

Mécanisme de la Transition d'une Phase Métastable vers la Phase Stable pour le Chlorate de Sodium

PAR PAULETTE MEYER

Laboratoire de Physique des Solides, associé au CNRS, Université Paris-Sud, Bâtiment 510, Centre d'Orsay, 91405 Orsay, France

ET ALEXANDRE RIMSKY

Laboratoire de Minéralogie–Cristallographie, associé au CNRS, Université de Paris VI, Tour 16, 4 place Jussieu, 75230 Paris CEDEX 05, France

(Reçu le 10 janvier 1979, accepté le 10 mai 1979)

Abstract

The remarkable property of the metastable–stable transition of NaClO_3 is that it occurs without disruption of the structure. The rearrangement occurs *via* coordinated atom displacements (sliding of layers) accompanied by a readjustment of the individual positions; overall this recalls certain characteristics of martensitic transitions. Whereas the Na^+ and ClO_3^- ions remain in an octahedral environment, with the same stacking, the Na and O atom coordinations are modified. In the metastable phase, each Na atom is bounded by nine O atoms, with anisotropic distribution of the bonds. In the stable phase, on the other hand, there are only six isotropic Na–O bonds. This explains the better mechanical stability of this phase.

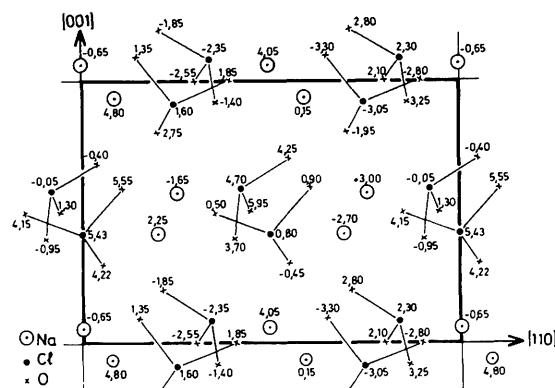
Dans le cadre d'une étude de polymorphisme du chlorate de sodium, nous nous sommes intéressés particulièrement à la phase (III), métastable, apparaissant à haute température (Meyer, 1972). Nous nous proposons de concevoir le mécanisme du réarrangement atomique au cours de sa transition vers la phase stable dans les conditions normales de pression et de température.

Comparons ces deux phases:

	Phase stable	Phase métastable
Système cristallin	cubique	monoclinique
Paramètres	$a = 6,57 \text{ \AA}$	$a = 8,78, b = 5,17, c = 6,83 \text{ \AA}, \beta = 110^\circ$
Groupe spatial	$P2_13$	$P2_1/a$
Structure	représentée Fig. 1 (Zachariasen, 1929)	représentée Fig. 2 (Meyer & Gasperin, 1973)
Volume de la maille	$283,59 \text{ \AA}^3 (Z = 4)$	$291,33 \text{ \AA}^3 (Z = 4)$

Pour mettre en évidence les analogies des deux phases, nous avons projeté:

– la structure de la phase stable sur le plan $(\bar{1}10)$, la maille ayant pour paramètres $(\mathbf{a} + \mathbf{b})$, $(\mathbf{a} - \mathbf{b})$, et \mathbf{c} .
– celle de la phase métastable sur le plan (010) .
Rappelons que, dans la phase métastable, chaque sodium est lié à neuf oxygènes, alors que dans la phase stable chaque sodium est lié seulement à six oxygènes.



I. Mode d'empilement

(a) Considérons d'abord schématiquement le mode d'empilement des deux structures. Nous remarquons que, pour l'une comme pour l'autre, il s'agit grossièrement d'un assemblage cubique faces centrées, du type NaCl (Fig. 3), les plans de projection des Figs. 1 et 2 étant des plans (110) de ce réseau. La translation face centrée n'est pas rigoureuse, de plus, pour la phase monoclinique, il y a une déformation de réseau (Fig. 3b) qui est pratiquement rétabli par le glissement qui caractérise le changement de phase (Fig. 3c) et que nous décrirons plus loin.

