau, il est important de réaliser que les valeurs moyennes des rotateurs $\langle U_l^{\tau=(A_{1g}, \mu)}(\omega) \rangle$ caractérisent complètement les orientations moléculaires moyennes dans la phase

désordonnée. En effet, la fonction de distribution orientationnelle (FDO) $f(\omega)$, qui définit la probabilité $dP=f(\omega)d\omega$ d'avoir une molécule avec l'orientation ω à $d\omega$ près, peut être exprimée en fonction des valeurs moyennes des rotateurs

$$(Eq. 14) \quad f(\omega) = \sum_{l \geq 0, \tau=(A_{1g}, \mu)} \left(\frac{2l+1}{8\pi^2} \right) \langle U_l^\tau(\omega) \rangle U_l^\tau(\omega).$$

Il faut aussi noter que pour une molécule en rotation libre, toutes les valeurs moyennes des rotateurs sont nulles sauf $\langle U_{l=0}^{\tau=A_{1g}}(\omega) \rangle$.

La fonction $f(\omega)$ donne la probabilité d'orientation d'une molécule mais ne donne pas d'information sur les corrélations orientationnelles entre deux molécules. Une fonction $f(\omega_i, \omega_j)$ doit être introduite, qui est la densité de probabilité pour que les molécules i et j aient les orientations ω_i et ω_j . La fonction de

distribution orientationnelle de paires (FDOP) est définie comme $f(\omega_i, \omega_j) - f(\omega_i)f(\omega_j)$ (elle est nulle an l'absence de corrélations). Les fonctions de corrélation densité-densité (FCDD) entre sites I et J sur les molécules i et j sont $\langle \rho^I(\Omega_i) \rho^J(\Omega_j) \rangle - \langle \rho^I(\Omega_i) \rangle \langle \rho^J(\Omega_j) \rangle$. Les termes $\langle U_i^\tau(\omega_i) U_i^{\tau'}(\omega_j) \rangle - \langle U_i^\tau(\omega_i) \rangle \langle U_i^{\tau'}(\omega_j) \rangle$ caractérisent entièrement la distribution orientationnelle de paire. Par exemple, comme nous l'avons souligné en [142], la fonction de corrélation densité-densité s'écrit :

$$(Eq. 15) \quad \langle \rho^I(\Omega_i) \rho^J(\Omega_j) \rangle - \langle \rho^I(\Omega_i) \rangle \langle \rho^J(\Omega_j) \rangle = \sum_{l,l',\tau,\tau'} g_l^I g_{l'}^J \left[\langle U_i^\tau(\omega_i) U_i^{\tau'}(\omega_j) \rangle - \langle U_i^\tau(\omega_i) \rangle \langle U_i^{\tau'}(\omega_j) \rangle \right] S_l^\tau(\Omega_i) S_{l'}^{\tau'}(\Omega_j)$$

	g_0	g_6	g_{10}	g_{12}	g_{16}	g_{18}
carbones	16.93	2.55	19.36	7.88	-17.94	38.22
pentagones	3.39	8.10	-5.63	-9.91	8.72	10.80
hexagones	5.64	-7.50	-14.48	0.57	-14.95	7.89
double liaisons	8.46	-6.33	13.75	-17.54	-4.82	-9.94
simple liaisons	16.93	11.38	4.38	24.08	4.16	-20.81

Table 4. Facteurs de forme moléculaires pour les atomes de carbone, les centres des pentagones, des hexagones, des double liaisons et des simple liaisons.

L'intensité des rayons X diffractée par un cristal est exprimée de manière très générale par l'équation (Eq. 4). Rappelons que le premier terme de cette équation donne la diffusion de Bragg aux positions $\vec{G}_{h,k,l}$ du réseau réciproque, il traduit l'ordre à longue distance dans le cristal. Le second terme donne la diffusion diffuse, liée au désordre ou à l'ordre local. En termes des rotateurs, le facteur de structure dans l'équation (Eq. 4), qui est la transformée de Fourier de la densité électronique d'une molécule (Eq. 2) s'écrit [155,199] :

$$(Eq. 16) \quad F(\vec{Q}) = 4\pi f_C(Q) \sum_{l \geq 0} \sum_{\tau} i^l g_l^A j_l(2\pi QR) S_l^\tau(\Omega_{\vec{Q}}) U_i^\tau(\omega)$$

où $R \approx 3.55 \text{ \AA}$ est le rayon de la molécule, f_C est le facteur de forme atomique du carbone, j_l est la fonction de Bessel sphérique d'ordre l . Les intensités de Bragg et diffuse s'écrivent donc [139,140,141,180,198,203,204]

$$(Eq. 17) \quad I_B(\vec{Q} = \vec{G}_{h,k,l}) \propto f_C^2 \left| \sum_{l \geq 0} \sum_{\tau=(A_g, \mu)} i^l g_l^A j_l(2\pi QR) S_l^\tau(\Omega_{\vec{Q}}) \langle U_i^\tau(\omega) \rangle \right|^2$$

$$(Eq. 18) \quad I_D(\vec{Q} = \vec{G}_{h,k,l} + \vec{q}, \vec{q} \neq \vec{0}) \propto f_C^2 \sum_{l,l' \geq 6} \sum_{\tau, \tau'} i^{l-l'} g_l^A g_{l'}^A j_l(2\pi QR) j_{l'}(2\pi QR) S_l^\tau(\Omega_{\vec{Q}}) S_{l'}^{\tau'}(\Omega_{\vec{Q}}) \langle U_l^\tau(\vec{q}) U_{l'}^{\tau'}(-\vec{q}) \rangle,$$

où $U_l^\tau(\vec{q})$ est la transformée de Fourier de la valeur sur site de la fonction rotateur.

L'expression de I_B est aussi valide pour les neutrons, à ceci près que le facteur de forme rayons X (f_C) doit être remplacé par la longueur de diffusion neutrons. La description complète de la fonction de diffusion inélastique est donnée par Kroll et Michel dans la ref.[205].

Le calcul des valeurs moyennes $\langle U_l^\tau(\omega) \rangle$ et des fonctions de corrélation $\langle U_l^\tau(\vec{q}) U_{l'}^{\tau'}(-\vec{q}) \rangle$ peut être effectué dans le cadre d'une approximation de champ moyen (notée CM) [140,141,176,180,198,206]. Dans cette approximation, une molécule i subit le champ moyen produit par les molécules voisines j . L'approximation est habituellement valable pour les systèmes tridimensionnels suffisamment loin de la transition [31,207]. L'énergie de champ moyen s'écrit, à une constante près :

$$(Eq. 19) \quad E_{CM}(\omega_i) = \left\{ \sum_{l \geq 6, \tau} \left(\sum_j \sum_{l' \geq 0, \tau'} J_{l,l'}^{\tau, \tau'}(i, j) \langle U_{l'}^{\tau'}(\omega_j) \rangle \right) U_l^\tau(\omega_i) \right\}$$

pour les éléments de matrice d'interaction donnés par

$$(Eq. 20) \quad J_{l,l'}^{\tau, \tau'}(i, j) = \sum_{I, J} g_l^I g_{l'}^J \iint d\Omega_i d\Omega_j v^{ijIJ}(\vec{r}_I, \vec{r}_J) S_l^\tau(\Omega_i) S_{l'}^{\tau'}(\Omega_j).$$

Dans cette expression, la somme est faite sur les centres d'interaction I et J des molécules i et j . v^{ijIJ} est le potentiel d'interaction (les interactions sont typiquement de type van der Waals ou électrostatique), \vec{r}_I et \vec{r}_J donnent les positions des centres d'interactions. Remarquons que quand l'interaction de Coulomb ne peut être réduite à un simple couplage multipôle-multipôle, comme dans le modèle CO où les densités électroniques se recouvrent, un traitement particulier est nécessaire, qui est présenté dans la réf. [173].

Les valeurs moyennes des rotateurs sont obtenues en résolvant les équations auto-cohérentes

$$(Eq. 21) \quad \langle U_l^\tau(\omega_i) \rangle = \frac{\int d\omega_i U_l^\tau(\omega_i) \exp(-E_{CM}/kT)}{\int d\omega_i \exp(-E_{CM}/kT)}.$$

Les fonctions de corrélation $\langle U_l^\tau(\vec{q}) U_{l'}^{\tau'}(-\vec{q}) \rangle$ sont reliées à la susceptibilité généralisée par le théorème de fluctuation-dissipation, de sorte que

$$(Eq. 22) \quad \langle U_l^\tau(\vec{q}) U_{l'}^{\tau'}(-\vec{q}) \rangle = kT \chi_{l,l'}^{\tau, \tau'}(\vec{q}).$$

Dans l'approximation de champ moyen, la susceptibilité généralisée est donnée par

$$(Eq. 23) \quad [\chi(\vec{q})] = [kT [U^2]^{-1} + [J(\vec{q})]]^{-1},$$

la matrice $[U^2]$ étant définie par

$$(Eq. 24) \quad [U^2]_{l,l'}^{\tau, \tau'} = \langle U_l^\tau(\omega) U_{l'}^{\tau'}(\omega) \rangle - \langle U_l^\tau(\omega) \rangle \langle U_{l'}^{\tau'}(\omega) \rangle.$$

Ces relations permettent de calculer les intensités de Bragg et les intensités diffuses à partir d'un modèle microscopique d'interactions. De plus, les fonctions de corrélation dans l'espace direct

$\langle U_i^r(\omega)U_{i'}^{r'}(\omega_j) \rangle - \langle U_i^r(\omega) \rangle \langle U_{i'}^{r'}(\omega) \rangle$ peuvent être obtenues par transformée de Fourier de $\chi(\vec{q})$ (Eq. 22).

Les termes d'interactions sont calculés pour $l \leq 12$ et entre premiers voisins. Les autres termes peuvent être négligés car les énergies d'interactions entre sites de type I et J sur les molécules i et j, $J_{i,j}^{r,r'}(i,j)$, se comportent comme $((d_i + d_j)/d_{ij})^{l+l'}$, d_i et d_j étant les distances des centres d'interaction I et J aux centres de gravité des molécules i et j et d_{ij} étant la distance entre les centres des molécules i et j [176]. La validité de la coupure à $l=12$ et de la restriction aux premiers voisins a été testée numériquement pour les composantes A_{1g} des termes d'interaction dans le cadre du modèle SBC (ce modèle, avec des charges à l'extérieur de la molécule, est celui présentant les plus grandes valeurs de d_i). On peut aussi déduire des données expérimentales que l'énergie de champ moyen dépend principalement des termes $l \leq 12$ (§III.B.4). Nous travaillons donc avec des matrices [J], [U2] and $[\chi]$ de taille 59×59 ($59 = (2 \times 6 + 1) + (2 \times 10 + 1) + (2 \times 12 + 1)$).

En résumé, à partir d'un modèle de potentiel microscopique, on peut calculer les composantes énergétiques $J_{i,j}^{r,r'}(i,j)$, et donc la matrice $J(\vec{q})$ par transformée de Fourier, ou les valeurs moyennes $\langle U_i^r(\omega) \rangle$ et $\langle U_i^r(\omega)U_{i'}^{r'}(\omega) \rangle - \langle U_i^r(\omega) \rangle \langle U_{i'}^{r'}(\omega) \rangle$ dans l'approximation CM. On peut calculer les intensités de diffusions de Bragg et diffuse en utilisant les équations (Eq. 17) et (Eq.18). La comparaison aux données expérimentale permettra de tester la validité des modèles de potentiel. De plus, les orientations et corrélations dans l'espace direct seront évaluées à partir des équations (Eq. 13), (Eq. 14) et (Eq. 15).

Les diffusions de Bragg et diffuse peuvent aussi être calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire (DM). Notre objectif n'est pas de discuter de dynamique moléculaire en détail, car nous n'avons pas utilisé cette approche. Néanmoins, il importe de noter les hypothèses différentes entre CM et DM. Dans les simulations de DM, les déplacements des centres de gravité des molécules sont autorisés alors que dans les calculs CM, le développement des densités en fonction des valeurs moyennes des rotateurs s'appuie sur l'hypothèse que les mouvements de translation et de rotation des molécules sont découplés. Les quantités physiques calculées par les deux méthodes ne sont donc pas strictement équivalentes. C'est par exemple le cas pour les densités moyennes, pour lesquelles certains résultats différents sont présentés dans les références [145] (CM) et [208] (DM). En DM, la densité moléculaire résulte de la moyenne sur les désordre translationnels et orientationnels $\langle \rho^I(\vec{r}, \Omega) \rangle_{r, \Omega}$, alors que les calculs CM donnent $\langle \rho^I(\vec{r} = \vec{0}, \Omega) \rangle_{\Omega}$. Nous montrerons par la suite que l'intérêt des calculs CM réside dans : i) des temps de calculs « raisonnables », ii) des développements analytiques qui permettent une meilleure compréhension des effets des interactions. Rappelons aussi que l'approximation des molécules fixes est faite à partir de données expérimentales.

III.B.4. Orientations moléculaires.

a. Distributions d'orientations à partir de la diffraction de Bragg.

Un certain nombre d'auteurs ont analysé, dans le cadre du formalisme des fonctions adaptées à la symétrie, les résultats de diffraction de Bragg du C₆₀ dans sa phase haute température [155,209,210,211]. Ils ont fait une hypothèse de découplage entre mouvements translationnels et rotationnels (même hypothèse que dans la formulation CM présentée ci-dessus). En conséquence, les intensités de Bragg dans l'équation (Eq. 17) sont simplement multipliées par un terme de Debye-Waller [210].

La première preuve expérimentale du caractère non uniforme de la densité atomique moléculaire a été apportée par Chow *et al.* [155], par diffraction de rayons X sur monocristal à température ambiante. Cette densité non uniforme est l'effet du champ cristallin cubique subi par la molécule. A partir des intensités des pics de Bragg, Chow *et al.* ont obtenu des termes $\langle U_l^{A_{1g},\mu} \rangle$ non nuls pour $l \neq 0$ (à noter néanmoins : la réévaluation des valeurs moyennes des rotateurs données dans la réf.[155] présentée dans la réf.[211]). Les données expérimentales de Chow *et al.* ont aussi été analysées par Bürgi *et al.* [212] en fonction du taux de molécules orientées (une orientation et ses équivalentes par symétrie), les autres étant en rotation libre; 61% des molécules ont été trouvées orientées. Cette approche montre que toutes les orientations des molécules ne sont pas équiprobables, en accord avec Chow *et al.* David *et al.* [209], Papoular *et al.* [213] and Schiebel *et al.* [210] ont aussi obtenu des densités atomiques modulées, à partir d'expériences de diffraction des rayons X ou des neutrons sur poudre ou sur monocristal, par la méthode des fonctions adaptées à la symétrie ou par la méthode d'entropie maximale. Notons que la méthode d'entropie maximale [213] ne fait pas l'hypothèse d'un découplage translation-rotation, mais que ses résultats sont en accord avec ceux obtenus par la méthode des fonctions adaptées à la symétrie.

Les valeurs moyennes $\langle U_l^{A_{1g},\mu} \rangle$ obtenues dans le cadre du formalisme des fonctions adaptées à la symétrie sont données Table 5. On peut d'abord remarquer que les valeurs déduites des mesures de diffraction sur poudre [209] sont plus grandes que celles obtenues par diffraction sur monocristaux [210,211]. Par la suite, nous restreindrons notre discussion aux résultats sur monocristaux, en principe plus précis. On doit néanmoins noter une certaine dispersion entre les résultats sur monocristaux, en particulier pour $l = 6, 16$ and 18 .

A partir des valeurs de $\langle U_l^{A_{1g},\mu} \rangle$, on peut obtenir la densité moléculaire moyenne d'un certain type de site grâce à l'équation (Eq. 13), et certains résultats sont présentés dans les réf. [155,209,210,211]. Nous présentons sur les Figure 34 et Figure 35 les cartes de densités que nous avons calculées pour les termes $\langle U_l^{A_{1g},\mu} \rangle$ donnés dans la littérature. L'ordre de grandeur des modulations de la densité atomique est de 10%. La comparaison des Figure 34(a) et Figure 34(b) montre que la contribution principale aux modulations de densité est obtenue pour $l \leq 12$. Les densités de pentagones (P), hexagones (H), doubles liaisons (DL) et simples liaisons (SL) sont présentées sur la Figure 35.

$\langle U_l^{A_{1g}, \mu} \rangle$ $\times 10^3$	$l=6$	$l=10$	$l=12$ $\mu=1$	$l=12$ $\mu=2$	$l=16$ $\mu=1$	$l=16$ $\mu=2$	$l=18$ $\mu=1$	$l=18$ $\mu=2$
D'après Axe <i>et al.</i> [211]	-97 (9)	11 (1)	9 (8)	57 (8)	4 (6)	3 (5)	-3 (3)	9 (3)
D'après David <i>et al.</i> [209]	-154 (47)	18 (2)	29 (9)	90 (9)	13 (8)	19 (13)	-6 (13)	24 (6)
D'après Schiebel <i>et al.</i> [210], Rayons X	-119 (7)	12 (1)	10 (4)	59 (4)	13 (3)	-6 (3)	-1 (1)	9 (1)
D'après Schiebel <i>et al.</i> [210], neutron I	-55 (11)	9 (2)	7 (5)	63 (6)	22 (5)	-10 (4)	0 (2)	4 (2)
D'après Schiebel <i>et al.</i> [210], neutron II	-93 (11)	13 (2)	13 (5)	65 (6)	9 (6)	-2 (5)	3 (3)	11 (3)

Table 5. Valeurs moyennes des rotateurs déduites des expériences de diffraction; la déviation standard est donnée entre parenthèses.

Les densités moyennes sont des quantités physiques intéressantes. Néanmoins, il n'est pas facile de trouver les orientations moléculaires correspondantes à partir des Figure 34 ou Figure 35 à cause du grand nombre de sites moléculaires (atomes, pentagones..) intervenant dans la moyenne. La fonction de distribution orientationnelle $f(\omega)$ et l'énergie de champ moyen correspondante [210,211]

$$(Eq. 25) \quad E_{CM}(\omega) = -kT \ln(f(\omega)) + \text{Constante},$$

caractérisent complètement les orientations moléculaires moyennes. La variation de l'énergie de champ moyen en fonction de l'angle de rotation autour d'un axe $\langle 111 \rangle$ est montrée Figure 36. Les différences entre les différentes courbes sont dues aux différences dans les termes $\langle U_l^{A_{1g}, \mu} \rangle$ dans la littérature, mais globalement, on observe deux minima, principal et secondaire, autour de 98° et 38° . Comme dans le cas des densités moyennes, les caractéristiques principales de l'énergie de champ moyen sont déjà obtenues pour $l \leq 12$ [141]. Les minima principaux et secondaires de l'énergie (c'est-à-dire les maxima de $f(\omega)$) donnent directement les orientations les plus probables des molécules. L'orientation P (pentagones pointant vers molécules voisines, dans des directions $\langle 110 \rangle$) est celle préférée, suivie par la configuration H (hexagones vers molécules voisines). Ces minima de $E_{CM}(\omega)$ nous rappellent la structure basse température [210], dans laquelle on trouve justement les deux orientations P et H . Néanmoins, il faut considérer ce rapprochement avec prudence, car la fonction de

distribution orientationnelle ne donne pas les corrélations entre les molécules, qui seront discutées dans la partie III.B.5.

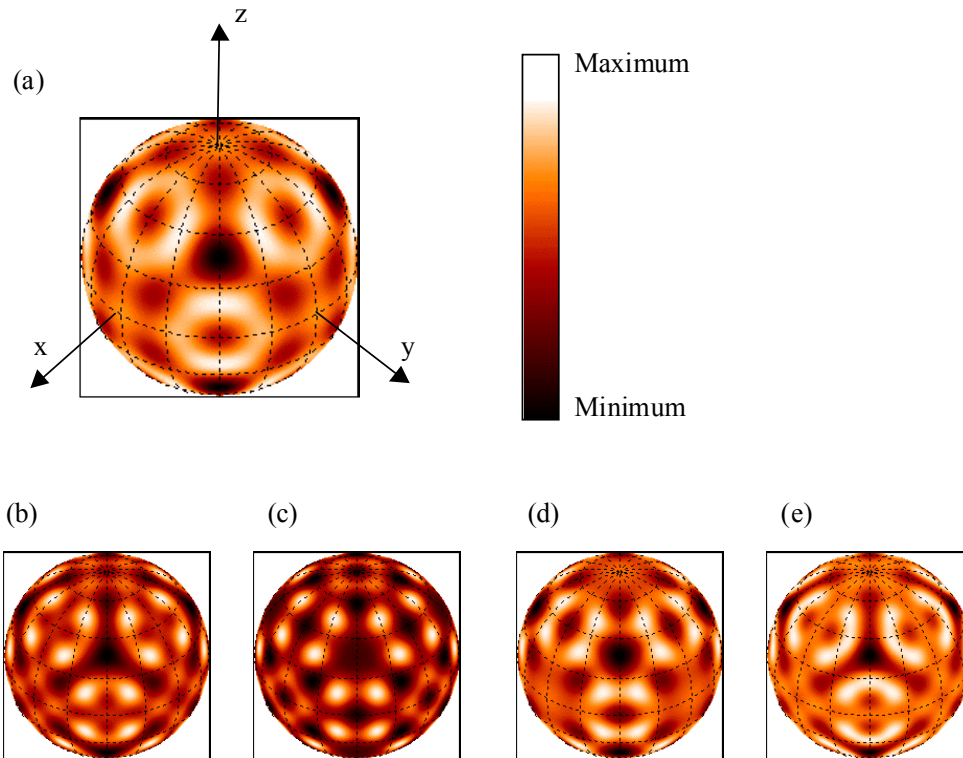


Figure 34. Densités atomiques sur une surface moléculaire sphérique à température ambiante. Elles sont calculées à partir des résultats de rayons X de Schiebel et al. [210] (a) pour $l \leq 12$, (b) pour $l \leq 18$, à partir (c) des résultats neutron I de Schiebel et al., $l \leq 18$, (d) des résultats neutron II de Schiebel et al., $l \leq 18$, (e) des résultats rayons X de Chow et al. [155] et Axe et al. [211], $l \leq 18$. En (a), x, y et z indiquent les axes cubiques de symétrie quatre. Pour permettre une bonne visualisation, chaque représentation utilise l'échelle de gris complète. Le même type de représentation est utilisé pour les Figure 35, Figure 37 et Figure 46.

