

50376
1976
52

THESE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DES SCIENCES
ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR INGENIEUR

par

Gérard O D O U



ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE
LA TRANSITION DE PHASE
DU BENZIL



Soutenu le 17 Février 1976 devant la Commission d'examen

Membres du Jury

<i>M. ESCAIG</i>	<i>Président</i>
<i>M. FOURET</i>	<i>Rapporteur</i>
<i>M. FONTAINE</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. REVEILLE</i>	<i>Examineur</i>
<i>M. GUINIER</i>	<i>Membre invité</i>

A mes parents

A ma femme,

R E M E R C I E M E N T S



Le travail présenté dans ce mémoire a été effectué dans le Laboratoire de Dynamique des Cristaux Moléculaires, associé au C.N.R.S. (ERA 465), sous la direction de Monsieur le Professeur FOURET.

Je tiens à lui exprimer ma profonde et sincère gratitude pour l'intérêt constant qu'il a porté à cette étude et les nombreux conseils qu'il m'a prodigués.

Monsieur le Professeur GUINIER, de l'Académie des Sciences, me fait l'honneur d'examiner ce travail. Je lui exprime ici ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements.

Monsieur le Professeur ESCAIG a bien voulu présider le Jury, Monsieur FONTAINE a accepté d'en être membre. Je les en remercie vivement.

Mes remerciements vont également à Monsieur REVEILLE, chef du service Analyses Physiques de la Société Philips, membre du Jury.

Je tiens à remercier tous les membres du Laboratoire pour leur patience et nos fructueuses discussions, et en particulier Messieurs MORE et WARIN pour leur aide efficace lors des expériences basses températures.

Toute ma reconnaissance va également à Madame DRAVIGNY et Monsieur MULLER qui se sont chargés de la fabrication des germes monocristallins.

Merci à Monsieur LAPAUW et ses collaborateurs qui ont permis de mener à bien ce travail par l'élaboration d'un régulateur de température de grandes performances.

Je remercie également le personnel de l'U.E.R. de Physique fondamentale pour sa collaboration dans la réalisation matérielle de ce mémoire.

TABLES DES MATIERES

INTRODUCTION	1
CHAPITRE -1- DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	
A- DISPOSITIFS CRYOGENIQUES	3
I- Cryostats pour chambre de Weissenberg	3
a) Description	3
b) Performances - Amélioration	6
II- Cryostat pour diffractomètre	9
a) Le cryostat	9
b) Mise en service	14
B- PREPARATION DES MONOCRISTAUX	
I- Fabrication	17
II- Usinage	17
C- PLANCHES	18
CHAPITRE -2- ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA PHASE BASSE TEMPERATURE DU BENZIL	
A- ETUDE DU RESEAU CRISTALLIN	
I- Rappel de la structure dans la phase haute température	22
II- Essai de détermination du groupe d'espace	25
III- Interprétation de la séparation des taches	27
III-1 Etude expérimentale	28
III-2 Interprétation des résultats	31
- hypothèse d'un réseau monoclinique	31
- hypothèse d'un réseau triclinique	33
IV- Le réseau dans la phase basse température	38
B- ETUDE DE LA DILATATION DES PARAMETRES	43
I- Technique de mesure	43
II- Dilatation des paramètres	
a) dans la phase haute température	48
b) dans la phase basse température	49
C- PLANCHES	54
CONCLUSION	56
BIBLIOGRAPHIE	60

I N T R O D U C T I O N

Le benzil, $C_6H_5COCOC_6H_5$, est un cristal moléculaire qui cristallise à la température ambiante dans le système rhomboédrique. Il appartient au groupe d'espace $P3_121$.

P. ESHERICK et E. KOLHER (1973) (1) étudient ce cristal par des méthodes optiques et montrent une transition de phase réversible, à 84 kelvins, qui entraîne la transformation uniaxe-biaxe du cristal avec formation de domaines, indiquant la possibilité d'un maclage dans la phase basse température.

Ceci nous a amené à étudier, d'un point de vue cristallographique, cette transition de phase.

Dans la première partie de ce travail, nous décrivons les montages cryogéniques que nous avons réalisés pour effectuer les diagrammes de Weissenberg et la mesure des paramètres dans la phase basse température.

La seconde partie traite l'étude du réseau cristallin et ses modifications, en traversant le point de transition. On montre qu'un réseau triclinique en phase basse température interprète parfaitement nos mesures.

Nous concluons ensuite en donnant une hypothèse sur la nature de la transition de phase.

CHAPITRE -1-

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

A - DISPOSITIFS CRYOGENIQUES

I - CRYOSTATS POUR CHAMBRE DE WEISSENBERG .

La réalisation de clichés de Weissenberg d'un monocristal de benzil, en phase basse température, nécessite un mode de refroidissement capable de maintenir le cristal à une température inférieure à 84 kelvins durant plusieurs heures.

Les différentes expériences effectuées, avec la chambre basse température NONIUS du laboratoire, basée sur le principe de RENAUD et FOURME (2), n'ont pas permis d'atteindre cette température. Les pertes thermiques sont trop importantes dans la canne d'amenée de flux gazeux.

Nous avons conçu un appareil dont le conduit de flux gazeux est maintenu isotherme, sur toute sa longueur par l'azote liquide.

a) Description.

L'ensemble, entièrement en verre, est schématisé figure (1).

Il comprend deux récipients concentriques (2) et (3). Le volume intermédiaire, vidé à 10^{-5} torr, donne à l'appareil une bonne isolation thermique.

Un serpentín (1) plonge dans le réservoir central contenant l'azote liquide. Quand on ferme ce récipient à l'aide du bouchon rodé (4), l'azote gazeux sec, pris au dessus du liquide, circule dans le serpentín où il se refroidit, avant de sortir par l'extrémité (7).

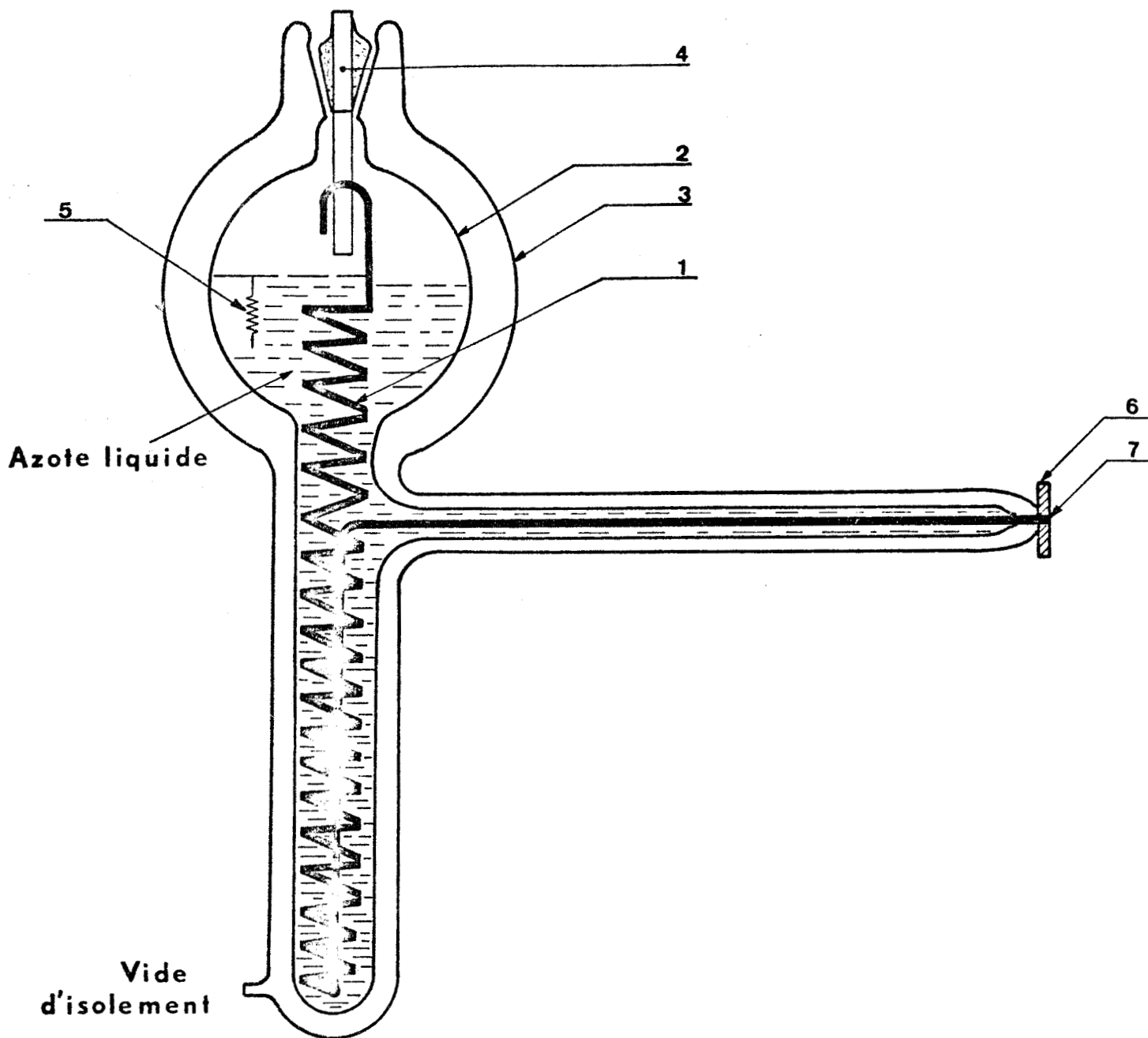


FIGURE (1) : Coupe schématique du cryostat pour chambre de

- 1: Serpentin. 2: Réservoir intérieur. 3: Enveloppe extérieure. 4: Bouchon rodé. 5: Résistance chauffante.
- 6: Disque anti givrage. 7: Sortie azote gazeux.



Une résistance chauffante (5), placée dans le ballon (2), permet de contrôler l'ébullition de l'azote liquide et de régler le débit gazeux.

Un disque de cuivre (6), bobiné d'une résistance chauffante, est collé à la sortie du serpentin. Il permet de maintenir l'extrémité de l'appareil à une température légèrement supérieure à 0°C, pour éviter la formation de givre le long de la colonne gazeuse. (figure (2)) (RENAUD (3))

L'ensemble, ainsi décrit, s'adapte directement sur une chambre de Weissenberg, le conduit d'amenée de gaz étant centré sur l'axe de rotation de l'appareil.

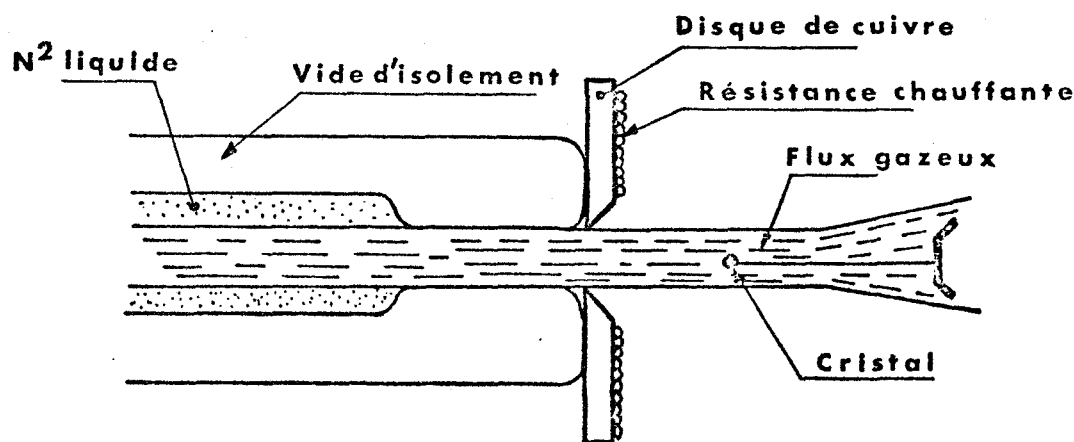


FIGURE (2) : Disque anti givrage.

Le bord intérieur du trou central, usiné en biseau, tangente la veine gazeuse.

b) Performances. Améliorations.

En utilisant un serpentín d'un diamètre intérieur de six millimètres et un écoulement laminaire du gaz, on obtient grâce à ce procédé, une température limite inférieure de flux gazeux de 84 kelvins, à un centimètre de la sortie. Un couple thermoélectrique cuivre-constantan contrôle cette température.

La consommation d'azote liquide, dans ces conditions, est d'environ 0,5 litre par heure. Un transfert automatique d'azote liquide donne au système une très grande autonomie.

Ce dispositif a été monté sur une chambre de Weissenberg NONIUS du laboratoire. Il a permis d'effectuer les clichés d'un monocristal de benzil dans la phase haute température, au voisinage de la transition.

Pour diminuer la température limite, nous avons modifié le fonctionnement du dispositif précédent, comme l'indique la figure (3).

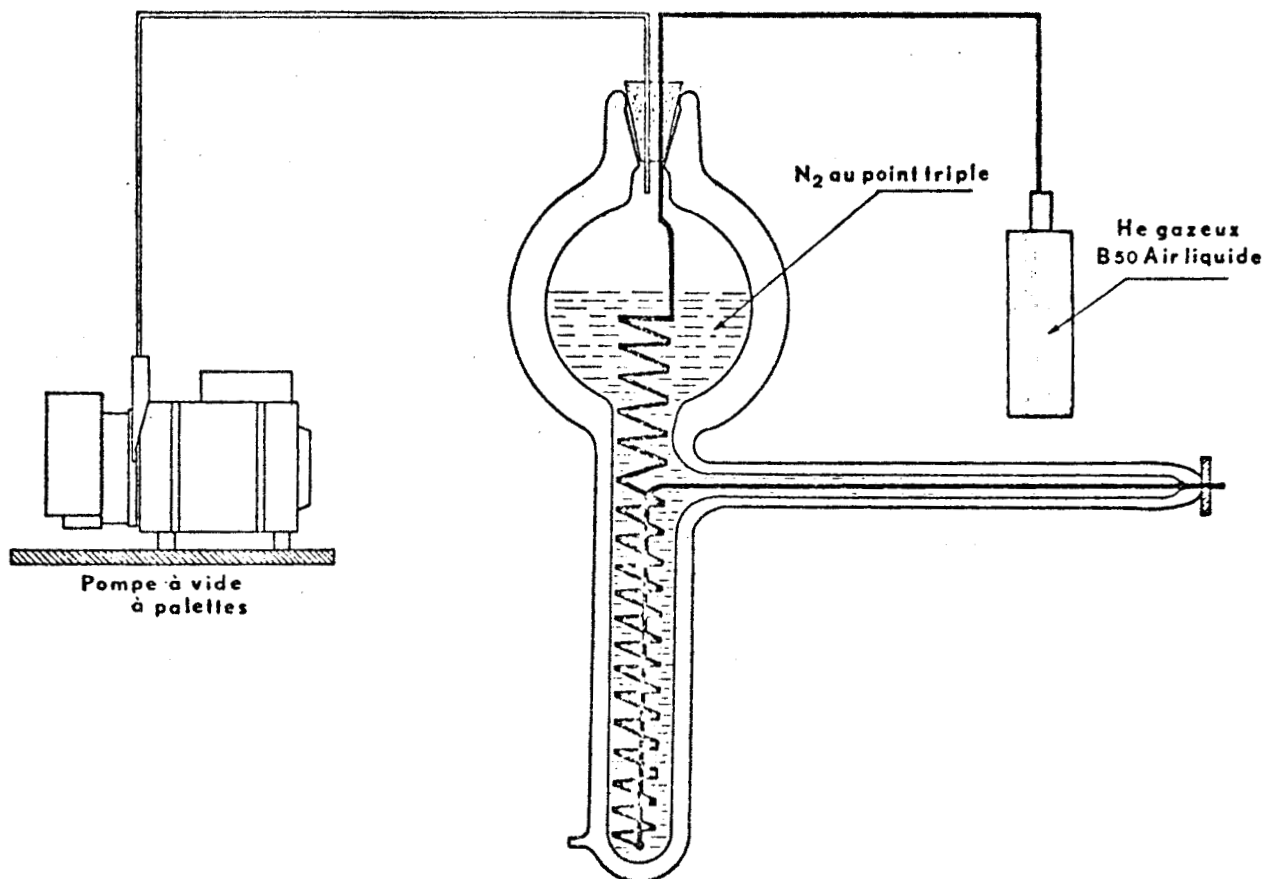


FIGURE (3) : Ensemble schématique du dispositif à l'azote pompé, fonctionnant au point triple de l'azote ($T=63,15K$
 $P=94$ torrs)

Dans ce cas, l'agent réfrigérant est de l'hélium gazeux sec, pris dans une bouteille classique (type B 50, AIR LIQUIDE), qui circule dans le serpentin précédent.

On réduit la pression au dessus du bain cryogénique à l'aide d'une pompe à vide à palettes. On atteint ainsi très facilement le point triple de l'azote liquide ($T=63,15$ K $P=94$ torrs). (diagramme figure (4))

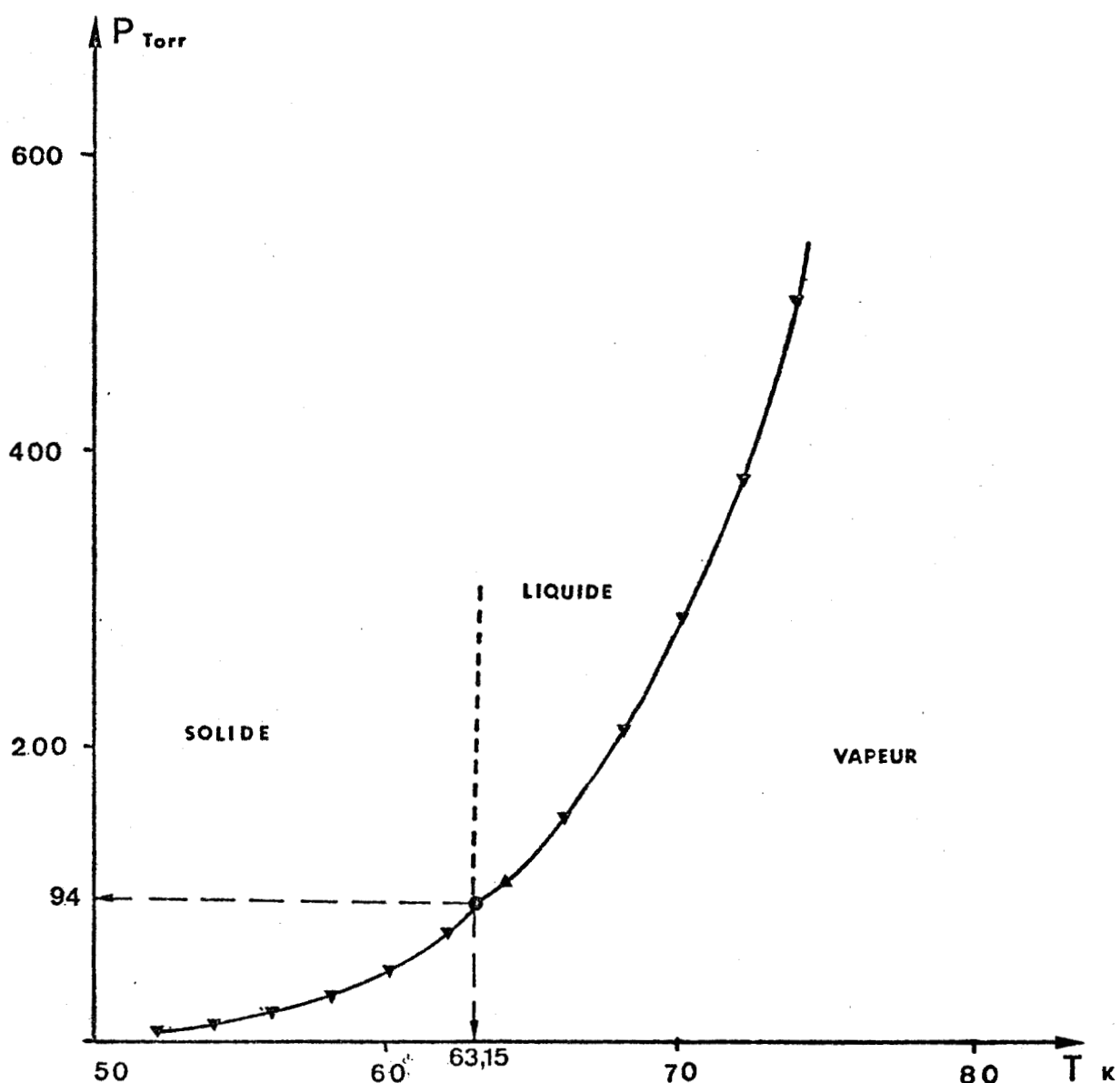


FIGURE (4) : Courbes de changement de phase de l'azote.
point triple $P=94$ torrs, $T=63,15$ K.