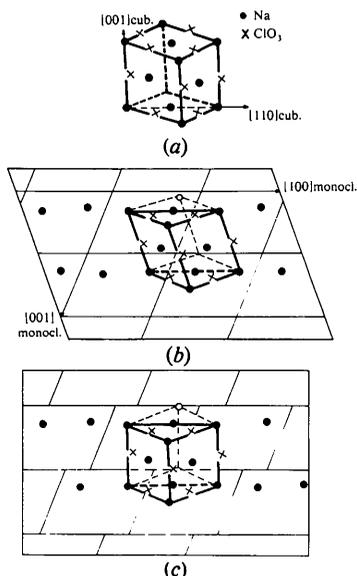


Fig. 3. Mode d'empilement schématisé. (a) Phase stable. (b) Phase métastable. (c) Phase métastable après glissement.

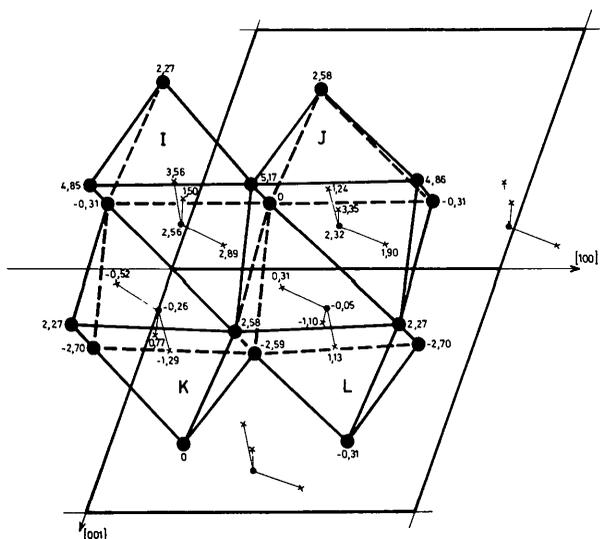


Fig. 4. Assemblage octaédrique dans la phase stable (vu en perspective).

(b) Observons de façon plus précise l'environnement de chacun des ions. Dans les deux phases, chaque ion ClO₃⁻ est entouré de six ions Na⁺ proches voisins, formant un octaèdre déformé, et réciproquement.

La Fig. 4 représente l'empilement octaédrique dans la phase métastable. Ces couches d'octaèdres se superposent le long de [010].

Les Figs. 7(a) et (b) montrent l'empilement octaédrique dans la phase stable. Il faut deux couches superposées suivant $[\bar{1}10]$, pour retrouver la même situation, chacune étant équivalente à une couche monoclinique.

D'où une première remarque importante:

Bien que la transition de la phase métastable vers la phase stable soit caractérisée par un changement de coordinence des atomes de sodium et d'oxygène, l'environnement octaédrique des ions subsiste. Les réarrangements atomiques au cours de la transition conduisent à des modifications de forme des octaèdres, avec réajustement de l'ion central.

II. Réarrangement atomique

Nous allons montrer que ce réarrangement peut se décomposer en deux mouvements différents.

(1) Mouvement coordonné des atomes

Comparons les deux structures. A de petits écarts près, nous voyons apparaître dans la phase cubique une maille monoclinique équivalente à la maille de la phase métastable. Pour trouver une périodicité commune aux deux structures, nous sommes amenés à considérer une maille cubique de paramètres $(a + b)$, $(a - b)$, c , soit respectivement de 9,29, 9,29 et 6,57 Å, correspondant à une maille monoclinique de paramètres a , $2b$, c , soit 8,78, 10,34 et 6,83 Å avec $c \sin \beta = 6,42$ Å.

Le contenu des deux mailles élémentaires orthorhombiques [de paramètres $(a + b)$, $\frac{1}{2}(a - b)$, c] a été représenté Fig. 5, faisant apparaître la maille monoclinique équivalente. Comment s'agence cette maille monoclinique dans la structure cubique?

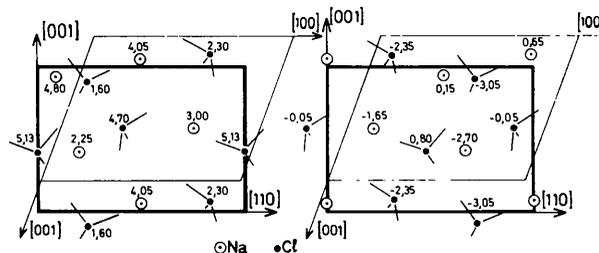


Fig. 5. Contenu des deux couches cubiques superposées, d'épaisseur $\frac{1}{2}(a + b)$, équivalente chacune à une couche monoclinique d'épaisseur b .