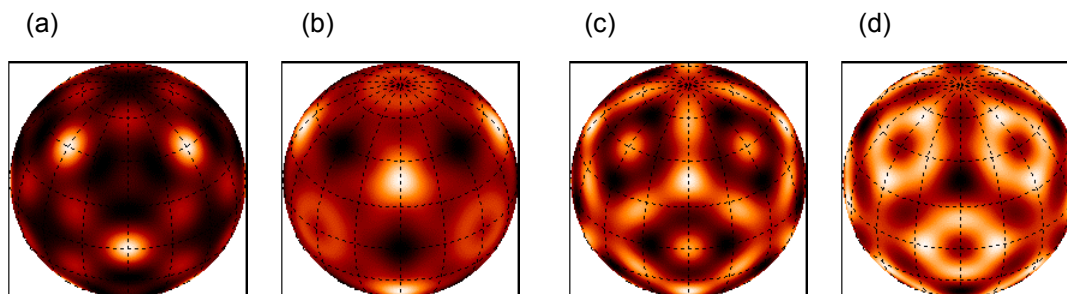


Figure 35. Densités (a) de pentagones, (b) d'hexagones, (c) de double liaisons, (d) de simple liaisons, calculées à partir des résultats neutron II de la réf. [210], $l \leq 18$.

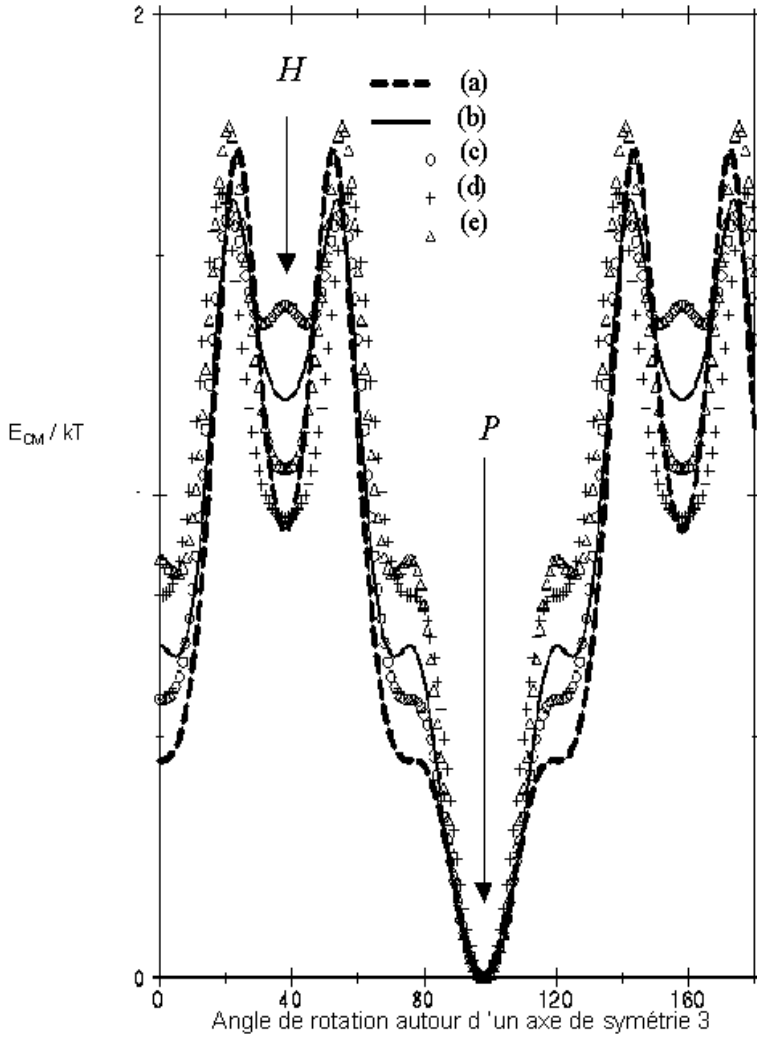


Figure 36. Energie de champ moyen calculée à partir des équations (Eq. 14) et (Eq. 25), normalisée par la température, autour d'un axe d'ordre trois. L'angle nul correspond à l'orientation standard de la Figure 33. Le minimum absolu est ramené à zéro. Les calculs sont réalisés à partir des résultats de (a) Axe et al. [211], $l \leq 12$, (b) Axe et al., $l \leq 18$, (c) Schiebel et al. [210], rayons X, $l \leq 18$, (d) Schiebel et al., neutrons I, $l \leq 18$, (e) Schiebel et al., neutrons II, $l \leq 18$.

b. Calculs à partir des modèles d'interactions microscopiques.

Nous avons calculé les valeurs moyennes $\langle U_l^{A_{1g}, \mu} \rangle$ à partir de plusieurs modèles microscopiques d'interactions intermoléculaires. Comme décrit au §III.B.3, ces valeurs moyennes sont calculées en résolvant les équations auto-cohérentes (Eq. 21). Nous avons résolu ces équations jusque $l=18$ en utilisant les termes d'interaction $J_{l,l'}^{(A_{1g}, \mu), (A_{1g}, \nu)}$ calculés jusque $l=12$. La coupure à $l=12$ a été choisie sur la base des arguments déjà explicités en III.B.3 ; nous avons vérifié numériquement pour le modèle SBC que la prise en compte des termes d'interaction $J_{l,l'}^{(A_{1g}, \mu), (A_{1g}, \nu)}$ jusque $l=18$ n'induit pas de modification des valeurs des rotateurs de plus de 2%. Les valeurs moyennes des rotateurs pour les modèles vdW , SBC, LM et CO sont présentées dans la Table 6 (les températures auxquelles

ont été effectués les calculs ne sont pas physiques car les températures de transition sont surestimées en champ moyen ; elles sont choisies pour correspondre aux longueurs de corrélation expérimentales. Ce sera discuté au §III.B.5.). Les valeurs obtenues peuvent être directement comparées à celles de la Table 5. On peut aussi calculer et dessiner les densités moléculaires, pour les comparer à celles déduites des expériences. Les rotateurs pour des valeurs du moment angulaire l différentes ont des poids relatifs qui dépendent du type de site considéré ((Eq. 13), Table 4): on doit donc considérer les densités moyennes de différents types de sites pour les « tester » tous. Nous avons calculé celles des carbones et des pentagones, pour les modèles vdW, SBC, LM et CO (Figure 37). Nous présentons aussi dans la réf. [141] la comparaison entre énergies de champ moyen calculées et expérimentales pour les modèles de Sprik *et al.* [181] et Lu *et al.* [182] (figures 7(a) et 8(a)) ; pour le modèle de Michel et Copley, le lecteur peut se référer à la figure 1 de la réf. [180].

$\langle U_l^{A1g,\mu} \rangle$ $\times 10^3$	$l=6$	$l=10$	$l=12$ $\mu=1$	$l=12$ $\mu=2$	$l=16$ $\mu=1$	$l=16$ $\mu=2$	$l=18$ $\mu=1$	$l=18$ $\mu=2$
vdW [175,176] (300K)	199.1	63.0	9.1	70.2	-16.8	9.7	2.2	-15.0
SBC [167] (1200 K)	29.8	3.4	2.2	5.6	-0.3	0.1	0.0	-0.2
LM [178] (500K)	-55.3	13.6	6.8	35.7	3.9	-1.8	-0.2	2.4
CO [173] (500 K)	-20.8	7.5	2.0	10.4	0.4	-0.3	0.	0.3

Table 6. Valeurs moyennes des rotateurs calculées en champ moyen pour différents modèles de potentiels intermoléculaires.

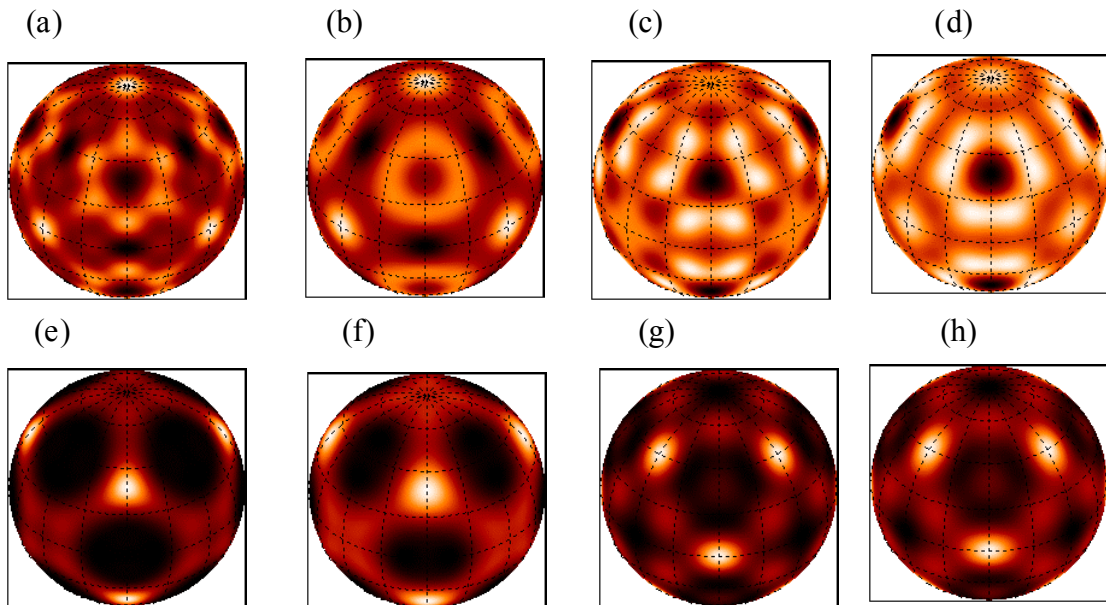


Figure 37. Densités atomiques moyennes calculées pour différents modèles : (a) vdW, $T=300K$, (b) SBC, $T=1200K$, (c) LM, $T=500K$, (d) CO, $T=500K$. Densités moyennes de pentagones calculées pour (e) vdW, $T=300K$, (f) SBC, $T=1200K$, (g) LM, $T=500K$, (h) CO, $T=500K$.

Les modèles partant d'interactions de type vdW entre atomes de carbone et dans lesquels on a simplement rajouté des charges électrostatiques sans recouvrement donnent le mauvais signe pour $\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ (cf. aussi les réf. [176] et [177]). Par exemple, la comparaison entre les Figure 34, Figure 35 et Figure 37 montre que les densités moléculaires calculées pour modèles vdW et SBC (vdW+charges électrostatiques) présentent les mêmes défauts par rapport aux densités expérimentales. L'effet de charges supplémentaires (sans recouvrement) est d'augmenter notablement la température de transition cfc-sc et la barrière d'énergie orientationnelle dans la phase basse température (voir par exemple la table II et la figure 10 de la réf.[141]). Par contre, les valeurs moyennes des rotateurs ne sont pas significativement modifiées et l'énergie de champ moyen change peu par rapport à celle vdW [141]. Ceci est dû aux mouvements de rotation dans la phase haute température. En effet, une molécule en rotation libre n'exercerait strictement aucun champ électrostatique sur ces voisins, car elle est globalement neutre.

Deux méthodes ont été utilisées pour obtenir un terme $\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ négatif : l'ajout de nouveaux sites d'interaction de type vdW sur la molécule, comme dans le modèle LM, ou le recouvrement des densités électroniques moléculaires, comme dans le modèle CO. Quand les charges se recouvrent, l'argument présenté ci-dessus ne s'applique plus et les valeurs moyennes des rotateurs, ou l'énergie de champ moyen, peuvent être modifiées de façon significative. Nous illustrons ceci sur la Figure 38 où nous montrons les énergies de champ moyen calculées pour le modèle CO et pour sa partie vdW seulement. Pour la part vdW, l'orientation H est favorisée par rapport à l'orientation P , mais le recouvrement de charges inverse la situation.

La comparaison entre les figures Figure 34, Figure 35 et Figure 37 montre que les modèles LM et CO rendent raisonnablement compte de la forme des modulations de la densité moléculaire. A partir des résultats présentés ici, d'autres résultats que nous avons détaillés en [141] et de ceux des références [173] et [180], on montre que les seuls modèles qui rendent compte au moins qualitativement des orientations moléculaires dans la phase haute température du C_{60} sont (i) la version améliorée du modèle LM, (ii) le modèle LM et (iii) le modèle CO, l'accord quantitatif avec l'expérience diminuant de (i) à (iii).

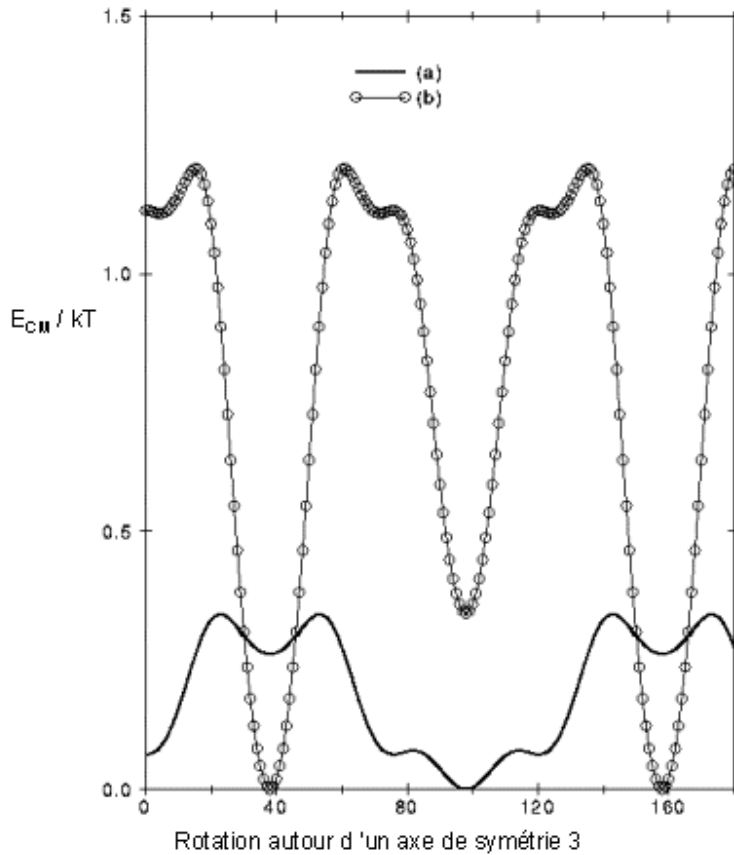


Figure 38. Energie de champ moyen normalisée par la température et calculée à partir des équations (Eq. 14) et (Eq. 21), en fonction de l'angle de rotation autour d'un axe trois, comme sur la Figure 36. Le minimum absolu est ramené à zéro. (a) modèle CO, (b) partie vdW du modèle CO.

III.B.5. Corrélations orientationnelles entre molécules.

a. Caractéristiques de la diffusion diffuse.

Comme déjà souligné, la diffraction nous donne des informations sur la structure moyenne tandis la diffusion diffuse nous renseigne sur les interactions intermoléculaires. L'existence de diffusion diffuse dans le C_{60} à température ambiante a été mise en évidence par diffusion des neutrons sur poudres : deux halos larges autour de $3.3/2\pi=0.53\text{\AA}^{-1}$ et $5.3/2\pi=0.84\text{\AA}^{-1}$ ont été observés, dont il était possible de rendre compte en supposant les molécules en rotation libre [150]. Avec la synthèse de monocristaux de C_{60} de bonne qualité par J.M. Godard, R. Moret et S. Ravy ont montré, par une expérience film-fixe cristal-fixe en rayonnement monochromatique, que le halo diffus autour de 0.53\AA^{-1} présente en réalité des modulations radiales et azimutales assez rapides [156]. Ces modulations sont dues aux corrélations orientationnelles intermoléculaires et donc aux interactions intermoléculaires, comme nous le discuterons dans les deux paragraphes suivants. Remarquons qu'au contraire, dans la phase basse température, la diffusion due à la coexistence des orientations P et H non corrélées varie plus lentement, sur plusieurs zones de Brillouin [143,214,215].

J'ai mesuré, avec S. Ravy et R. Moret, la diffusion diffuse à température ambiante (halos+modulations) sur des photographies de précession [139] (Figure 39). Les modulations de la diffusion diffuse se révèlent très complexes, et les photographies ne permettent pas de les indexer. Nous avons donc mesuré la diffusion diffuse dans l'ensemble du premier halo, à trois dimensions, sur spectromètre à trois cercles pour d'une part localiser tous les maxima de diffusion et pour d'autre part obtenir les intensités diffuses plus quantitativement que sur photographie [139]. Les photographies nous ayant permis de vérifier que la diffusion présentait bien la symétrie $m\bar{3}m$, nous avons pu effectuer les mesures dans une zone asymétrique qui ne représente qu'1/48ème du premier halo diffus, définie par : $h \geq k \geq l \geq 0$, et $0.42\text{\AA}^{-1} \leq Q \leq 0.63\text{\AA}^{-1}$. L'expérience a duré trois semaines: nous avons mesuré l'intensité de 46200 points à raison de 30 sec de temps de comptage par point. Nous avons aussi écrit plusieurs logiciels spécifiques pour traiter les données, en les représentant sous forme de coupes bidimensionnelles, comme des photographies, ou sous forme de scans. Nous avons montré (Figure 40) que la diffusion diffuse peut être décrite en termes de maxima aux points $X=(1,0,0)$, $L=(1/2,1/2,1/2)$ et $\Gamma=(0,0,0)$ de la zone de Brillouin, plus quelques régions diffuses intenses qui ne sont pas piquées sur un point spécial de la zone de Brillouin (diffusion dite "supplémentaire"). Les maxima aux points X et L ont été mesurés indépendamment par diffusion des neutrons sur monocristal (ces mesures réalisées dans le seul plan $h+k=0$ n'ont par contre pas permis de mettre en évidence la diffusion au point Γ ni la diffusion supplémentaire) [157]. Nous avons montré que les intensités aux points X, L et Γ sont du même ordre de grandeur. L'analyse des modulations par une fonction de corrélation lorentzienne de type Ornstein-Zernicke [139] donne les mêmes longueurs de corrélation d'environ 5\AA pour les diffusions aux points X, L et Γ ; la longueur de corrélation de la diffusion supplémentaire du plan $h+k=11$ (Figure 40(b)), mesurée perpendiculairement à ce plan, est aussi de 5\AA . Des longueurs de corrélations plus importantes, jusque 40\AA , ont été déduites des données « neutrons » [157]. En fait, les valeurs « rayons X » et « neutrons » sont compatibles si l'on considère : (a) que les données neutron ont été analysées en supposant une fonction d'élargissement gaussienne, de type "taille de particule", alors qu'une fonction lorentzienne était utilisée pour les rayons X, ce qui induit un facteur ~ 3 entre les longueurs de corrélation correspondantes, (b) les effets de résolution en énergie dans l'expérience neutrons, qui conduisent à de plus grandes longueurs de corrélation, (c) que les expériences de rayons X ont été menées à température ambiante et celles de neutron à plus basse température (265K) [141].

Les fluctuations prétransitionnelles de la phase basse température $Pa\bar{3}$ donneraient simplement lieu à de la diffusion au point X (fluctuations du paramètre d'ordre primaire) et à une diffusion plus faible au point Γ (fluctuations du paramètre d'ordre secondaire). Nous venons de montrer que la diffusion diffuse dans la phase haute température du C_{60} est beaucoup plus complexe, ce qui indique la coexistence de différentes sortes d'ordres locaux. L'analyse de la diffusion diffuse du C_{60} est donc particulièrement intéressante.