En maintenant ces conditions, la température de sortie est de 74 kelvins, en utilisant un flux laminaire.

L'inconvénient de ce dispositif est qu'il nécessite la présence continuelle d'un opérateur pour maintenir, dans le ballon, les conditions expérimentales.

Une automatisation basée sur le contrôle de la pression, par exemple, devrait être envisagée pour des mesures de très longue durée.

Nous avons utilisé ce mode de refroidissement pour effectuer les clichés de Weissenberg de la phase basse température d'un monocristal de benzil.

II - CRYOSTAT POUR DIFFRACTOMETRE A DEUX CERCLES.

L'étude par diffraction X d'un monocristal de benzil, à basse température, nécessite un dispositif cryogénique équipé d'un système de réglage permettant de modifier ou de corriger l'orientation du cristal, quelle que soit sa température.

Ceci nous a conduit à utiliser l'appareil que nous avons réalisé (G. ODOU et M. MORE (4,5)) et à en améliorer les performances.

Nous rappellerons brièvement, ci-après, son principe de fonctionnement. Nous examinerons plus en détail, sa mise en service et ses performances.

a) Le cryostat.

Représenté figure (5), il est entièrement en acier inoxydable, excepté les écrans thermiques, en cuivre. Il est totalement démontable. Les étanchéités sont obtenues par écrasement, soit d'un joint torique, soit d'un fil d'indium, suivant la température des pièces assemblées.

La chambre cristal (C) à refroidir est fixée sur le fond du réservoir interne (B). Deux procédés de refroidissement sont possibles : par conduction ou par flux gazeux. Le choix de l'un ou de l'autre dépend de la nature du cristal ou de l'étude à entreprendre.

Pour les cristaux moléculaires, où il est indispensable d'abaisser lentement la température, d'éviter des gradients trop importants dans le cristal, d'éviter le vide à cause de la sublimation, le procédé par flux gazeux est toujours souhaitable. Il en est de même lorsqu'on est tenu de travailler à des températures intermédiaires à celles d'ébullition des fluides cryogéniques.

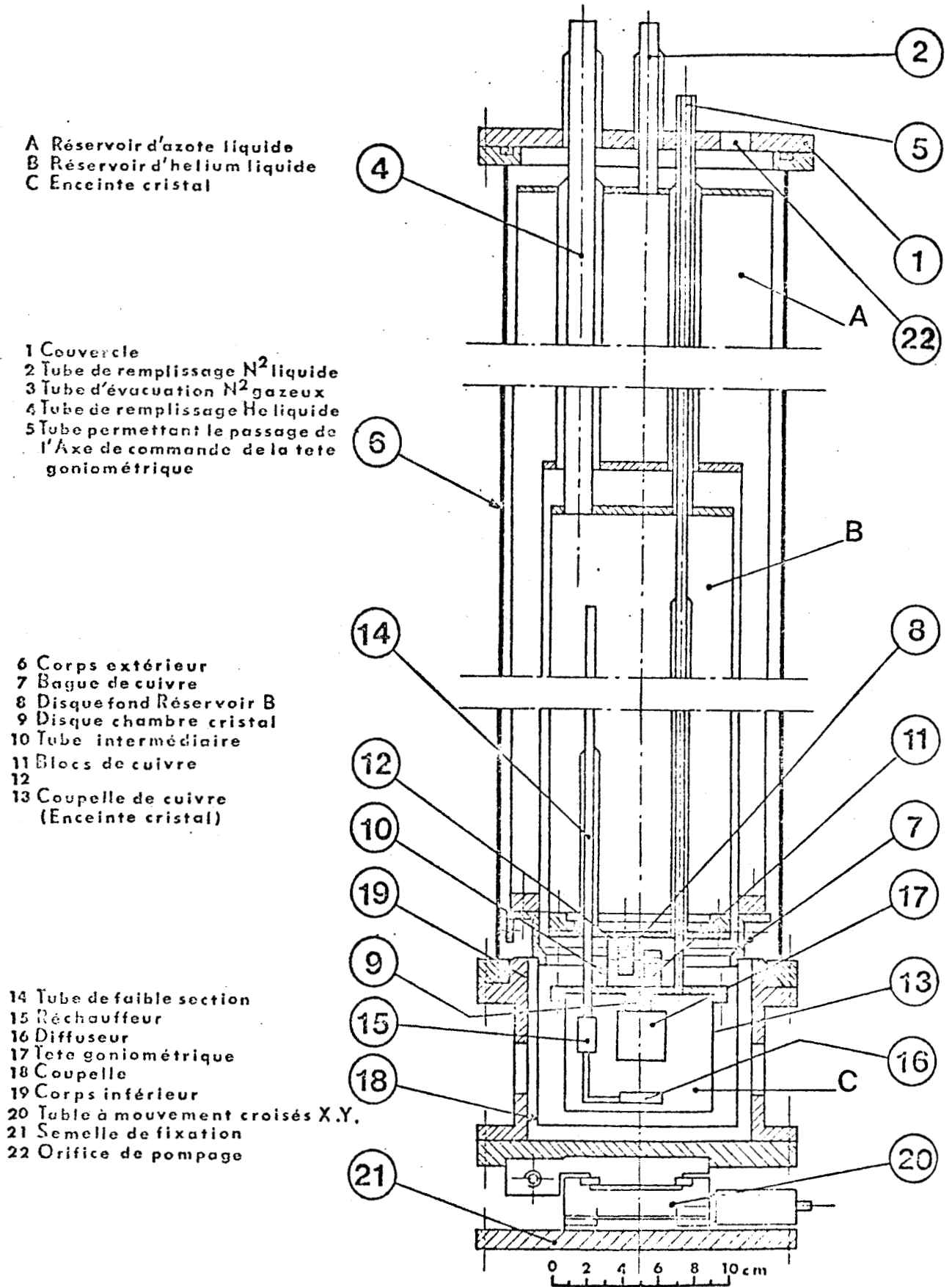


Figure 5 Coupe schématique du Cryostat



Pour utiliser le mode de refroidissement par conduction, on diminue l'impédance thermique de la liaison de la chambre (C) au fond du réservoir, en établissant le contact thermique entre les blocs de cuivre (11) et (12), soudés respectivement sur les disques (8) et (9).

Par contre, la méthode par flux gazeux nécessite une impédance de liaison la plus grande possible. Le contact entre les blocs de cuivre étant supprimé, la chambre (C) n'est solidaire du réservoir que par le tube en acier inoxydable (10) percé de nombreux trous latéraux pour augmenter son impédance thermique. L'agent réfrigérant est alors un courant gazeux, évaporé à partir du liquide par une résistance chauffante et guidé, jusqu'au cristal, par le tube de faible section (14). Avant de sortir de ce conduit par le diffuseur (16), la vapeur passe sur le réchauffeur (15) qui fixe sa température. Ce réchauffeur est constitué d'une résistance bobinée de 50 ohms logée dans un tube à chicanes, en laiton. Le diffuseur est adapté à la forme du cristal, pour le baigner parfaitement dans le flux gazeux.

La chambre cristal (C) est entourée de l'écran thermique (18) fixé sur le réservoir (A) d'azote liquide. Avant la mise en froid, les zones intermédiaires sont vidées par l'orifice (22) relié au banc de pompage.

Les fenêtres transparentes aux rayons X, sont des ouvertures de 120 degrés, diamétralement opposées, effectuées dans les parties (13), (18) et (19). Elles sont en mylar. Pour limiter les pertes thermiques par rayonnement, l'écran (18) est recouvert, de façon non étanche, de mylar aluminisé.

Le dispositif de réglage du monocristal est schématisé figure (6).

Il est constitué d'une tête goniométrique classique, de marque STOE, qui comporte deux berceaux B_1 et B_2 en "germain silver", permettant d'effectuer deux rotations perpendiculaires autour du point O, centre de la tête goniométrique.

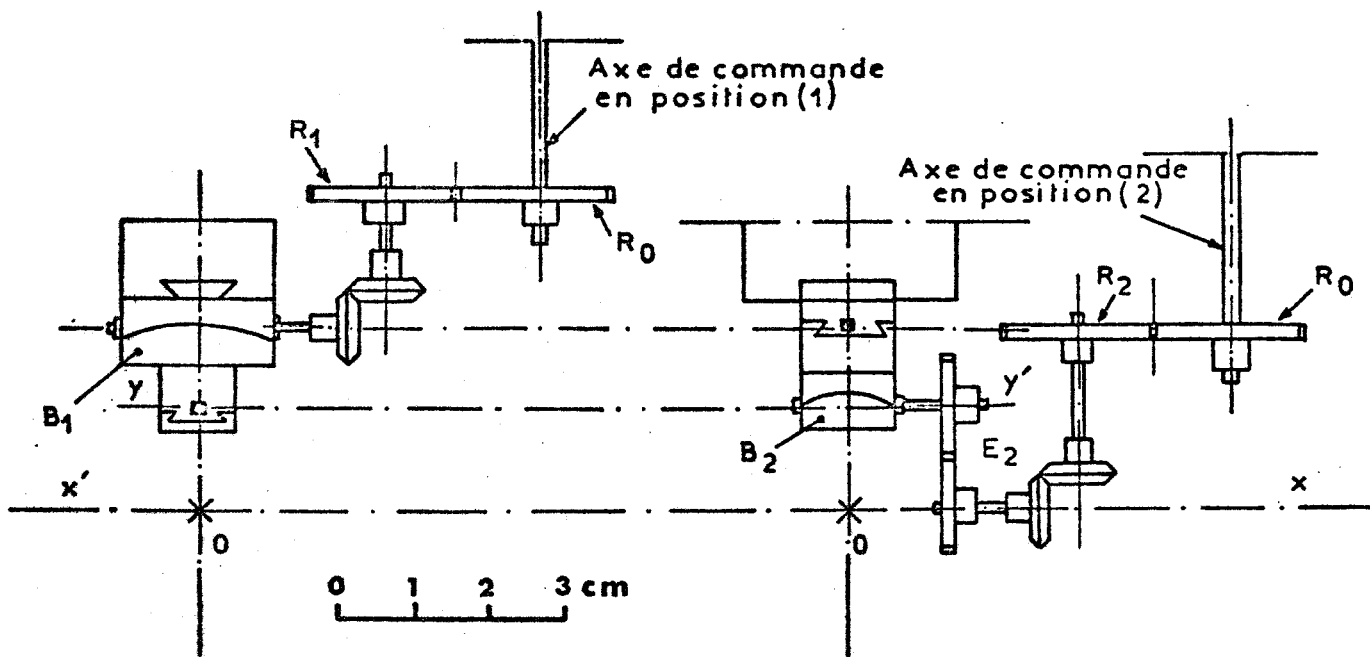


FIGURE (6) : Dispositif de réglage du monocristal.
a) position 1. b) position 2.

La commande de ces rotations se fait au sommet du cryostat par l'intermédiaire d'un tube, à l'extrémité duquel est fixée la roue dentée R_0 . Ce tube se translate dans le conduit (5), afin d'amener R_0 tangente à R_1 (position 1) ou à R_2 (position 2).

Un système simple permet de le verrouiller dans l'une ou l'autre de ces positions. En position intermédiaire le système est débrayé. Il n'y a plus contact entre les roues dentées, ce qui limite les échanges thermiques par conduction dans la tête goniométrique.

Quand R_0 est tangente à R_1 (figure 6a), elle peut entraîner l'engrenage conique solidaire de l'axe de commande du berceau B_1 .

Quant au berceau B_2 (figure 6b), le mécanisme est plus compliqué car, au cours de la rotation de B_1 , l'axe de commande YY' de B_2 décrit un arc de cercle, centré sur O centre de rotation de la tête goniométrique. L'engrenage E_2 , permet de reporter l'axe mobile YY' sur l'axe fixe XX' , passant par O . On peut ainsi faire varier B_2 , quelle que soit la position de B_1 .

Le système ainsi décrit, permet de commander de l'extérieur, à l'aide d'une seule commande, une rotation du cristal de plus ou moins quinze degrés autour de O , dans son plan et dans le plan perpendiculaire.

Il n'y a aucun problème d'étanchéité du tube de commande, étant donné qu'il constitue avec le tube (5), le conduit d'évacuation d'hélium gazeux.

L'élément sensible à la température est, soit une résistance au germanium étalonnée de 75 à 1,5 kelvins, soit une résistance au platine étalonnée de 300 à 20 kelvins. Les courbes d'étalonnages correspondantes sont données planches I et II.

L'atelier d'électronique de l'UER de physique a conçu et réalisé le régulateur de température dont le schéma figure planche III et dont le principe de fonctionnement est le suivant :

Deux sources de courant alternatif, parfaitement symétriques, génèrent dans la sonde et dans la résistance de précision (AOIP), deux tensions dont la différence est amplifiée avant détection synchrone.

Afin d'éviter les dérives thermiques des composants actifs et passifs, on travaille d'une part en alternatif à la

fréquence d'un kilohertz et, on utilise d'autre part un détecteur synchrone. Il permet de fournir sélectivement la tension d'erreur, en amplitude et en signe, proportionnelle à l'écart entre la valeur de la sonde et de la résistance de consigne.

Cette tension d'erreur, après amplification, commande la puissance dissipée dans la résistance du réchauffeur.

Afin d'être toujours dans les meilleures conditions de régulation, dans toute la gamme de température (300 à 10 K) le gain de boucle, la constante de temps et la puissance sont réglables indépendamment.

b) Mise en service. Performances du cryostat.

Pour le mettre en service, il faut initialement établir le vide d'isolement. Il est un critère de réussite de toute expérience réalisée à très basse température avec cet appareil.

La pression limite dans le cryostat, connecté au banc de pompage du laboratoire, est de $5 \cdot 10^{-5}$ torr. Après un démontage de l'appareil, pour changer le cristal par exemple, cette pression est atteinte après trois heures de pompage environ.

A ce moment, le réservoir (A) est rempli d'azote liquide. Le cryostat est alors déconnecté du banc de pompage. La pression, qui était devenue très faible lors du remplissage, remonte pour se stabiliser entre 10^{-5} et $5 \cdot 10^{-6}$ torr. Cette pression se maintiendra, toute la durée de l'expérience, par cryopompage.

Lorsque l'appareil a atteint, dans ces conditions, sa température d'équilibre, voisine de 140 K, la consommation d'azote liquide est de 0,3 litre par heure environ.

Si l'on a choisi le mode de refroidissement par flux gazeux, trois domaines de température d'utilisation sont à distinguer :

i) de 300 à 140 K.

Il est inutile, dans ce cas d'utiliser un liquide cryogénique dans le réservoir (B). L'agent réfrigérant est ici un gaz sec (azote ou hélium) envoyé depuis l'extérieur dans le réservoir (B). Le débit du gaz est fixé à 20 litres par heure environ.

On règle ainsi la température du cristal, à mieux qu'un dixième de degré dans toute la gamme de température citée.

Cette méthode est particulièrement intéressante car elle offre une autonomie de fonctionnement très grande : plusieurs semaines avec une bouteille d'hélium gazeux (type B 50 AIR LIQUIDE).

ii) de 140 à 80 K.

Ici, le réservoir (B) est rempli d'azote liquide, et le gaz vaporisé sert d'agent réfrigérant.

En général, l'évaporation due aux pertes thermiques du cryostat est suffisante. Elle permet, par exemple, de réguler la température du cristal à 80 K pendant cinq jours, avec 1,5 litres d'azote liquide dans le réservoir (B).

Pour une température supérieure, la consommation est plus importante car l'impédance thermique de la liaison n'est pas infinie; l'autonomie est divisée par deux environ à 140 K.

La stabilité de la température reste meilleure que 0,1 K dans toute la gamme de température.

iii) de 80 à 10 K.

Le fluide cryogénique est ici, l'hélium liquide.

Le principe de fonctionnement précédent est conservé, mais il est nécessaire de prendre des précautions particulières pour obtenir une bonne stabilité de la température.

En effet, la température des vapeurs, qui arrivent sur le réchauffeur, augmente quand le niveau d'hélium diminue dans le réservoir (B). Dès qu'elle devient supérieure à la température de consigne, il n'y a plus de régulation possible.

Pour y remédier, on maintient pratiquement constante la température des vapeurs, en augmentant progressivement l'évaporation de l'hélium liquide dans le réservoir (B). Ceci est nécessaire pour des températures inférieures à 30 K.

Cette méthode, nous a permis de travailler à 10, 20 et 30 K, avec une consommation de 0,2 litre de liquide par heure.

La stabilité de la température est très grande dans ce domaine (meilleure que 0,1 K).

Nous avons utilisé cet appareil dans les trois domaines de température précités, pour mesurer la dilatation de la maille d'un monocristal de benzil en phase haute et basse température.

B - P R E P A R A T I O N des M O N O C R I S T A U X

I) FABRICATION.

La formation des germes monocristallins nécessaires à la méthode de Weissenberg, s'est faite par abaissement lent de la température d'une solution saturée de benzil, soit dans le tétrachlorure de carbone, soit dans l'alcool éthylique.

Les meilleurs germes ont servi à initier la cristallisation d'une solution saturée de benzil dans le tétrachlorure de carbone pour former un gros monocristal, nécessaire aux études sur diffractomètre.

L'utilisation d'un tel solvant présente un inconvénient: les germes plus légers que CCl_4 flottent à la surface du liquide. Pour les immerger, il a fallu les percer et les lester.

Nous avons obtenu, par cette méthode, un monocristal d'environ $40 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$, de bonne qualité dans l'ensemble. Seules, les extrémités du cristal possèdent des défauts de transparence. Ces défauts sont décrits par H. KLAPPER (6) dans une étude par topographie X de monocristaux de benzil.

II) USINAGE.

Pour l'étude de la dilatation par diffractométrie X, nous avons taillé, dans le monocristal précédent, deux bâtonnets cylindriques ayant pour axes de révolution les axes cristallographiques \vec{b} et \vec{c} .

Cet usinage se fait à l'aide d'une scie à fil à dissolution (G. DEPREZ et H. FONTAINE) (7), en utilisant comme solvant le benzène. La méthode d'usinage et de découpage des cristaux est décrite par H. FONTAINE (8). Les échantillons obtenus ont :

- 1,2 mm de diamètre pour celui taillé suivant, \vec{c} .
- 1,0 mm de diamètre pour celui taillé suivant, \vec{b} .

PLANCHE I : Courbe d'étalonnage de la sonde au platine.

