

# Evolution des tenseurs de dilatation thermique en fonction de la température. I. Loi générale d'évolution de la symétrie du tenseur

DOMINIQUE WEIGEL, TOÏ BEGUEMSI, PIERRE GARNIER, ET  
JEAN FRANÇOIS BERAR

*Equipe de Recherche associée au C.N.R.S. n° 456, Laboratoire de Chimie-Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande voie des Vignes, 92 290 Chatenay-Malabry, France*

Received March 28, 1977; in revised form July 5, 1977

In studying the variation of the symmetry of the thermal expansion tensor as a function of temperature, we first define a measure of this symmetry, called *aspherism index*. Then we analyze experimental results of thermal expansion measurements obtained from various authors, for a set of 8 crystallized solids which show order-disorder phase transitions and for a set of 38 solids which do not. A law relating to variation of the aspherism index with respect to temperature is given.

## Introduction

Dans une récente note (1) nous avons défini un *indice d'asphérisme* qui permet de suivre l'évolution de la symétrie du tenseur de dilatation thermique, en fonction de la température dans deux des classes de symétrie des tenseurs de rang 2.

—*La classe générale* où les trois coefficients principaux  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$  sont inégaux: cristaux tricliniques, monocliniques et orthorhombiques (classe du tenseur d'inertie des molécules toupies asymétriques).

—*La classe de révolution* où  $\alpha_1 = \alpha_2 \neq \alpha_3$  avec dégénérescence dans le plan (1, 2): cristaux quadratiques, rhomboédriques et hexagonaux (classe du tenseur d'inertie des molécules toupies symétriques).

On représente la symétrie du tenseur sur un triangle équilatéral 123, de hauteur égale à l'unité et de centre C, par un point D défini par ses distances aux trois côtés du triangle  $\alpha_1/\alpha_v$ ,  $\alpha_2/\alpha_v$  et  $\alpha_3/\alpha_v$ , où  $\alpha_v$  est le coefficient de dilata-

tion volumique  $\alpha_v \simeq \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$  (cf. Fig. 1).

Ce point figuratif D est situé à l'extérieur du triangle dès qu'un des coefficients de dilatation linéaire est négatif. Remarquons qu'il est porté par une hauteur du triangle pour les tenseurs de la classe de révolution et qu'il vient se confondre avec le centre C du triangle pour les tenseurs sphériques des cristaux cubiques.

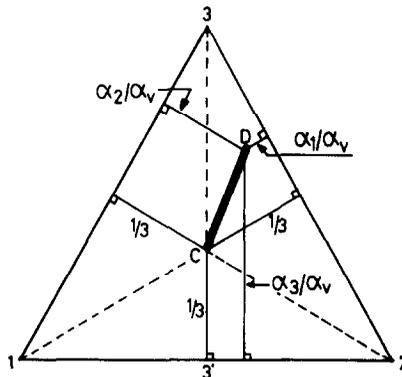


FIG. 1. Représentation analytique de l'indice bidimensionnel, CD, d'écart à la symétrie sphérique.

Dans tous les cas on appelle *indice d'asphérisme*  $A$ , la norme  $CD = \|\mathbf{CD}\| = A$  de l'indice vectoriel  $\mathbf{CD}$ ; en effet cet indice scalaire représente l'écart au sphérisme du tenseur de dilatation thermique (cf. Fig. 1).

On démontre que l'indice d'asphérisme s'exprime en fonction des invariants du tenseur  $\alpha_{ij}$  de composantes principales  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ .

$$A = CD = \frac{2}{3} \left[ 1 - \frac{3i_2}{i_1^2} \right]^{1/2}$$

où  $i_1$  est le premier invariant du tenseur

$$i_1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3 = \alpha_{11} + \alpha_{22} + \alpha_{33}$$

et  $i_2$  le deuxième invariant du tenseur

$$\begin{aligned} i_2 &= \alpha_1 \cdot \alpha_2 + \alpha_2 \cdot \alpha_3 + \alpha_3 \cdot \alpha_1 \\ &= \alpha_{11} \cdot \alpha_{22} + \alpha_{22} \cdot \alpha_{33} + \alpha_{33} \cdot \alpha_{11} - \\ &\quad (\alpha_{12}^2 + \alpha_{23}^2 + \alpha_{31}^2). \end{aligned}$$

Cet indice d'asphérisme,  $A$ , est un moyen de mesurer la symétrie du tenseur de dilatation thermique. A l'aide de cet outil nous pouvons aborder le sujet de cet article: *l'étude de l'évolution de la symétrie de ce tenseur en fonction de la température* pour les solides cristallisés.