Elle se reproduit régulièrement le long de $[\bar{1}10]$ (perpendiculairement au plan de projection), de même le long de $[110]$. Par contre dans la direction $[001]$, nous observons un décalage de $\frac{1}{4}a$ (monocl.) d'une maille à l'autre (Fig. 6c).

Nous voyons donc, comme nous le montrent les Figs. 6(a) et (b), que le passage de la phase métastable vers la phase stable peut s'opérer par des glissements successifs de couches d'épaisseur 'monomaille', la cinquième se retrouvant dans la situation de la première.

(2) Réajustement des positions atomiques individuelles

Par le glissement que nous venons de décrire, la phase métastable se trouve dans la situation décrite Fig. 6(b), les réajustements atomiques devant conduire à la structure cubique (Fig. 6c).

Pour mettre en évidence le changement de coordinence accompagnant ce réarrangement, nous allons considérer les deux structures sous forme de leur empilement octaédrique décrit par la Fig. 7.

Il est évident, vu la symétrie des groupes spatiaux, que tous les octaèdres d'une même phase sont équivalents, mais se reproduisent dans l'espace de façon différente. Comme nous l'avons vu, nous avons à comparer deux couches d'octaèdres de la phase cubique (Fig. 7a et b) à deux couches identiques superposées de la phase monoclinique (ces octaèdres, après le glissement, ont pris la forme représentée par la Fig. 7c), les deux structures étant dans les positions relatives indiquées précédemment.

Ceci nous amène à étudier les couples d'octaèdres suivants: $I-A$, $J-B$, $K-C$, et $L-D$ pour la première couche, et $I-E$, $J-F$, $K-G$, et $L-H$ pour la seconde. Dans la phase métastable, chaque sodium est lié à neuf atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène à trois atomes de sodium. Neuf liaisons relient donc l'ion ClO_3^- aux sommets de l'octaèdre de sodium. Leur répartition est anisotrope: six liaisons sont dirigées vers une face de l'octaèdre et trois vers la face opposée.

Dans la phase stable, chaque sodium est lié à six atomes d'oxygène et chaque atome d'oxygène à deux atomes de sodium. Les sommets de l'octaèdre sont donc liés une seule fois à chaque ion ClO_3^- . La répartition des liaisons est isotrope, d'où une meilleure stabilité mécanique.

Les huit cas de réarrangement d'octaèdres vont donc se faire selon le même processus schématisé par la Fig. 8: une légère rotation de l'ion ClO_3^- avec un réajustement des positions atomiques conduisant au changement de coordinence. Les huit cas se ramènent aux trois types différents que nous allons décrire.

(a) Le premier cas représenté par la Fig. 9 pour les octaèdres K et G se retrouve également pour L et D . Une rotation de l'ion ClO_3^- autour de son axe entraîne la rupture de trois liaisons (liaisons hachurées).