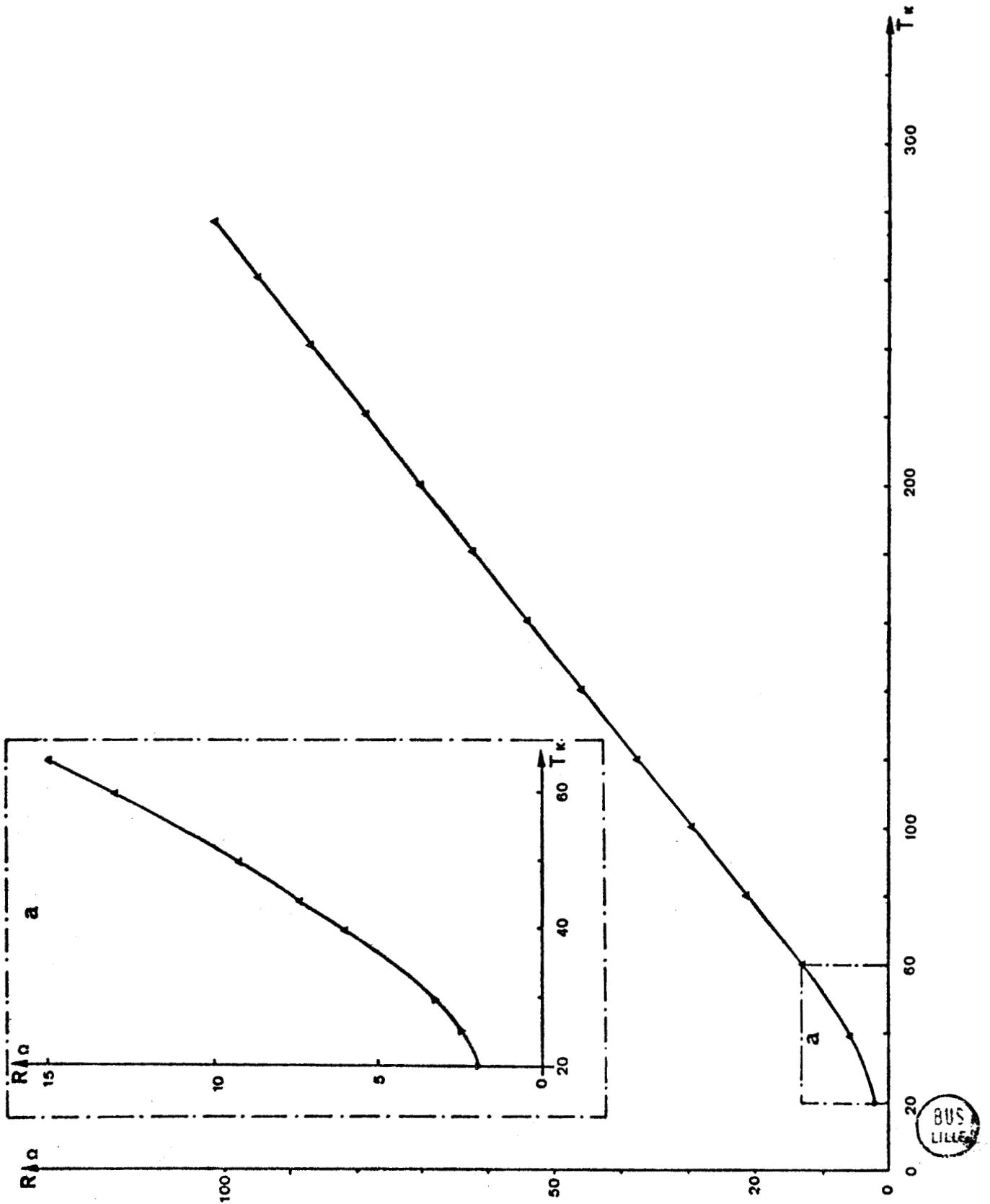
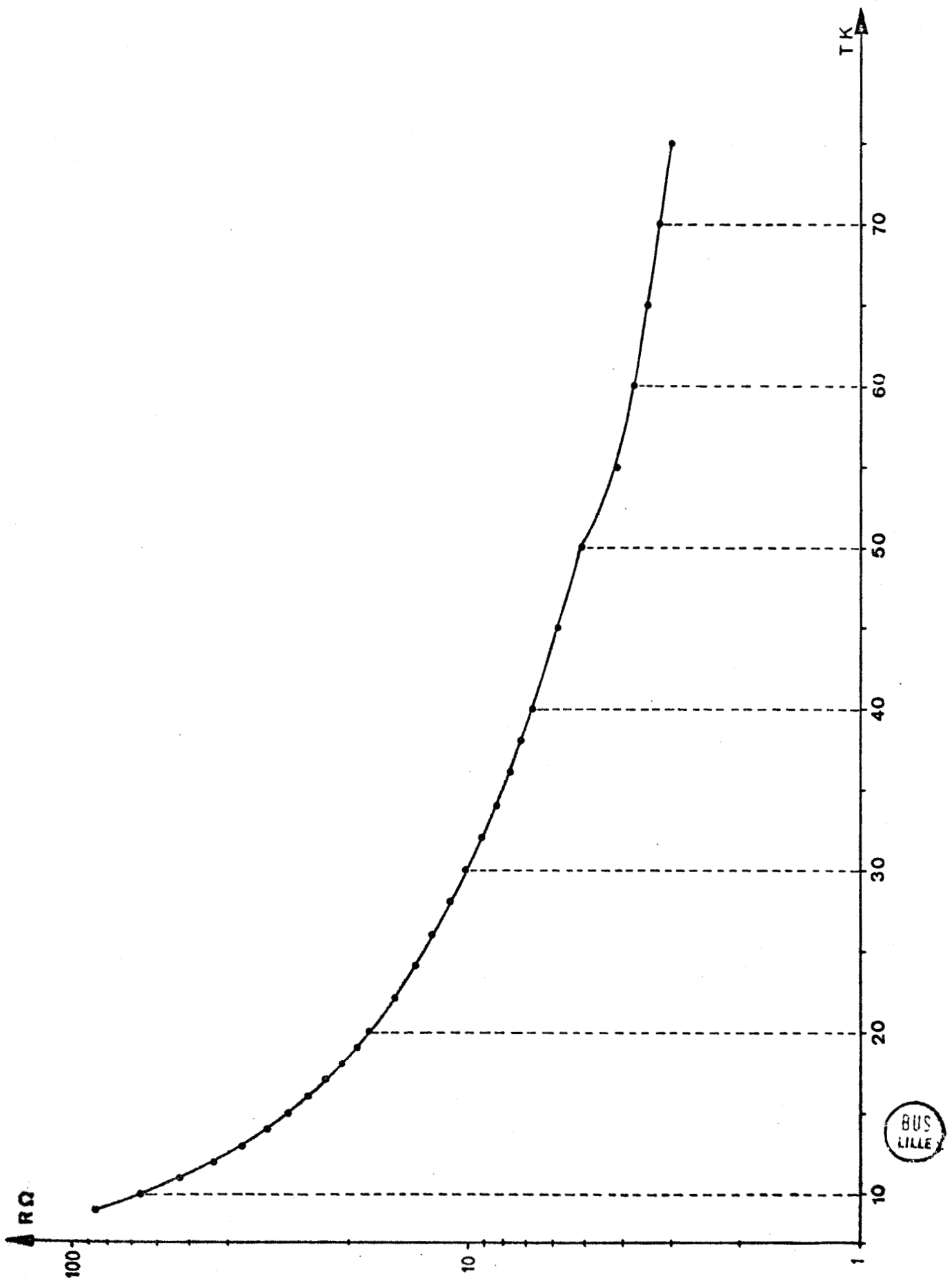
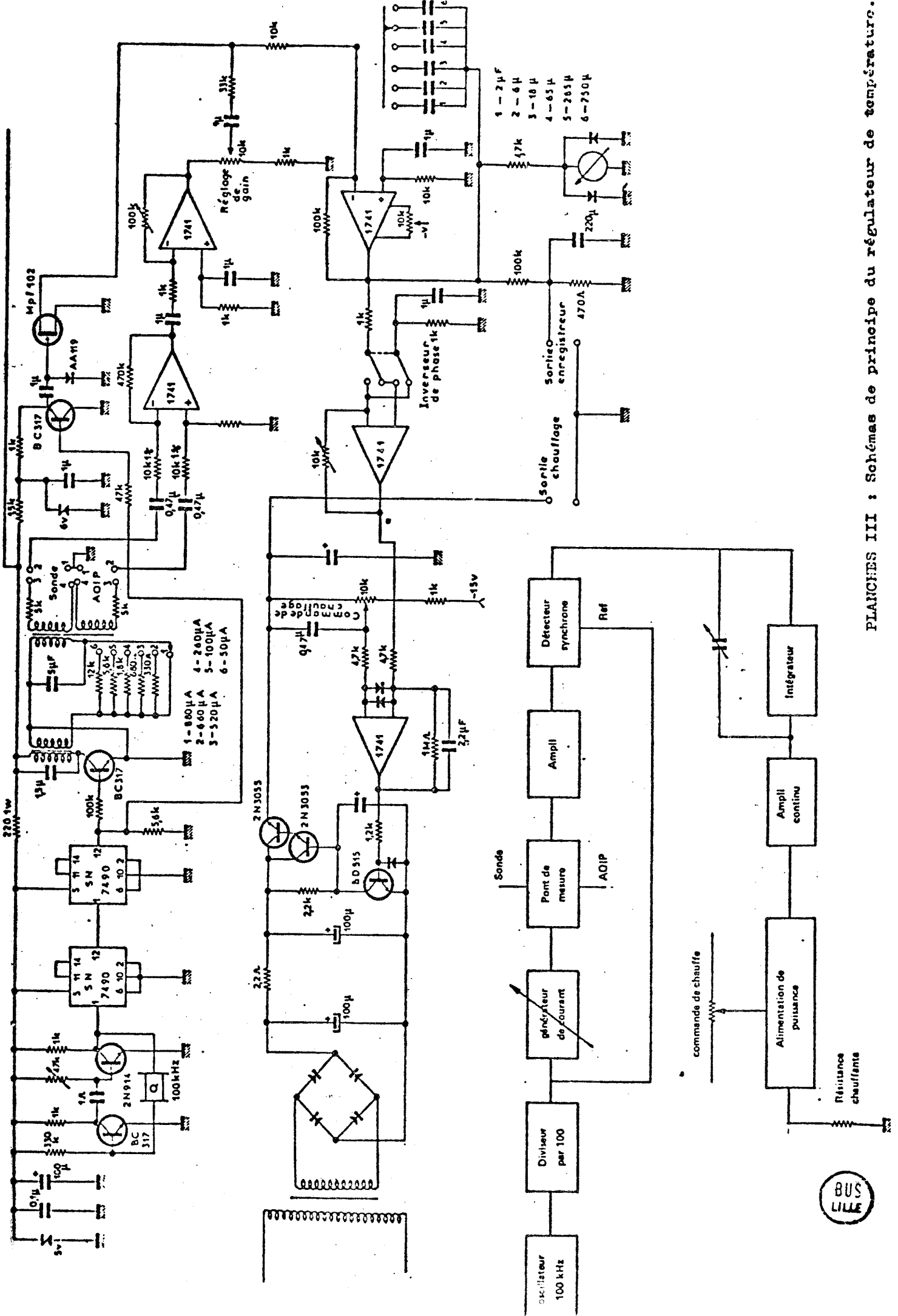


PLANCHE II : Courbe d'étalonnage de la sonde au germanium.



BUS
LILLE



PLANCHES III : Schémas de principe du régulateur de température.

CHAPITRE -2-

ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE DE LA

PHASE

BASSE TEMPERATURE DU

BENZIL

*

A - E T U D E du R E S E A U C R I S T A L L I N

dans la

P H A S E B A S S E T E M P E R A T U R E

I - R A P P E L D E L A S T R U C T U R E D A N S L A P H A S E H A U T E T E M P E R A T U R E .

Le cristal de benzil appartient au groupe spatial $P3_121$ (K. BECKER et H. ROSE) (9).

Il est décrit sur un réseau hexagonal dont les vecteurs de base \vec{a} et \vec{b} ont même module a , l'angle entre \vec{a} et \vec{b} est de $2\pi/3$, \vec{c} est perpendiculaire à \vec{a} et \vec{b} . (figure (7))

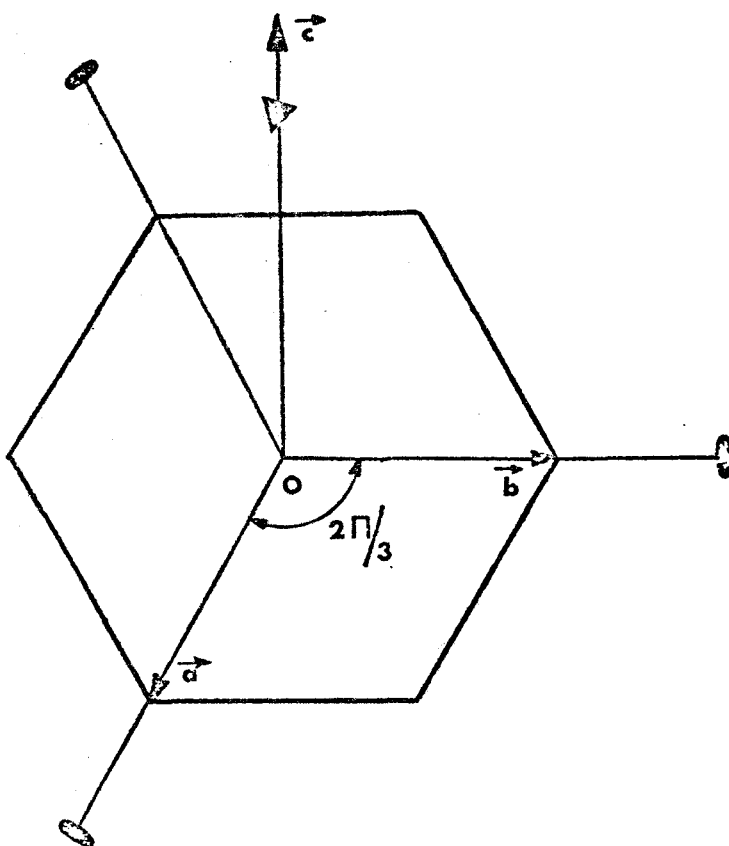


FIGURE (7) : La maille directe du benzil dans la phase haute température.

La molécule de benzil possède un axe d'ordre deux perpendiculaire à la liaison C - C, couplant les deux cycles benzéniques. Ces deux cycles font entre eux, un angle 2ϕ de 97,5 degrés, comme l'indique la figure (8), (S.A. SOLIN et A.K. RAMDAS) (10).

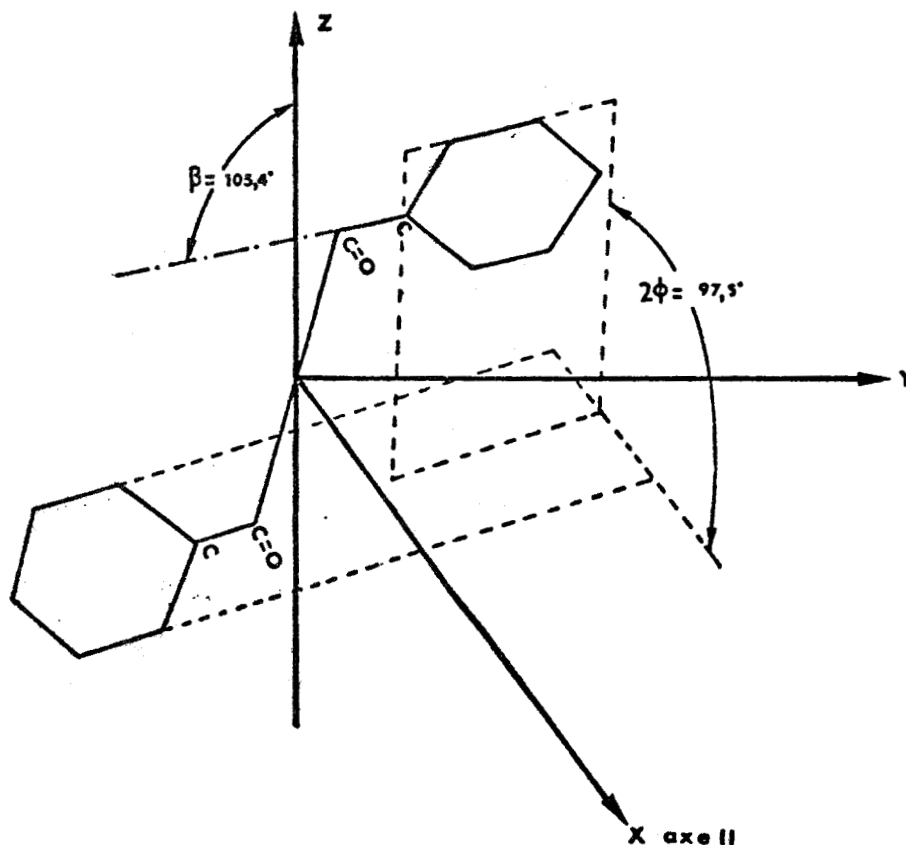


FIGURE (8) : Orientation de la molécule de benzil.

C.J. BROWN et R. SADANAGA (11) montrent que la maille primitive contient trois molécules disposées en hélice le long de l'axe \vec{c} (axe z_1), leurs axes d'ordre deux coïncidant avec les axes cristallographiques \vec{a} et \vec{b} . (figure (9))

Ils ont mesuré les paramètres de la maille

à 20°C

$$a = 8,376 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

$$c = 13,700 \pm 0,008 \text{ \AA}$$

à - 92°C

$$a = 8,267 \pm 0,006 \text{ \AA}$$

$$c = 13,407 \pm 0,026 \text{ \AA}$$

Ils en déduisent les coefficients de dilatation linéaire correspondants :

$$\alpha_a = \frac{\Delta a}{a \Delta T} = 118 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_c = \frac{\Delta c}{c \Delta T} = 195 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$$

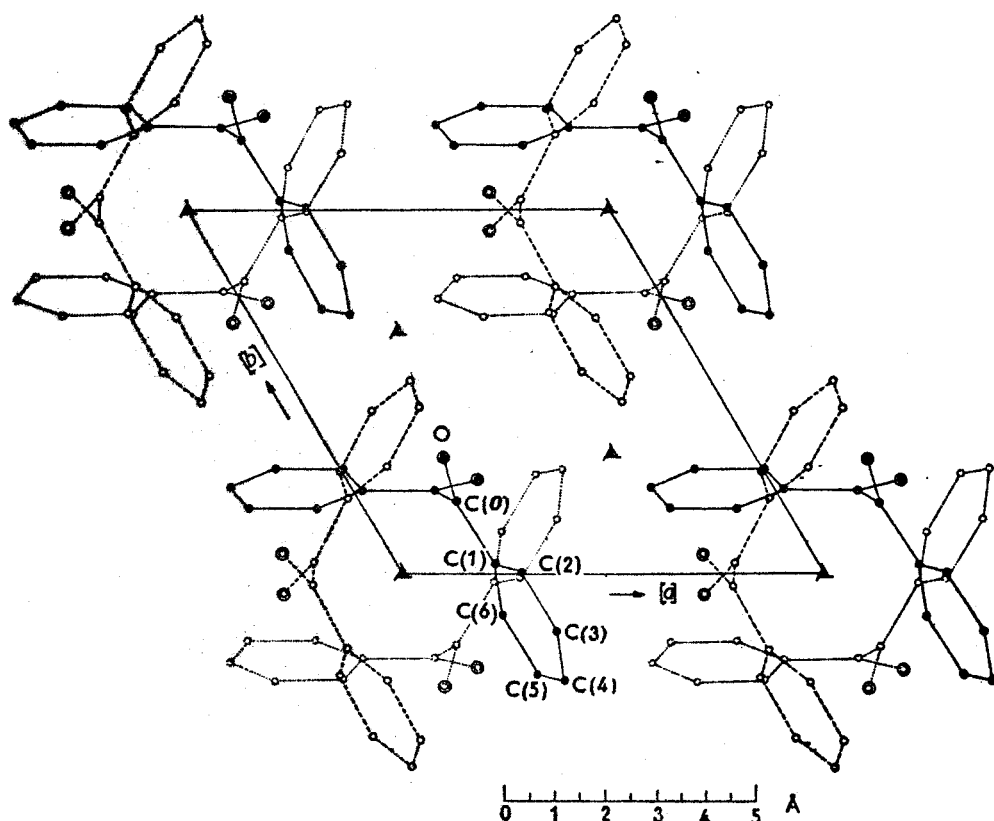
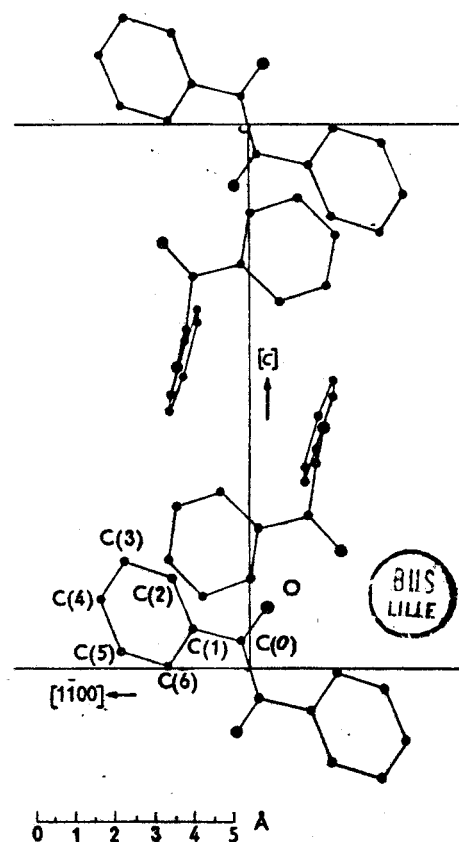


FIGURE (9) :-Projection des molécules dans le plan (001).
 en trait plein : $Z=0$. en pointillé long : $Z=1/3$.
 en pointillé fin : $Z=2/3$.
 :-Arrangement des molécules suivant l'axe c .