### 1. Variation de l'indice d'asphérisme en fonction de la température pour les solides cristallisés ne présentant pas de transitions de phase, ou présentant des transitions de phase sans paramètre d'ordre

L'étude de l'évolution du tenseur de dilatation thermique en fonction de la température nécessite bien des précautions dans l'interprétation des résultats expérimentaux; en effet on ne mesure pas directement ce tenseur mais les paramètres cristallins  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , dont la variation est très faible en particulier pour les solides cristallisés iono-covalents.

Les conditions d'expériences et de traitement des données expérimentales, ainsi que les références bibliographiques, relatives à l'ensemble des composés étudiés dans le

paragraphe 1 sont regroupées dans le Tableau I et détaillées dans la Réf. (2).<sup>1</sup>

#### 1.1. Classe de symétrie tensorielle (rang 2) de révolution

a. *Métaux hexagonaux* (cf. Réf. (2) and Tableau I). Les évolutions du point représentatif  $D$  et de l'indice d'asphérisme  $A$  pour le magnésium, le beryllium, le cadmium et le zinc sont représentées sur les Figs. 2 et 3.

Dans le cas du magnésium, le tenseur devient sphérique dès 30°K et le reste ensuite pour les températures supérieures. Ce fait est certainement la conséquence de la compacité presque parfaite de ce métal ( $c/a = 1.623$  proche de la valeur théorique 1.6330). Pour le beryllium ( $c/a = 1.5663$ ) l'indice d'asphérisme est très faible et sensiblement constant entre 300 et 700°K.

Pour Zn et Cd le fait que  $\alpha_c$  soit supérieur à  $\alpha_a$  est à rapprocher de la valeur importante de  $c/a$  (1.8563 et 1.8858). L'indice d'asphérisme  $A$  décroît lorsque la température augmente et devient nul lorsque le rapport  $c/a$  cesse de croître (cf. Fig. 3).<sup>2</sup>

b. *Structures quadratiques et hexagonales.* Nous avons calculé, à partir des données du

<sup>1</sup> La technique de lissage, des variations en fonction de la température, la plus employée, consiste à définir un polynôme à l'aide d'une méthode de moindres carrés, afin d'obtenir une courbe telle que la distribution des écarts entre les points calculés et observés ne présente pas de caractère systématique notable et que l'écart quadratique moyen entre ces points soit compatible avec la précision expérimentale. On retient alors le polynôme du plus bas degré vérifiant les conditions. Lorsqu'aucun polynôme de degré raisonnable n'est acceptable dans tout le domaine de température, on peut souvent obtenir de bons lissages sur un intervalle de température plus restreint, le polynôme ainsi obtenu n'ayant alors de sens que dans cet intervalle. Ces précautions n'étant pas toujours respectées par les auteurs des études expérimentales où des polynômes de degré inutilement élevé ont été utilisés, nous avons repris dans quelques cas un lissage de leurs données (cf. Tableau I et Réf. (2)).

<sup>2</sup> Les trop faibles valeurs de  $A$  obtenues pour les températures inférieures à 10°K (Cd) ou à 20°K (Zn) sont dues à l'imprécision expérimentale sur les très faibles valeurs de  $\alpha_c$  ( $0.3 \times 10^{-6}$  à 5°K pour Cd) et de  $\alpha_a$  ( $-0.01 \times 10^{-6}$  à 5°K).