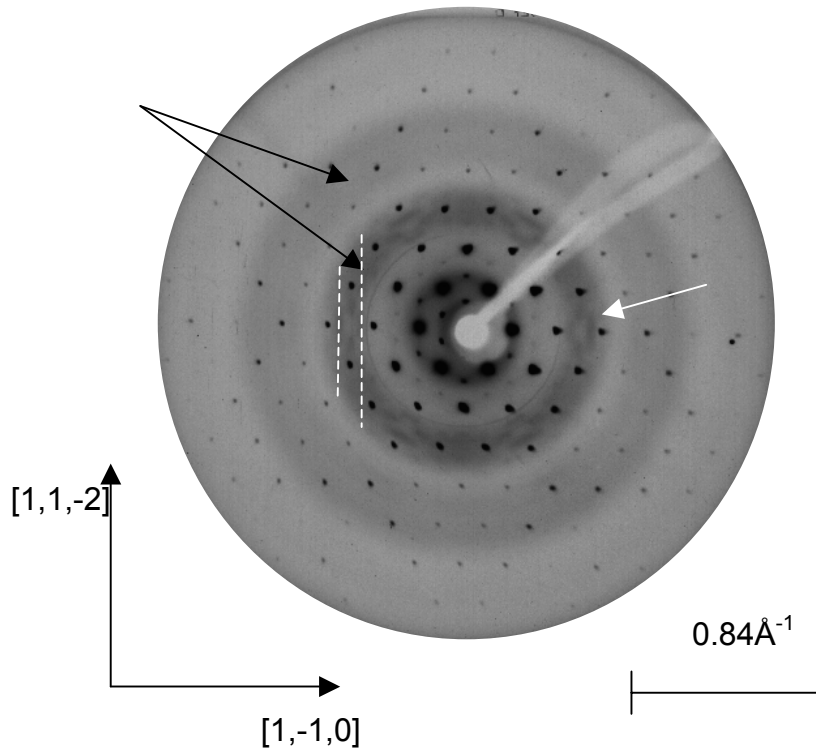


Figure 39. Photographie de précession du plan $h+k+l=0$ (radiation $\text{MoK}\alpha$) [139]. Les flèches noires indiquent les deux halos diffus, tandis que la flèche blanche pointe vers une zone où l'intensité d'un halo est modulée localement. Les plans $h+k=9$ et 11 de la Figure 40 correspondent aux coupes du premier anneau diffus par les lignes blanches pointillées, perpendiculairement au plan de l'image.

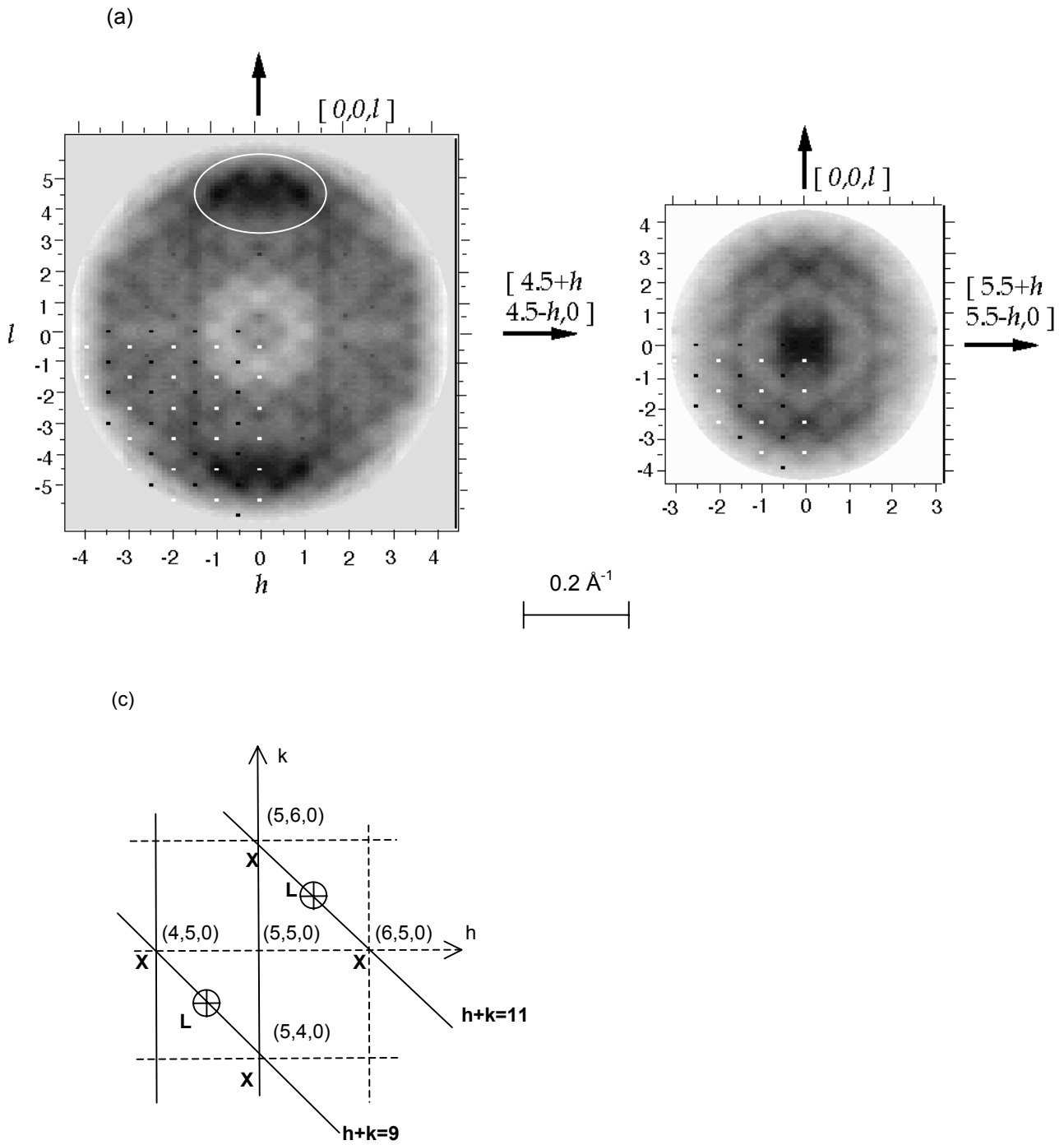


Figure 40. Diagrammes de diffusion des plans réciproques (a) $h+k=9$, (b) $h+k=11$, reconstruits à partir des mesures rayons X sur diffractomètre (radiation $CuK\alpha$) [139]. Les points noirs et blancs dans les quadrants en bas à gauche indiquent les positions des points X et L, respectivement. Un maximum d'intensité large et intense (diffusion supplémentaire) est visible au centre du plan $h+k=11$. La région encadrée en (a) montre des maxima X et L particulièrement intenses. En (c), un schéma explicatif : les plans montrés ci-dessus sont perpendiculaires au plan du schéma (traits pleins) ; les cercles indiquent les positions des points L situés à la côte $\frac{1}{2}$ au dessus du schéma ; les croix horizontales donnent les centres des plans $h+k=9$ et $h+k=11$ en (a) et (b).

b. Simulations de la diffusion diffuse à partir des modèles d'interactions.

La diffusion diffuse du C_{60} a été calculée de deux manières : dans l'approche de champ moyen (CM) par notre groupe et par celui de K.H. Michel et J.R.D. Copley [140,141,179,180,204] ou par simulations de dynamique moléculaire (DM) par S.L. Chaplot en collaboration avec L. Pintschovius [157,208,216]. L'utilisation de l'approximation de champ moyen est justifiée par le fait que les longueurs de corrélations, déduites des largeurs des pics diffus, sont courtes (de l'ordre de 5Å), de telle sorte qu'à température ambiante les fluctuations ne sont pas critiques [31,207]. La courte portée des corrélations implique aussi que les conditions aux limites périodiques ne devraient pas influencer sur les résultats des simulations par dynamique moléculaire, qui ont été réalisées pour 256 molécules. On peut aussi noter que les températures utilisées dans les calculs CM ou DM ne sont que des températures effectives. En effet, les températures de transition sont habituellement surestimées en champ moyen et les températures auxquelles nous avons effectué les calculs sont donc aussi trop élevées (table II dans la réf. [141]). C'est aussi le cas pour les calculs de dynamique moléculaire selon les valeurs des pas considérés pour les temps de relaxation (dans la réf.[157], la température d'ordre orientationnel est de 900K). Les simulations DM contiennent moins d'approximations que les calculs CM et seraient donc à priori plus précises. Néanmoins, elles réclament des temps de calcul bien plus importants [217] et n'ont donc pu être réalisées que pour les modèles SBC [157,208] et vdW [208], tandis que presque tous les modèles ont pu être testés grâce aux calculs CM [141,180].

Dans l'approche champ moyen, l'intensité diffusée est calculée à partir des équations (Eq.18), (Eq. 22), (Eq. 23), (Eq. 24). Elle s'exprime en fonction de deux quantités directement dérivées des modèles d'interactions microscopiques : [U2] and $J(\vec{q})$. Ces deux quantités contribuent différemment aux modulations de la diffusion diffuse [140,141]. Schématiquement, le terme [U2] rend compte des parties lentement variables des modulations diffuses, c'est-à-dire des variations qui se produisent à l'échelle de plusieurs zones de Brillouin, et le terme $J(\vec{q})$ produit des modulations rapides de cette intensité dans chaque zone de Brillouin, comme par exemple les maxima X et L des Figure 40 et Figure 42. L'approche champ moyen permet donc de comprendre quelles sont les différentes contributions à la diffusion diffuse, ce qui s'avérera intéressant dans la discussion qui suit.

L'analyse des données de diffraction de Bragg a montré que $\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ est négatif (§III.B.4). Pour illustrer l'importance de ce paramètre pour la diffusion diffuse, nous comparons les parties lentement variables des intensités diffuses pour les modèles LM et vdW, quand les termes $J(\vec{q})$ sont annulés dans la susceptibilité. Pour ces modèles, les signes de $\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ sont opposés (Table 6). La Figure 41(b) montre que les distributions d'intensités sont très différentes. Par exemple, le long du cercle dessiné sur la Figure 41(a), l'intensité est maximum pour $\alpha=90^\circ$ pour le modèle LM ($\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ négatif) alors qu'elle est minimum à cette valeur angulaire pour le modèle vdW ($\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ positif). La région autour de $\alpha=90^\circ$ correspond à la zone de forte intensité de la Figure 40(a). On trouve donc que la partie lentement variable de la diffusion présente un maximum dans cette région quand $\langle U_6^{A_{1g}} \rangle$ est

négatif. Les modèles ne rendant pas compte correctement de l'énergie de champ moyen haute température ne peuvent pas rendre compte de la partie lentement variable de la diffusion diffuse et ils ne permettront pas de reproduire la diffusion diffuse observée [140,141]. C'est en particulier le cas pour les modèles basés sur les interactions de van der Waals entre atomes et dans lesquels on a rajouté des charges électrostatiques sans recouvrement (le modèle vdW, le modèle de Lu et al. [182] ou le modèle SBC). On peut le voir en comparant les Figure 42(a) et (b), qui correspondent au calcul de la diffusion dans le plan $h+k=9$ pour les modèles vdW et SBC ($\langle U_6^{A_g} \rangle$ positif), avec les résultats expérimentaux de la Figure 40(a). En effet, la diffusion diffuse diffère pour les modèles vdW et SBC, à cause des charges supplémentaires dans le modèle SBC, mais les modèles prédisent tous deux une intensité trop faible dans la zone encadrée des Figure 42(a) et (b).

Dans la réf.[157], le modèle SBC est dit rendre compte de la diffusion diffuse. Nous attribuons ce désaccord avec nos résultats au fait que dans la réf. [157] la comparaison avec les résultats expérimentaux n'a été faite que sur une petite région de l'espace réciproque. En effet, nous montrons Figure 43 que dans cette région les modèles LM, CO et SBC sont tous raisonnablement en accord avec l'expérience.

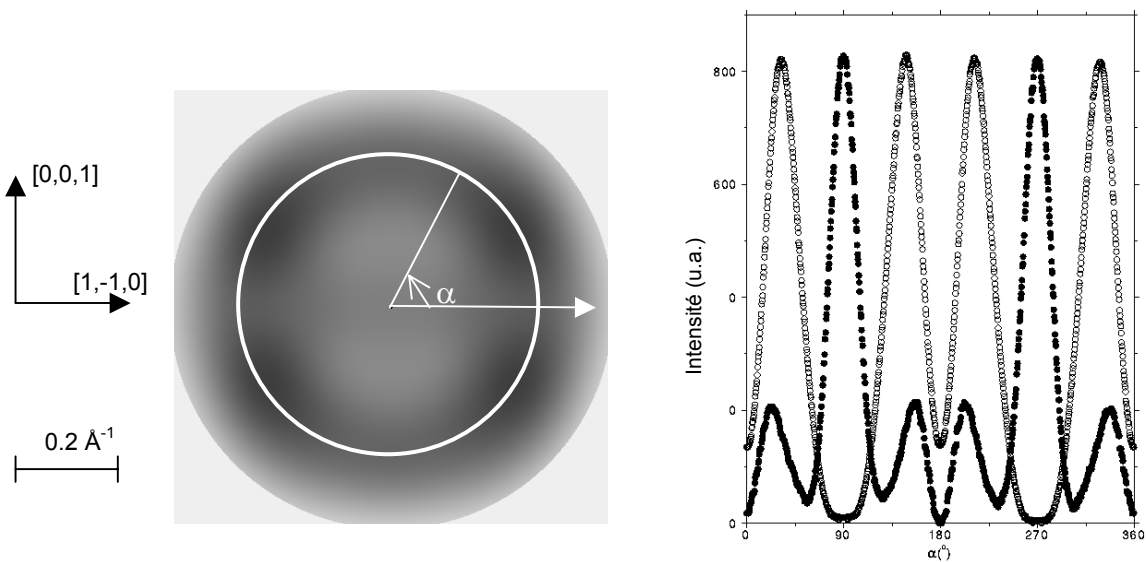


Figure 41. (a) Partie lentement variable de la diffusion diffuse (le terme $|J(\vec{q})|$ est omis) dans le plan $h+k=9$, pour le modèle de vdW à 300K. (b) intensité le long du cercle en (a) en fonction de l'angle α pour le modèle vdW à 300K (symboles creux) et pour le modèle LM à 500K (symboles pleins). L'échelle est arbitraire et les deux courbes ont été normalisées aux mêmes maxima et minima.

Il est important d'insister sur le résultat suivant : tous les modèles d'interaction permettent de rendre compte des caractéristiques principales de la diffusion diffuse, à savoir les pics diffus aux points X, L et Γ et la diffusion supplémentaire [140,141,145,157,180]. Ceci est illustré pour les maxima en X et L sur la Figure 42, où nous présentons la diffusion diffuse calculée pour les modèles vdW, SBC, LM et CO [218] et pour la diffusion supplémentaire sur la Figure 44 dans le cas du modèle LM (les températures auxquelles sont réalisées les calculs, indiquées dans la légende de la figure, sont

choisies pour que les longueurs de corrélation calculées soient en accord avec celles expérimentales). L'existence de maxima de diffusion en divers points de la zone de Brillouin indique la coexistence d'ordre locaux différents. Le fait que tous les modèles d'interactions rendent compte des maxima en X, L et Γ et de la diffusion supplémentaire montre que l'existence de différents types d'ordre local ne dépend pas des détails des interactions mais est dû à la haute symétrie de la molécule de C_{60} , pour laquelle différentes configurations orientationnelles présentent des énergies très voisines (se reporter par exemple à la table V dans la réf.[173]).

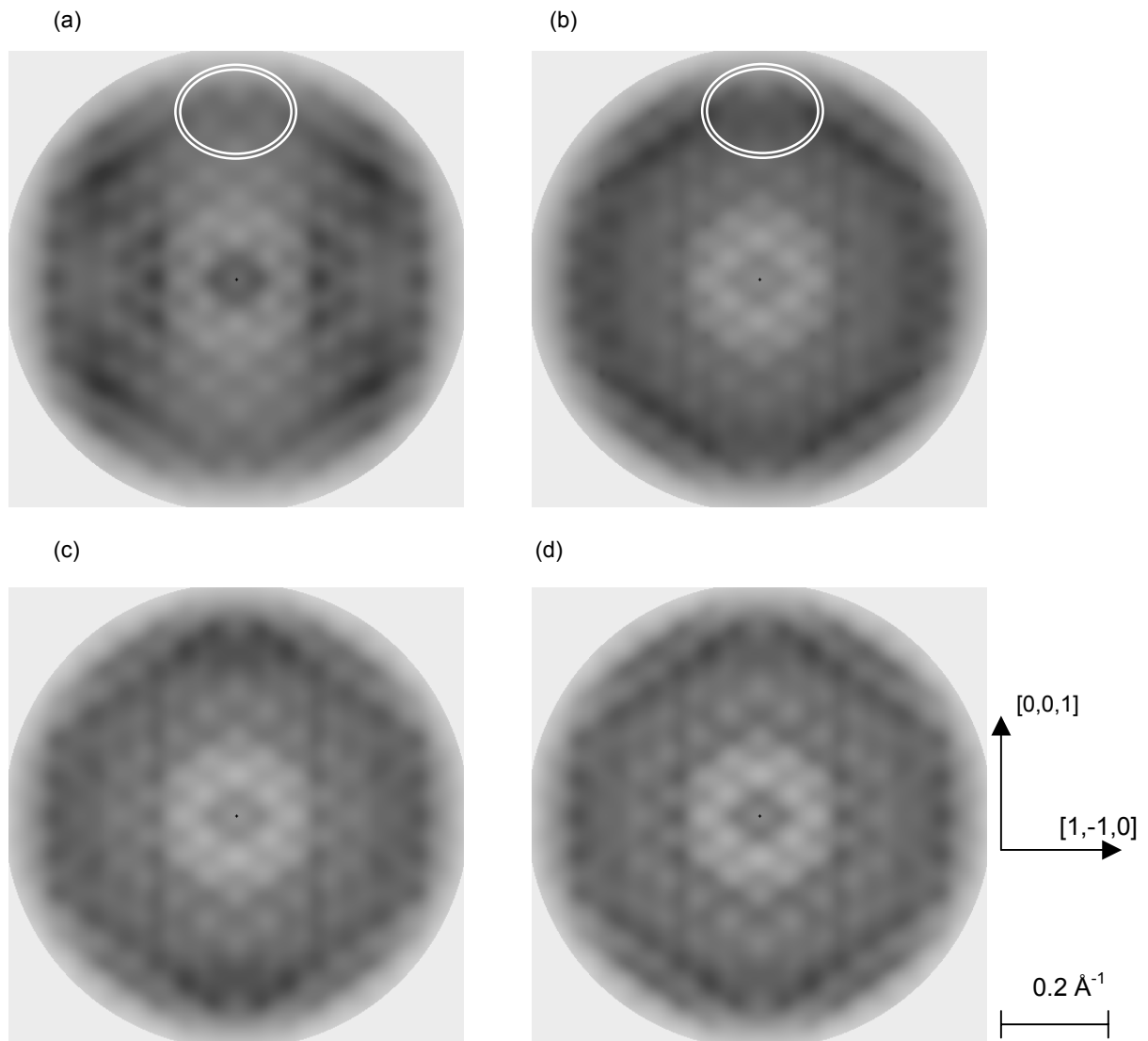


Figure 42. Diffusion diffuse des rayons X dans le plan $h+k=9$, calculée (a) pour le modèle vdW, $T=300K$, (b) pour le modèle SBC, $T=1200K$, (c) pour le modèle LM, $T=500K$, (d) pour le modèle CO, $T=500K$. A comparer aux résultats expérimentaux de la Figure 40(a). Les ellipses correspondent à une région de forte intensité mesurée.

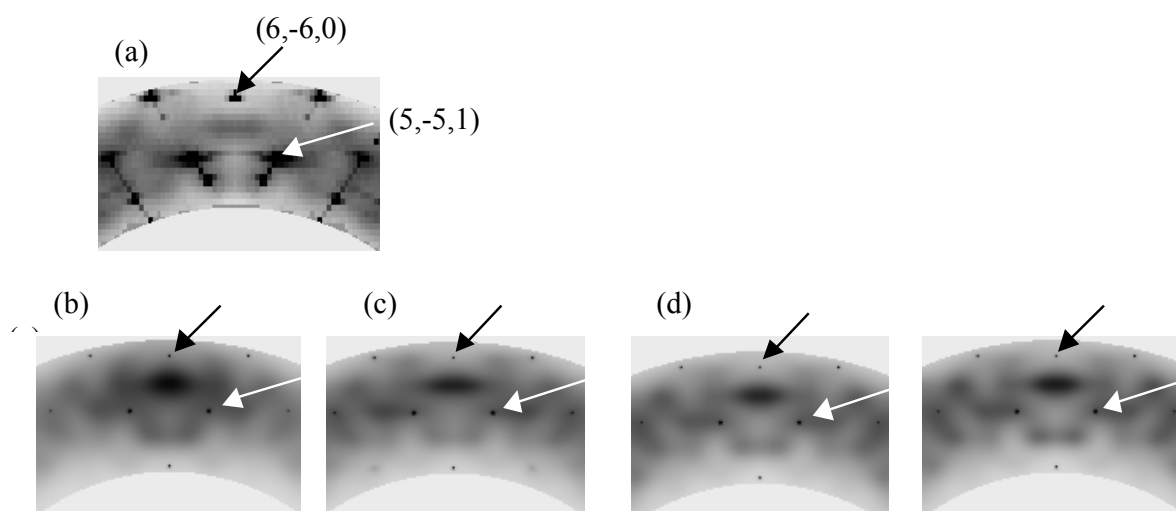


Figure 43. Diffusion diffuse des rayons X dans le plan $h+k=0$. (a) Résultats expérimentaux, à partir de l'expérience sur diffractomètre présentée dans la réf.[139]. Les points noirs correspondent aux pics de Bragg dans le plan ou proches du plan. Diffusion calculée dans l'approche CM pour (b) le modèle vdW (300K), (c) le modèle SBC (1200K), (d) le modèle LM (500K), (e) le modèle CO (500K). Pour qu'elle apparaisse clairement, l'intensité diffuse est augmentée par rapport à celle des pics de Bragg. Cette figure peut aussi être comparée à la figure 2 de la réf.[157].