II - ESSAI DE DETERMINATION DU GROUPE D'ESPACE .

Dans la phase basse température, les diagrammes d'équinclinaison des strates (HK0), (HK1), (HK2), (HK3), (HOL) et (H1L) d'un monocristal, montrent un éclatement systématique de toutes les taches de diffraction, quels que soient les cristaux utilisés.

Cette séparation, faible et différente suivant l'indice de la tache considérée, donne une mauvaise définition de la réflexion et rend, dans un premier temps, inutile toute mesure d'intensité à partir des films obtenus.

Les planches IV et V montrent les clichés des strates (HK0) et (HOL) d'un cristal de benzil dans la phase haute et dans la phase basse température.

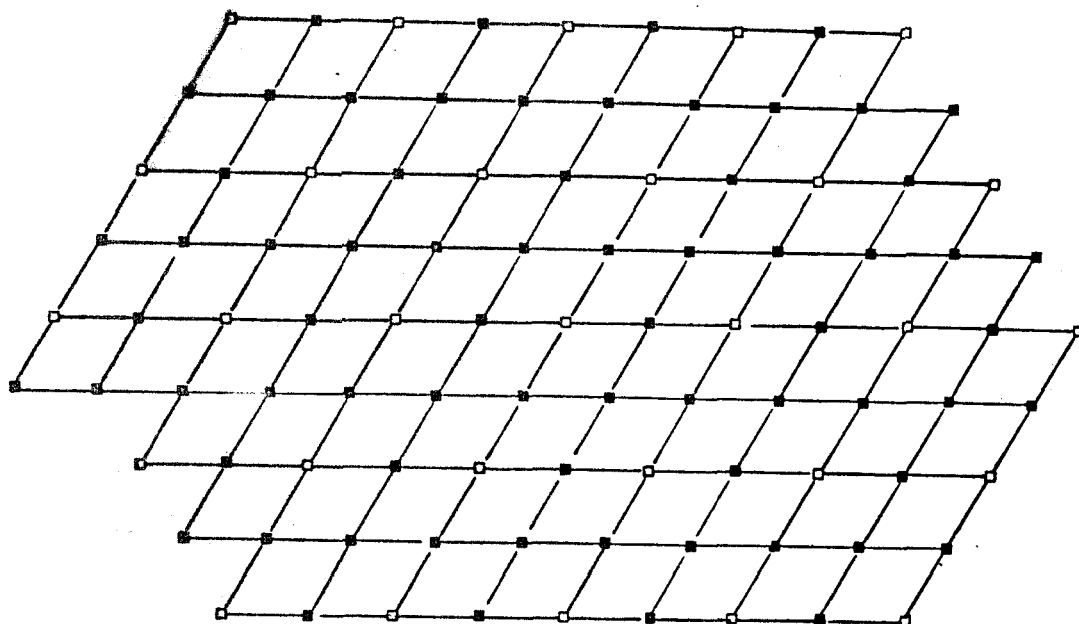
Dans ces conditions, il n'apparaît aucune extinction systématique caractéristique.

La symétrie de la phase haute température semble maintenue, à l'exception de l'axe hélicoïdal 3_1 qui devient un simple axe d'ordre trois. (les taches 00L existent quel que soit L)

La seule modification importante est l'apparition sur les clichés, de nouvelles taches le long des festons et de nouveaux festons, qui traduisent un doublement de paramètres du réseau cristallin, dans les directions $[H00]$ et $[OK0]$.

La figure (10), représentant le plan réciproque (HK0), construit à partir des clichés correspondants, met bien en évidence la symétrie du nouveau réseau et le doublement des paramètres.

Le groupe d'espace, dans ces conditions, peut être P321.



□ Réseau haute température

■ taches de surstructure basse température

FIGURE (10) : Plan réciproque (HKO) dans la phase basse température.

Le fait d'observer une séparation des taches de diffraction, conduit à penser, qu'au passage du point de transition, sous l'effet d'importantes tensions internes, soit que le réseau cristallin se macle, soit qu'il y a formation de domaines monocristallins, légèrement désorientés les uns par rapport aux autres comme l'annoncent P. ESHERICK et B.E. KOLHER (1).

Dans ce cas, la symétrie des clichés n'est certainement qu'une pseudosymétrie et le groupe spatial déterminé plus haut n'est qu'un pseudo-groupe.

Une étude systématique de l'éclatement des taches devrait nous permettre de vérifier l'une ou l'autre des hypothèses précédentes.

Il est important de noter qu'il ne s'agit pas d'une cassure du cristal. La transition de phase est totalement

réversible et l'éclatement des taches disparaît lorsqu'on franchit le point de transition vers les hautes températures. Seule la mosaïcité du cristal augmente légèrement lors du premier franchissement de la transition de phase.

III - INTERPRETATION DE LA SEPARATION DES TACHES.

Une étude bibliographique montre que l'on observe fréquemment des macles lors des changements de phase. (étude des ferroélectriques et des ferromagnétiques en particulier)

La symétrie diminue en passant le point de transition vers les températures inférieures.

Les éléments de macles possibles sont alors les directions de rangées ou de plans réticulaires qui étaient les éléments de symétrie dans la phase haute température et qui ne sont plus qu'éléments de symétrie approchée dans la phase basse température.

Toutes les macles résultant de ces pseudosymétries sont appelées : macles par pseudoméridrie. (CAHN 1954 (12))

L'effet d'un tel maillage est que chaque tache due à un individu de la macle coïncide ou presque, avec une tache due à l'autre individu.

C.T. GRAINGER (13) propose une méthode d'étude de la séparation de telles taches, à partir des clichés de Weissenberg des strates équatoriales, dans le cas où le maillage par pseudoméridrie est suspecté.

Nous avons appliqué cette méthode au cas du benzil. Aucune conclusion n'a pu être tirée car les taches apparaissent, tantôt doublées, tantôt triplées, sans aucune relation apparente entre leur intensité respective.

Dès lors nous avons entrepris l'étude, sur le diffractomètre à deux cercles, de la séparation des taches dans les strates équatoriales.

III -1 Etude expérimentale .

Nous avons monté successivement, sur le cryostat décrit au chapitre précédent, les bâtonnets monocristallins, ayant pour axes de révolution, les directions $[00L]$ et $[OKO]$; les résultats obtenus sont très caractéristiques :

a) dans le plan réciproque (HOL) :

i) Au passage de la transition de phase les directions \vec{A}^*_{HT} et \vec{C}^*_{HT} (haute température), tournent des angles 0,2 et 0,3 degré, dans le sens indiqué figure (11), pour devenir les directions \vec{a}^*_{BT} et \vec{c}^*_{BT} (basse température).

ii) l'angle entre les directions \vec{a}^*_{BT} et \vec{c}^*_{BT} n'est plus de $\pi/2$, mais de 89,50 degrés.

iii) Il existe une seconde rangée $(\vec{c}^*_{BT})'$ faisant un angle de 0,7 degré avec \vec{C}^*_{HT} .

iv) Il existe une seconde rangée $(\vec{a}^*_{BT})'$ faisant un angle de 0,5 degré avec \vec{A}^*_{HT} .

v) Les photographies des réflexions de type 006 et 1400 montrent successivement :

-Sur l'axe $(\vec{c}^*_{BT})'$ une tache unique, bien centrée par rapport au plan d'incidence.

-Sur l'axe \vec{c}^*_{BT} deux taches distinctes, écartées symétriquement par rapport au plan d'incidence et parfaitement superposées (figure (12)).

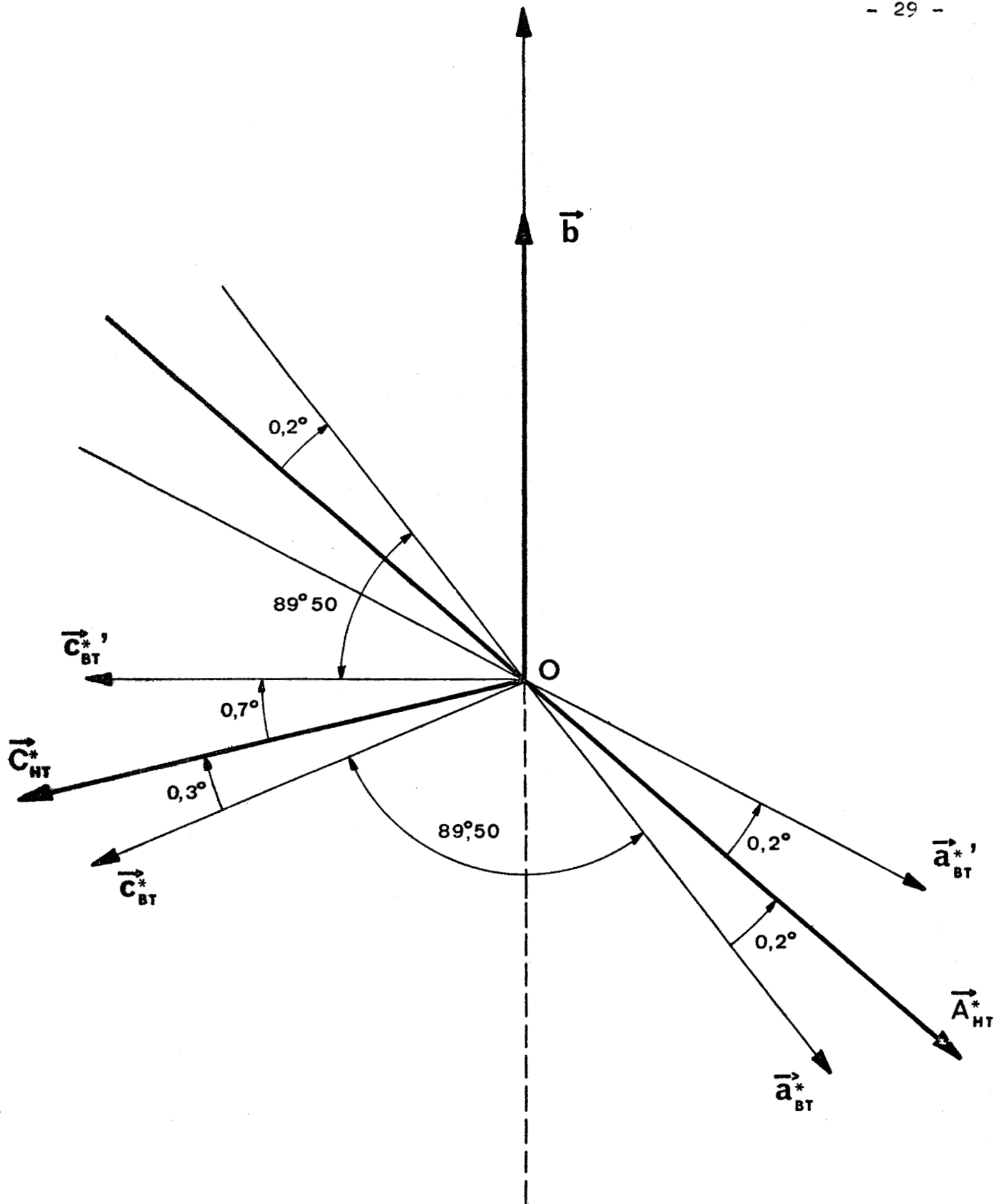


FIGURE (11) : Le réseau réciproque dans la phase basse température, à 80 kelvins.

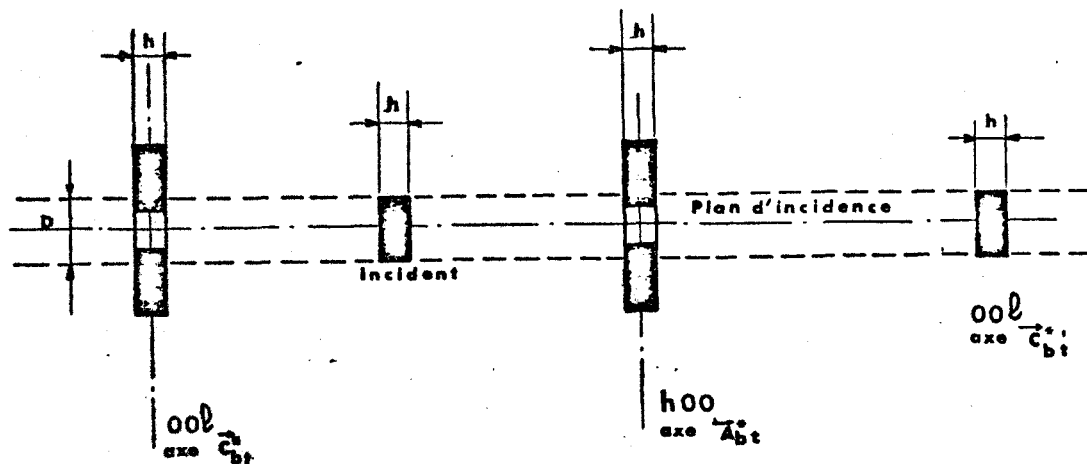


FIGURE (12) : L'éclatement des taches dans le plan (HOL) est perpendiculaire au plan d'incidence.

- sur l'axe \vec{a}^*_{BT} exactement la même disposition des taches que sur l'axe \vec{c}^*_{BT} .

- sur l'axe $(\vec{a}^*_{BT})'$, une tache unique, correspondant à un angle 2θ supérieur de 1,2 degrés à l'angle 2θ des taches sur l'axe \vec{a}^*_{BT} .

vi) L'écartement (D), mesuré sur le film placé contre la fente de réception, à 170 millimètres du cristal, est compris, entre 2 et 3 mm pour les réflexions du type 006 et 1400, et entre 1 et 1,5 mm pour la réflexion 003.

Ces mesures ne sont pas très précises car, il est impossible de déterminer exactement la position verticale du centre de gravité des réflexions. Elles sont d'intensité inégale sur toute leur hauteur, ce qui prouve que le réseau cristallin est très perturbé.

b) dans le plan réciproque (HK0).

Ici, aucune mesure n'a été réalisable, car toutes les réflexions sont structurées. En fait, à une rotation de un degré du cristal correspond, trois réfléchis non séparables. Dans ces conditions, le réglage du bâtonnet sur l'axe du goniomètre est impossible.

III - 2 Interprétation des résultats .

a) Hypothèse d'un réseau monoclinique :

Dans le plan réciproque (HOL), l'éclatement des taches s'effectue d'une part, symétriquement par rapport au plan d'incidence initial et d'autre part, parallèlement à l'axe de révolution du bâtonnet cristallin qui est un axe de symétrie d'ordre deux, dans la phase haute température. De plus, il existe un angle β^* de 89,50 degrés entre les directions \vec{a}_{BT}^* et \vec{c}_{BT}^* .

En considérant que l'axe d'ordre deux reste inchangé au cours de la transition de phase, ce qui n'est pas infirmé par les clichés de Weissenberg, le réseau serait monoclinique. La maille aurait un angle β^* de 89,50 degrés et comme axe d'ordre deux, l'un des trois axes d'ordre deux de la phase haute température.

Ces axes étant équivalents, il n'y a aucune raison, à priori, de choisir l'un plutôt que l'autre. Trois possibilités pourraient donc coexister et former des domaines monocristallins identiques, se répétant par la symétrie d'ordre trois comme le montre la figure (13).

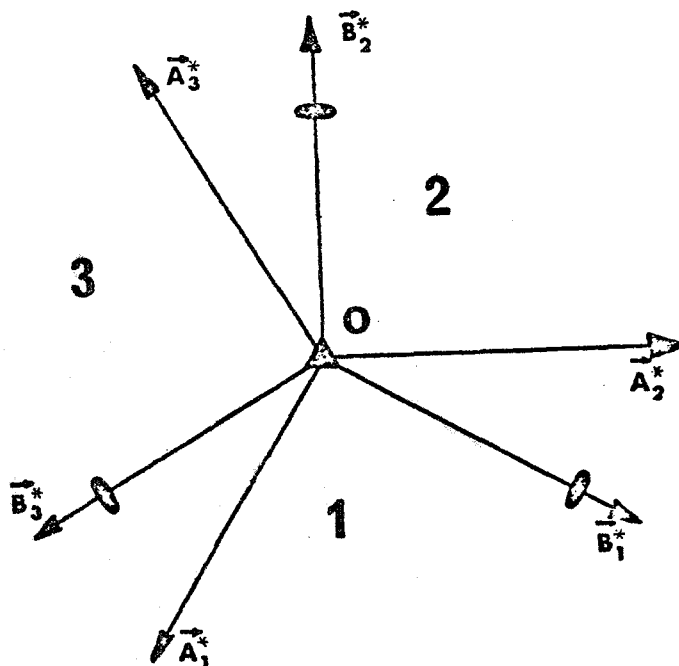


FIGURE (13) : Domaines monocristallins se répétant par la symétrie

Dans ce cas, le réseau réciproque d'un domaine est représenté figure (14), par rapport à un repère trirectangle, OXYZ.

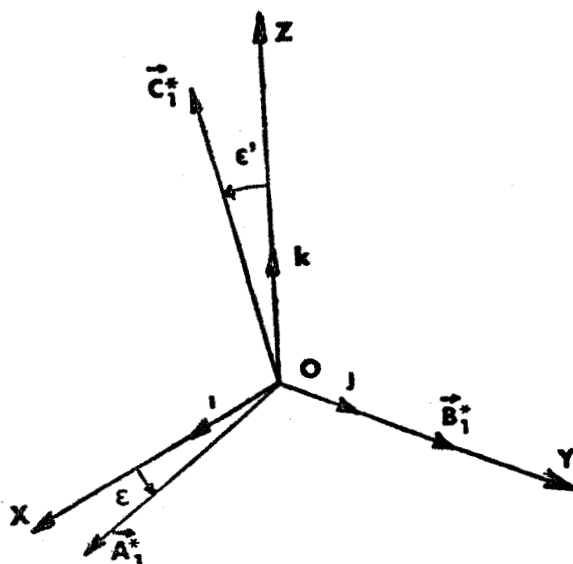


FIGURE (14) : La maille réciproque $OA_1^*B_1^*C_1^*$, d'un domaine dans l'hypothèse d'un réseau monoclinique.