TABLEAU I

TENSEURS DE DILATATION THERMIQUE: CONDITIONS EXPERIMENTALES ET TRAITEMENT DES DONNEES<sup>a</sup>

| Composé chimique                                  | <i>M</i>     | Ref.      | $\Delta T$ (°K)       | <i>n</i> | Lissage        |
|---|--------------|-----------|-----------------------|----------|----------------|
| Mg  | $\delta$     | (3, 4)    | 5-283; 290-900        | —        | 0              |
| Be $\alpha$                                       | X            | (5)       | 323-1073              | 9        | per <i>a</i> 2 |
| Zn  | $\delta$     | (3, 6, 7) | 5-85; 15-270; 319-683 | —        | 0              |
| Cd  | $\delta$     | (3) (8)   | 5-298; 293-591        | —        | 0              |
| MgF <sub>2</sub>                                  | $\delta$ , X | (9) (10)  | 24-310; 323-883       | 9        | 0              |
| GeO <sub>2</sub> $\beta$                          | X            | (11)      | 323-763               | 2        | 0              |
| ZnF <sub>2</sub>                                  | X            | (12)      | 298-843               | 10       | per <i>a</i> 2 |
| MnF <sub>2</sub>                                  | X            | (12)      | 298-843               | 11       | aut <i>a</i> 2 |
| CoF <sub>2</sub>                                  | X            | (12)      | 298-843               | 11       | aut <i>a</i> 2 |
| NbO <sub>2</sub>                                  | X            | (13)      | 1073-1373             | 5        | per <i>a</i> 2 |
| SnO <sub>2</sub>                                  | X            | (14)      | 288-1098              | 6        | per <i>a</i> 2 |
| RuO <sub>2</sub>                                  | X            | (15)      | 293-1293              | 6        | per <i>a</i> 2 |
| IrO <sub>2</sub>                                  | X            | (15)      | 293-1193              | 6        | per <i>a</i> 2 |
| CaWO <sub>4</sub>                                 | X            | (16)      | 300-620               | 8        | aut <i>a</i> 2 |
| SrWO <sub>4</sub>                                 | X            | (17)      |                       |          |                |
| PbWO <sub>4</sub>                                 | X            | (18)      |                       |          |                |
| CaMoO <sub>4</sub>                                | X            | (19)      |                       |          |                |
| PbMoO <sub>4</sub>                                | X            | (20)      |                       |          |                |
| CdMoO <sub>4</sub>                                | X            | (21)      |                       |          |                |
| BaWO <sub>4</sub>                                 | X            | (24)      |                       |          |                |
| SrMoO <sub>4</sub>                                | X            | (22)      | 300-931               | 8        | aut <i>a</i> 2 |
| PbWO <sub>4</sub>                                 | X            | (23)      | 95-295; 295-800       | 13       | aut <i>a</i> 2 |
| PbO $\alpha$                                      | X            | (26, 27)  | 100-300; 300-920      | 10       | 0              |
| Sn blanc  | X            | (28)      | 300-420               | 7        | aut <i>a</i> 2 |
| GeO <sub>2</sub> $\alpha$                         | X            | (11)      | 300-800               | 6        | aut <i>a</i> 2 |
| Ga <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$           | X            | (29)      | 300-850               | 11       | aut <i>a</i> 2 |
| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> $\alpha$           | X            | (30)      | 300-1350              | 10       | per <i>a</i> 2 |
| NiI <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O               | X            | (31)      | 95-295                | 3        | 0              |
| PbI <sub>2</sub>                                  | X            | (32)      | 300-400               | 5        | aut <i>a</i> 1 |
| ZnCO <sub>3</sub>                                 | X            | (33)      | 30-540                | 7        | aut <i>a</i> 2 |
| [CH <sub>2</sub> O] <i>n</i>                      | $\delta$     | (34)      | 4-283                 | —        | 0              |
| PbO $\beta$                                       | X            | (26) (35) | 100-300; 300-920      | 10       | 0              |
| V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>                     | X            | (23)      | 77-773                | 13       | per <i>a</i> 2 |
| Fe <sub>3</sub> C                                 | X            | (36)      | 73-723                | 5        | aut <i>a</i> 2 |
| Pb(N <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> $\alpha$         | X            | (37)      | 110-410               | 13       | aut <i>a</i> 3 |
| Ru(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   | X            | (38)      | 77-295                | 8        | per <i>a</i> 2 |
| Co(C <sub>3</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>   | X            | (38)      | 80-300                | 4        | 0              |
| C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> Cr(CO) <sub>3</sub> | X            | (39)      | 80-300                | 6        | per <i>am</i>  |
| C <sub>10</sub> H <sub>8</sub>                    | X            | (40)      | 80-320                | 10       | aut <i>a</i> 4 |
| CaMgSi <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                | X            | (41, 42)  | 300-1100              | 9        | per <i>am</i>  |

<sup>a</sup> *M*: Méthode utilisée ( $\delta$ : Dilatométrie sur monocristaux; X: diffraction des rayons X, en général sur poudre). Ref.: Numéro de la référence du travail expérimental.  $\Delta T$ : Intervalle de température total dans lequel les paramètres cristallins du composé (ou sa dilatation thermique) ont été déterminés. *n*: Nombre total de températures pour lesquelles on a déterminé les valeurs des paramètres cristallins. Lissage: 0, pas de lissage; per, lissage effectué par nous (personnel); aut, lissage effectué par les auteurs; *an*, lissage des valeurs expérimentales des paramètres par des polynômes de degré *n* en *T*; *an*, lissage des valeurs expérimentales des coefficients de dilatation par des polynômes de degré *n* en *T*; *am*, lissage manuel des paramètres cristallins.