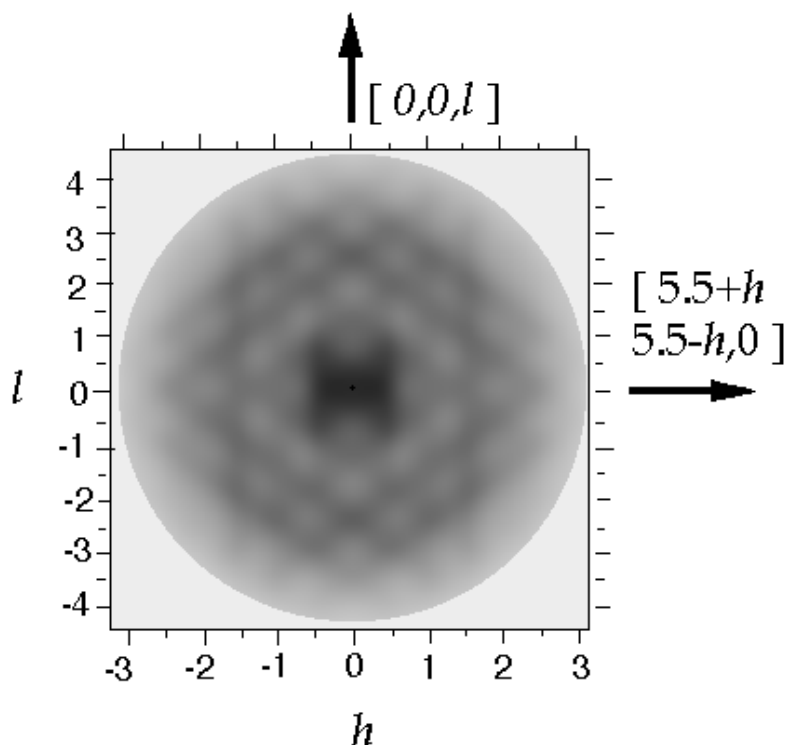


Figure 44. Diffusion des rayons X dans le plan $h+k=11$ (modèle LM, 500K). A comparer à la Figure 40(b).

Pour faire la différence entre les différents modèles d'interactions, il faut donc réaliser des comparaisons au moins semi-quantitatives entre calculs et expériences, et ce sur de grandes régions de l'espace réciproque [141,145,180]. Nous avons comparé diffusions calculée et mesurée dans de

nombreuses régions de l'espace réciproque, pour les modèle vdW, SBC, LM, CO, de Sprik *et al.* et de Lu *et al.* [140,141,145]. Cette comparaison est en défaveur des modèles vdW, SBC, Sprik *et al.*, Lu *et al.* alors qu'elle est globalement positive à la fois pour les modèles LM et CO (le modèle LM étant celui qui prédit le mieux l'intensité des pics diffus dans la partie encadrée de la figure 40(a)). Un bon accord est aussi obtenu par Michel et Copley pour la version modifiée du modèle LM [180]. Trois modèles, les modèles CO, LM et LM modifié, apparaissent donc corrects : les calculs de diffusion diffuse et la comparaison aux expériences ne permettent pas à l'heure actuelle de n'en garder qu'un. Des évaluations quantitatives plus précises, en comparant calculs de dynamique moléculaire ou simulations Monte Carlo avec les données expérimentales sur de grandes régions de l'espace réciproque, seraient très intéressantes.

c. Calcul des fonctions de corrélation de paires.

Pour étudier les corrélations intermoléculaires, nous avons étudié les fonctions de corrélations orientationnelles de paires densité-densité (FCDD) entre sites I et J sur deux molécules i et j $\langle \rho^I(\Omega_i)\rho^J(\Omega_j) \rangle - \langle \rho^I(\Omega_i) \rangle \langle \rho^J(\Omega_j) \rangle$. Leurs extréma correspondent aux configurations favorables ou défavorables. Les fonctions de corrélations orientationnelles s'expriment comme une somme pondérée des termes $\langle U_i^r(\omega)U_i^{r'}(\omega') \rangle - \langle U_i^r(\omega) \rangle \langle U_i^{r'}(\omega') \rangle$ (59 x 59 termes, (Eq. 15)). Ces termes peuvent en principe être déduits de l'intensité de la diffusion diffuse, tout comme les valeurs moyennes des rotateurs sont déduites des intensités des pics de Bragg. Néanmoins, les incertitudes expérimentales et le grand nombre de termes indépendants rendent cette détermination impossible. En pratique, on doit donc calculer les termes $\langle U_i^r(\omega)U_i^{r'}(\omega') \rangle - \langle U_i^r(\omega) \rangle \langle U_i^{r'}(\omega') \rangle$ à partir d'un modèle de potentiel satisfaisant. Quoiqu'à l'heure actuelle aucun modèle ne rende compte correctement de l'ensemble des propriétés du C₆₀ (nous en discuterons au §III.B.6, Table 8), un tel calcul peut nous aider à comprendre la diffusion très complexe du C₆₀. Dans cette optique, nous discutons ci-dessous des résultats que nous avons obtenus pour le modèle LM [142,145].

Nous avons calculé la transformée de Fourier de la matrice de susceptibilité $\left[\chi(\vec{q}) \right]$ pour le modèle LM à 500K, et avons obtenu les coefficients $\langle U_i^r(\omega)U_i^{r'}(\omega') \rangle - \langle U_i^r(\omega) \rangle \langle U_i^{r'}(\omega') \rangle$ puis les FCDD $\langle \rho^I(\Omega_1)\rho^J(\Omega_2) \rangle - \langle \rho^I(\Omega_1) \rangle \langle \rho^J(\Omega_2) \rangle$ pour deux molécules plus proches voisines 1 et 2 en (0,0,0) et (1/2,1/2,0). Ces fonctions dépendent des deux coordonnées sphériques sur chaque molécule (Figure 45). Ces fonctions de quatre coordonnées peuvent être représentées par une « matrice de sphères » [142,145], comme illustré sur la Figure 46(a). Les coordonnées sphériques (θ_1, φ_1) sur la première molécule caractérisent un élément de matrice, qui correspond à la FCDD sur une sphère en fonction des deux angles (θ_2, φ_2) sur la seconde molécule. L'analyse des symétries du problème nous a permis de réduire les zones angulaires à étudier à $0 \leq \theta_1 \leq 90^\circ$, $0 \leq \varphi_1 \leq 45^\circ$ and $180 \leq \varphi_2 \leq 360^\circ$. Cette représentation permet de visualiser tous les extréma de la fonction de corrélation densité-densité. Le maximum de la fonction de corrélation entre densités d'hexagones (H) et densités de doubles liaisons (DL) sur la Figure 46(a), indiqué par la double flèche, correspond à $(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 10^\circ, 90^\circ, 225^\circ)$, c'est-à-dire à un hexagone pointant dans la direction $(\theta_1, \varphi_1) = (90^\circ, 10^\circ)$ et à une double liaison dans la direction $(\theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 225^\circ)$. Il y a un maximum secondaire positif (simple flèche, Figure 46(a) et (b)) pour $(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 225^\circ)$, c'est-à-dire pour un hexagone en regard d'une double liaison.

On trouve donc que la configuration H-DL est une configuration favorable, mais que ce n'est pas la plus favorable.

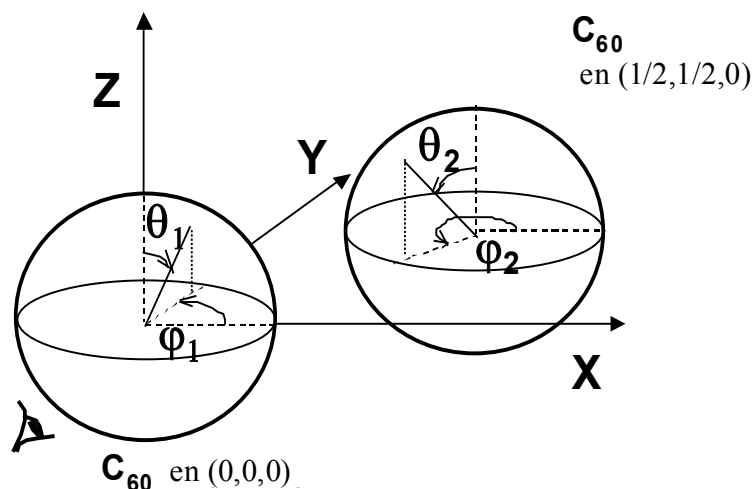


Figure 45. Représentation schématique de deux molécules plus proches voisines; les coordonnées sphériques sont $\Omega_1=(\theta_1, \varphi_1)$ et $\Omega_2=(\theta_2, \varphi_2)$.

Nous avons effectué des études similaires pour différents types de sites. Nous n'avons pas étudié toutes les combinaisons de types de sites possibles, mais les résultats actuels sont déjà illustratifs. Les fonctions de corrélation densité-densité P-DL (Figure 46(c)) et celles P-C présentent des maxima pour les sites correspondants en regard le long de la direction $\langle 110 \rangle$ (pour $(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 225^\circ)$). Un maximum secondaire de la fonction de corrélation H-C est aussi trouvé pour un hexagone face à un carbone. Les résultats sont résumés dans la Table 7. Diverses configurations orientationnelles favorables des molécules voisines sont mises en évidence. A partir des simulations de dynamique moléculaire pour le modèle SBC, Pintschovius *et al.* ont calculé les fonctions de corrélations de paires $g_{ij}(r)$ pour différents types de sites I et J (fig.4 dans la réf.[157]). Leurs résultats (pour $r \approx 3$ Å, ce qui correspond aux positions des molécules fixes) sont aussi résumés Table 7. Comme pour le modèle LM, diverses configurations orientationnelles sont favorables. Néanmoins, la configuration H-H par exemple est favorable pour le modèle SBC et défavorable pour le modèle LM, ce qui reflète les différences entre les deux modèles d'interactions. On peut conclure en l'existence de plusieurs paires d'orientations favorables pour tous les modèles, à relier à la haute symétrie de la molécule, tandis que la nature exacte des orientations à deux molécules dépend du modèle. De manière similaire, nous avons montré précédemment que l'existence de diffusion diffuse aux points X, L et Γ ainsi que de la diffusion supplémentaire étaient bien rendue par tous les modèles, les différences résidant dans les intensités relatives des pics diffus.

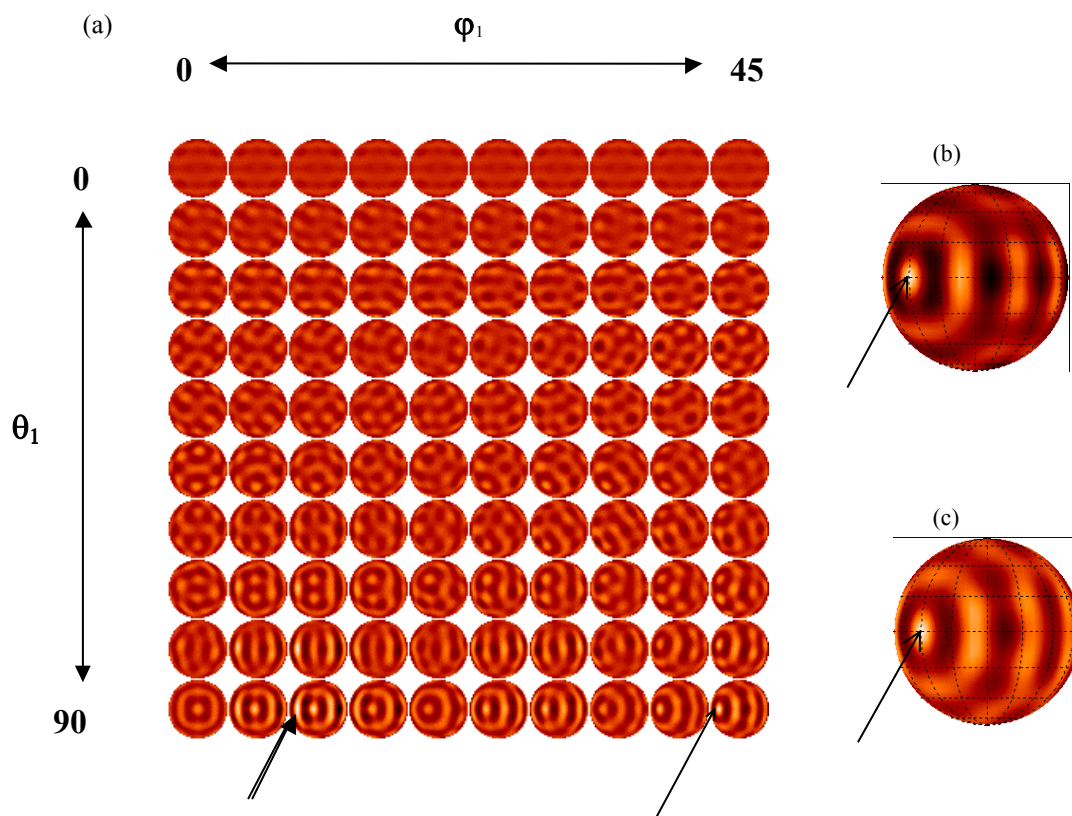


Figure 46. (a) Représentation matricielle de la fonction de corrélation densité-densité (FCDD) $\langle \rho^H(\Omega_1) \rho^{DL}(\Omega_2) \rangle - \langle \rho^H(\Omega_1) \rangle \langle \rho^{DL}(\Omega_2) \rangle$ entre les centres des hexagones (H) sur la molécule en $(0,0,0)$ et ceux des doubles liaisons (DL) sur une molécule en $(1/2, 1/2, 0)$. Les régions les plus claires correspondent aux valeurs positives et les plus sombres aux valeurs négatives. Les angles θ_1 et φ_1 sur la première molécule varient de 0 à 90° et de 0 à 45° , par pas de 10 et 5° , respectivement. Pour chaque valeur de ces angles, la FCDD est représentée sur une sphère, en fonction des coordonnées sphériques (θ_2, φ_2) sur la seconde molécule. Les sphères sont regardées selon la direction y , comme indiqué par l'œil de la Figure 45. Le maximum principal est indiqué par une double flèche, et le maximum secondaire par une simple flèche. (b) Zoom sur la FCDD H-DL pour $\theta_1=90^\circ$, $\varphi_1=45^\circ$. (c) Idem pour la FCDD Pentagones (P) – DL.

	Maximum positif	Minimum négatif
Modèle LM	P-DL P-C H-DL H-C	P-P H-H
Modèle SBC	P-DL H-DL H-H DL-SL	P-SL SL-SL DL-DL P-P

Table 7. Un certain nombre de maxima ou de minima $i)$ de la fonction de corrélation densité-densité pour $(\theta_1, \varphi_1, \theta_2, \varphi_2) = (90^\circ, 45^\circ, 90^\circ, 225^\circ)$ pour le modèle LM (calculs CM) [145] et des fonctions de corrélation de paires $g_{ij}(r)$ autour de 3Å pour le modèle SBC (simulations DM) [157].

Les corrélations P-DL ou H-DL rappellent les arrangements moléculaires de la phase basse température. Ils peuvent correspondre aux fluctuations $\text{Pa}\bar{3}$ et donc contribuer à l'intensité diffuse aux points X. Néanmoins, il faut aussi être conscient du fait que d'autres configurations locales dans la phase haute température ne peuvent pas donner lieu à un ordre à longue distance tridimensionnel. D'après Savin *et al.* [173], c'est par exemple le cas de la configuration locale H-C.

En résumé, différentes orientations corrélées de deux molécules (premières voisines, mais aussi éventuellement deuxième voisines) sont en compétition en ce sens qu'elles coexistent dans la phase haute température, avec différentes probabilités. Elles sont responsables de la distribution très complexe de la diffusion diffuse. Ces interactions en compétition sont dues à la haute symétrie de la molécule C_{60} (différentes configurations de paires ont des énergies très voisines). Certaines des configurations de paires correspondent probablement à différentes phases basses températures possibles et peuvent être à relier aux diffusions en X, L et Γ . D'autres orientations de paires ne peuvent s'arranger à longue distance. Des études supplémentaires sont encore nécessaires pour comprendre exactement leur contribution à la diffusion diffuse ainsi que l'origine des régions de diffusion qui ne sont pas associées à des points spéciaux de la zone de Brillouin.

III.B.6. Interactions et orientations moléculaires dans le C_{60} : conclusions

Nous avons montré comment les diffusions de Bragg et diffuse permettent d'obtenir des informations intéressantes sur les propriétés orientationnelles du C_{60} . Les intensités des pics de Bragg, qui correspondent à la structure moyenne, donnent les densités de probabilité orientationnelles. Les résultats présentent certaines similarités avec la structure de la phase basse température où pentagones ou hexagones pointent dans les directions $\langle 110 \rangle$ des molécules plus proches voisines. Par ailleurs, la diffusion diffuse est elle due aux corrélations orientationnelles de paires entre les molécules. L'analyse de ses modulations extrêmement complexes, rendue possible par la mesure complète de la diffusion que nous avons effectuée, a révélé la coexistence de différentes sortes de mises en ordre à courte portée.

Les données obtenues à partir des diffusions de Bragg et diffuse ont été comparées semi-quantitativement avec les prédictions des différents modèles d'interactions proposés pour C_{60} [141,145,180]. Notre but est i) de tester la validité de ces modèles, ii) d'obtenir plus d'informations sur les configurations orientationnelles préférentielles de deux molécules. Le modèle empirique de Lamoen et Michel (modèle LM), ou sa version améliorée par Michel et Copley, puis le modèle semi-empirique de Savin, Yildirim et Harris (modèle CO) apparaissent comme donnant les meilleurs accords.

On peut obtenir les fonctions de corrélations orientationnelles de paires pour un modèle donné de potentiel. Nous l'avons fait pour le modèle LM [142,145], dans l'approximation champ moyen, et Pintschovius, Chaplot *et al.* l'ont fait pour le modèle SBC [157,208], en utilisant des simulations de dynamique moléculaire. Différentes orientations de paires sont trouvées en coexistence, ce que nous attribuons à la haute symétrie, au grand nombre d'atomes équivalents du C_{60} . De plus, pour les deux modèles, les configurations orientationnelles où un pentagone (et dans une plus faible mesure un

hexagone) d'une molécules font face à une double-liaison sur une molécule voisine apparaissent favorables. Ces configurations correspondent à celles stabilisées dans la phase basse température, sans doute parce que les modèles LM et SBC prédisent tous deux les orientations *P* et *H* dans la phase basse température (cf. réf.[141], ou Table 8). Cela étant, la nature de certaines autres configurations favorisées dépend du modèle de potentiel considéré. Par exemple, le modèle SBC favorise la configuration "hexagone en face d'un hexagone", qui est défavorable pour le modèle LM. Ces différences montrent comme il est important de disposer d'un modèle fiable de potentiel pour obtenir une bonne connaissance des configurations locales dans la phase haute température du C₆₀.

	Module de compressibilité	Phase basse température*	Energies dans la phase basse température ⁺	Phonons	Energie de champ moyen dans la phase haute température ^x	Diffusion diffuse
Cheng and Klein, Heid (modèle vdW)	OUI [175](a)	NON [175](b)	NON [141]	NON [167]	NON [141]	NON [140,141]
Sprink-Cheng-Klein #2		OUI [181]	NON [141,185]	NON [167]	NON [141]	NON [141]
Lu-Li-Martin	OUI [182]	OUI [182,219]	NON [141,185]	NON [167]	NON [141]	NON [141]
Lamoen-Michel (modèle LM)		OUI [141,173,185]	NON [141,173,185]		OUI [141,178]	OUI [141]
Michel-Copley					OUI [180]	OUI [180]
Pintschovius-Chaplot (modèle SBC)		OUI [141,185]	NON [141,185]	OUI [167]	NON [141]	NON [141]
Savin-Harris-Yildirim (modèle CO)		OUI [141,173,185]	NON [185]		OUI [141]	OUI [141]
Kim-Petric		OUI [185]	OUI [185]			

Table 8. Comparaison des résultats des calculs effectués pour un certain nombre de modèles de potentiels intermoléculaires avec des propriétés physique de C₆₀ qui dépendent fortement des orientations moléculaires. "OUI" signifie que le modèle rend relativement bien compte des résultats expérimentaux tandis que "NON" indique un désaccord.