En calculant, dans ce repère, les positions des taches $H_1K_1L_1$, $H_2K_2L_2$, et $H_3K_3L_3$, dues aux trois types de domaines, on obtient le réseau réciproque figure (15).

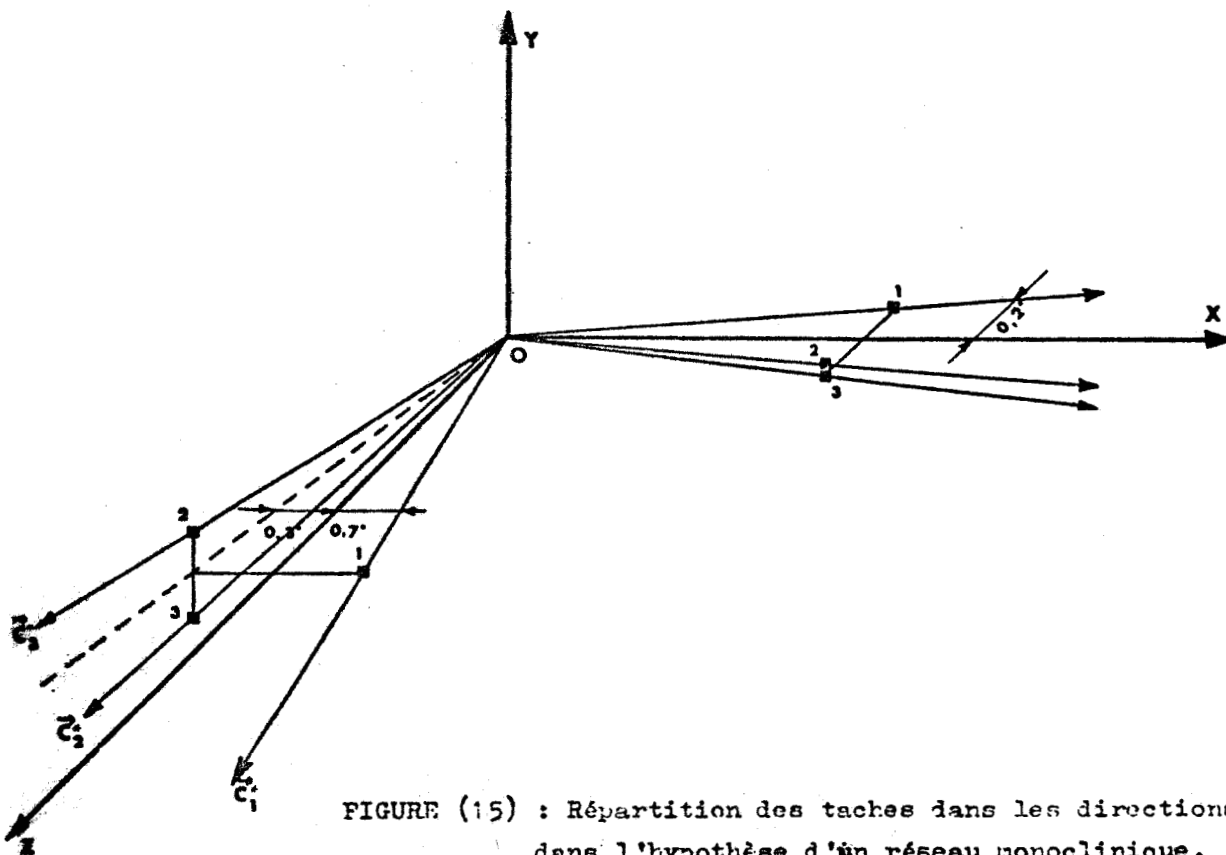


FIGURE (15) : Répartition des taches dans les directions X et Z, dans l'hypothèse d'un réseau monoclinique.

Il prouve que cette interprétation est mauvaise. En effet, elle rend compte de la séparation des taches le long de la direction \vec{C}^* , et montre que si le cristal tourne autour de Y, les rangées \vec{C}^*_2 et \vec{C}^*_3 entreront en même temps dans la sphère d'Ewald, de part et d'autre du plan équatorial, et donneront lieu à deux réflexions superposées, comme dans le cas de la figure (12).

Mais par contre, elle n'explique pas du tout ce qui se passe suivant X. Même en supposant que l'axe d'ordre deux varie légèrement de sa position, il est impossible de confirmer, dans l'hypothèse d'un réseau monoclinique, les résultats expérimentaux par le calcul.

B) Hypothèse d'un réseau triclinique:

Considérons le repère trirectangle OXYZ, et les réseaux réciproques haute et basse température $O\vec{A}^*\vec{B}^*\vec{C}^*$ et $O\vec{a}^*_1\vec{b}^*_1\vec{c}^*_1$ (figure (16)).

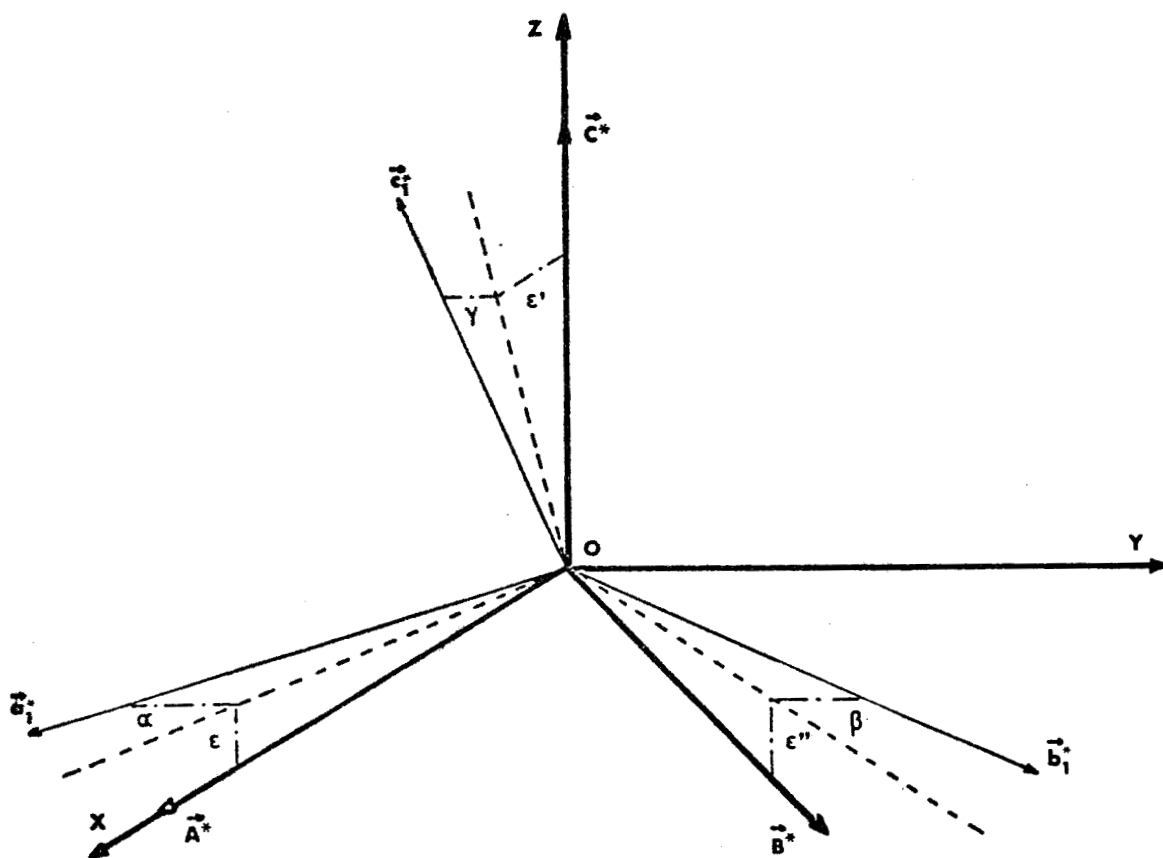


FIGURE (16) : Le réseau réciproque triclinique par rapport au repère trirectangle OXYZ.

Soient ε , ε' , ε'' , α , β , γ , les déplacements angulaires des rangées \vec{A}^* , \vec{B}^* , \vec{C}^* , dans les plans XOZ, XOY, YOZ. Les angles ε , ε' , ε'' , ont été mesurés directement lors de l'étude expérimentale précédente.

$$\begin{aligned} \varepsilon &= + 0,2^\circ \\ \varepsilon' &= + 0,3^\circ \\ \varepsilon'' &= + 0,2^\circ \end{aligned}$$

Les angles α , β , γ , se déduisent des mesures de l'écartement (D) des réflexions sur les photographies, comme l'indique la figure (17).

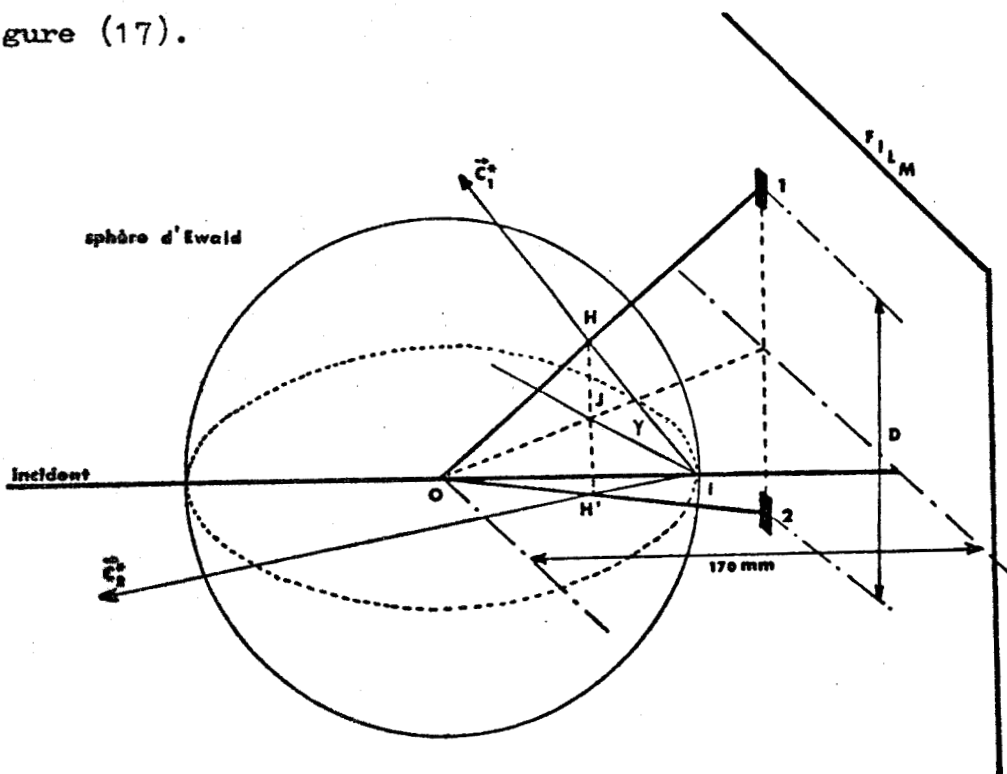


FIGURE (17) : Les rangées \vec{C}_1^* et \vec{C}_2^* entrent en même temps dans la spère d'EWALD et donnent les réflexions 1 et 2. La valeur de γ se déduit de la valeur de l'écartement (D).

Il en résulte que :

- γ est compris entre $0,48^\circ$ et $0,72^\circ$
- α est égal à β et est compris entre $0,22^\circ$ et $0,34^\circ$.

Soit M_1 , une tache du réseau réciproque. Le vecteur \vec{OM}_1 , tel que :

$$\vec{OM}_1 = (H_1 a^*) \vec{i} + (K_1 b^*) \vec{j} + (L_1 c^*) \vec{k}$$

aura pour composantes, dans le repère OXYZ : (\vec{i} , \vec{j} , \vec{k} sont les vecteurs unitaires portés par les axes)

$$\begin{vmatrix} X_1 \\ Y_1 \\ Z_1 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \cos \epsilon \cos \alpha & 1/2(\cos \beta \cos \epsilon'' - \sqrt{3} \sin \beta) & \cos \gamma \sin \epsilon' \\ -\sin \alpha & 1/2(\sin \beta + \sqrt{3} \cos \beta \cos \epsilon'') & -\sin \gamma \\ \cos \alpha \sin \epsilon & \cos \beta \sin \epsilon'' & \cos \gamma \cos \epsilon' \end{vmatrix} \begin{vmatrix} H_1 a^* \\ K_1 b^* \\ L_1 c^* \end{vmatrix}$$

S'il existe trois types de domaines, au voisinage de la tache M_1 , se trouvent deux taches M_2 et M_3 , dues aux autres domaines, tels que :

$$\vec{OM}_2 = (H_2 a^*) \vec{i} + (K_2 b^*) \vec{j} + (L_2 c^*) \vec{k}$$

$$\vec{OM}_3 = (H_3 a^*) \vec{i} + (K_3 b^*) \vec{j} + (L_3 c^*) \vec{k}$$

La matrice de passage précédente permet d'obtenir les composantes de ces vecteurs, dans les repères $OX_2Y_2Z_2$ et $OX_3Y_3Z_3$ qui coïncident avec OXYZ, par rotation de 120° ou de 240° , autour de l'axe Z.

En conséquence, ils auront pour composantes dans le repère OXYZ :

$$\begin{vmatrix} X_1' \\ Y_1' \\ Z_1' \end{vmatrix} = |R| \begin{vmatrix} X_2 \\ Y_2 \\ Z_2 \end{vmatrix} \quad \begin{vmatrix} X_1'' \\ Y_1'' \\ Z_2'' \end{vmatrix} = |R'| \begin{vmatrix} X_3 \\ Y_3 \\ Z_3 \end{vmatrix}$$

Où $|R|$ et $|R'|$ sont les matrices rotation autour de l'axe Z.

Les résultats de ce calcul, pour les taches voisines de 006 et 1400 sont portés dans le tableau I .

Ils montrent :

TABLEAU I

	X	Y	Z
Domaine 1	$6c * \sin \epsilon'$	$- 6c * \sin \gamma$	$6 c *$
Domaine 2	$3c * (\sqrt{3} \sin \gamma - \sin \epsilon')$	$3c * (\sqrt{3} \sin \epsilon' + \sin \gamma)$	$6 c *$
Domaine 3	$-3c * (\sqrt{3} \sin \gamma + \sin \epsilon')$	$3c * (\sin \gamma - \sqrt{3} \sin \epsilon')$	$6 c *$
Domaine 1	$14a *$	$- 14a * \sin \alpha$	$+14a * \sin \epsilon$
Domaine 2	$14a *$	$14a * \sin \beta$	$-14a * \sin \epsilon''$
Domaine 3	$14a * + 7a * 3(\sin \beta + \sin \alpha)$	$7a * (\sin \beta - \sin \alpha)$	$+14a * (\sin \epsilon'' - \sin \epsilon)$
Les cosinus sont pris égaux à un dans tout le calcul			

i) Pour les taches 006, un accord parfait avec les mesures. En effet on retrouve trois taches disposées en triangle autour de l'axe Z.

Les deux taches superposées, notées 1 et 2 figure (18) sont à 0,3 degré de l'axe Z; la tache 3 est à 0,67 degré de Z. Nous avons mesuré 0,3 et 0,7 degré.

ii) Pour les taches 1400, un désaccord avec les résultats expérimentaux :

Les taches, notées 1 et 2, symétriques par rapport à X, ne se trouvent pas superposées et la tache 3 ne correspond pas à celle trouvée par diffraction X.

Mais on remarque, à partir du tableau I, que pour être en accord avec les résultats du paragraphe III-1, c'est à dire que deux taches dues à deux domaines différents aient la même cote Z, il suffit que :

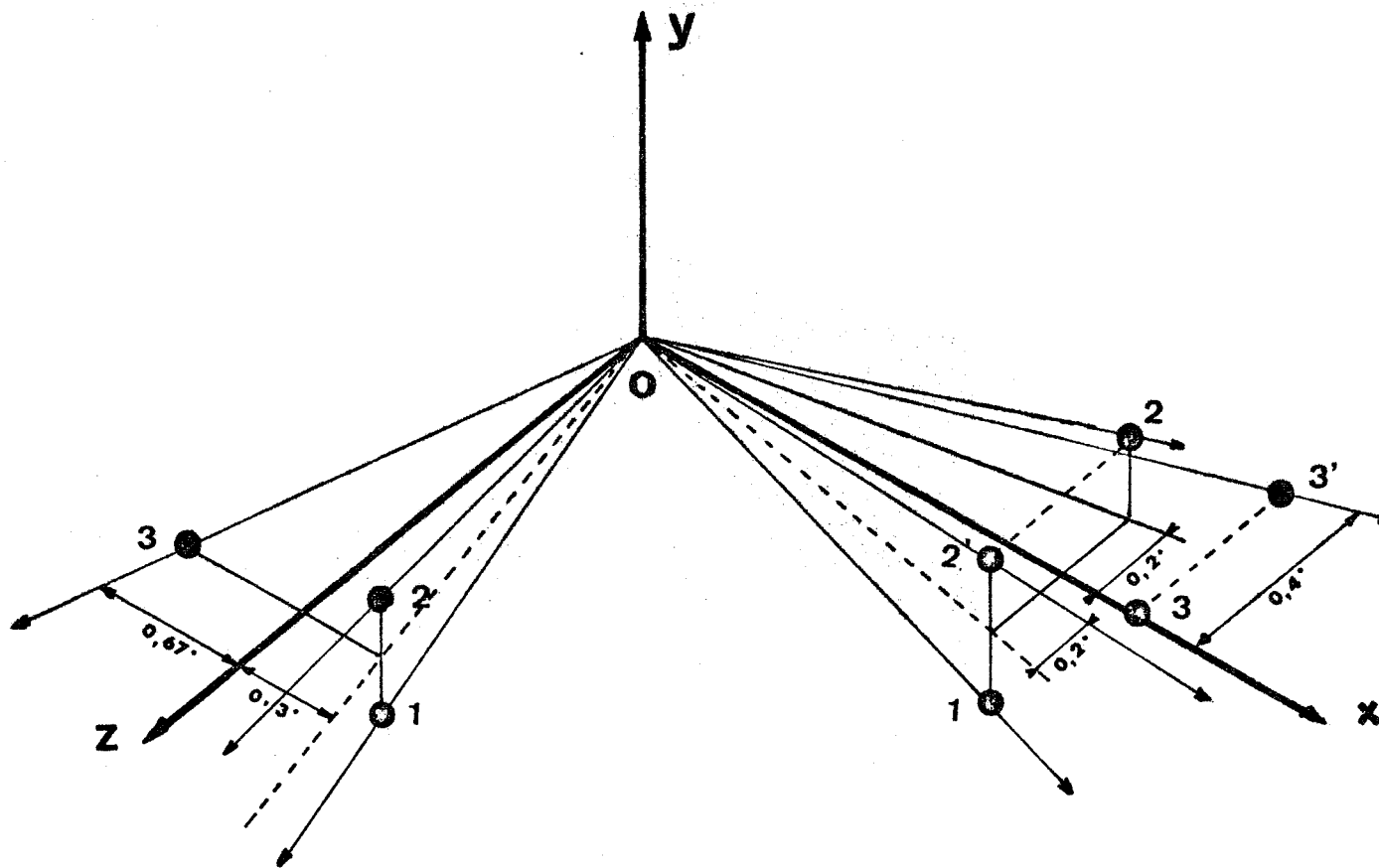


FIGURE (18) : Hypothèse d'un réseau triclinique.

- suivant l'axe Z : Répartition des taches 006 dues aux trois domaines (1, 2 et 3)

- suivant l'axe X : Taches 1400 dues aux trois domaines.