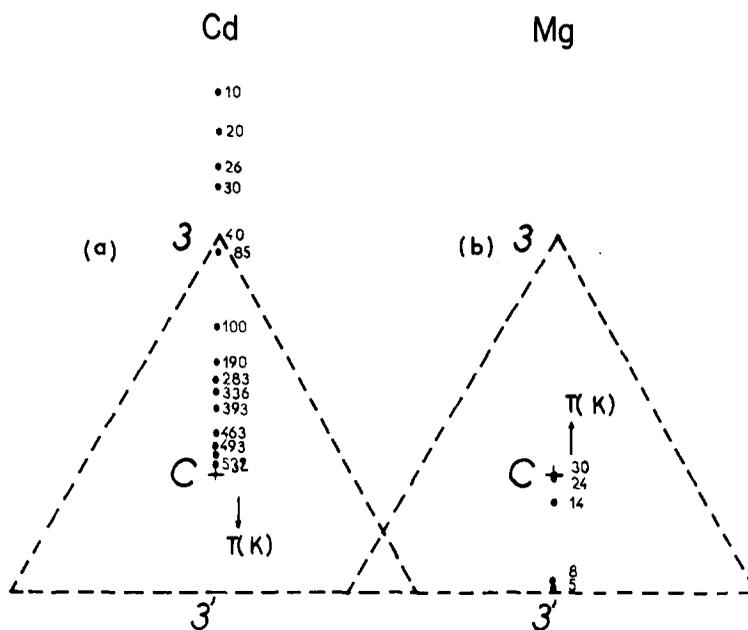
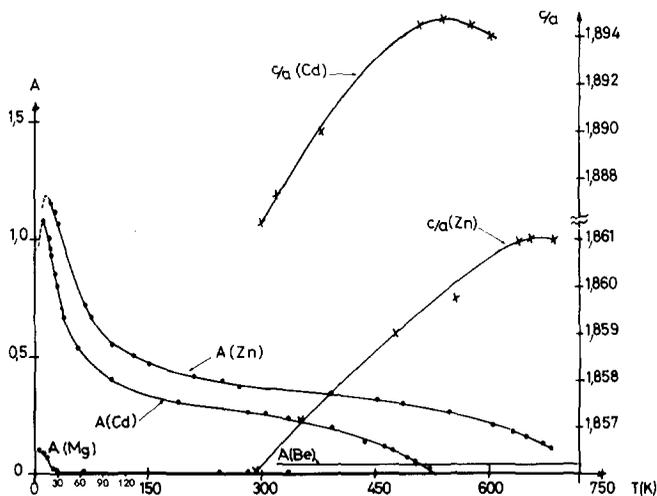
FIG. 2. Evolution du point  $D$  pour les métaux hexagonaux.

Tableau I, l'indice d'asphérisme  $A$  pour 9 composés de structure rutile, 7 composés de structure scheelite et quelques autres structures quadratiques ( $\text{PbO}\alpha$  et Sn blanc) et hexagonales ( $\text{GeO}_2$ ;  $\text{Ga}_2\text{O}_3\alpha$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3\alpha$ ;  $\text{PbI}_2$ ;  $\text{NiI}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{ZnCO}_3$ ; polyoxyméthylène  $(\text{CH}_2\text{-O})_n$ .

Les graphes  $A(T)$  pour ces composés sont représentés sur les Figs. 4, 5 et 6. On observe

que l'indice d'asphérisme est décroissant sauf pour  $\text{BaWO}_4$ ,  $\text{CaMoO}_4$  et  $\text{Sn}$  ou il est constant et pour  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$ ,  $\text{PbWO}_4$  (18) où il est croissant.