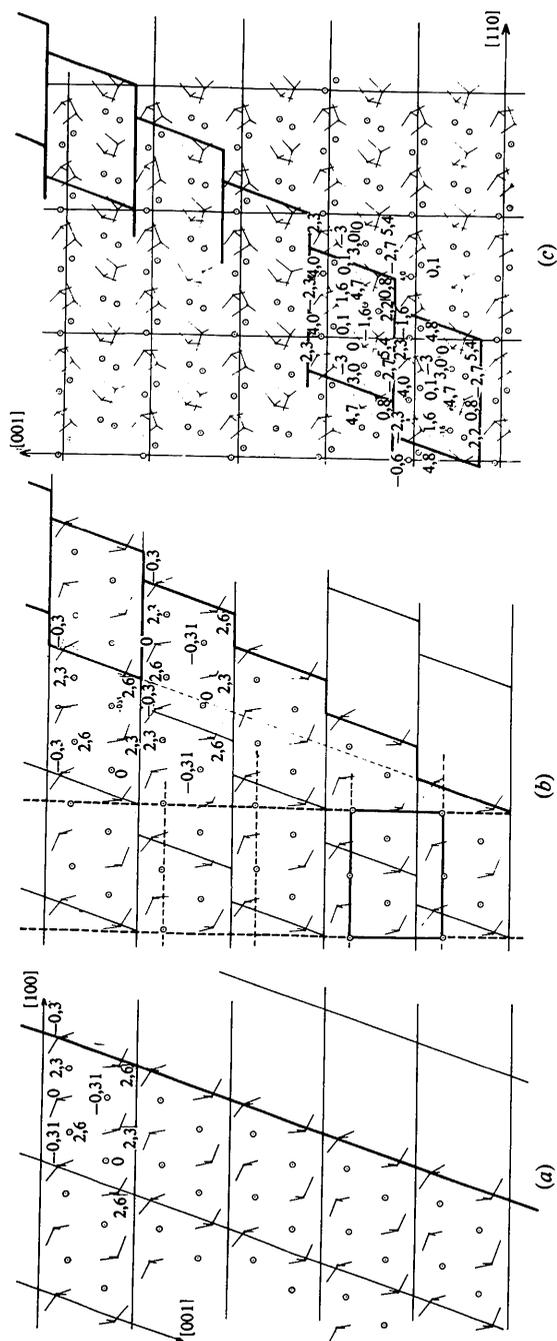


Fig. 6. Glissement par couches de la phase monoclinique, expliquant la transition vers la phase cubique. (a) Structure monoclinique. (b) Glissement par couches. (c) Structure cubique dans laquelle a été figurée la configuration monoclinique (b).

(b) Le deuxième cas est décrit par la Fig. 10 pour les octaédres *I* et *E*. Dans ce cas, il y a rupture de quatre liaisons et création d'une liaison nouvelle (liaison pointillée). Le même processus se fait pour les octaédres *J-B*, *K-C*, *I-A* et *J-F*.

(c) Le troisième cas se présente une seule fois, pour les octaédres *L* et *H* (Fig. 11). Ici cinq liaisons sont coupées et deux créées.

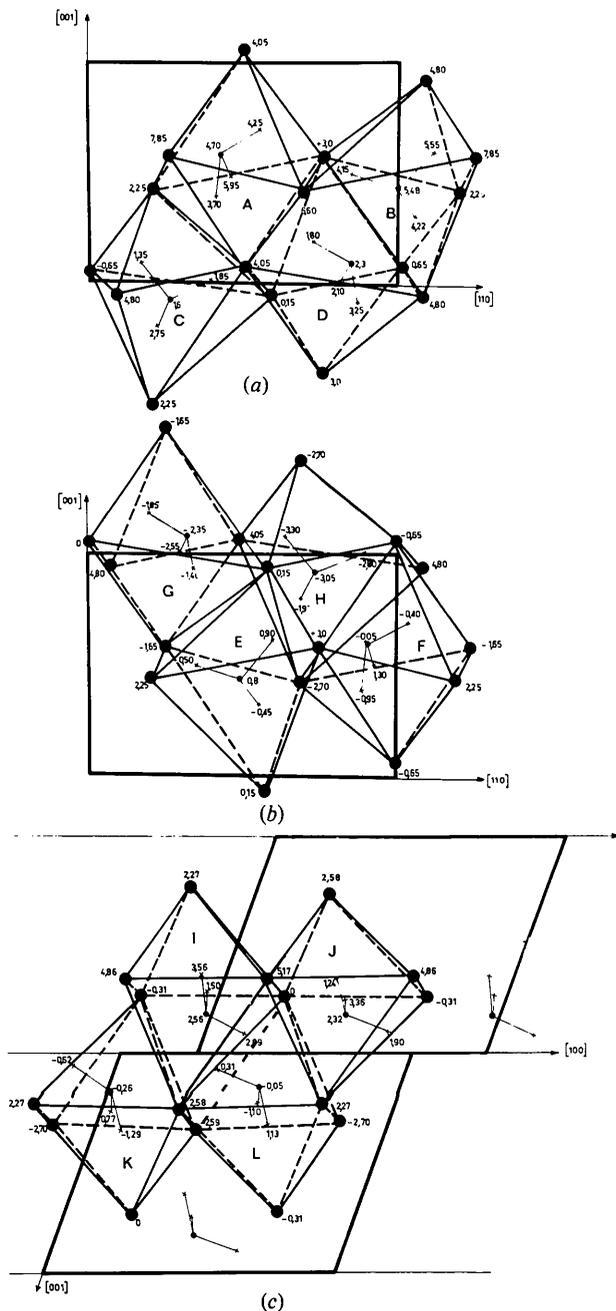


Fig. 7. Assemblage octaédrique. (a) et (b) représentent les deux couches cubiques superposées, chacune correspondant à une des deux couches équivalentes superposées de la phase monoclinique représentée en (c).