([†]) Correspond au groupe d'espace $\overline{Pa3}$, avec les 2 configurations *P* et *H*.

(⁺) Correspond aux valeurs expérimentales suivantes : différence en énergie entre les configurations *P* et *H* ~11meV, barrière ~0.25eV et énergie de cohésion ~-1.7eV. Remarquons que dans la plupart des calculs antérieurs la différence d'énergie et la hauteur de barrière entre *P* et *H* ont été à tort divisées par un facteur 2, comme cela a été souligné par J.H. Kim et A. Petric [185] ou par S.L. Chaplot et L. Pintschovius [208]. Dans la table, nous avons considéré les valeurs corrigées des énergies calculées et les comparaisons aux résultats expérimentaux sont faites quantitativement.

(^x) le critère choisi est l'existence de minima principal et secondaire pour les orientations *P* et *H*.

Après nous être intéressés en détail aux propriétés d'ordre moyen et d'ordre local dans la phase haute température de C₆₀ solide, comparons dans la Table 8 les prédictions des modèles de potentiels avec un ensemble de quantités ou propriétés physiques de C₆₀, à partir de nos calculs ou de données de la littérature. Il apparaît qu'aucun modèle ne rend compte simultanément des énergies dans la phase basse température, des modes de phonons et des diffusions de Bragg et diffuse. La compréhension que nous avons actuellement des interactions C₆₀-C₆₀ est donc encore partielle, malgré les progrès notables réalisés au cours des six dernières années. Les interactions de type van der Waals sont bien connues pour être difficiles à modéliser précisément.

III.C. AC₆₀ (A=K, Rb) : ORIENTATIONS RELATIVES DES CHAINES POLYMERISEES ET PROPRIETES PHYSIQUES

III.C.1. Position du problème

Les composés AC₆₀ (A=K, Rb, Cs) ont été obtenus dès 1992, et ils correspondent à des phases stables [220]. Au contraire d'autres dérivés de C₆₀ dopés aux alcalins, ils ne réagissent pas à l'air, ce qui facilite leur étude. Ils présentent autour de 350K une transition d'une phase cubique à face centrée [221], dans laquelle les alcalins occupent les sites octaédriques, vers une phase orthorhombique, dans laquelle les molécules forment des chaînes polymères [222,223,224] (Figure 47).

Les propriétés physiques des phases polymères ont fait et font encore l'objet de multiples études, par résonance de spin électronique [222,225,226,227,228,229], résonance de spin de muon [230], résonance magnétique nucléaire [226,231,232,233,234], et par conductivité optique [225] et électrique [235]. RbC₆₀ présente une transition vers une phase isolante entre 50 et 25K, transition qui n'est pas observée dans KC₆₀. Trois questions se posent principalement:

- pourquoi KC₆₀ et RbC₆₀ ont-ils des propriétés physiques différentes?
- quelle est la nature de la ou des phases basse température de RbC₆₀? Diverses possibilités ont été envisagées : stabilisation d'une onde de densité de charge ou d'une onde de densité de spin, ordre anti-ferromagnétique, ordre magnétique local, coexistence d'un état singulet de spin avec un état magnétique, etc.
- quelle est la dimensionalité des phases polymères ? On pourrait penser que l'existence de chaînes polymères induit un caractère fortement unidimensionnel. Mais en réalité, les liaisons de cyclo-addition ont un caractère σ et brisent la conjugaison π des électrons. La distance intra-chaîne à considérer est donc celle entre les carbones suivants ceux qui participent à la cyclo-addition (C₁ sur la Figure 47), soit 3.05Å : elle est comparable à la distance inter-chaînes qui vaut 3.25Å [223].

Les différentes études théoriques (calculs *ab-initio* dans l'approximation LDA [138, 236], calculs en liaisons fortes [137,237,238], calculs avec Hamiltonien de valence effectif [239], approche en orbitales cristallines [240]) n'ont pas permis d'élucider ces questions.

Les analyses structurales menées sur poudres n'ont pas mis en évidence de différence

importante entre les composés KC_{60} et RbC_{60} . Les paramètres de maille orthorhombiques a, b et c valent 9.11, 9.95 et 14.32Å dans KC_{60} et 9.14, 10.11 et 14.23Å dans RbC_{60} [224]. Les molécules de C_{60} sont centrées en (0,0,0) et en (1/2, 1/2, 1/2), et les ions alcalins le sont en (0,0, 1/2) et (1/2, 1/2, 0). Les chaînes polymérisées sont parallèles à \vec{a} . Les déformations moléculaires (par exemple : position de l'atome C_1 , Figure 47) induites par la polymérisation sont les mêmes dans les deux composés [241,242]. Les orientations des chaînes autour de leur axe, que l'on peut repérer par l'angle μ entre la projection des plans de cyclo-addition dans le plan (\vec{b}, \vec{c}) et l'axe \vec{c} , vérifient $|\mu| = 45 \pm 5^\circ$ dans KC_{60} et dans RbC_{60} [224]. Il est néanmoins important de noter que les analyses sur poudres ont conduit à proposer deux groupes d'espace possibles $Immm$ et $Pmnn$, entre lesquels elles n'ont pas permis de discriminer. Enfin, notons que si les expériences de diffraction n'ont pas mis en évidence de différence importante entre KC_{60} et RbC_{60} , des expériences de résonance magnétique à l'angle magique [231,233] ont permis de montrer que les distributions de spins sur les molécules de C_{60} étaient sensibles aux interactions entre chaînes polymères et étaient différentes dans KC_{60} et dans RbC_{60} , ce qui amenait des questions sur les orientations des chaînes polymères [231].

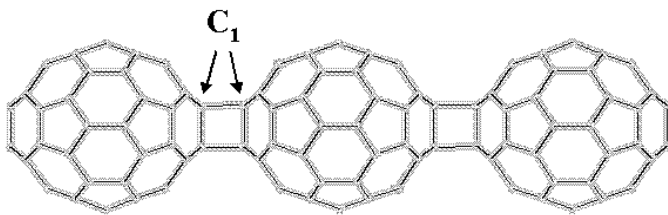


Figure 47. Chaîne polymère formée par cyclo-addition [2+2].

III.C.2. Analyse structurale.

Nous avons donc entrepris d'étudier à nouveau la structure de KC_{60} et RbC_{60} , mais cette fois par diffraction des rayons X *sur monocristaux* [243]. Les cristaux ($\sim 10^{-2} \text{ mm}^3$) de KC_{60} et RbC_{60} ont été obtenus grâce à une collaboration avec J. Hone et A. Zetl, à Berkeley, où ils sont préparés par dopage stœchiométrique de monocristaux de C_{60} à 400°C ; la phase polymère se forme ensuite par refroidissement lent.

Nous sommes partis de l'analyse suivante. Les groupes d'espace orthorhombiques raisonnables compatibles avec la symétrie moléculaire sont $Immm$ et $Pmnn$. Les orientations des chaînes polymères sont différentes selon les groupes considérés. La structure $Pmnn$ présentant des plans de glissement, si l'orientation de la chaîne passant par l'origine de la maille est donnée par l'angle μ , celle passant par son centre aura l'orientation $-\mu$ (Figure 48(a)). Dans le groupe à corps centré $Immm$, deux types de configurations peuvent être considérées : i) une configuration ordonnée, avec pour les orientations de toutes les chaînes $\mu=0^\circ$ ou $\mu=90^\circ$ (Figure 48(b)), et ii) une configuration désordonnée si $\mu \neq 0^\circ$ et 90° : en ce cas, l'existence des plans miroirs perpendiculaires à \vec{b} et \vec{c} implique que les chaînes aient les orientations μ et $-\mu$, avec les mêmes probabilités (Figure 48(c)).

Dans une expérience de diffraction, i) on distingue entre Immm et Pmnn par les conditions d'extinction des réflexions de Bragg $h+k+l$ impair pour Immm, ii) des plans de diffusion diffuse perpendiculaires à \vec{a}^* , dus au désordre orientationnel interchaînes, doivent être observés dans la phase désordonnée Immm.

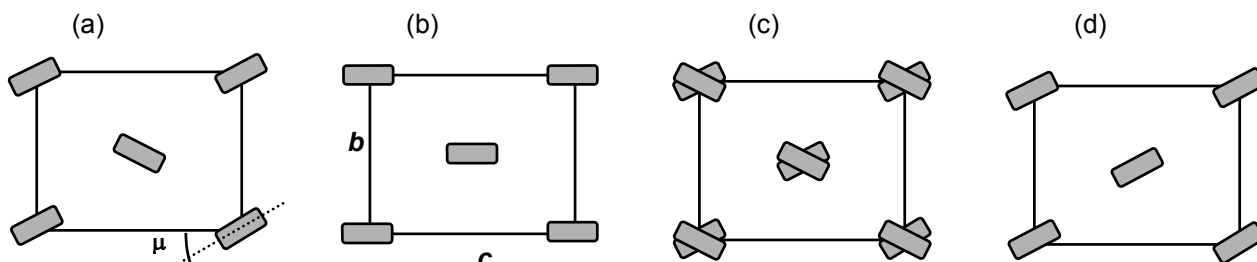


Figure 48. Représentation schématique des orientations des chaînes pour les groupes d'espace : (a) Pmnn, (b) Immm ordonné, (c) Immm désordonné et (d) I2/m. Les traits épais hachurés indiquent la projection des plans de cyclo-addition définis par les atomes C₁ sur le plan cristallographique (\vec{b}, \vec{c}) . Ils indiquent les orientations des chaînes polymères.

Nous avons étudié les composés AC₆₀ en combinant trois sortes d'expériences de diffusion X. La méthode de précession nous a permis de tester la condition d'extinction des pics de Bragg et de caractériser les échantillons (structure en domaines). La technique de diffraction film fixe, échantillon fixe, sous vide, nous a permis d'étudier l'existence de diffusion diffuse. Enfin, nous avons mesuré quantitativement les intensités des pics de Bragg sur diffractomètre à trois cercles.

Les photographies de précession ont été réalisées sur plusieurs échantillons, afin d'assurer la généralité de nos résultats. Les échantillons ont typiquement pour mosaïques : $\sim 2^\circ$, largeur totale à mi-hauteur, pour KC₆₀ et 2.5° pour RbC₆₀. Les photographies ont mis en évidence un arrangement complexe des positions des pics de Bragg, qui présente néanmoins la symétrie cubique (Figure 49). Ceci est dû à l'existence de différents domaines dont les diagrammes de diffraction se superposent (comme pour le microcristal, §II.A.2). L'apparition de ces domaines résulte de la transition à $\sim 350\text{K}$ de la phase cubique vers une phase orthorhombique de plus basse symétrie (cf. discussion §II.D.2). A l'aide de simulations des diagrammes de diffraction, nous avons confirmé les valeurs des paramètres de maille trouvées par Stephens *et al.* [224], et nous avons déterminé les relations d'orientations entre les domaines (nous avons réalisé une analyse similaire dans C₆₀ polymérisé sous pression [244,245]). Nous avons ensuite pu indexer les pics de diffraction sur les différentes photographies de précession réalisées. Nous avons montré que l'on observe des réflexions $h+k+l=2n+1$ dans KC₆₀, mais pas dans RbC₆₀. KC₆₀ possède donc un réseau primitif (P) tandis que celui de RbC₆₀ est corps centré (I).

Nous avons ensuite réalisé des expériences sous vide, avec un très bon rapport signal/bruit, afin d'étudier la diffusion diffuse; le cristal AC₆₀ et le film étaient fixes. Nous avons réalisé les mêmes expériences sur un cristal de C₆₀ pur de même volume. Pour un désordre orientationnel des chaînes polymères, la diffusion diffuse est calculée comme étant du même ordre de grandeur que pour les

molécules en rotation dans C_{60} ⁱ. Cette diffusion, facilement mesurée pour C_{60} , n'a pu être observée dans KC_{60} ni dans RbC_{60} (Figure 50). On peut donc en conclure que les chaînes sont ordonnées à la fois dans KC_{60} et dans RbC_{60} .

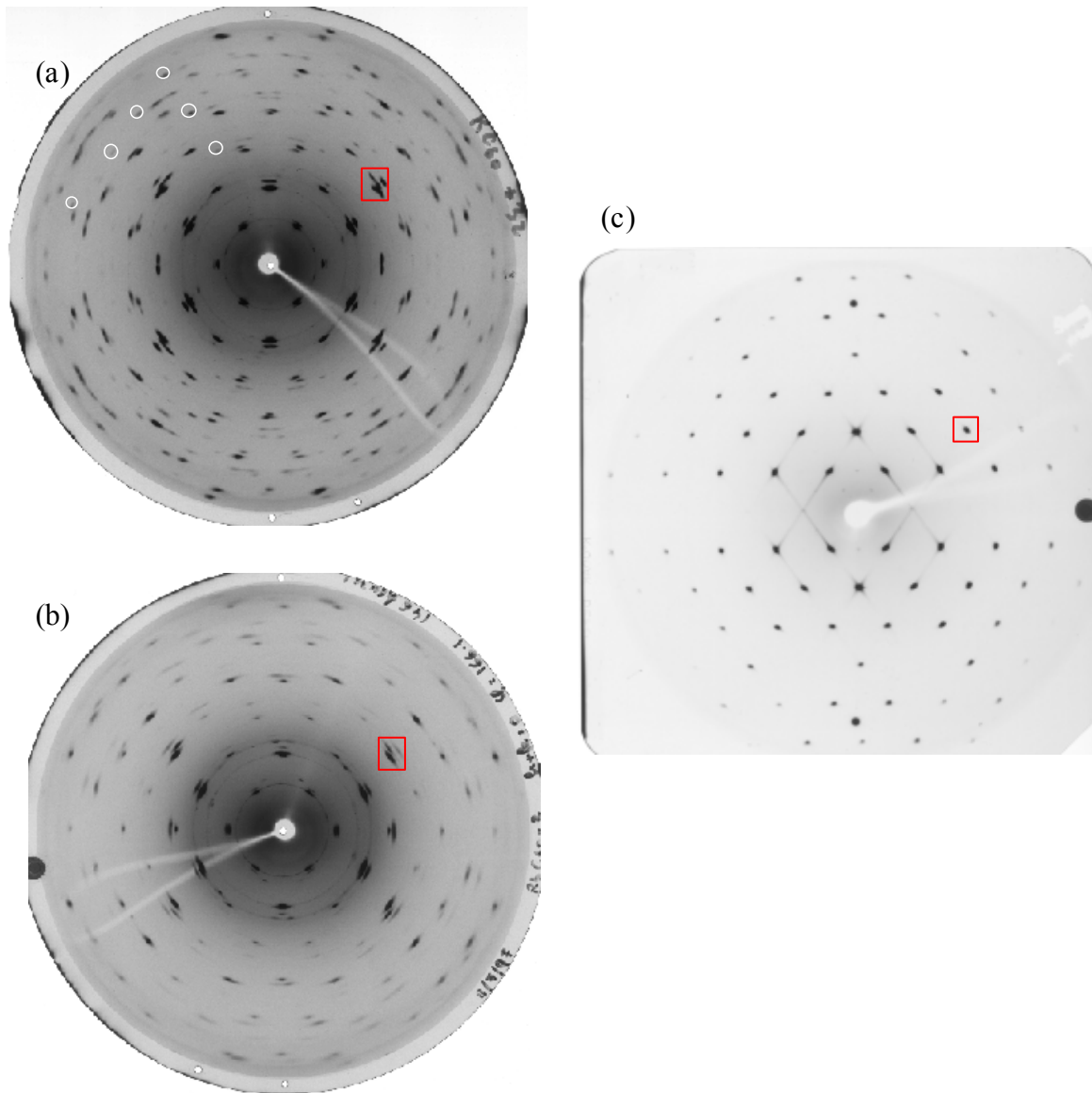


Figure 49. Photographies de précession des plans $(hkl)_{cubique} -CuK\alpha-$ pour (a) KC_{60} et (b) RbC_{60} . Les réflexions encerclées en blanc vérifient $h+k+l=2n+1$, d'après [246]. Pour comparaison, je présente en (c) le même plan de diffraction dans C_{60} cubique pur : l'effet de superposition de pics dû aux domaines est bien visualisé en comparant les réflexions dans les carrés.

ⁱ Malgré la mosaïque des cristaux, sa localisation dans des plans pourrait même la rendre plus facile à détecter.

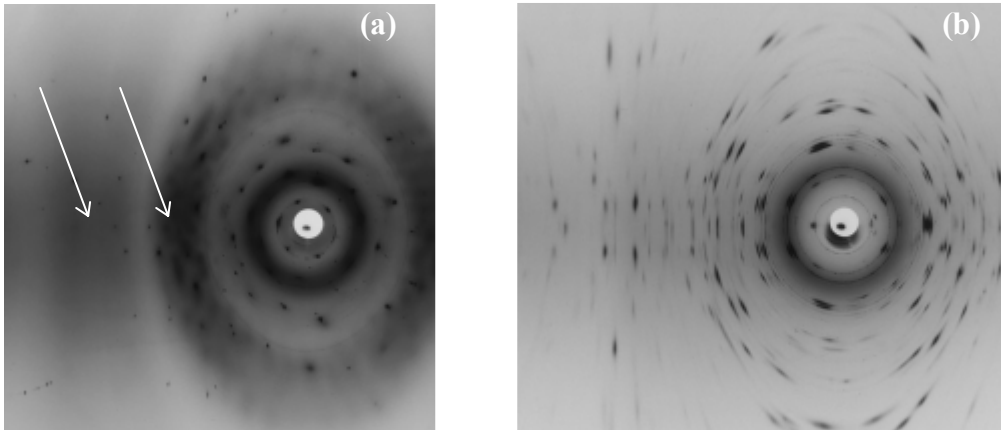


Figure 50. Photographies monochromatiques (CuK α), cristal fixe, film fixe : (a) pour un cristal C₆₀, (b) pour un cristal RbC₆₀, d'après [247]. En (a) et (b), l'anneau central doit être ignoré (diffusion par la colle tenant l'échantillon, etc). En (a), les flèches indiquent la diffusion diffuse due à la rotation des molécules de C₆₀ à température ambiante.

Nous avons finalement analysé quantitativement les intensités des pics de Bragg de KC₆₀ et RbC₆₀. Les mesures ont été réalisées sur spectromètre à trois cercles. En dépit de l'existence des variants orientationnels, nous sommes parvenus à mesurer un nombre suffisant de pics isolés provenant d'un seul domaine. Nous avons alors minimisé le facteur de confiance ((Eq. 10)) :

$$R = \sum \left| \frac{|F_{obs}|}{\sum |F_{obs}|} - \frac{|F_{calc}|}{\sum |F_{calc}|} \right|, \text{ qui quantifie l'écart entre facteurs de structure mesurés et calculés.}$$

Nous avons affiné les facteurs de Debye-Waller, la position des atomes C₁ sur la molécule distordue par la polymérisation et l'orientation des chaînes [243]. Je vais ici me contenter de discuter le résultat important pour les différences structurales entre KC₆₀ et RbC₆₀, à savoir l'orientation des chaînes. Sur la Figure 51, nous avons représenté le facteur de confiance –déjà minimisé par rapport aux autres paramètres- en fonction de l'angle μ . Pour KC₆₀, nous avons minimisé le facteur de confiance à $R_{min} \approx 0.16$ pour $\mu \approx 51^\circ$, dans le groupe d'espace Pmnn. Pour RbC₆₀, avec le groupe d'espace Immm, nous avons trouvé $R_{min} \approx 0.24$ pour $\mu \approx 48^\circ$. Or, si les chaînes ne sont ni parallèles à \vec{b} ($\mu=90^\circ$) ni parallèles à \vec{c} ($\mu=0^\circ$), elles sont désordonnées (Figure 48(c)). La valeur trouvée pour l'angle d'orientation des chaînes est donc en contradiction avec l'absence de diffusion diffuse. Nous avons ainsi été amenés à considérer un groupe d'espace de symétrie plus basse qu'orthorhombique. Le groupe d'espace considéré, compatible avec la symétrie des chaînes de C₆₀, est le groupe monoclinique I2/m où toutes les chaînes polymères sont parallèles (Figure 48(d)). L'affinement des intensités des pics de Bragg pour I2/m donne une meilleure valeur du facteur de confianceⁱ : $R_{min} \approx 0.06$ pour $\mu \approx 47^\circ$, qui valide notre hypothèse monoclinique. Notons que nous n'avons pas mesuré de déviation de l'angle (\vec{b}, \vec{c}) par rapport à 90° pour une résolution expérimentale de 0.5° , mais que la

ⁱ Pour calculer les facteurs de structure, nous avons considéré des volumes égaux de domaines dans lesquels les chaînes ont toutes l'orientation μ et de domaines dans lesquels elles ont toutes l'orientation $(-\mu)$.

déviations attendues est faible car les atomes de carbone sont répartis de manière relativement homogène autour de l'axe des chaînes.