Pour  $\text{PbWO}_4$  (et les autres structures du type scheelite), les coefficients principaux de dilatation sont faibles car les liaisons sont assez rigides (25). Nous en avons repris la détermination expérimentale du tenseur de

FIG. 3. Evolution de l'indice  $A$  et du rapport  $c/a$  pour les métaux hexagonaux.

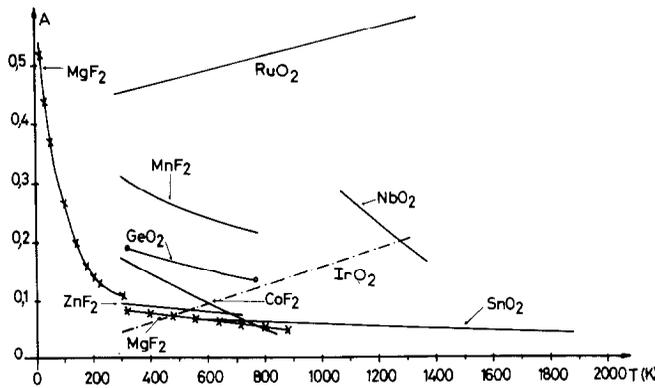


FIG. 4. Evolution de l'indice  $A$  pour les structures de type rutile.

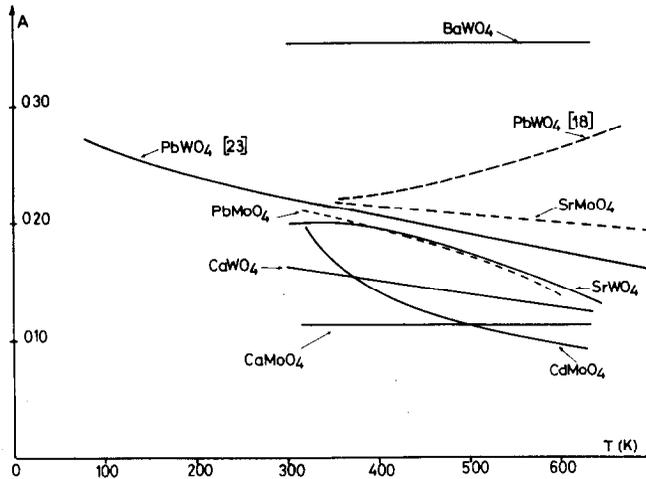


FIG. 5. Evolution de l'indice  $A$  pour les structures de type scheelite.

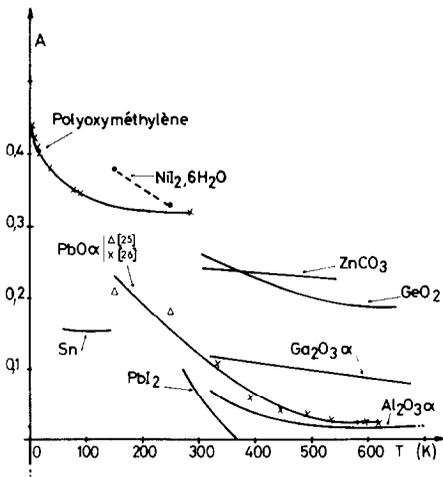


FIG. 6. Evolution de l'indice  $A$  pour les structures hexagonales et quadratiques.

dilatation entre 80 et 800°K (23) et obtenu une fonction  $A(T)$  décroissante (cf. Fig. 5) contrairement aux résultats précédents (18).

### 1.2. Classe de symétrie tensorielle (rang 2) générale

a. Les structures orthorhombiques:  $PbO_{\beta}$ ;  $V_2O_5$ ;  $Fe_3C$ ;  $Pb(N_3)_2$  et  $Ru(C_5H_5)_2$  (cf. Tableau I). L'évolution du point  $D$  représentatif de la symétrie du tenseur de dilatation thermique, en fonction de la température, est indiquée pour certains composés sur le triangle 1, 2, 3 de la Fig. 7. L'indice d'asphérisme a été calculé en fonction de la température et les graphes  $A(T)$  sont représentés sur la Fig. 8. On vérifie que les fonctions  $A(T)$  correspon-

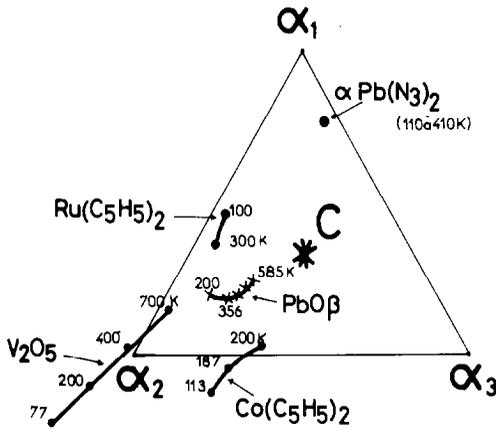


FIG. 7. Evolution du point  $D$  pour des structures orthorhombiques et monocliniques.

dantes sont décroissantes sauf pour  $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$  et  $\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  où l'on n'observe pas de variation notable.