1, 2 et 3 $\epsilon = \epsilon'$

1, 2' et 3' $\epsilon = -\epsilon'$



$$\varepsilon = -\varepsilon''$$

En effet, dans ce cas, la tache 1 ne change pas de position, la tache 2 vient en 2' à 0,2 degré de X, la tache 3 en 3' à 0,4 degré de X. (figure (18))

De plus, la tache 3' correspond à un angle 2θ supérieur de un degré à celui des taches 1 et 2', ce qui est en accord avec les mesures.

IV - LE RESEAU RECIPROQUE BASSE TEMPERATURE.

Il ressort du calcul précédent, que l'hypothèse d'un réseau triclinique en phase basse température, confirme tous les résultats expérimentaux, à condition d'avoir :

$$\varepsilon = -\varepsilon''$$

Cette relation est vérifiée expérimentalement car, quel que soit l'axe de rotation du bâtonnet cristallin (\vec{a} ou \vec{b}), dans l'étude au diffractomètre, on obtient toujours les résultats donnés figure (11), ce qui impose la condition précédente.

En effet, considérons la projection des trois types de domaines dans le plan XY (figure (19)).

Les axes \vec{C}^*_1 , \vec{C}^*_2 , \vec{C}^*_3 se projettent aux sommets d'un triangle équilatéral centré sur O.

Compte tenu de la symétrie d'ordre trois, on voit que, si \vec{OA}^*_1 pivote dans le sens positif ($\varepsilon > 0$), \vec{OB}^*_1 pivote dans le sens négatif ($\varepsilon < 0$). Par conséquent, que l'on étudie le plan $\vec{OA}^*_1\vec{C}^*_3$ ou le plan $\vec{OB}^*_1\vec{C}^*_2$, on retrouve toujours la géométrie de la figure (11) à 180° près.

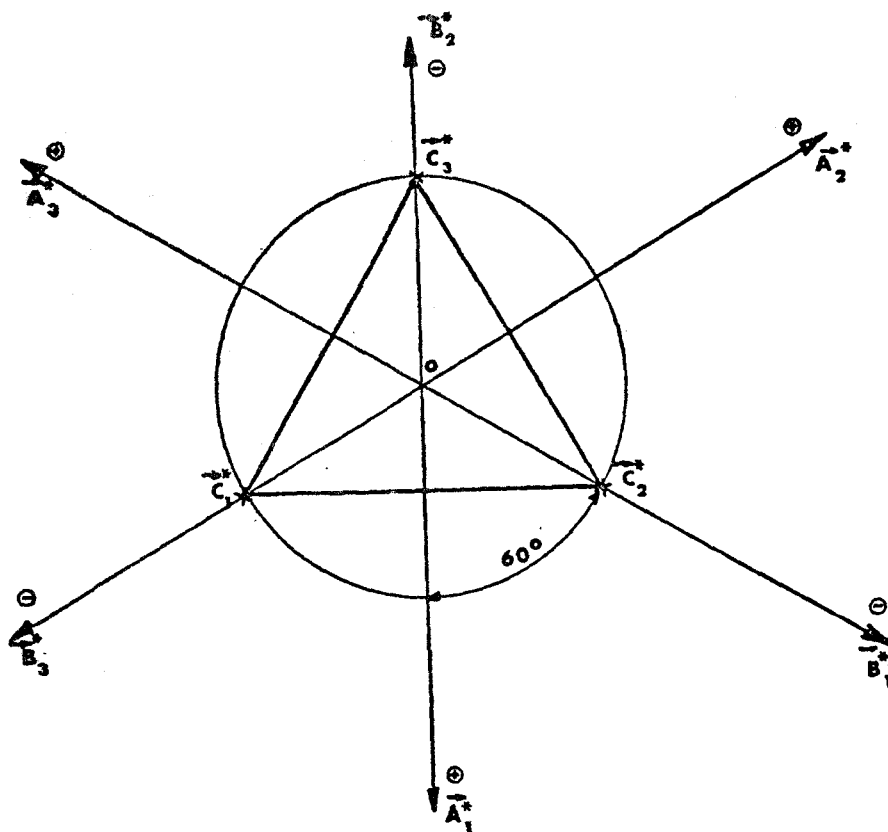


FIGURE (19) : Projection dans le plan XY des trois domaines. Les axes C^*_1, C^*_2, C^*_3 se projettent aux sommets d'un triangle équilatéral.

Le problème maintenant, est de savoir si la solution trouvée :

$\epsilon = 0,2^\circ$	$\alpha = \alpha$ moyen mesuré	$= 0,28^\circ$
$\epsilon' = 0,3^\circ$	$\beta = \beta$ moyen mesuré	$= 0,28^\circ$
$\epsilon'' = -0,2^\circ$	$\gamma = \gamma$ moyen mesuré	$= 0,60^\circ$

est unique, car en fait, aux angles α, β, γ , on a donné un sens positif arbitraire.

Envisageons tous les cas possibles :

- i) $\alpha = \beta = +0,28^\circ$: c'est le cas étudié, nous avons vu qu'il était solution
- ii) $\alpha = \beta = -0,28^\circ$: est à exclure car la tache 1400 due au domaine 3 aurait un angle 2θ plus petit que celui des taches 1 et 2'.
- iii) $\alpha = -\beta = +0,28^\circ$: à exclure pour la même raison.

- iv) $\gamma = +0,60^\circ$: cas étudié, est solution.
- v) $\gamma = -0,60^\circ$: est également solution, il entraîne une rotation de $2\pi/3$ des taches 1,2,3, sur leur position.

Il apparait donc, que la seule solution possible, est celle où :

$$\beta = + 0,28^\circ$$

avec une ambiguïté sur γ ($\gamma = +0,6^\circ$ ou $\gamma = -0,6^\circ$), qu'il est impossible de lever avec nos mesures.

Néanmoins, la géométrie du réseau réciproque devient maintenant beaucoup plus claire.

La figure (20) montre la maille réciproque de la phase basse température.

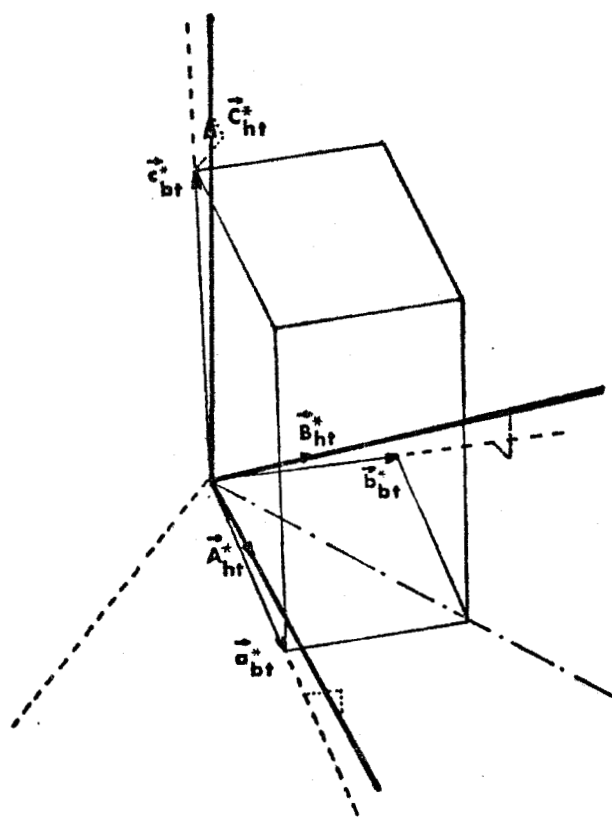


FIGURE (20) : La maille réciproque basse température.

Ses angles, déterminés à 80 kelvins, sont :

pour $\gamma = + 0,6^\circ$

$\alpha^* = 90,80^\circ$
$\beta^* = 89,50^\circ$
$\gamma^* = 60,60^\circ$

pour $\gamma = - 0,6^\circ$

$\alpha^* = 89,50^\circ$
$\beta^* = 90,80^\circ$
$\gamma^* = 60,60^\circ$

où

- γ^* est l'angle des directions \vec{a}^* et \vec{b}^*
- β^* est l'angle des directions \vec{c}^* et \vec{a}^*
- α^* est l'angle des directions \vec{b}^* et \vec{c}^*

Le réseau direct et le réseau réciproque de la phase basse température, sont représentés figure (21) par rapport aux réseaux de la phase haute température.

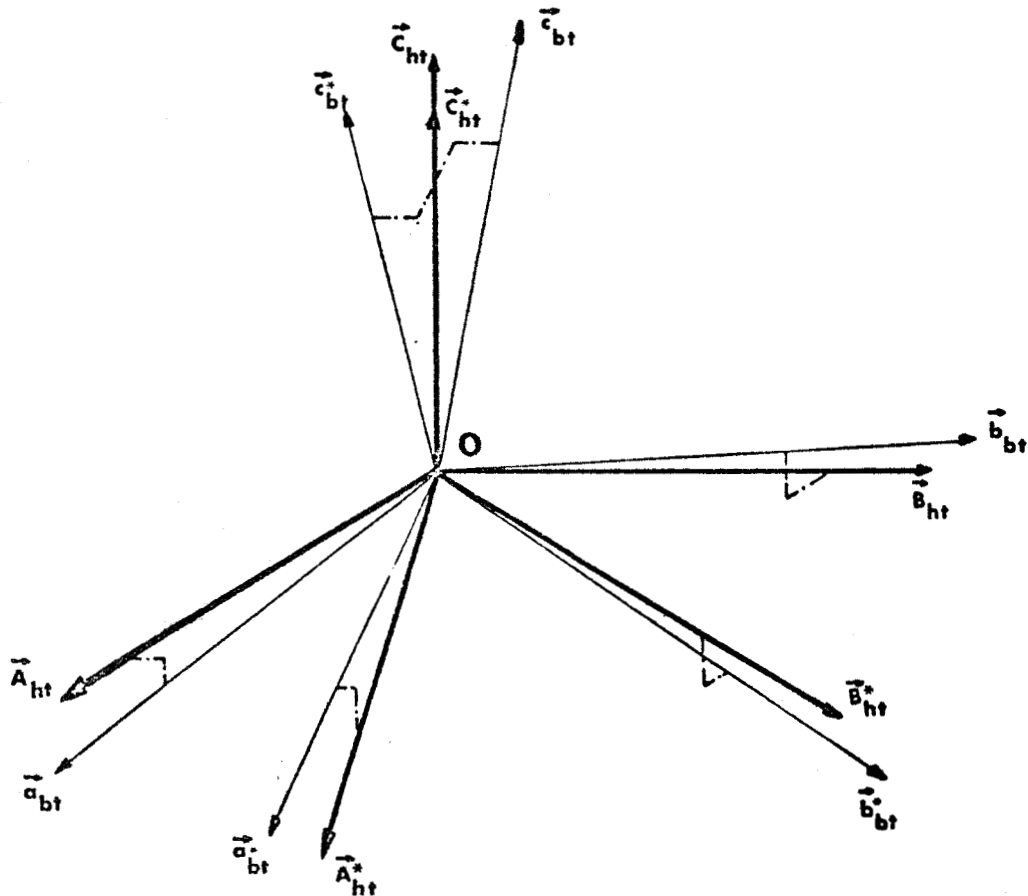


FIGURE (21) : Les réseaux réciproques haute et basse température.

Les paramètres de la maille directe, à 80 kelvins, sont :

$$\begin{aligned} a &= 16,576 \pm 0,005 \text{ \AA} & \alpha &= 88,80^\circ \pm 0,1^\circ \quad (\text{ou } 91,0^\circ) \\ b &= 16,578 \pm 0,005 \text{ \AA} & \beta &= 91,00^\circ \pm 0,1^\circ \quad (\text{ou } 88,8^\circ) \\ c &= 13,330 \pm 0,005 \text{ \AA} & \gamma &= 119,40^\circ \pm 0,1^\circ \end{aligned}$$

Les paramètres a et b sont sensiblement égaux au double du paramètre correspondant de la maille hexagonale de la phase haute température.

En résumé, le réseau rhomboédrique du benzil, se transforme à la transition de phase, à 84 kelvins, en un réseau triclinique assez complexe, formé de domaines monocristallins, s'arrangeant, autour de l'axe \vec{C} , suivant la symétrie d'ordre trois.

Le déplacement des axes cristallographiques, occasionné par cette modification, est très faible. Il correspond pour un domaine donné, à une rotation du plan (001), autour de la rangée $[II0]$, qui est l'un des axes de symétrie d'ordre deux du réseau haute température.

Le déplacement de l'axe \vec{C} , introduit une ambiguïté sur la détermination du réseau. Mais il y a lieu de penser, que ces deux rotations peuvent coexister par raison de symétrie. Seule la structure de la phase basse température, peut permettre de lever ce doute.

Le groupe de symétrie, en phase basse température, est P1, avec une pseudosymétrie P321 liée à l'existence de domaines. La maille triclinique a des paramètres a et b, sensiblement doubles de ceux de la maille hexagonale haute température.

Nous allons voir maintenant comment évoluent les paramètres en fonction de la température.

B - E T U D E D E L A D I L A T A T I O N

Les mesures des paramètres en fonction de la température n'ont pu être faites que dans le plan (HOL) où les réflexions, dues aux différents domaines, se superposent exactement (paragraphe précédent).

Nous n'avons donc mesuré que c^* , a^* , et β^* l'angle des directions $\overline{a^*}$ et $\overline{c^*}$, en fonction de la température.

I - TECHNIQUE DE MESURE.

Toutes les mesures ont été effectuées sur un goniomètre à deux cercles SIEMENS du laboratoire.

Le bâtonnet monocristallin, préalablement collé sur la tête goniométrique du cryostat, est centré sur l'axe du diffractomètre.

La géométrie, du faisceau incident de rayons X issu d'un tube à anticathode de cuivre, est telle que, l'intensité de sa partie utile, couvrant tout le diamètre du cristal, soit constante.

Les réflexions sont détectées, dans le plan équatorial, par transmission, avec comme récepteur, un compteur à scintillation, en fente large.

Les raies observées, par rotation du cristal, ont un profil symétrique et la détermination de l'angle 2θ de BRAGG se fait par la mesure de 4θ , l'angle entre deux réflexions symétriques par rapport au faisceau incident (figure (22)).

Cette méthode, précise, car on pointe les raies à un centième de degré près, conserve néanmoins une erreur systématique, due à l'excentrement du cristal sur l'axe du goniomètre.

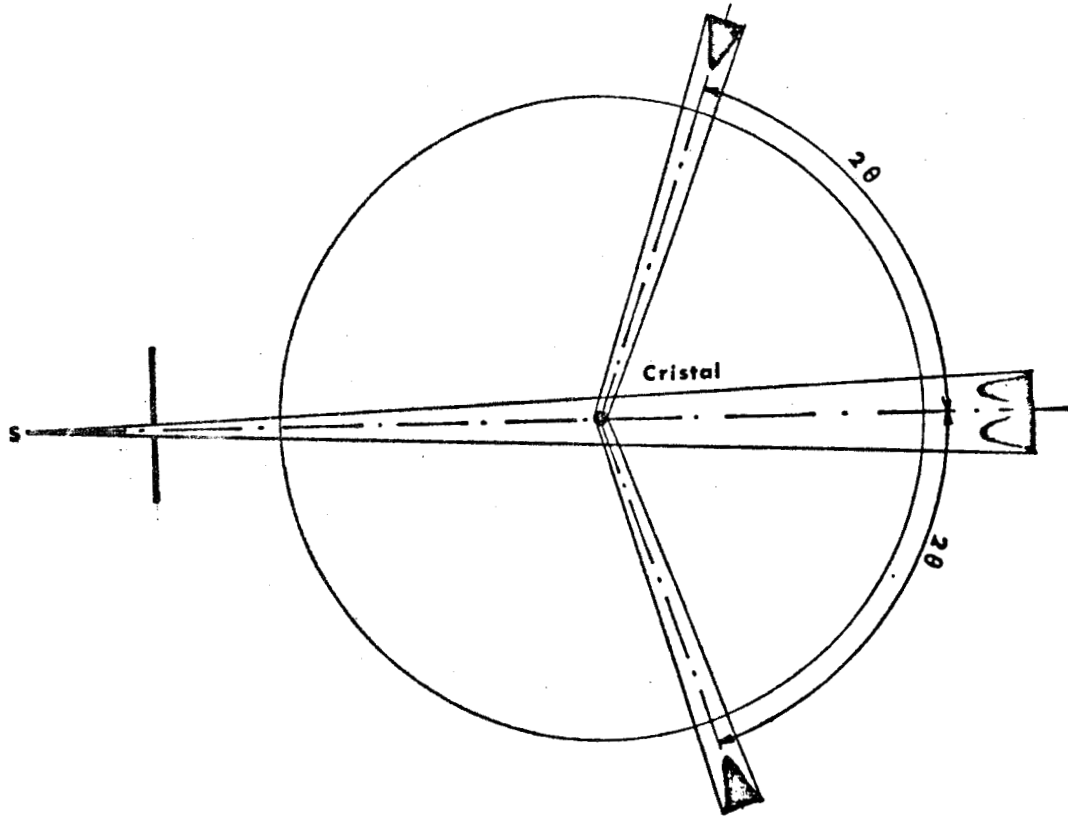


FIGURE (22) : Géométrie du montage X utilisé pour la mesure des paramètres.

Nous décrivons ici, un procédé de réglage qui permet de centrer l'échantillon avec un minimum d'erreur, quand il a été préréglé à la lunette.

Soit C le centre du goniomètre, I le centre du cristal et $e = |\vec{IC}|$ l'excentrement.

$$\vec{IC} = \vec{IA} + \vec{AC} \quad (\text{figure (23)})$$

Posons $t = |\vec{IA}|$, l'excentrement transversal et $l = |\vec{AC}|$, l'excentrement longitudinal, par rapport à la direction du rayon moyen incident.

La méthode consiste, par deux mesures successives, à estimer t et l.

Considérons une famille de plans réticulaires (P) en position de réflexion. Le maximum d'intensité correspond à un

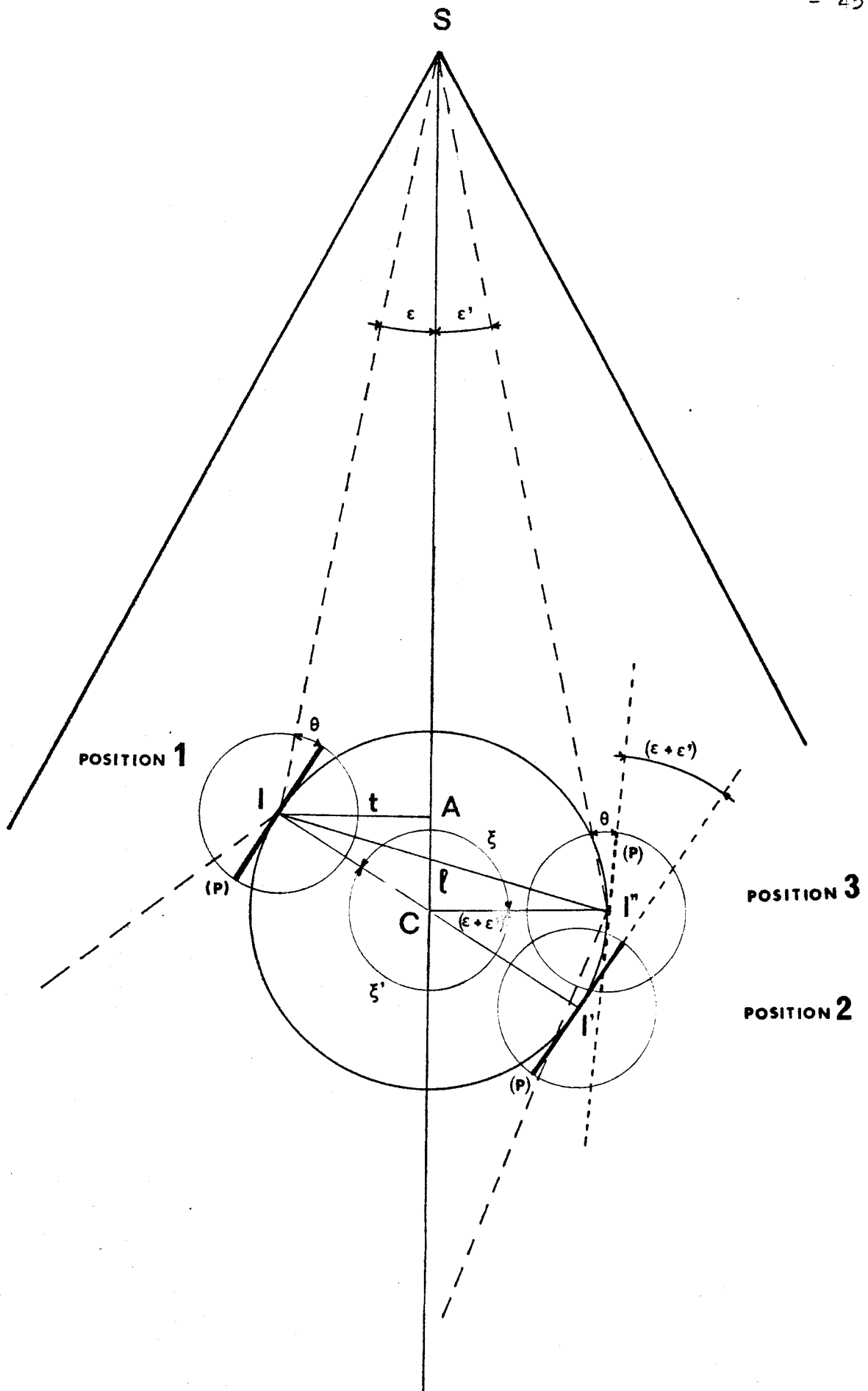


FIGURE (23) : L' excentrement IC du cristal sur l'axe du goniomètre est décomposé en deux excentrementes T et L
La mesure de $\epsilon + \epsilon'$ permet de corriger le cristal

rayon incident SI faisant l'angle θ de BRAGG avec les plans (P) (position 1). Ce rayon SI est incliné de l'angle ϵ sur le rayon moyen incident SC .