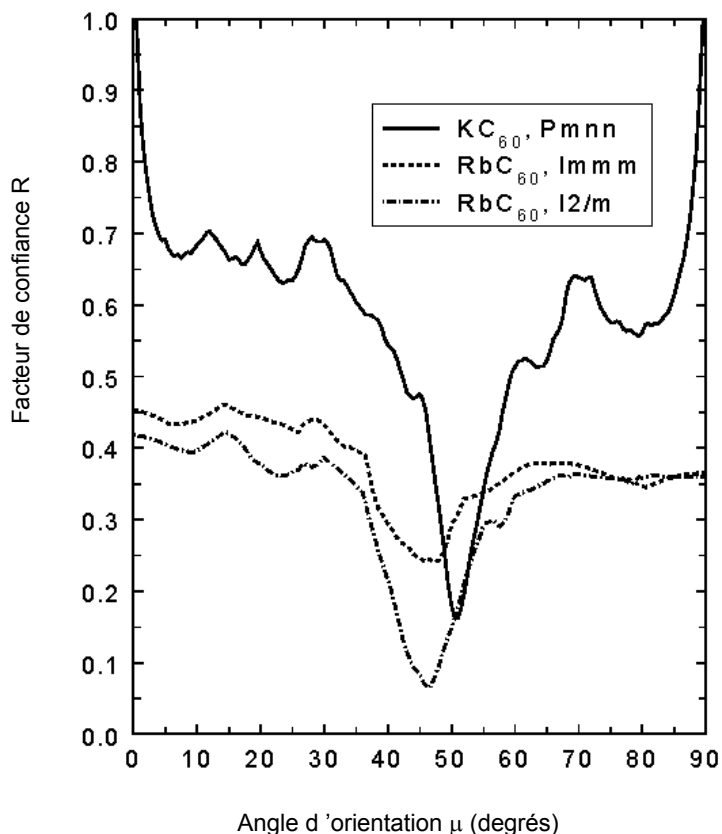


Figure 51. Facteur de confiance en fonction de l'angle μ d'orientation des chaînes, d'après [243].

Pour résumer, nous avons pu, en combinant expériences photographiques et expériences au compteur, analyses de diffraction et de diffusion diffuse, montrer que les composés KC_{60} et RbC_{60} ont en réalité des structures différentes. En accord avec Stephens *et al.* [224], les angles d'orientations des chaînes sont trouvés voisins (51° dans KC_{60} et 47° dans RbC_{60}). Mais les groupes d'espaces différents, Pmnn pour KC_{60} et I2/m pour RbC_{60} , impliquent des orientations relatives des chaînes tout à fait différentes. Leurs orientations sont alternées (angles μ et $-\mu$) dans KC_{60} , tandis que les chaînes sont parallèles dans RbC_{60} (Figure 48(a) et (d), Figure 52).

On montre par symétrie que les environnements des alcalins ne dépendent que de la valeur absolue de l'angle d'orientation des chaînes, et qu'ils sont donc très similaires dans KC_{60} et RbC_{60} . Par contre, les manières dont les chaînes voisines se font face diffèrent notablement dans les deux composés (figure 3 dans réf. [243]). Nous présentons l'interprétation suivante pour expliquer la structure différente des deux composés, interprétation qui est confortée par quelques calculs énergétiques simples dans la réf. [246]. Les interactions alcalins- C_{60} favoriseraient $|\mu| \approx 45^\circ$ dans les deux composés. Mais les interactions C_{60} - C_{60} seraient elles très sensibles aux distances interchaînes et les orientations relatives différentes des chaînes dans KC_{60} et RbC_{60} seraient dues aux faibles différences de paramètres (0.1\AA) dans les deux composés. On peut donc escompter des effets

importants de la pression. Et en effet, des mesures de résistivité ont mis en évidence une transition autour de 5kbar et 180K [235(b)], tandis que des études de résonance magnétique nucléaire montrent la disparition de l'état magnétique basse température sous pression [226]. Des études structurales sous pression seraient très intéressantes.

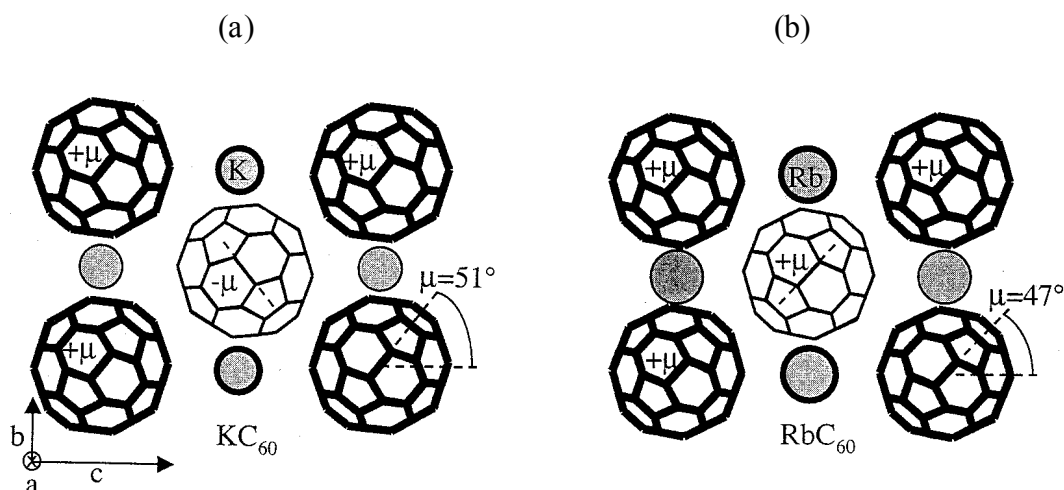


Figure 52. Mailles de (a) KC_{60} et (b) RbC_{60} . Les traits fins indiquent les C_{60} ou alcalins hors du plan (\vec{b}, \vec{c}) de la figure. Les chaînes polymères, parallèles à \vec{a} , sont perpendiculaires au plan de la figure.

III.C.3. Lien avec les propriétés physiques

Les orientations différentes des chaînes dans les deux composés KC_{60} et RbC_{60} pourraient être un élément clé pour comprendre leurs propriétés électroniques différentes. En collaboration avec S. Erwin, nous avons étudié l'effet de ces orientations différentes sur la structure de bandes [247]. S. Erwin *et al.* avaient effectué en 1995 le calcul *ab-initio* dans l'approximation LDA de la structure de bande de RbC_{60} [236] (le groupe d'espace $I2/m$ du composé n'était pas connu mais pour simplifier les calculs, Erwin *et al.* avaient supposé les chaînes polymères parallèles, c'est-à-dire qu'ils avaient justement considéré l'orientation réelle des chaînes!). Les bandes de conduction avaient ensuite été ajustées pour déterminer des paramètres de liaisons fortes (Figure 53(a)). Ces paramètres avaient alors été utilisés dans un Hamiltonien à plusieurs corps avec terme de Hubbard, ce qui avait permis l'étude théorique des fluctuations magnétiques autour de l'état paramagnétique. Les calculs LDA de S. Erwin pour le groupe d'espace $Pmnn$ sont présentés Figure 53(b). En dépit du caractère unidimensionnel des chaînes, la dispersion de la bande électronique la plus basse est tridimensionnelle à la fois dans KC_{60} et dans RbC_{60} . Mais pour le groupe d'espace $I2/m$, la bande au-dessus est assez plate près du niveau de Fermi sur la Figure 53(a) et pourrait contribuer à la stabilisation d'un état magnétique ordonnéⁱ, dans lequel un pseudo-« gap » de 0.1eV est ouvert près

ⁱ Nous ne discutons ici que de la possibilité d'un état magnétique ordonné à basse température dans RbC_{60} , alors que la nature de la ou des phases basses températures est sans doute plus complexe. Notre but dans ce mémoire est simplement de montrer que les orientations des chaînes peuvent influencer notablement sur les propriétés électroniques. Notons néanmoins la suggestion par B. Simović *et al.* de la coexistence d'un état

du niveau de Fermi (figure 3 dans la réf. [236], réf.[248]). Cette bande plate près du niveau de Fermi E_F est absente pour le groupe d'espace $Pmnn$. Sans pic de densité d'état à E_F , le gain d'énergie d'échange est considérablement réduit et il pourrait être insuffisant pour stabiliser un état magnétique. Il apparaît donc que les propriétés électroniques différentes de KC_{60} et RbC_{60} sont à corrélérer à leurs différences structurales c'est-à-dire aux orientations relatives différentes des chaînes polymères.

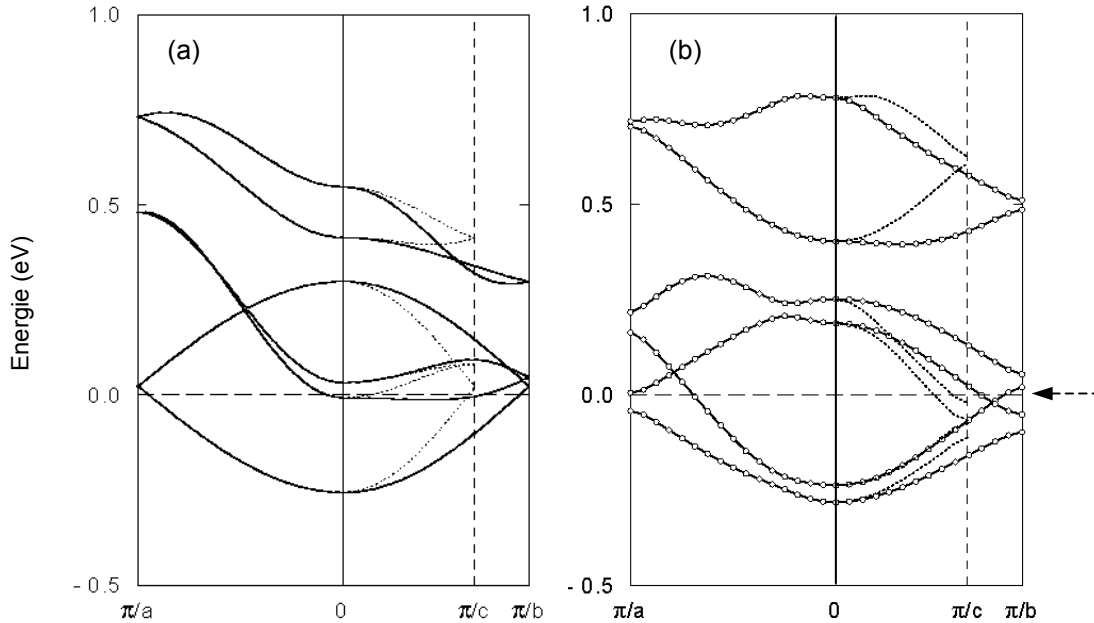


Figure 53 (d'après [236] et [247]). (a) Bandes de conduction de RbC_{60} avec le groupe d'espace $I2/m$; les bandes sont dédoublées dans la maille primitive $Pmnn$ correspondante pour rendre plus aisée la comparaison avec (b). (b) Structure de bande LDA pour le groupe d'espace $Pmnn$.

III. D. CONCLUSIONS

L'étude du désordre orientationnel du C_{60} s'est avérée très riche. Utilisant les compétences acquises dans notre groupe pour l'analyse du désordre dans les solides depuis sa création par A. Guinier, ainsi que les développements expérimentaux (comme par exemple le spectromètre à 3-cercles réalisé par R. Moret) ou informatiques plus récents, nous avons pu effectuer les seules mesures exhaustives de la diffusion diffuse du C_{60} . Nous avons analysé cette diffusion diffuse dans le cadre d'une théorie de champ moyen à partir de modèles d'interactions microscopiques, ce qui nous a permis de tester la validité des différents modèles de la littérature. L'approximation champ moyen ne permet pas d'avoir des résultats rigoureusement exacts, mais est justifiée par la faible portée des corrélations. Cette approche en partie analytique présente l'avantage d'apporter une explication du rôle des différents paramètres en jeu. Elle permet par exemple de comprendre pourquoi aucun modèle construit en ajoutant des charges fictives sur la molécule ne rend compte de l'ordre local dans

singulet de spin [234] : sur le plan expérimental, nous envisageons dans l'avenir des expériences de diffraction des rayons X en fonction de la température, qui pourraient permettre de caractériser un état singulet de spin s'il était associé à une distorsion structurale d'amplitude suffisante.

la phase haute température. Nous avons analysé les fonctions de corrélations de paires densité-densité et expliqué la diffusion très complexe du C_{60} en termes de configurations locales d'énergies très voisines, qui résultent de la haute symétrie de la molécule.

Les cristaux de AC_{60} ($A=K, Rb$), dans lesquels les molécules polymérisent selon des chaînes, présentant des domaines et une certaine mosaïque, leur analyse structurale était très délicate. Nous avons combiné mesures de diffraction et de diffusion diffuse. Nous avons, comme pour le C_{60} pur, profité de la possibilité de combiner mesures photographiques et sur spectromètre. Sur ces petits cristaux, l'utilisation d'«image plates», plus sensibles que les films photographiques, s'est souvent avérée intéressante. Enfin, l'utilisation de montages sous vide, à très bon rapport signal/bruit, a été déterminante pour éliminer la possibilité d'un désordre des chaînes polymères. Nous avons montré que les orientations relatives des chaînes de C_{60} sont différentes dans KC_{60} et RbC_{60} . La mise en parallèle de nos résultats avec les résultats de la littérature sur les propriétés électroniques de ces composés indique une très forte corrélation entre propriétés structurales et électroniques. Nous illustrons l'influence des orientations des chaînes polymères sur les propriétés électroniques par des calculs *ab-initio* de structure de bande (S. Erwin, USA). Nous projetons d'étudier ultérieurement la nature de la phase basse température dans RbC_{60} par diffraction des rayons X, ou d'étendre notre travail au composé dopé CsC_{60} , dont les propriétés électroniques sont similaires à celles de RbC_{60} .

D'autres travaux sont assez avancés, que je n'ai pas détaillés dans ce mémoire mais que je vais brièvement résumer ci-dessous.

Le comportement du C_{60} en fonction de la pression est très riche, avec la formation de phases polymères unidimensionnelles (comme dans AC_{60}), bidimensionnelles (plans de molécules reliées par des liaisons covalentes) et peut-être tridimensionnelles, menant à des phases de très grande dureté. R. Moret et moi-même étudions sur monocristaux les phases polymérisées 1D ou 2D du C_{60} pur sous pression (collaboration avec B. Sundqvist, Suède). Nous nous intéressons aux orientations des chaînes ou plans polymères les un(e)s par rapport aux autres [244,245,249,²⁵⁰] pour analyser : i) les interactions entre chaînes ou entre plans polymères, ii) le mécanisme structural de la polymérisation (rôle des orientations des molécules ou des chaînes sur la formation des chaînes ou des plans, rôle des plans denses de molécules). Nos études de diffraction X sont couplées aux études par diffusion Raman de B. Sundqvist *et al.* [251,252].

Dans le sel de C_{60} -tétraphénylphosphonium bromide $((C_6H_5)_4P)_2halC_{60}$ ($hal = brome$ et $chlore$), les ions C_{60}^- sont isolés les uns des autres, ce qui fait de ce sel un composé « simple » pour étudier l'effet Jahn-Teller, c'est-à-dire la déformation de la molécule qui accompagne la levée de dégénérescence de la bande LUMO dans laquelle est placé l'électron supplémentaire. L'effet Jahn-Teller joue un rôle important dans certaines théories visant à expliquer les propriétés physiques des composés dopés A_nC_{60} [248]. L'étude du sel C_{60} -tétraphénylphosphonium bromide se situe dans le cadre d'une collaboration entre A. Pénicaud et C. Coulon à Bordeaux et R. Moret et moi-même au LPS. Dans le sel C_{60} -tétraphénylphosphonium bromide, on observe autour de 120K une anisotropie du facteur de Landé moléculaire, qui peut correspondre à une stabilisation à basse température d'un effet Jahn-Teller statique. Nous avons cherché à déterminer si cette observation pouvait être corrélée à des paramètres structuraux. A température ambiante, le C_{60} présente plusieurs conformations orientationnelles. Nous avons concentré notre attention sur l'étude de la diffusion diffuse associée au désordre orientationnel et avons montré qu'elle diminuait fortement avec la température : les

molécules s'ordonneraient autour de 120K [253]. Une interprétation de l'anisotropie du facteur de Landé serait donc la stabilisation par le champ cristallin de l'effet Jahn-Teller dans une direction particulière. L'influence du champ cristallin sur la stabilisation de la distorsion Jahn-Teller pourrait s'avérer très intéressante pour la compréhension de composés avec ions fullerènes.

III.E. PERSPECTIVES

Le C_{60} , molécule presque sphérique, présente de nombreux phénomènes d'ordre ou de désordre orientationnels, qui peuvent être bien appréhendés en utilisant la technique de diffusion des rayons X. La grande variété des phénomènes orientationnels dans les fullerènes rend leur étude très enrichissante. Nous avons par exemple montré que la diffusion diffuse complexe du C_{60} pur correspondait à plusieurs sortes d'ordre orientationnel local en compétition, ce qui fait de ce composé un « cas d'école » pour l'étude du désordre orientationnel. Les études de diffusion des rayons X ont toujours été menées de façon à les corrélés à des quantités physiques ou aux propriétés électroniques des composés : interactions intermoléculaires entre C_{60} , structure de bande, effet Jahn-Teller, etc. Or, les fullerènes sont des molécules très réactives et sont donc l'unité structurale de très nombreux composés, aux propriétés physiques intéressantes (citons par exemple la supraconductivité ou le ferromagnétisme). Les études structurales sur l'ordre ou le désordre orientationnel des composés de fullerènes, en relation avec leurs propriétés physiques, devraient donc s'avérer aussi importantes dans les années à venir que par le passé, et je compte poursuivre mon activité dans ce domaine.

Je souhaite aussi m'intéresser aux nanotubes, dans la même optique que pour les fullerènes : l'étude des propriétés structurales en relation avec les propriétés physiques.

J'ai commencé récemment un certain nombre de tests de faisabilité d'expérience (collaborations avec P.A. Albouy et R. Moret au LPS, avec le groupe de P. Bernier à Montpellier ou avec M. Burghard en Allemagne), et il faut noter que la qualité des échantillons pose encore de nombreux problèmes. Néanmoins, parmi les problèmes intéressants à étudier par diffusion X dès que l'on aura obtenu des échantillons de qualité suffisante, on peut citer :

- la détermination de l'hélicité des nanotubes, paramètre structural fondamental pour leurs propriétés de transport [127,133,134,135]
- l'organisation des nanotubes entre eux. On sait depuis 1996 que les nanotubes peuvent s'organiser en fagots, sur un réseau hexagonal bidimensionnel [254,255]. Mais les problèmes d'ordre ou de désordre translationnel perpendiculairement au réseau bidimensionnel ou la question des orientations relatives des nanotubes sont encore complètement ouverts. L'étude de la mise en ordre des nanotubes dans les fagots apporterait des informations sur les interactions entre nanotubes en termes énergétiques. Notons de plus que cette mise en ordre peut influencer sur les propriétés électroniques des fagots par rapport à celles des nanotubes individuels.