D'où la deuxième remarque importante:

Le réarrangement atomique au cours de la transition peut s'expliquer par un mouvement coordonné des atomes, qui glissent par couches. Ce mouvement est complété par un léger réajustement des positions atomiques individuelles, en évoluant vers une structure de plus grande stabilité mécanique. Pendant la transition, aucun ion n'est jamais totalement coupé de son environnement octaédrique.

Ce mode de réarrangement atomique rappelle celui des transitions martensitiques, bien que les conditions qui gouvernent cette transition soient différentes: par exemple, cette transition n'est pas réversible, la phase métastable n'étant jamais en équilibre avec la phase stable, comme le montre le diagramme des énergies

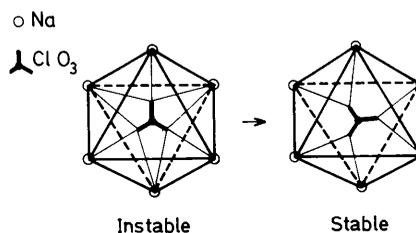


Fig. 8. Changement de coordination des atomes au cours de la transition.

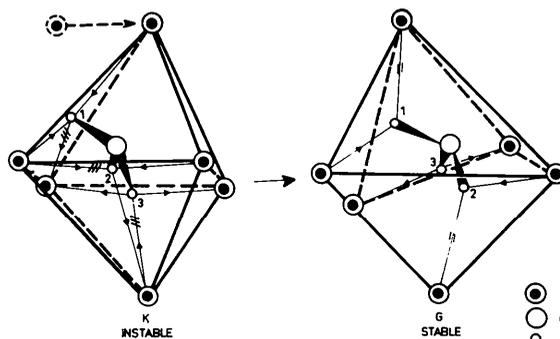


Fig. 9. Premier cas de réarrangement octaédrique au cours de la transition.

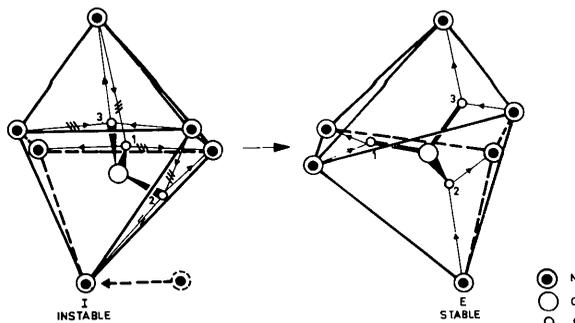


Fig. 10. Deuxième cas de réarrangement octaédrique au cours de la transition.

libres (Meyer, 1972). Il y a toujours une discontinuité d'énergie libre entre les deux phases; la transition est toujours totale.

Discussion

Comme pour les transitions martensitiques, le réarrangement atomique par glissement doit se manifester par un changement de forme. Ceci nous amène à revenir sur le mode de glissement et à envisager les différentes possibilités. Dans la description qui a été détaillée plus haut, nous avons décrit un glissement de $\frac{1}{4}a$ dans le sens positif de $[100]$, vu que c'est celui qui nécessite les plus petits réarrangements individuels et qui conserve la plus grande cohérence entre les ions.