*b. Les structures monocliniques.* Pour ces structures, il est nécessaire d'avoir davantage de données expérimentales puisque l'orientation des axes principaux du tenseur dans le plan orthogonal à l'axe binaire est à déterminer. Ceci explique qu'il y ait peu d'exemples où la précision expérimentale est suffisante pour obtenir un indice d'asphérisme significatif, en particulier pour les solides iono-covalents.

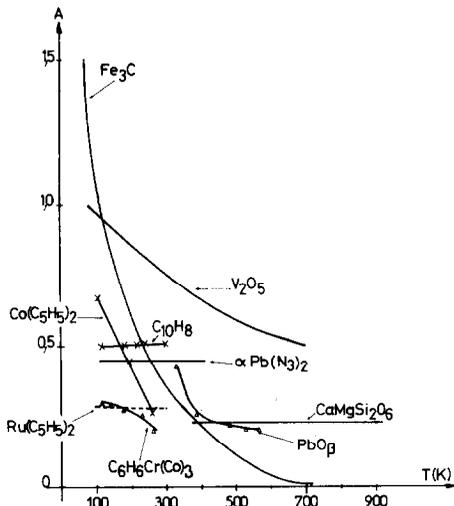


FIG. 8. Evolution de l'indice  $A$  pour les structures orthorhombiques et monocliniques.

Nous avons étudié les composés suivants (cf. Tableau I):  $\text{Co}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ;  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$ ;  $\text{C}_{10}\text{H}_8$ ;  $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6$ .<sup>3</sup>

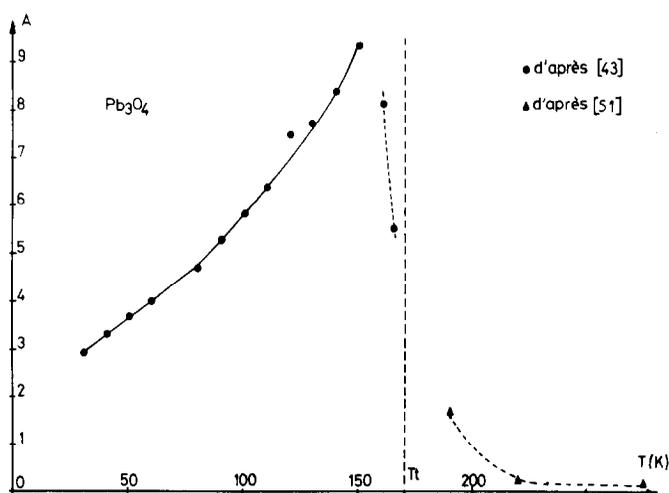
L'évolution du point  $D$ , en fonction de la température est représentée sur la Fig. 7 et la variation  $A(T)$  de l'indice d'asphérisme sur la Fig. 8; les fonctions correspondantes sont décroissantes ou quasi constantes.

## 2. Variation de l'indice d'asphérisme en fonction de la température pour les solides cristallisés présentant des transitions de phase avec paramètre d'ordre

Pour les 39 solides cristallisés étudiés au paragraphe 1 le tenseur de dilatation thermique se comporte de la façon suivante: le coefficient de dilatation volumique  $\alpha_v = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$  croît régulièrement lorsque la température augmente et les coefficients principaux  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  croissent régulièrement et lentement en fonction de la température: ainsi entre 300 et 800°K l'augmentation de  $\alpha_v$  s'échelonne entre 40 et 100% de sa valeur à 300°K. Les seules exceptions à ce comportement sont le zinc, le cadmium, et le POM (polyoxyméthylène) pour lesquels  $\alpha_c(T)$  présente des extrema "assez plats" vers, respectivement 200, 200 et 50°K. Au contraire, lorsque le solide cristallisé a une transition de phase avec paramètre d'ordre, on observe des anomalies importantes sur les variations de ces quatre coefficients de dilatation, s'étendant sur des intervalles de température, de plus de 100°K, qui chevauchent la(les) température(s) de transition (43–45).