Soit ω_1 le repère angulaire de la position 1 du cristal.

En tournant le cristal de 180° , I vient en I'. (position 2). Pour observer le maximum d'intensité de la raie dans le compteur resté dans la même position que précédemment, il faut amener (P) à faire l'angle θ avec SI', c'est à dire, que le cristal doit tourner de l'angle $(\epsilon + \epsilon')$ et se trouver dans la position 3. (ϵ' est l'angle d'inclinaison de SI" sur SC).

Si ω_2 est le repère angulaire du cristal dans la position 3, il vient :

$$\omega_1 - \omega_2 = \xi = 180^\circ - (\epsilon + \epsilon')$$

La connaissance de cet angle $(\epsilon + \epsilon')$ nous permet de déterminer II" :

$$II'' = SC (\epsilon + \epsilon')$$

Or, en première approximation II" vaut deux fois l'excentrement transversal t.

Disposant de deux translations perpendiculaires, il est facile d'effectuer cette correction si l'on a pris soin de repérer les axes cristallographiques, par rapport aux translations, lors du collage du cristal.

Il est à remarquer, que l'angle ξ mesuré, peut être supérieur ou inférieur à 180° , suivant le sens de rotation du cristal pour passer de la position 1 à la position 3.

Cette correction faite, on vérifie que le maximum d'intensité des réflexions correspond bien à une rotation de 180° du cristal ($\xi = 180^\circ$).

Le cristal est alors sur le rayon moyen incident (figure (24)).

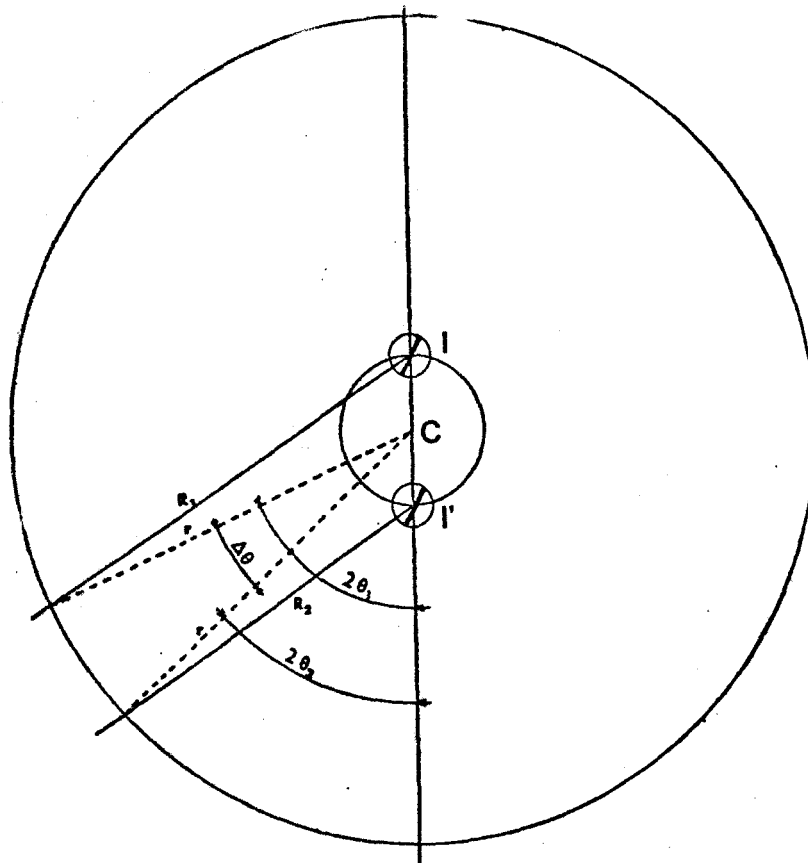


FIGURE (24) : La correction de l'excentrement IC suivant le rayon moyen incident se fait par la mesure de la position des réfléchis R_1 et R_2 .

Une mesure de la position des réfléchis R_1 et R_2 , à cristal fixe, nous permet maintenant de déterminer l'excentrement :

$$|\overrightarrow{IC}| = l$$

En effet, si $\Delta\theta$ est l'écart angulaire entre les réfléchis R_1 et R_2 , et si r est le rayon du goniomètre, on en déduit :

$$l = r \Delta\theta / \sin 2\theta = 2l$$

On peut, par conséquent, faire la correction.

Cette méthode de réglage n'est valable que si le faisceau incident a angulairement une intensité constante. La limite de sa précision ne dépend essentiellement que de la qualité du cristal (mosaïcité) et de sa forme, qui sont des facteurs déterminants pour le profil des réflexions.

Il faut réitérer ce réglage à chaque modification importante de la température ou à chaque intervention sur le cryostat (après un remplissage d'azote ou d'hélium liquide par exemple).

II - DILATATION DES PARAMETRES.

a) Dans la phase haute température :

Les courbes figure (25) montrent une variation linéaire des paramètres a et c, en fonction de la température.

Les coefficients de dilatation déduits de ces courbes sont :

$$\alpha_c = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta c}{c} = 1,1 \cdot 10^{-4} \pm 0,2 \text{ K}^{-1}$$

$$\alpha_a = \frac{1}{\Delta T} \frac{\Delta a}{a} = 3,1 \cdot 10^{-5} \pm 0,2 \text{ K}^{-1}$$

Ils montrent que la dilatation thermique du benzil est très anisotrope.

Ces résultats sont très différents de ceux de BROWN et SADANAGA (11) qui trouvent :

$$\alpha_a = 1,18 \cdot 10^{-4}$$

$$\alpha_c = 1,95 \cdot 10^{-4}$$

Il semble que leurs mesures aient été faites sur de la poudre de benzil, à l'aide d'une chambre à focalisation. Leur dispositif de refroidissement paraît très rudimentaire. Nos mesures diffèrent également sur les paramètres à 20°C comme le prouvent les valeurs ci dessous

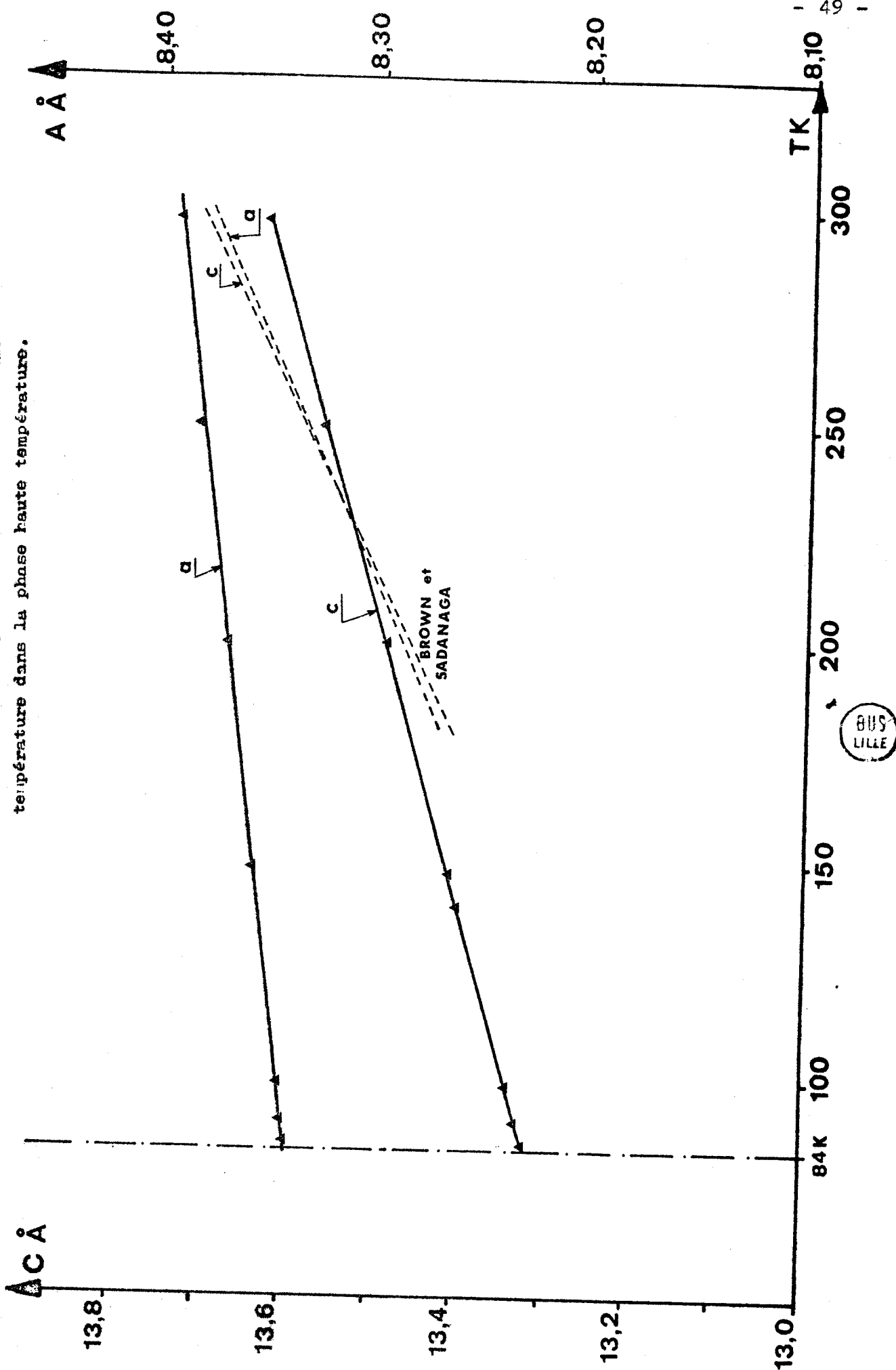
$$\begin{aligned} a &= 8,394 \pm 0,005 \text{ \AA} & (8,376 \pm 0,008 \text{ \AA}) \\ c &= 13,630 \pm 0,005 \text{ \AA} & (13,700 \pm 0,008 \text{ \AA}) \end{aligned}$$

Les valeurs entre parenthèses sont celles des auteurs précédents.

b) Dans la phase basse température :

Nous ne pouvons donner que les variations de a*, c* et β^* en fonction de la température, qui sont les trois seuls paramètres de la maille triclinique, mesurables dans le plan

FIGURE (25) : Variation des paramètres a et c en fonction de la température dans la phase haute température.



BUS LILLE

(HOL). Par conséquent, les variations de b^* , α^* , γ^* étant inconnues, il nous est impossible de déterminer la dilatation de la maille triclinique directe dans cette phase.

Il y a lieu de penser que le réseau ne se déforme pas et que a^* reste sensiblement égal à b^* , c'est à dire que, l'angle α^* suit la même loi de variation, en fonction de la température, que l'angle β^* .

En toute rigueur, nous n'avons donné, figure (26), que les courbes représentant a^* et b^* en fonction de la température. Il est à remarquer, que ces grandeurs sont pratiquement indépendantes de la température dans la phase triclinique.

Par contre, la figure (27), montre que l'angle β^* diminue en fonction de la température et passe de 90 degrés, à la transition, à 88,80 degrés à 10 kelvins, selon une loi en exposant.

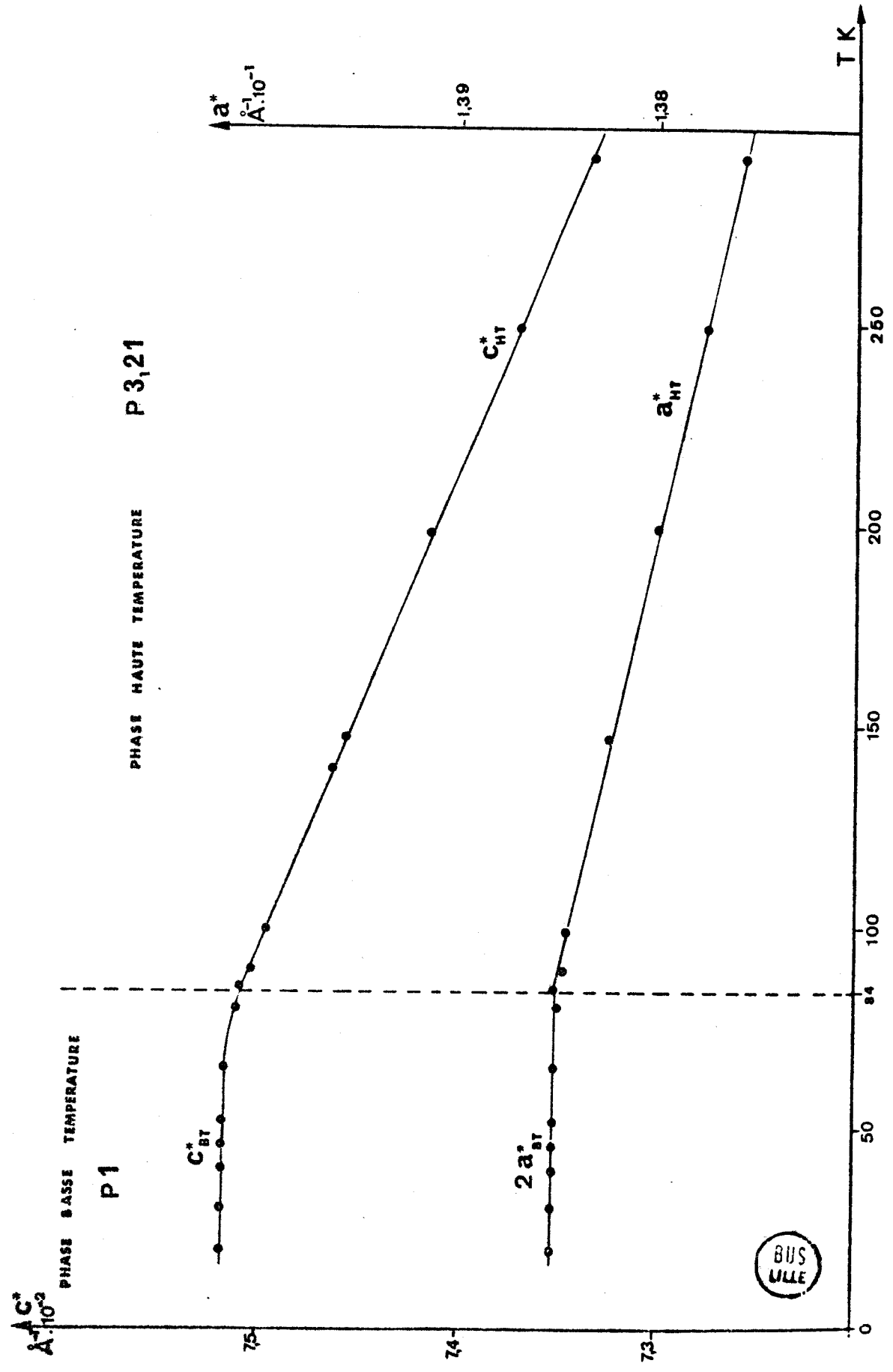
On remarque, au voisinage de 55 kelvins, que les points de mesures s'écartent de la courbe. En fait, au cours de l'abaissement de la température, on constate, en suivant l'évolution d'une réflexion que son intensité varie brusquement à 55 kelvins. Diverses mesures effectuées à cette température sur différentes réflexions montrent que le phénomène est reproductible et réversible. Il n'entraîne aucune modification dans le plan (HOL).

Nous n'avons pas étudié cette perturbation plus en détail car la température à laquelle elle se produit est difficilement accessible et nécessite l'utilisation de l'hélium liquide, à 50 kelvins de son point d'ébullition.

Nous avons déterminé la température du point de transition, en suivant l'évolution d'une réflexion de surstructure, n'existant que dans la phase basse température. Elle est comprise entre $83,32 \pm 0,02$ K et $83,38 \pm 0,02$ K.

La précision donnée ici, sur la température de transition, est celle du régulateur de température. Le bâtonnet

FIGURE (26) : Variations des paramètres réciproques en fonction de la température.