Références bibliographiques

-
- ¹ Se référer par exemple à : « Théories et techniques de la radiocristallographie », par A. Guinier, Dunod, Paris 1956 ; 'X-Ray Diffraction in Crystals, Imperfect Crystals and Amorphous Bodies', par A. Guinier, Dover publications, Inc., 1994 .
- ² I. Hargittai, Acta Cryst. A 54, 697 (1998)
- ³ G.H. Stout and L.H. Jensen, « X-ray structure determination , a practical guide », 1989, John Wiley & sons, Inc.
- ⁴ U. Dehlinger, Z. Kristallogr. 65, 615 (1927)
- ⁵ C .H. Johansson, J.O. Linde, Ann. Phys. 25, 1 (1936)
- ⁶ A. Herpin, P. Mériel and J. Villain, C.R. Acad. Sci. 249, 1334 (1959)
- ⁷ A. Yoshimori, J. Phys. Soc. Jpn 14, 807 (1959)
- ⁸ D. Shechtman, I. Blech, D. Gratias and J.W. Cahn, Phys. Rev. Lett. 53, 1951 (1984)
- ⁹ D. Levine and P.J. Steinhard, Phys. Rev. Lett . 53, 2477 (1984)
- ¹⁰ Articles de vulgarisation : P. Launois et G. Coddens, Aspects de la recherche 1992-1993, pp.50-55 et Clefs CEA N° 30 (1995) pp. 24-33; G. Coddens and P. Launois, Endeavour 20, pp. 16-21 (1996)
- ¹¹ W. Steurer, Z. Kristallographie 190, 179 (1990)
- ¹² A.J. Bradley et H.J. Goldschmidt, J. Inst. Metals 65, 403 (1939) ;
R.V. Skolozdra, A.P. Prevarsky et E.E. Cherkaskin, dans « Diagrammi Sostoiianiiia Metallicheskih Sistem » (ed. N.V. Ageev), p. 167, Nauka, Moscow, 1971 (en russe)
- ¹³ « Les quasicristaux, matière à paradoxe », C. Janot et J.M. Dubois, EDP Sciences, 1998
- ¹⁴ R. Penrose, Bull. Inst. Math. Appl. 10, 266 (1974) ; reproduit dans «The Physics of Quasicrystals», P.J. Steinhardt and S. Ostlund Ed., World Scientific, 1987
- ¹⁵ A.L. Mackay, Physica A 114, 609 (1982)
- ¹⁶ R. Mosseri and J.F. Sadoc, dans « The structure of Non-Crystalline Materials », P.H. Gaskell et al. Ed., Taylor & Francis Ltd, 1982 ; reproduit dans «The Physics of Quasicrystals», P.J. Steinhardt and S. Ostlund Ed., World Scientific, 1987
- ¹⁷ Se référer par exemple à : T. Janssen, Physics Reports 168, 55-113 (1988)
- ¹⁸ P. Kramer and R. Neri, Acta Crystallogr. A40, 580 (1984).
M. Duneau and A. Katz, Phys. Rev. Lett. 54, 2688-2691 (1985).
A. Kalugin, A.Y. Kitayev and L.S. Levitov, JETP Lett. 41, 145 (1985) ; J. Phys. Lett. France 46, L601 (1985).
V. Elser, Acta Cryst. A 42, 36 (1986).
- ¹⁹ Article de revue sur la dynamique des incommensurables : R. Currat and T. Janssen, Solid State Phys. 41, 201 (1988)
- ²⁰ G. Coddens, Ann. Chim. France 18, 513 (1993) ; G. Coddens, S. Lyonnard and Y. Calvayrac, Phys. Rev. Lett. 78, 4209 (1997) ; G. Coddens and W. Steurer, Phys. Rev. B 60, 270 (1999)
- ²¹ V. Elser, Phys. Rev. Lett. 54, 1730 (1985)
- ²² P.W. Stephens and A.I. Goldman, Phys. Rev. Lett. 56, 1168 (1986) ; 57, 2331 (1986)
- ²³ Article de revue : C.L. Henley, in « Quasicrystals : the state of the art », D.P. DiVincenzo and P.J. Steinhardt Eds. (World Scientific, Singapore, 1991), 429
- ²⁴ P. Donnadiou, H.L. Ju, A. Prault, M. Harmelin, G. Effenberg and F. Aldinger, J. Phys. I France 6, 1153 (1996)
- ²⁵ T.R. Welberry and B.D. Butler, J. Appl. Cryst. 27, 205 (1994)
- ²⁶ F. Axel, J.P. Allouche and Z.Y. Wen, J. Phys. : Condens. Matter 4, 8713 (1992)
- ²⁷ Discussions avec S. Ravy et S. Deudé.
- ²⁸ On n'utilise pas ici la définition complète de la presque-périodicité, notre but étant seulement de décrire l'ordre positionnel à longue distance de façon simple, assez intuitive.
- ²⁹ Discussions avec M. Duneau.
- ³⁰ B.K. Vainshtein, « Fundamentals of Crystals. Symmetry, and Methods of Structural Crystallography », Modern

Crystallography, vol.1, Springer-Verlag, 1995.

- ³¹ P.M. Chaikin and T.C. Lubenski, « Principles of condensed matter physics », Cambridge University Press, 1995
- ³² « X-ray diffraction », B.E. Warren, Addison-Wesley : Reading, MA, 1969 ; reproduit par Dover : New-York, 1990
- ³³ « The theory of X-ray and thermal neutron scattering by real crystals », M.A. Krivoglaz, New-York : Plenum Press, 1969
- ³⁴ M. Lambert, « Diffuse scattering », chapter IX in « Neutron and synchrotron radiation for condensed matter studies », Hercules, Les Editions de Physique, 1993.
- ³⁵ T.R. Welberry, Rep. Prog. Phys. 48, 1543 (1985)
- ³⁶ T.R. Welberry and B.D. Butler, Chem. Rev. 95, 2369 (1995)
- ³⁷ F. Frey, Z. für Kristallographie 212, 257 (1997) ; Eur. J. Mineral. 9, 693 (1997)
- ³⁸ M. de Boissieu, M. Boudard, B. Hennion, R. Bellissent, S. Kycia, A. Goldman, C. Janot and M. Audier, Phys. Rev. Lett. 75, 89 (1995)
- ³⁹ T.R. Welberry and Th. Proffen, J. Appl. Cryst. 31, 309 (1998)
- ⁴⁰ Pour une introduction aux quasicristaux (description structurale et propriétés physiques), on peut se référer à : « Lectures on Quasicrystals », F. Hippert and D. Gratias Ed., Les Editions de Physique, Les Ulis, France, 1994 « Quasicrystals, a primer », par C. Janot, Clarendon Press, Oxford, 1994
- ⁴¹ « Leçons de cristallographie », par G. Friedel, chez A. Blanchard, Paris, 1921.
- ⁴² D. Gratias, La Recherche 17, 789 (1986)
- ⁴³ L. Pauling, Nature 317, 512 (1985)
- ⁴⁴(a) J. Wolny, L. Pytlík and B. Lebeck, J. Phys. C 21, 2267 (1988) ; T.L. Ho and Y.H. Li, Phys. Rev. Lett. 62, 91 (1989)
- (b) M. Lambert and F. Dénoyer, C.R. Acad. Sci. (Paris) 309, série II, 1463 (1989)
- ⁴⁵ Art. de revue sur les approximants: A. I. Goldman and K.F. Kelton, Rev. Mod. Phys. 65, 213 (1993); 65, 519 (1993)
- ⁴⁶ C. Janot, Europh. News 21, 23 (1990)
- ⁴⁷ Des arguments de symétrie peuvent être utilisés : A. Katz and D. Gratias, Proceedings of the 5th international conference on Quasicrystals, C. Janot and R. Mosseri Eds. (World Scientific, 1995), 164
- ⁴⁸ Exception à la description en amas : E. Abe, T.J. Sato and A.P. Tsai, Phys. Rev. Lett. 82, 5269 (1999) ; E. Abe and A.P. Tsai, Phys. Rev. Lett. 82, 5269 (1999)
- ⁴⁹ K.W. Urban, Nature 396, 14 (1998)
- ⁵⁰ P.J. Steinhardt, H.-C. Jeong, K. Saitoh, M. Tanaka, E. Abe and A.P. Tsai, Nature 396, 55 (1998)
- ⁵¹ P. Gummelt, Geometriae Dedicata 62, 1 (1996)
- ⁵² P.J. Steinhardt and H.-C. Jeong, Nature 382, 433 (1996); H.-C. Jeong and P.J. Steinhardt, Phys. Rev. B 55, 3520 (1997)
- ⁵³ Par exemple : D. Mayou, C. Berger, F. Cyrot-Lackmann, T. Klein, P. Lanco, Phys. Rev. Lett. 70, 3915 (1993)
- ⁵⁴ Par exemple : F. Hippert, L. Kandel, Y. Calvayrac, B. Dubost, Phys. Rev. Lett. 69, 2086 (1992)
- ⁵⁵ Par exemple : K. Wang and P. Garoche, Phys. Rev. B 55, 250 (1997)
- ⁵⁶ Article de revue sur les phases décagonales : S. Ranganathan, K. Chattopadhyay, A. Singh, K.F. Kelton, Progress in Materials Science 41, 195 (1997)
- ⁵⁷ L.X. He, Y.K. Wu, K.H. Kuo, J. Mater. Sci. Lett. 7, 1284 (1988)
- ⁵⁸ L.X. He, Y.K. Wu, X.M. Meng, K.H. Kuo, Philos. Mag. Lett. 61, 15 (1990)
- ⁵⁹ (a) C.L. Henley, J. of Non-Crystalline Solids 153&154, 172 (1993) ;
- (b) D. Romeu, J.L. Aragon, G. Pastor, M. Torres, J. of Non-Crystalline Solids 153&154, 237 (1993) ;
- (c) S.G. Song, E.R. Ryba, Philos. Mag. B 69, 707 (1994)
- ⁶⁰ E. Cockayne, M. Widom, P. Launois, M. Fettweis, F. Dénoyer, in « Aperiodic'94 », G. Chapuis and W. Paciorek Eds., (World Scientific, 1995), 578
- ⁶¹ E. Cockayne, M. Widom, Phys. Rev. Lett. 81, 598 (1998)
- ⁶² S. E. Burkov, (a) Phys. Rev. Lett. 67, 614 (1991) ; (b) J. Phys. I France 2, 695 (1992) ; (c) Phys. Rev. B 47,

12325 (1993)

⁶³ W. Steurer, K.H. Kuo, Phil. Mag. Letters 62, 175 (1990) ; Acta Cryst. B46, 703 (1990)

⁶⁴ J. Dong, K. Lu, H. Yang, Q. Shan, Philos. Mag. B64, 599 (1991)

⁶⁵ T.L. Daulton and K.F. Kelton, Philos. Mag. B66, 37 (1992)

⁶⁶ H. Chen, S.E. Burkov, Y. He, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Phys. Rev. Lett. 65, 72 (1990) ; K. Hiraga, in « Quasicrystals : The State of the Art », D.P. DiVincenzo and P. Steinhardt Eds. (World Scientific, Singapore, 1991), 95

⁶⁷ A.R. Kortan, R.S. Becker, F.A. Thiel, H.S. Chen, Phys. Rev. Lett. 64, 200 (1990) ; R.S. Becker, A.R. Kortan, in « Quasicrystals : The State of the Art », D.P. DiVincenzo and P. Steinhardt Eds. (World Scientific, Singapore, 1991), 111 ; G. Zeger, D. Plachke, H.D. Carstanjen and H.-R. Trebin, Phys. Rev. Lett. 82, 5273 (1999)

⁶⁸ W. Sigle, Philos. Mag. Lett. 68, 39 (1993)

⁶⁹ P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, C. Dong, J.-M. Dubois and M. Lambert, Europh. Lett. 13, pp. 629-634 (1990) ; 14, p. 283 (1991)

⁷⁰ M. Audier, P. Launois, F. Dénoyer, M. Lambert, C. Dong and J.M. Dubois, Microsc. Microanal. Microstruct. 1, pp. 417- 422 (1990)

⁷¹ F. Lançon, L. Billard, P. Chaudhari, Europh. Lett. 2, 625 (1986)

⁷² M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer, R. Reich, M. Lambert, Phys. Rev. B 49, 15573 (1994)

⁷³ P. Launois, M. Audier, F. Dénoyer, J.M. Godard, R. Reich and M. Lambert, in « Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals », ed. J.M. Pérez-Mato et al., World scientific (1991) pp. 545-554

⁷⁴ M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer, R. Reich, J.M. Godard and M. Lambert, J. of Non-Crystalline Solids 153&154, pp. 24-27 (1993)

⁷⁵ M. Fettweis, P. Launois, F. Dénoyer and M. Lambert, Materials Science Forum 150&151, pp. 267-274 (1994)

⁷⁶ R. Wittmann, M. Fettweis, P. Launois, R. Reich and F. Dénoyer, Philos. Mag. Lett. 71, pp. 147-152 (1995)

⁷⁷ R. Wittmann, M. Fettweis, P. Launois, R. Reich. and F. Dénoyer, Proceedings of the 5th International Conference on Quasicrystals, C. Janot and R. Mosseri Ed., World Scientific, Singapore (1995), pp. 188-192

⁷⁸ Y. Yan, S.J. Pennycook and P. Tsai, Phys. Rev. Lett. 81, 5145 (1998)

⁷⁹ F. Frey and W. Steurer, J. of Non-Crystalline Solids 153&154, 600 (1993)

⁸⁰ S. Song, L. Wang and E.R. Ryba, Philos. Mag. Lett. 63, 335 (1991)

⁸¹ K. Edagawa, K. Suzuki, M. Ichihara and S. Takeuchi, Philos. Mag. B 64, 629 (1991)

⁸² R. Phillips and M. Widom, J. Non-Cryst. Solids 153&154, 416 (1993)

⁸³ J. Roth, J. Stadler, R. Schilling, and H.R. Trebin, J. Non-Cryst. Solids 153&154, 536 (1993)

⁸⁴ R. Phillips, J. Zhou, A.E. Carlsson and M. Widom, Phys. Rev. B 49, 9322 (1994)

⁸⁵ T. Haibach and W. Steurer, Acta Cryst. A 52, 277 (1996)

⁸⁶ M. Audier and B. Robertson, Philos. Mag. Lett. 64, 401 (1991)

⁸⁷ C. Dong, J.M. Dubois, M. de Boissieu and C. Janot, J. Phys.: Condens. Matter 3, 1665 (1991)

⁸⁸ E. Ryba, S. Song and L. Wang, J. of Non-Crystalline Solids 153&154, 623 (1993)

⁸⁹ M. Fettweis, P. Launois, R. Reich, R. Wittmann and F. Dénoyer, Phys. Rev. B 51, pp. 6700-6703 (1995)

⁹⁰ R. Argoud and J.J. Capponi, J. Appl. Cryst. 17, 420 (1984)

⁹¹ B. Grushko and R. Wittmann, , in « Aperiodic'94 », G. Chapuis and W. Paciorek Eds., World Scientific (1995), 530.

⁹² B. Grushko, D. Holland-Morritz, R. Wittmann, G. Wilde, J. Alloys Compounds 280, 215 (1998)

⁹³ J.J. Hu and P.L. Rider, Philos. Mag. B 69, 671 (1994)

⁹⁴ K. Edagawa, M. Ichihara, K. Suzuki, and S. Takeuchi, Philos. Mag. Lett. 66, 151 (1992)

⁹⁵ F. Dénoyer, P. Launois, T. Motsch and M. Lambert, J. of Non-Cryst. Solids 153&154, 595 (1993)

⁹⁶ N. Menguy, M. de Boissieu, P. Guyot, M. Audier, E. Elkaim and J.-P. Lauriat, J. Non-Cryst. Solids 153&154, 620 (1993); J. de Physique I France 3, 1953 (1993)

⁹⁷ Y. Ishii, Philos. Mag. Lett. 62, 393 (1990)

⁹⁸ M. Duneau and C. Oguey, J. Phys. France 51, 5 (1990)

⁹⁹ H. Zhang and K.H. Kuo, Phys. Rev. B 41, 387 (1990)

¹⁰⁰ T. Janssen, Europh. Lett. 14, 131 (1991)

-
- ¹⁰¹ G. Coddens and P. Launois, J. Phys. I France 1, 993 (1991)
- ¹⁰² P. Launois and G. Coddens, in « Methods of Structural Analysis of Modulated Structures and Quasicrystals », ed. J.M. Pérez-Mato et al., World scientific (1991) pp. 634-636.
- ¹⁰³ C.L. Henley, Phys. Rev. B 34, 268 (1986)
- ¹⁰⁴ M. Honal, T. Haibach and W. Steurer, Acta Cryst. A 54, 374 (1998)
- ¹⁰⁵ W. Hume-Rothery, J. Inst. Met. 35, 295 (1926)
- ¹⁰⁶ H. Jones, Proc. Phys. Soc. London 49, 250 (1937)
- ¹⁰⁷ P.A. Bancel, P.A. Heiney, Phys. Rev. B 33, 7917 (1986) ;
J. Friedel, F. Dénoyer, C.R. Acad. Sci. Ser. II, 305, p. 171 (1987)
- ¹⁰⁸ E. Belin, A. Traverse, J. Phys. Condens. Matter 3, 2157 (1991) ;
A. Sadoc, E. Belin, Z. Dankhazi, and A. M. Flank, J. Non Cryst. Solids 153&154, 338 (1993) ;
V. Fournée, E. Belin-Ferré, J.M. Dubois, J. Phys. Condens. Matter 10, 4231 (1998)
- ¹⁰⁹ G. Trambly de Laissardière and T. Fujiwara, Phys. Rev. B 50, 9843 (1994)
- ¹¹⁰ K. Sato, Y. Takahashi, H. Uchiyama, I. Kanazawa, R. Tamura, K. Kimura, F. Komori, R. Suzuki, T. Ohdaira and S. Takeuchi, Phys. Rev. B 59, 6712 (1999)
- ¹¹¹ M. Shin and K.J. Strandburg, J. of Non-Cryst. Solids 153&154, 253 (1993)
- ¹¹² D. Gratias, Y. Calvayrac, J. Devaud-Rzepski, F. Faudot, M. Harmelin, A. Quivy and P.A. Bancel, J. of Non-Cryst. Solids 153&154, 482 (1993)
- ¹¹³ M.V. Jaric, Phys. Rev. B 34, 4685 (1986)
- ¹¹⁴ K.N. Ishihara, A. Yamamoto, Acta Cryst. A 44, 508 (1988)
- ¹¹⁵ A. Pavlovitch, M. Kléman, J. Phys. A 20, 687 (1987)
- ¹¹⁶ M. Baake, P. Kramer, M. Scloftmann, D. Zeidler, in 'Quasicrystals, Networks and Molecules', I. Hargittai Ed. (VCH, New-York), p. 127 (1990)
- ¹¹⁷ Discussions avec D. Gratias et E. Cockayne
- ¹¹⁸ 'Perfect Symmetry. The accidental discovery of Buckminsterfullerene', J. Baggot, Oxford University Press, 1994.
- ¹¹⁹ D. Jones (writing as Daedalus), Ariadne, New Scientist, November 3, 1966.
- ¹²⁰ E.A. Rohlfing, D.M. Cox and A. Kaldor, J. of Chemical Physics 81, 3322 (1984).
- ¹²¹ E. Osawa, Kagaku (Kyoto) 25, 854 (1970), en japonais ;
D.A. Bochvar and E.G. Gal'pern, Proc. Acad. Sci. USSR 209, 239 (1973) ;
I.V. Stankevich, M.V. Nikerov and D.A. Bochvar, Russ. Chem. Rev. 53, 640 (1984) ;
Robert Davidson, Theoretica Chimica Acta 58, 193 (1981).
Entre 1981 et 1985, Orville Chapman obtint des fonds de la National Science Foundation pour essayer de synthétiser par voie chimique une molécule de C₆₀, si elle existait (d'après [118])
- ¹²² *Le carbone dans tous ses états*, Editeurs : P. Bernier et S. Lefrant, Gordon and Breach Science Publishers, 1997.
- ¹²³ H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl and R.E. Smalley, Nature 318, 162 (1985)
- ¹²⁴ W. Krätschmer, W. Lamb, D. Lowell, K. Fostiropoulos and D.R. Huffman, Nature 347, 354 (1990).
- ¹²⁵ W. Krätschmer, Z. Phys. D 19, 405 (1981).
- ¹²⁶ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C. Eklund, J. Mater. Res. 8, 2054 (1993)
- ¹²⁷ M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P.C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes* (Academic Press, New-York, 1996)
- ¹²⁸ A.F. Hebard, M.J. Rosseinsky, R.C. Haddon, D.W. Murphy, S.H. Glarum, T.T.M. Palstra, A.P. Ramirez and A.R. Kortan, Nature 350, 600 (1991)
- ¹²⁹ Article de revue récent : M.J. Rosseinsky, Chem. Mater. 10, 2665 (1998)
- ¹³⁰ P.M. Allemand, K. C. Khenani, A. Koch, F. Wudl, K. Holczer, S. Donovan, G. Grüner and J.D. Thompson, Science 253, 302 (1991)
- ¹³¹ Article de revue récent : B. Sundqvist, Advances in Physics 48, 1 (1999)
- ¹³² S. Iijima, Nature 354, 56 (1991)