Cependant, en observant les Figs. 2 et 6, nous pouvons également imaginer un glissement de $\frac{1}{4}a$ en sens contraire. Les réarrangements atomiques au sein des octaèdres, bien qu'assez semblables à ceux décrits, nécessitent des déplacements plus grands, et en général davantage de ruptures de liaisons. Entre autre, les sommets des octaèdres se trouvant à cheval sur ces lignes de glissement (par exemple, les sommets supérieurs des octaèdres *K, L* et les sommets inférieurs de *I et J*) sont détachés de leur proche voisin ClO_3 ,

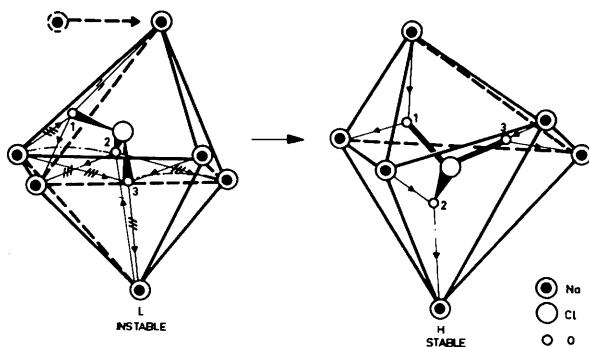


Fig. 11. Troisième cas de réarrangement octaédrique au cours de la transition.

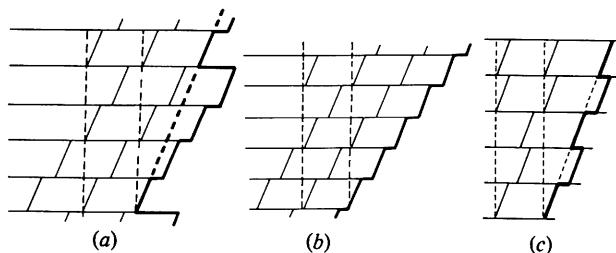


Fig. 12. Différentes possibilités de glissement de $\frac{1}{4}a$.

pour aller se lier à celui se trouvant dans l'octaèdre voisin.

A partir de cette remarque, envisageons les différentes possibilités, en précisant pour chaque cas les déplacements atomiques et les changements de forme.

(1) *Glissement de $\frac{1}{4}a$ dans le sens positif de l'axe $[100]$*

Dans cette hypothèse, rappelons que la 5ème couche se retrouve dans la situation initiale. Deux possibilités sont à envisager pour cette couche:

(a) Elle ne bouge pas. Dans ce cas, la 4ème couche s'est déplacée de $\frac{3}{4}a$ par rapport à la 5ème, ce qui entraîne une rupture des sommets des octaèdres à cheval sur cette surface de glissement. On a donc conservation des proches voisins pour des blocs de quatre couches 'monomailles', et rupture des sommets d'octaèdres de part et d'autre de la surface de glissement séparant ces blocs.

— Les atomes glissent donc au maximum de $\frac{3}{4}$ de a par rapport à leur position initiale.

— Il y a conservation de la morphologie monoclinique. Si nous considérons les faces simples (100), (010), et (001), seule la face (010) est perturbée et prend le relief indiqué sur la Fig. 12(a).

(b) Elle a continué à glisser par rapport à la couche précédente de $\frac{1}{4}$ de a et s'est donc déplacée de a , la couche suivante de $\frac{5}{4}$ de a , etc.

Du point de vue réarrangement atomique, elle paraîtrait être la solution la plus vraisemblable, les proches voisins restant partout conservés.

— Par contre, du point de vue déplacements atomiques, elle paraît moins probable: au fur et à mesure que la transition se propage dans le cristal, les déplacements atomiques deviennent de plus en plus grands: a pour la 5ème couche, $2a$ pour la 9ème, etc. Peut-être des cassures se produisent-elles, quand les déplacements deviennent trop grands?

— Dans ce cas, il y a changement de forme du cristal, la morphologie devient cubique, la face (100) devient une face (111) cubique, perturbée à la surface selon le schéma de la Fig. 12(b).

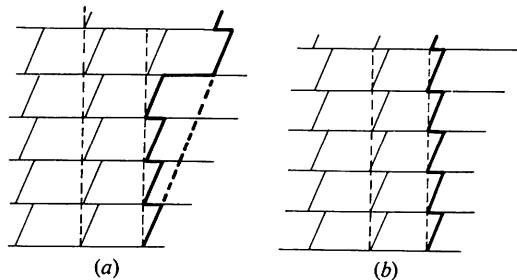


Fig. 13. Différentes possibilités de glissement de $-\frac{1}{4}a$.