Ces transitions se caractérisent en général par une anomalie de la chaleur spécifique (point lambda dans les transitions de seconde

<sup>3</sup> Deux équipes de géophysiciens ont récemment déterminé la dilatation thermique du diopside entre 300 et 1000°K (41, 42). L'expérience est difficile car les coefficients de dilatation de ce solide iono-covalent sont faibles ( $\alpha_1 = 13 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$ ,  $\alpha_2 = 7.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  et  $\alpha_3 = 4 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{K}^{-1}$  à 300°K) à cause des liaisons  $M\text{--}O$  assez rigides ( $M = \text{Ca}, \text{Mg}, \text{Si}$ ) (25). Nous avons effectué un lissage manuel sur les résultats de Finger et Ohashi (42).

FIG. 9. Evolution de l'indice  $A$  pour  $Pb_3O_4$ .

espèce) et cette anomalie se retrouve sur le coefficient de dilatation volumique  $\alpha_v$ , qui passe par un maximum dans la zone de transition. Cependant, la réorganisation du réseau étant anisotrope, cf.  $Pb_3O_4$  (43),  $Fe(C_5H_5)_2$  (44) et  $Ni(C_5H_5)_2$  (45), la variation des coefficients principaux du tenseur,  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  et  $\alpha_3$ , décrit beaucoup mieux la transition que celle des coefficients isotropes  $\alpha_v$  et  $C_p$ . Pour les transitions de ces trois solides un coefficient principal croît très rapidement et passe par un "maximum" tandis qu'un autre décroît et atteint un minimum négatif à la même température.

Nous allons donc analyser les résultats expérimentaux d'autres auteurs concernant des solides présentant des transitions de phase avec paramètre d'ordre défini au sens large (46) pour savoir si ce comportement des coefficients de dilatation  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_v$  est général.

Dans ce paragraphe on étudiera également la variation  $A(T)$  de l'indice d'asphérisme pour l'ensemble de ces solides.

### 2.1. Solides iono-covalents

(a) La Fig. 9 montre la variation de l'indice d'asphérisme,  $A$ , en fonction de la température pour l'oxyde  $Pb_3O_4$ . Celui-ci

augmente prodigieusement entre 30 et environ 170°K (température de la transition structurale orthorhombique pseudo-quadratique) puis devient quasiment nul dans les autres phases (pseudo-quadratique et quadratique).

(b) Le molybdate de gadolinium  $Gd_2(MoO_4)_3$  présente une transition ferro-électrique impropre à 423°K. La structure de la phase ferro-électrique est orthorhombique pseudo-cubique (à 422°K:  $a = 10.4355 \text{ \AA}$ ,  $b = 10.4505 \text{ \AA}$  et  $c = 10.68135 \text{ \AA}$ ) alors que celle de la phase paraélectrique est quadratique pseudo-cubique (à 433°K:  $a = b = 10.45675 \text{ \AA}$  et  $c = 10.6740 \text{ \AA}$ ). Le tenseur de dilatation thermique a été déterminé par Kobayashi *et al.* (47) et nous avons représenté la variation des 4 coefficients de dilatation en fonction de la température sur la Fig. 10 où l'on observe bien le même comportement que pour les solides  $Pb_3O_4$ ,  $Fe(C_5H_5)_2$  et  $Ni(C_5H_5)_2$ . On remarque aussi que les coefficients principaux de dilatation sont très inégaux bien que la structure soit pseudo-cubique: évidemment puisque le groupe ponctuel de symétrie n'est pas celui d'une structure cubique le pseudo-cubisme du réseau n'implique pas du tout le pseudo-sphérisme du tenseur.