-
- ¹³³ R.E. Smalley and B.I. Yakobson, *Solid State Comm.* **107**, 597 (1998)
- ¹³⁴ R. Saito, G. Dresselhaus and M.S. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes* (Imperial College Press, London, 1998)
- ¹³⁵ C. Dekker, *Physics Today*, May 1999, p. 22
- ¹³⁶ M.P. Gelfand and J.P. Lu, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1050 (1992)
- ¹³⁷ K. Tanaka, T. Saito, Y. Oshima, T. Yamabe and H. Kobayashi, *Chem. Phys. Lett.* **272**, 189 (1997)
- ¹³⁸ T. Ogitsu, T.M. Brière, K. Kusakabe, S. Tsuneyuki and Y. Tateyama, *Phys. Rev. B* **58**, 13925 (1998)
- ¹³⁹ P. Launois, S. Ravy and R. Moret, *Phys. Rev. B* **52**, 5414 (1995)
- ¹⁴⁰ S. Ravy, P. Launois and R. Moret, *Phys. Rev. B* **53**, 10532 (1996); **54**, 17224 (1996)
- ¹⁴¹ P. Launois, S. Ravy and R. Moret, *Phys. Rev. B* **55**, 2651 (1997); **56**, 7019 (1997)
- ¹⁴² P. Launois, S. Ravy and R. Moret, in *Fullerenes*, vol. 4, 'Recent advances in the chemistry and physics of fullerenes and related materials', K.M. Kadish and R.S. Ruoff Ed., 1128 (1997)
- ¹⁴³ R. Moret, P. Launois, S. Ravy, M. Julier and J.M. Godard, *Synthetic Metals* **86**, 2327 (1997)
- ¹⁴⁴ R. Moret, P. Launois and S. Ravy, *Fullerene Science and Technology* **4** (6), 1287 (1996)
- ¹⁴⁵ P. Launois, S. Ravy and R. Moret, *International Journal of Modern Physics B* **13**, 253 (1999). 'Interactions and molecular orientations in solid C₆₀', article de revue.
- ¹⁴⁶ P.A. Heiney, J.E. Fischer, A.R. McGhie, W.J. Romanow, A.M. Denenstein, J.P. McCauley, Jr., A.B. Smith III, and D.E. Cox, *Phys. Rev. Lett.* **66**, 2911 (1991)
- ¹⁴⁷ P.A. Heiney, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1333 (1992)
- ¹⁴⁸ A.K. Soper, W.I.F. David, D.S. Sivia, T.J.S. Dennis, J.P. Hare and K. Prassides, *J. Phys. Condens. Matter* **4**, 6087 (1992)
- ¹⁴⁹ D.A. Neumann, J.R.D. Copley, R.L. Cappelletti, W.A. Kamitakahara, R.M. Lindstrom, K.M. Creegan, D.M. Cox, W.J. Romanow, N. Coustel, J.P. McCauley, Jr., N.C. Maliszewskyj, J.E. Fisher and A.B. Smith III, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 3808 (1991)
- ¹⁵⁰ J.R.D. Copley, D.A. Neumann, R.L. Cappelletti and W.A. Kamitakahara, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1353 (1992)
- ¹⁵¹ B. Renker, F. Gompf, R. Heid, P. Adelman, A. Heiming, W. Reichardt, G. Roth, H. Schober and H. Rietschel, *Z. Phys. B* **90**, 325 (1993)
- ¹⁵² C.S. Yannoni, R.D. Johnson, G. Meijer, D.S. Bethune and J.R. Salem, *J. Phys. Chem.* **95**, 9 (1991)
- ¹⁵³ R. Tycko, G. Dabbagh, R.M. Fleming, R.C. Haddon, A.V. Makhija and S.M. Zahurak, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1886 (1991)
- ¹⁵⁴ R.F. Kiefl, J.W. Schneider, A. MacFarlane, K. Chow, T.L. Duty, T.L. Estle, B. Hitti, R.L. Lichti, E.J. Ansaldo, C. Schwab, P.W. percival, G. Wei, S. Wlodek, K. Kojima, W.J. Romanow, J.P. McCauley, Jr., N. Coustel, J.E. Fisher and A.B. Smith, III, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1347 (1992)
- ¹⁵⁵ P.C. Chow, X. Jiang, G. Reiter, P. Wochner, S.C. Moss, J.D. Axe, J.C. Hanson, R.K. McMullan, R.L. Meng, and C.W. Chu, *Phys. Rev. Lett.* **69**, 2943 (1992)
- ¹⁵⁶ R. Moret, S. Ravy and J.M. Godard, *J. Phys. I (France)* **2**, 1699 (1992) ; **3**, 1085 (1993)
- ¹⁵⁷ L. Pintschovius, S.L. Chaplot, G. Roth and G. Heger, *Phys. Rev. Lett.* **75**, 2843 (1995)
- ¹⁵⁸ R. Sachidanandam and A.B. Harris, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 1467 (1991)
- ¹⁵⁹ J.F. Willart, L. Carpentier, M. Descamps, H.G. Krane and J.L. Sauvajol, *Solid State Comm.* **101**, 319 (1997)
- ¹⁶⁰ W.I.F. David, R.M. Ibberson, J.C. Matthewman, K. Prassides, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, H.W. Kroto, R. Taylor, and D.R.M. Walton, *Nature* **353**, 147 (1991)
- ¹⁶¹ W.I.F. David, R.M. Ibberson, T.J.S. Dennis, J.P. Hare, and K. Prassides, *Europhys. Lett.* **18**, 219 (1992) ; **18**, 735 (1992)
- ¹⁶² Article de revue sur la transition vitreuse dans C₆₀ : C. Meingast and F. Gugenberger, *Mod. Phys. Lett. B* **7**, 1703 (1993)
- ¹⁶³ T. Matsuo, H. Suga, W.I.F. David, R.M. Ibberson, P. Bernier, A. Zahab, C. Fabre, A. Rassat and A. Dworkin, *Solid State Comm.* **83**, 711 (1992)
- ¹⁶⁴ L. Pintschovius, B. Renker, F. Gompf, R. Heid, S.L. Chaplot, M. Haluška and H. Kuzmany, *Phys. Rev. Lett.* **69**,

2662 (1992)

- ¹⁶⁵ C. Coulombeau, H. Jobic, P. Bernier, C. Fabre, D. Schutz and A. Rassat, *J. Phys. Chem.* **96**, 22 (1992)
- ¹⁶⁶ L. Pintschovius, S.L. Chaplot, R. Heid, M. Haluška and H. Kuzmany, in 'Electronic properties of fullerenes', H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth Eds., Springer Series in Solid State Sciences, vol. 117 (Springer-Verlag, Berlin, 1993), p. 162
- ¹⁶⁷ L. Pintschovius and S.L. Chaplot, *Z. Phys. B* **98**, 527 (1995)
- ¹⁶⁸ P.J. Horoyski and M.L.W. Thewalt, *Phys. Rev. B* **48**, 11446 (1993)
- ¹⁶⁹ P.J. Horoyski, M.L.W. Thewalt and T.R. Anthony, *Phys. Rev. B* **52**, 6951 (1995)
- ¹⁷⁰ P.J. Horoyski and M.L.W. Thewalt, *Phys. Rev. B* **53**, 2199 (1996)
- ¹⁷¹ T. Yildirim and A.B. Harris, *Phys. Rev. B* **46**, 7878 (1992) ; les fréquences doivent être multipliées par $\sqrt{2}$ [167]
- ¹⁷² J. Yu, R.K. Kalia and P. Vashishta, *Appl. Phys. Lett.* **63**, 3152 (1993) ; *Phys. Rev. B* **49**, 5008 (1994)
- ¹⁷³ S. Savin, A.B. Harris and T. Yildirim, *Phys. Rev. B* **55**, 14182 (1997)
- ¹⁷⁴ Y. Guo, N. Karasawa and W.A. Goddard III, *Nature (London)* **351**, 464 (1991)
- ¹⁷⁵ A. Cheng and M.L. Klein, (a) *J. Phys. Chem.* **95**, 6750 (1991) ; (b) *Phys. Rev. B* **45**, 1889 (1992)
- ¹⁷⁶ R. Heid, *Phys. Rev. B* **47**, 15912 (1993)
- ¹⁷⁷ D. Lamoén and K.H. Michel, *Z. Phys. B* **92**, 323 (1993)
- ¹⁷⁸ D. Lamoén and K.H. Michel, *J. Chem. Phys.* **101**, 1435 (1994)
- ¹⁷⁹ K.H. Michel and J.R.D. Copley, in *Fullerenes and fullerene nanostructures*, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (World Scientific, Singapore, 1996), p. 381
- ¹⁸⁰ K.H. Michel and J.R.D. Copley, *Z. Phys. B Condens. Matter* **103**, 369 (1997)
- ¹⁸¹ M. Sprik, A. Cheng and M.L. Klein, *J. Phys. Chem.* **96**, 2027 (1992)
- ¹⁸² J.P. Lu, X.-P. Li and R.M. Martin, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1551 (1992)
- ¹⁸³ X.-P. Li, J.P. Lu and R.M. Martin, *Phys. Rev. B* **46**, 4301 (1992) ; les fréquences doivent être multipliées par $\sqrt{2}$ [167]
- ¹⁸⁴ E. Burgos, E. Halac and H. Bonadeo, *Phys. Rev. B* **47**, 13903 (1993) ; *Phys. Rev. B* **49**, 15544 (1994)
- ¹⁸⁵ J.H. Kim and A. Petric, preprint.
- ¹⁸⁶ Z. Gamba, *Phys. Rev. B* **57**, 1402 (1998)
- ¹⁸⁷ T. Yildirim, A.B. Harris, S.C. Erwin and M.R. Pederson, *Phys. Rev. B* **48**, 1888 (1993)
- ¹⁸⁸ E. Sandré et F. Cyrot-Lackmann, chapitre 8 dans la réf. [122]
- ¹⁸⁹ A. Oshiyama, S. Saito, N. Hamada and Y. Miyamoto, *J. Phys. Chem. Solids* **53**, 1457 (1992)
- ¹⁹⁰ B.L. Gu, Y. Maruyama, J.Z. Yu, K. Ohno and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **49**, 16202 (1994)
- ¹⁹¹ G.C. La Rocca, *Europhysics Letters* **25**, 5 (1994)
- ¹⁹² T. Yildirim, in *International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials*, edited by H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth (World Scientific, Singapore, 1994), p. 162
- ¹⁹³ K.H. Michel and K. Parlinski, *Phys. Rev. B* **31**, 1823 (1985)
- ¹⁹⁴ H.M. James and T.A. Keenan, *J. Chem. Phys.* **31**, 12 (1959)
- ¹⁹⁵ W. Press and A. Hüller, *Acta Crystallogr. Sect. A* **29**, 252 (1973) ; W. Press, *ibid.* **29**, 257 (1973) ; **32**, 170 (1976) ; A. Hüller and W. Press, *ibid.* **35**, 876 (1979)
- ¹⁹⁶ R.M. Lynden-Bell and K.H. Michel, *Rev. Mod. Phys.* **66**, 721 (1994)
- ¹⁹⁷ K.H. Michel, J.R.D. Copley and D.A. Neumann, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 2929 (1992)
- ¹⁹⁸ J.R.D. Copley and K.H. Michel, *J. Phys. Condens. Matter* **5**, 4353 (1993)
- ¹⁹⁹ Article de revue : J.D. Axe, S.C. Moss and D.A. Neumann, *Solid State Physics* **48**, 149 (1994)
- ²⁰⁰ W. Prandl, P. Schiebel and K. Wulf, *Acta Crystallogr. A* **52**, 171 (1996) ; dans la table 1, pour $ML=\pm 20\setminus 28$, $(-2^2 \cdot 3 \cdot \sqrt{2 \cdot 5 \cdot 13 \cdot 29 \cdot 41 \cdot 47})$ doit être remplacé par $(-2 \cdot 3 \cdot \sqrt{2 \cdot 5 \cdot 13 \cdot 29 \cdot 41 \cdot 47})$.
- ²⁰¹ F.C. Von der Lage and H.A. Bethe, *Phys. Rev.* **71**, 612 (1947)
- ²⁰² C.J. Bradley and A.P. Cracknell, 'The Mathematical Theory of Symmetry in Solids', Clarendon, Oxford (1972)
- ²⁰³ K.H. Michel, D. Lamoén and W.I.F. David, *Acta Crystallogr. Sect. A* **51**, 365 (1995) ; la valeur de γ_{12}^2 dans la table 4 doit être considérée égale à 0.706 au lieu de 0.0706.

- ²⁰⁴ A.V. Nikolaev, K.H. Michel and J.R.D. Copley, 'Cooperative Phenomena in Condensed Matter', ed. D.I.Uzunov, Plenum (1999), à paraître
- ²⁰⁵ D.M. Kroll and K.H. Michel, Phys. Rev. B 15, 1136 (1977)
- ²⁰⁶ A. Hüller and W. Press, Phys. Rev. Lett. 29, 266 (1972)
- ²⁰⁷ L.D. Landau and E.M. Lifshitz, 'Statistical Physics', Pergamon Press, 1980 (3rd edition) ; D. Chandler, 'Introduction to modern statistical mechanics', Oxford University Press, 1987
- ²⁰⁸ S.L. Chaplot et L. Pintschovius, Intern. Journal of Modern Phys. B 13, 217 (1999).
- ²⁰⁹ W.I.F. David, R.M. Ibbertson, and T. Matsuo, Proc. R. Soc. London Ser. A 442, 129 (1993) ; les valeurs moyennes des rotateurs sont divisées par $\sqrt{2}$ (réf.[203]) dans la Table 5.
- ²¹⁰ P. Schiebel, K. Wulf, W. Prandl, G. Heger, R. Papoular and W. Paulus, Acta Crystallogr. A 52, 176 (1996)
- ²¹¹ J.D. Axe, P.C. Chow, S.C. Moss and P. Wochner, Physica B 219&220, 121 (1996)
- ²¹² H.-B. Bürgi, R. Restori and D. Schwarzenbach, Acta Cryst. B49, 832 (1993)
- ²¹³ R.J. Papoular, G. Roth, G. Heger, M. Haluška and H. Kuzmany, in 'Electronic properties of fullerenes', Eds. : H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, Springer-Verlag Berlin, 189 (1993)
- ²¹⁴ S.L. Chaplot, L. Pintschovius, M. Haluška and H. Kuzmany, Phys. Rev. B 51, 17028 (1995)
- ²¹⁵ O. Blaschko, G. Krexner, Ch. Maier and R. Karawatzki, Phys. Rev. B 56, 2288 (1997)
- ²¹⁶ L. Pintschovius, S.L. Chaplot and G. Roth, Physica B 219&220, 148 (1996)
- ²¹⁷ Les simulations de dynamique moléculaire de la réf. [157] requièrent plusieurs centaines d'heures de temps CPU sur une machine parallèle. Les calculs de champ moyen des réf. [140] et [141] ont été faits sur une simple machine HP735. Le calcul de la matrice d'interaction $\left[J(\vec{q}) \right]$ prend quelques dizaines d'heures, et celui ensuite de l'intensité diffuse dans n'importe quel plan réciproque prend quelques minutes.
- ²¹⁸ Les termes d'interactions pour le CO ont été calculés par S. Savin.
- ²¹⁹ A.V. Dzyabchenko, V.I. Shilnikov and I.A. Suslov, J. of Structural Chemistry 38, 936 (1997)
- ²²⁰ J. Winter and H. Kuzmany, Solid State Comm. 84, 935 (1992)
- ²²¹ Q. Zhu, O. Zhou, J.E. Fisher, A.R. McGhie, W.J. Romanow, R.M. Strongin, M.A. Cichy and A.B. Smith III, Phys. Rev. B 47, 13948 (1993)
- ²²² O. Chauvet, G. Oszlányi, L. Forro, P.W. Stephens, M. Tegze, G. Faigel and A. Jánossy, Phys. Rev. Lett. 72, 272 (1994)
- ²²³ S. Pekker, L. Forro, L. Mihály and A. Jánossy, Solid State Comm. 90, 349 (1994)
- ²²⁴ P.W. Stephens, G. Bortel, G. Faigel, M. Tegze, A. Jánossy, S. Pekker, G. Oszlányi and L. Forro, Nature 370, 636 (1994)
- ²²⁵ F. Bommeli, L. Degiorgi, P. Wachter, Ö. Legeza, A. Jánossy, G. Oszlányi, O. Chauvet and L. Forro, Phys. Rev. B 51, 14794 (1995)
- ²²⁶ P. Auban-Senzier, D. Jérôme, F. Rachdi, G. Baumgartner and L. Forro, J. Phys. I (France) 6, 2181 (1996)
- ²²⁷ A. Jánossy, N. Nemes, T. Fehér, G. Oszlányi, G. Baumgartner and L. Forro, Phys. Rev. Lett. 79, 2718 (1997)
- ²²⁸ V.A. Atsarkin, V.V. Demidov and G.A. Vasneva, Phys. Rev. B 56, 9448 (1997)
- ²²⁹ M. Bennati, R.G. Griffin, S. Knorr, A. Grupp and M. Mehring, Phys. Rev. B58, 15603 (1998)
- ²³⁰ Y.J. Uemura, K. Kojima, G.M. Luke, W.D. Wu, G. Oszlányi, O. Chauvet and L. Forro, Phys. Rev. B 52, 6991 (1995) ; W.A. MacFarlane, R.F. Kiefl, S. Dunsiger, J.E. Sonier and J.E. Fisher, Phys. Rev. B 52, 6995 (1995)
- ²³¹ H. Alloul, V. Brouet, E. Lafontaine, L. Malier and L. Forro, Phys. Rev. Lett. 76, 2922 (1996) ; V. Brouet, H. Alloul, A. Jánossy and L. Forro, in *Molecular Nanostructures*, edited by H. Kuzmany *et al.* (World Scientific, Singapore, 1998), p. 328.
- ²³² V. Brouet, H. Alloul, Y. Yoshinari and L. Forro, Phys. Rev. Lett. 76, 3638 (1996)
- ²³³ F. Rachdi, C. Goze, L. Hajji, K.F. Thier, G. Zimmer, M. Mehring and M. Núñez-Regeiro, Appl. Phys. A 64, 295 (1997)
- ²³⁴ B. Simovič, D. Jérôme, F. Rachdi, G. Baumgartner and L. Forro, Phys. Rev. Lett. 82, 2298 (1999)
- ²³⁵ (a) J. Hone, M.S. Fuhrer, K. Khazeni and A. Zettl, Phys. Rev. B 52, 8700 (1995) ;
(b) K. Khazeni, V.H. Crespi, J. Hone, A. Zettl, and M.L. Cohen, Phys. Rev. B 56, 6627 (1997) ; K. Khazeni, J.

BIBLIOGRAPHIE

-
- Hone, N.G. Chopra, A. Zettl, J. Nguyen and R. Jeanloz, *Appl. Phys. A* **64**, 263 (1997)
- ²³⁶ S.C. Erwin S.C., G.V. Krishna and E.J. Mele, *Phys. Rev. B* **51**, 7345-7348 (1995).
- ²³⁷ K. Tanaka, Y. Matsura, Y. Oshima, T. Yamabe, H. Kobayashi and Y. Asai, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 149 (1995)
- ²³⁸ M. Fally and H. Kuzmany, *Phys. Rev. B* **56**, 13861 (1997)
- ²³⁹ S. Stafström, M. Boman and J. Fagerström, *Europh. Lett.* **30**, 295 (1995)
- ²⁴⁰ J. Schulte and M.C. Böhm, *Chem/ Phys. Lett.* **252**, 367 (1996)
- ²⁴¹ J.R. Fox, G.P. Lopinski, J.S. Lannin, G.B. Adams, J.B. Page and J.E. Fisher, *Chem. Phys. Lett.* **249**, 195 (1996).
- ²⁴² H.M. Guerrero, R.L. Cappelletti, D.A. Neumann and T. Yildirim, *Chem. Phys. Lett.* **297**, 265 (1998).
- ²⁴³ P. Launois, R. Moret, J. Hone and A. Zettl, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 4420 (1998).
- ²⁴⁴ R. Moret, P. Launois, P.A. Persson and B. Sundqvist, *Europh. Lett.* **40**, 55(1997)
- ²⁴⁵ P. Launois, R. Moret, P.A. Persson and B. Sundqvist, in 'Molecular Nanostructures', ed. H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring and S. Roth, World Scientific, Singapore, p. 348 (1998).
- ²⁴⁶ P. Launois, R. Moret, E. Llusca, J. Hone, A. Zettl, *Synthetic Metals* **103**, 2354 (1999)
- ²⁴⁷ P. Launois, R. Moret, S. Erwin, J. Hone and A. Zettl, 'Distinct polymer chain orientations in KC_{60} and RbC_{60} ', Proceedings of the XIIIth International Winterschool on Electronic Properties of Novel Materials, 1999.
- ²⁴⁸ W. Victoroff and M. Héritier, *J. Phys. I France* **6**, 2175 (1996)
- ²⁴⁹ R. Moret, P. Launois, T. Wågberg and B. Sundqvist, 'High-pressure synthesis, structural and Raman studies of a two-dimensional polymer crystal of C_{60} ', article soumis.
- ²⁵⁰ B. Sundqvist, T. Wågberg, P.-A. Persson, P. Jacobsson, S. Stafström, R. Moret and P. Launois, 'Structure and stability of pressure polymerized C_{60} ', Proceedings of the 4th International Workshop on Fullerenes and Atomic Clusters, 1999 (à paraître).
- ²⁵¹ B. Sundqvist, O. Andersson, U. Edlund, A. Fransson, A. Inabo, P. Jacobsson, D. Johnels, P. Launois, C. Meingast, R. Moret, T. Moritz, P.-A. Persson, A. Soldatov and T. Wagberg, in 'Fullerenes : Recent Advances in the Chemistry and Physics of Fullerenes and Related Materials', vol. 3 (ECS, Pennington, 1996), pp. 1014-1028.
- ²⁵² B. Sundqvist, U. Edlund, P. Jacobsson, D. Johnels, J. Dun, P. Launois, R. Moret, P.-A. Persson, A. Soldatov and T. Wågberg, *Carbon* **36**, pp.657-660 (1998).
- ²⁵³ P. Launois, R. Moret, N.-R. de Souza and A. Pénicaud, 'Ordering phenomena in C_{60} -tetraphenylphosphonium bromide', article soumis.
- ²⁵⁴ A. Thess, R. Lee, P. Nikolaev, H. Dai, P. Petit, J. Robert, C. Xu, Y.H. Lee, S.G. Kim, A.G. Rinzler, D.T. Colbert, G.E. Scuseria, D. Tománek, J.E. Fisher and R.E. Smalley, *Science* **273**, 483 (1996)
- ²⁵⁵ C. Journet, W.K. Maser, P. Bernier, A. Loiseau, M. Lamy de la Chapelle, S. Lefrant, P. Deniard, R. Lee and J.E. Fisher, *Nature* **368**, 756 (1997)