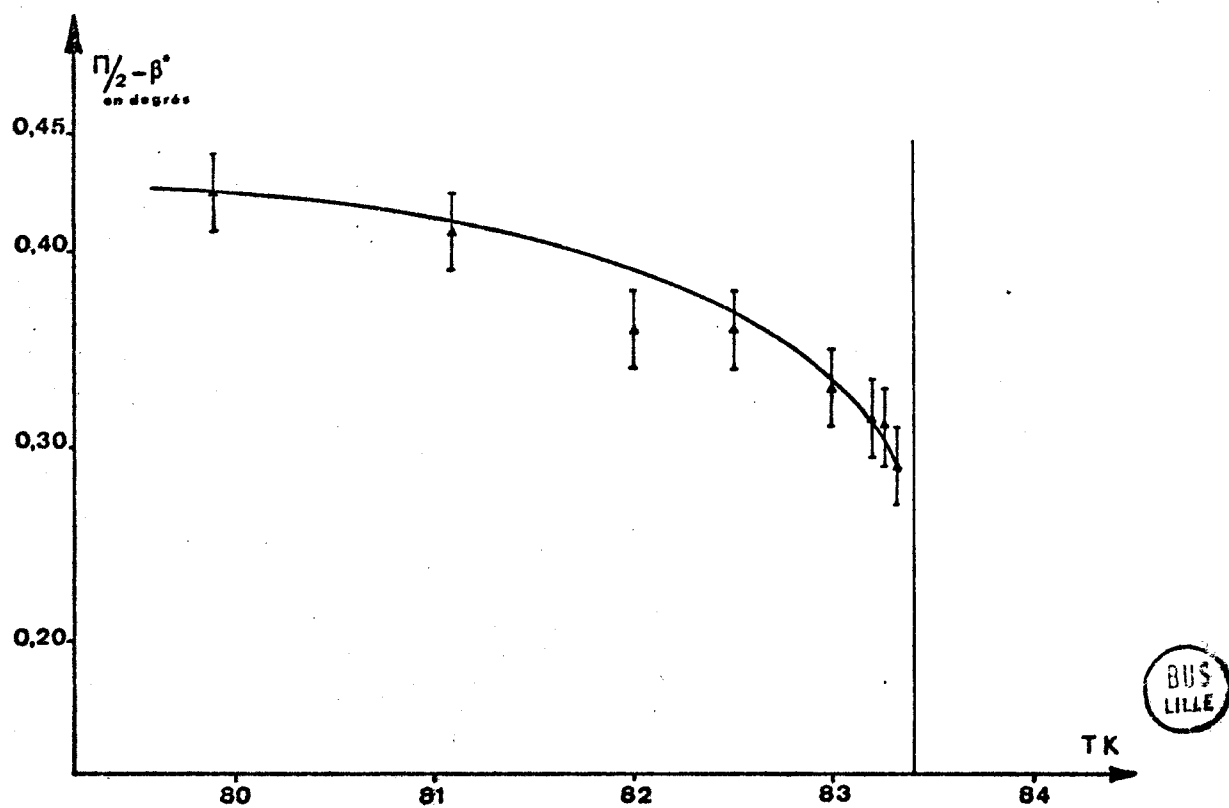
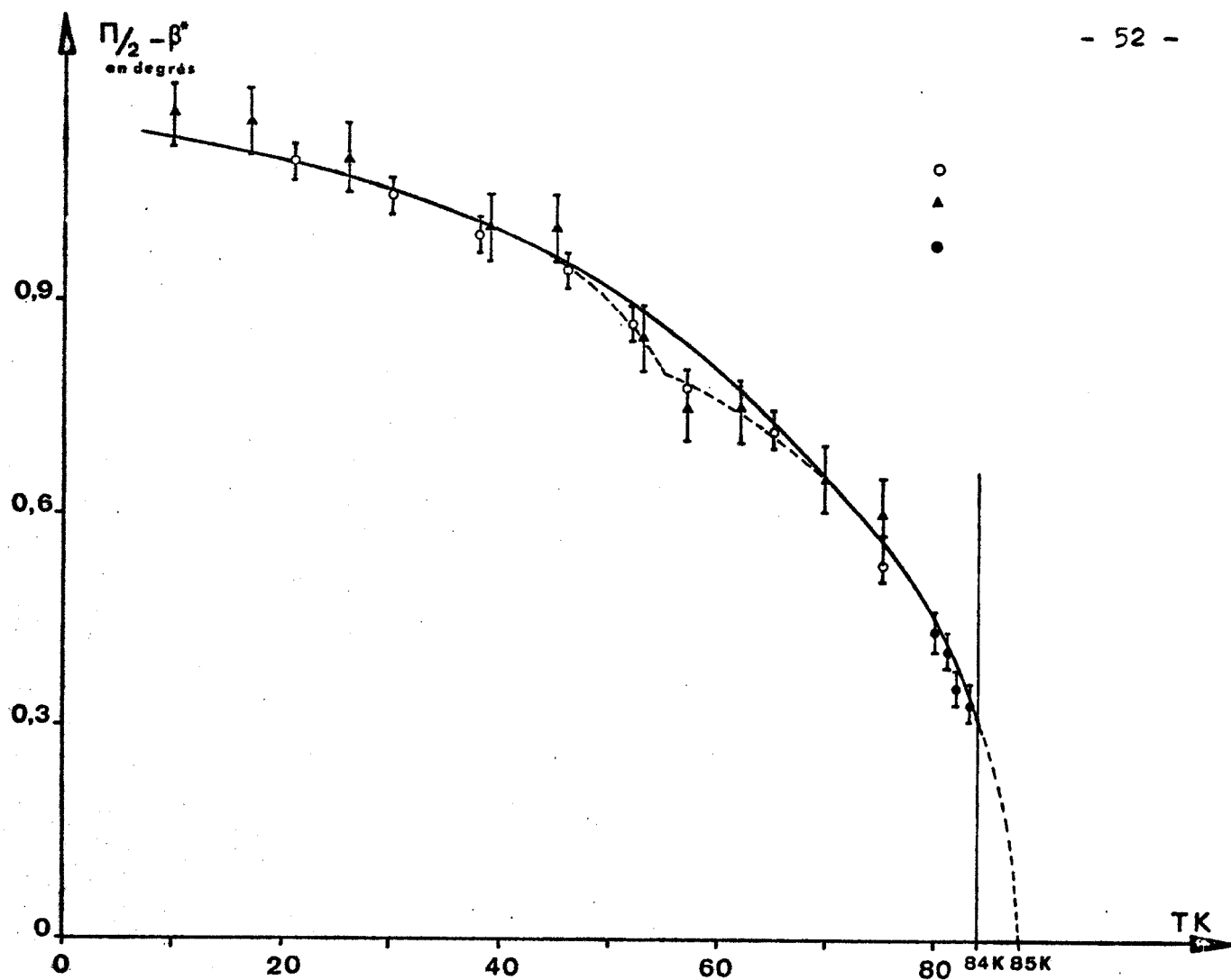
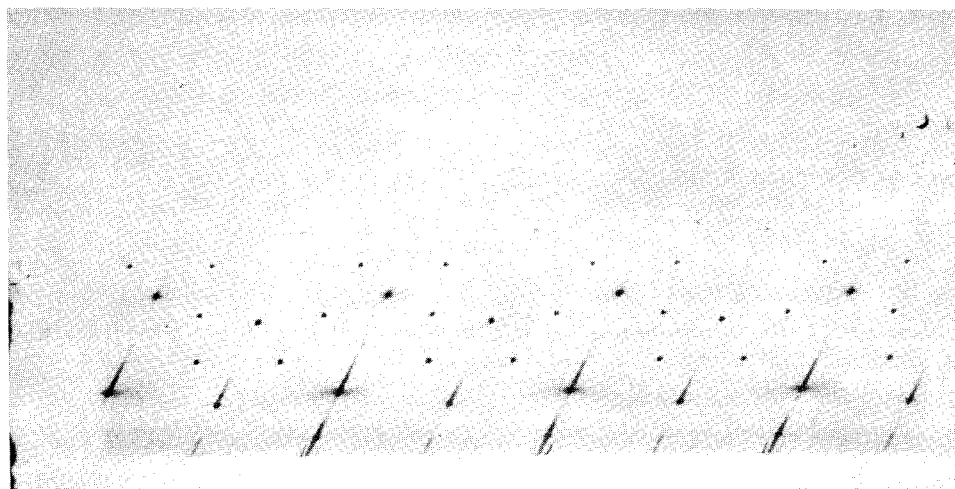


FIGURE (27) : Variation de $\pi/2 - \beta^*$ en fonction de la température.

monocristallin étant d'une part, collé sur la sonde de mesure et d'autre part, entièrement noyé dans le flux gazeux (azote), le gradient de température entre la sonde et le cristal est certainement très faible et ne dépasse pas 0,5K.

La détermination précédente de la température de transition montre que le retard au changement de phase est très faible (inférieur à 0,1K), à un point tel, qu'en arrivant très près de la température de transition, le cristal change de phase au rythme de la régulation de température.

PLANCHE IV



Strate (HKO) : Phase haute température $T=90$ K.
temps de pose : 2 heures.

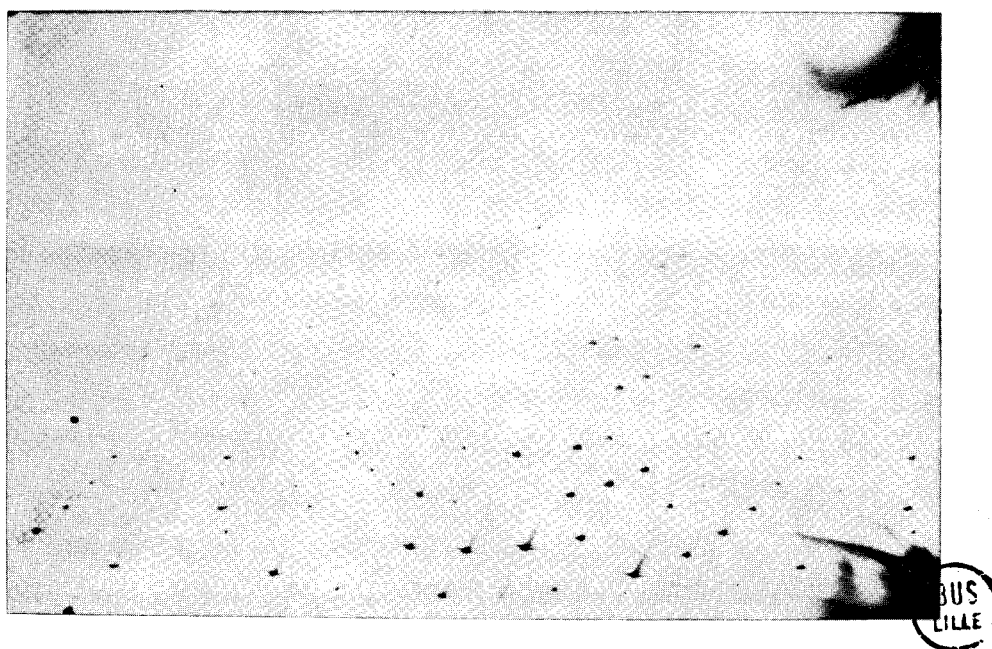


Strate (HKO) : Phase basse température $T=74$ K.
temps de pose : 4 heures.

PLANCHE V



Strate (HKO) : Phase basse température $T=74$ K.
temps de pose : 2 heures.



Strate (HOL) : Phase basse température $T=74$ K.
temps de pose : 2 heures.

C O N C L U S I O N

Dans ce travail, nous avons montré, qu'en franchissant le point de transition, entre 83,38 et 83,32 kelvins, des hautes vers les basses températures, la symétrie du réseau cristallin du benzil, passe de P3₁21 à P1, avec une pseudosymétrie P321, liée à l'existence de trois types de domaines.

La maille triclinique (basse température), a un volume sensiblement quadruple de la maille hexagonale (haute température), les paramètres a et b étant doublés.

L'étude de la dilatation de la maille triclinique, effectuée avec les dispositifs cryogéniques que nous avons réalisés, a permis d'obtenir l'évolution des paramètres a*, c*, β^* en fonction de la température jusque dix kelvins.

Il est impossible, à partir de ces seuls résultats expérimentaux, de caractériser de manière univoque ce changement de phase, mais néanmoins, ils nous permettent d'avancer certaines hypothèses sur le mécanisme de la transition et sur la nature des domaines monocristallins de la phase basse température.

En effet, considérons la molécule de benzil à la température ambiante. K. FIGASI (14) a déterminé qu'elle portait un moment dipolaire de 3,58 debyes. En tenant compte de la symétrie de la molécule, ce moment ne peut être dirigé que suivant son axe d'ordre deux et, comme la maille possède trois molécules, disposées selon la symétrie d'ordre trois, le moment total est nul.

Dans la phase basse température, la maille est composée de quatre sous réseaux haute température, c'est à dire, de douze molécules. Elles ne sont plus arrangées suivant la symétrie d'ordre trois.

Certaines molécules, pourraient avoir subi un faible déplacement ou rotation, au passage de la transition. Dans ce cas, la résultante des moments dipolaires des molécules, ne serait plus nulle et il y aurait création d'une polarisation des sous réseaux de la maille basse température.

Une transition de ce type est classée par R. BLINC et B. ZEKS (15) comme "antiferrodistortive". Il est impossible de la qualifier de transition para-ferroélectrique ou de transition para-antiferroélectrique, l'arrangement parallèle ou antiparallèle des polarisations des sous réseaux étant inconnu.

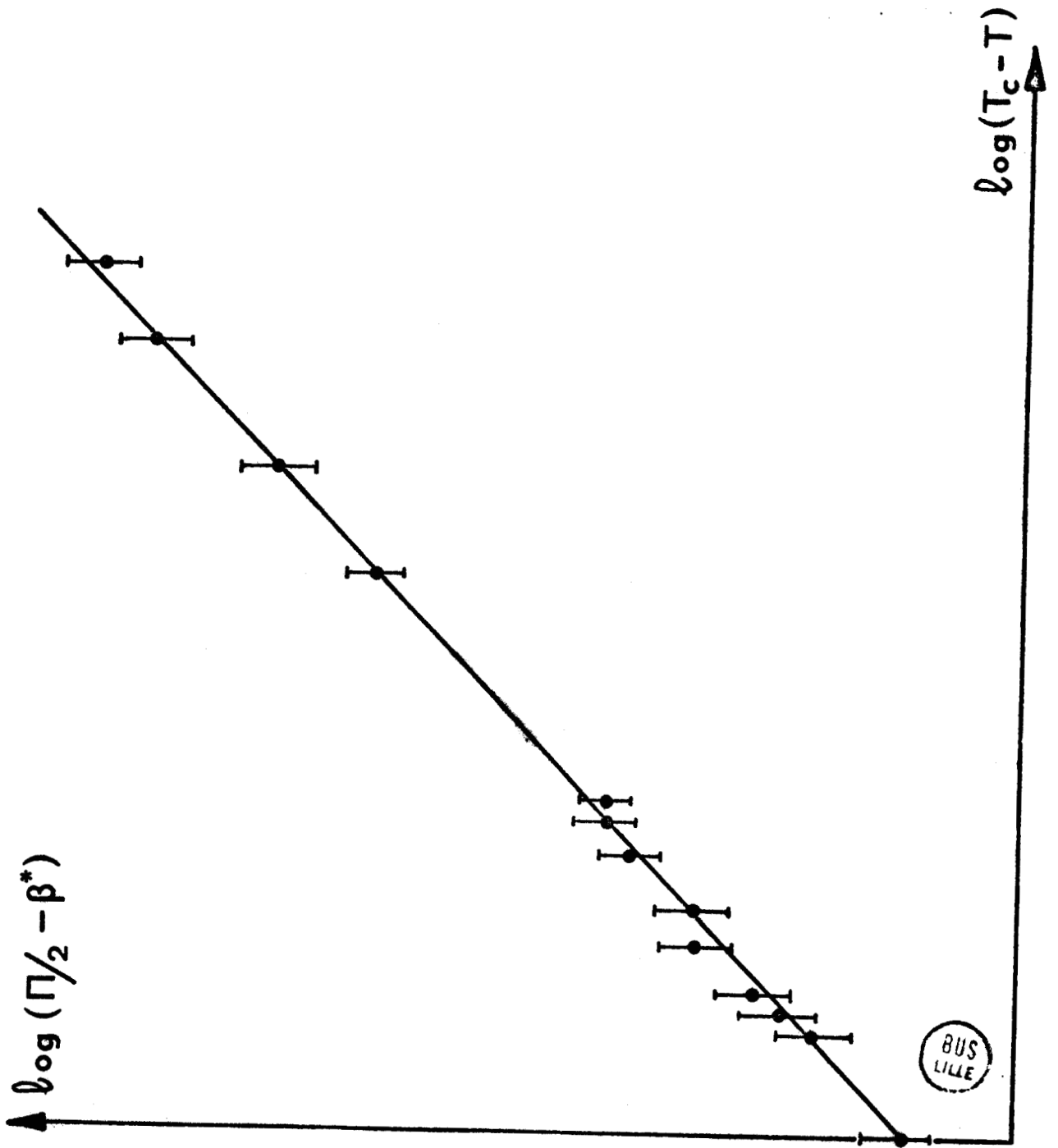
Toutefois, l'existence des trois types de domaines dans la phase basse température, d'orientation précise suivant un axe de symétrie qui disparaît à la transition, correspond beaucoup plus aux domaines d'un ferroélectrique qu'aux domaines d'un antiferroélectrique, caractérisé le plus souvent par un maillage mécanique. (ZHELUEV (16)).

Le concept fondamental qui permet de décrire les différents types de transition de phase, est celui du paramètre d'ordre. Il est en général nul dans la phase de haute symétrie et non nul dans l'autre. Cette grandeur est caractéristique du changement de phase.

Dans l'étude phénoménologique des transitions de phase, LANDAU (17) montre que si ce paramètre est discontinu ou continu au point de transition, le changement de phase est du premier ou du second ordre.

Dans notre cas, ce paramètre d'ordre pourrait être la polarisation des sous réseaux de la maille.

Si l'on considère le comportement critique de la variation en exposant de $(\pi/2 - \beta^*)$, figure (27), en fonction de la température, on observe l'existence d'une faible discontinuité au point de transition. Cela prouve que ce changement de phase est du premier ordre.



La faible variation d'entropie d'une part, inférieure à 0,1 calorie par mole et par degré (ESHERICK et KHOLER (1)). l'absence d'hystérésis et la réversibilité de la transition d'autre part, montrent qu'elle n'est que faiblement du premier ordre.

En écrivant la variation de $(\pi/2 - \beta^*)$ sous la forme :

$$(\pi/2 - \beta^*) = A \left(\frac{T_c - T}{T_c} \right)^n$$

où n , est un exposant critique, A une constante de proportionnalité et T_c , la température critique, on peut tracer la courbe représentant $\log(\pi/2 - \beta^*)$ en fonction de $\log(T_c - T)$. En ajustant les paramètres T_c et n pour obtenir une droite (figure (28)), il en résulte :

$$\begin{aligned} T_c &= 85 \text{ K} \\ n &= 0,36 \end{aligned}$$

Pour donner une signification précise à cette grandeur critique, il faudrait connaître sa relation avec le paramètre d'ordre.

En conclusion, la transition de phase du benzil serait du type displacive, faiblement du premier ordre. Elle serait antiferrodistortive.

Des études de diffusion Raman et de diffusion X, sont actuellement en cours et devraient confirmer ces hypothèses.

B I B L I O G R A P H I E

- | | | | |
|---|--------|------------|----------------------------|
| (1) P. ESHERICK et B.E. KOLHER | (1973) | | |
| - J. Chem. Phys. | | <u>59</u> | 6681 |
| (2) M. RENAUD et R. FOURME | (1967) | | |
| - Acta Cryst. | | <u>22</u> | 695 |
| (3) M. RENAUD | (1968) | | |
| - Thèse Paris | | | |
| (4) G. ODOU | (1973) | | |
| - Mémoire CNAM | | | |
| (5) G. ODOU et M. MORE | (1975) | | |
| - J. Appl. Cryst. | | <u>8</u> | 684 |
| (6) H. KLAPPER | (1971) | | |
| - J. Crystal Growth | | <u>10</u> | 13 |
| (7) G. DEPRez et H. FONTAINE | (1965) | | |
| - Bull. Soc. Fr. Min. Cryst. | | <u>88</u> | 523 |
| (8) H. FONTAINE | (1973) | | |
| - Thèse Lille | | | |
| (9) K. BECKER et H. ROSE | (1923) | | |
| - Z, Phys. | | <u>14</u> | 369 |
| (10) S.A. SOLIN et A.K. RAMDAS | (1968) | | |
| - Phys. Review | | <u>174</u> | 1069 |
| (11) C.J. BROWN et R. SADANAGA | (1965) | | |
| - Acta Cryst. | | <u>18</u> | 158 |
| (12) R.W. CAHN | (1954) | | |
| - Advances Phys. | | <u>3</u> | 363 |
| (13) C.T. GRAINGER | (1969) | | |
| - Acta cryst. | | <u>25</u> | 422 |
| | | <u>25</u> | 427 |
| | | <u>25</u> | 435 |
| (14) K. HIGASI | (1938) | | |
| - Bull. Chem. Soc. Japan | | <u>13</u> | 158 |
| (15) R. BLINC et B. ZEKS | (1974) | | |
| - Soft modes in ferroelectrics
and antiferroelectrics. | | | (Wohlfarth) |
| (15) I.S. ZHELUDEV | (1971) | | |
| - Physics of crystalline
Dielectrics (1 et 2) | | | (Plenum press
New York) |
| (16) LANDAU | (1959) | | |
| - Statistical Physics | | | (Pergamon Press) |