(c) La première couche glisse de $+\frac{1}{4}\mathbf{a}$, la deuxième reste immobile, la troisième glisse de $+\frac{1}{4}\mathbf{a}$, la quatrième couche reste immobile, etc. (Fig. 12c).

Il y a rupture d'un des sommets d'octaèdre toutes les deux couches. Cette solution demande les plus petits glissements, au maximum $\frac{1}{4}$ de \mathbf{a} . La morphologie reste monoclinique, avec perturbation de la surface de (100).

(2) *Glissement de $\frac{1}{4}\mathbf{a}$ dans le sens négatif de l'axe [100]*

Il y a dans ce cas, rupture d'un sommet pour tous les octaèdres. Il nous paraît peu vraisemblable. Il y a, comme précédemment deux possibilités:

(a) La cinquième couche garde sa position initiale, le maximum de déplacement étant de $\frac{3}{4}\mathbf{a}$, avec conservation de la morphologie monoclinique, et perturbation à la surface de (100) (Fig. 13a).

(b) La cinquième couche se déplace de \mathbf{a} , les mouvements atomiques deviennent de plus en plus grands, la morphologie devient cubique la face (100) devient une face (110) cubique avec une perturbation à la surface (Fig. 13b).

Ce qui nous permettrait de déterminer le mode de glissement, parmi les différentes possibilités, serait l'étude de la morphologie et des perturbations de la surface. Cela n'est malheureusement pas possible, vu le mode d'obtention de ces cristaux.

Acta Cryst. (1979). **A35**, 876–880

Analysis of Orientationally Disordered Structures.

III. Positive Definiteness of Orientational Distribution Functions

BY ALFRED HÜLLER AND WERNER PRESS

Institut für Festkörperforschung der Kernforschungsanlage Jülich, 5170 Jülich, Federal Republic of Germany

(Received 19 February 1979; accepted 18 May 1979)

Abstract

In previous publications [Press & Hüller (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 252–256; Press (1973). *Acta Cryst.* **A29**, 257–263], the analysis of molecular crystalline structures by symmetry-adapted surface harmonics has been discussed. Implications of both molecular and site symmetry have been emphasized. Here the question is raised whether the magnitude of symmetry-allowed expansion coefficients is subject to constraints or not. Obvious restrictions result from the requirement that the density distribution at a molecular site has to be positive definite. Even stronger conditions are imposed by the requirement that the orientational distribution function $g(\tau)$ has to be positive definite, too. The area in

0567-7394/79/060876-05\$01.00

Conclusion

La propriété remarquable de cette transition est de se faire sans destruction de la structure. Les ions Na^+ et ClO_3^- gardent leur même environnement octaédrique, avec le même mode d'empilement, bien qu'au niveau des atomes Na et O, il y ait un changement de coordinence. Le mouvement de glissement par couche, rappelant celui des transitions martensitiques, peut être envisagé de différentes façons. Bien que nous n'ayons aucun critère expérimental permettant le choix entre les différents processus décrits, le mode 1(b) nous paraît le plus vraisemblable. Dans ce cas, les atomes conservent leur environnement, mais les déplacements deviennent de plus en plus grands au fur et à mesure que la transition se propage dans le cristal. Il ne paraît pas impossible que le processus puisse différer d'un échantillon à l'autre, de nombreux facteurs pouvant intervenir, tels que la taille de l'échantillon, les contraintes, l'adhérence à une surface.

Références

- MEYER, P. (1972). *C. R. Acad. Sci. Sér. C*, **274**, 843–845.
 MEYER, P. & GASPERIN, M. (1973). *Bull. Soc. Fr. Minéral. Cristallogr.* **96**, 18–20.
 ZACHARIASEN, W. H. (1929). *Z. Kristallogr.* **71**, 517–529.

parameter space for parameter values which are in agreement with the strong conditions is shown. Physically meaningful expansion coefficients are guaranteed by starting from a symmetry-allowed rotational potential $V(\tau)$.

I. Orientational probability distribution

The structure analysis of crystals containing small rigid molecules or polyatomic ions is simplified considerably by the use of symmetry-adapted surface harmonics (Lage & Bethe, 1947). The probability density function of finding the scattering centres (electrons in the case of X-rays, or nuclei in the case of neutrons) on concentric

© 1979 International Union of Crystallography