On a d'autre part représenté l'évolution du point  $D$  sur la Fig. 12 et la variation  $A(T)$  sur

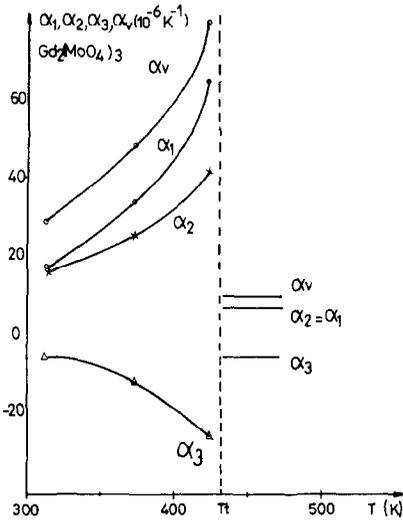


FIG. 10. Evolution de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_v$  pour  $Gd_2(MoO_4)_3$ .

la Fig. 13: on y remarque que l'indice d'asphérisme croit avec la température dans la phase ordonnée orthorhombique pseudo-cubique ( $T < 423^\circ K$ ).

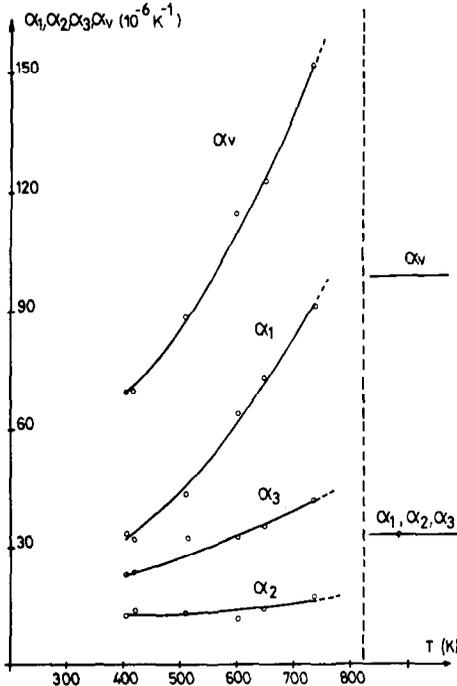


FIG. 11. Evolution de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_v$  pour  $Na_3AlF_6$ .

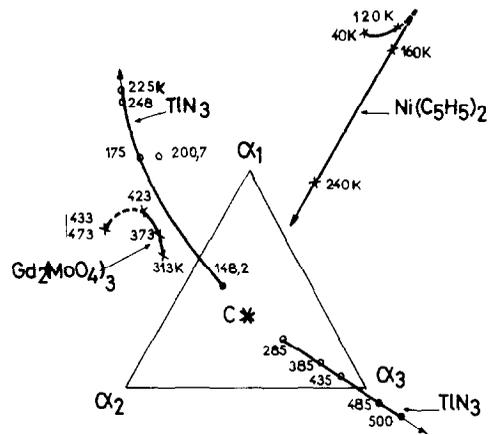


FIG. 12. Evolution du point  $D$  pour les composés présentant une transition avec paramètre d'ordre.

(c) Le tenseur de dilatation thermique du composé cristallin  $TiN_3$  a été déterminé par Mauer *et al.* (48) et nous avons tracé les graphes des 4 coefficients de dilatation en fonction de la température (2). Ils ont le même comportement que les solides étudiés au laboratoire ( $Pb_3O_4, \dots$ ).

D'autre part la Fig. 13, où nous avons tracé le graphe  $A(T)$  nous montre que l'indice d'asphérisme croit avec la température entre 100 et  $240^\circ K$  d'une part et entre 250 et  $500^\circ K$  d'autre part (cf. aussi Fig. 12: évolution du point  $D$ ).

Or le composé  $TiN_3$  présente une transition certaine à  $248^\circ K$ : la structure (à  $238^\circ K$ :  $a = 8.7178_6 \text{ \AA}$ ,  $b = 8.7655_7 \text{ \AA}$  et  $c = 7.3659_9 \text{ \AA}$ ) devient quadratique (à  $248.5^\circ K$ :  $a \times 2^{1/2} = 8.7637_3 \text{ \AA}$  et  $c = 7.3384_6 \text{ \AA}$ ). D'après Mauer *et al.* (48) la structure quadratique deviendrait cubique vers  $565^\circ K$  ou une deuxième transition avec paramètre d'ordre aurait donc lieu. Ainsi, dans ce cas, nous aurions deux phases ordonnées successives dans lesquelles l'indice d'asphérisme croit avec la température, cet indice décroissant brutalement pour chaque température de transition.

(d)  $Na_3AlF_6$  présente une transition à  $824^\circ K$ : la structure monoclinique pseudo-cubique [à  $783^\circ K$ :  $a = 5.539 \text{ \AA}$ ,  $b = 5.626 \text{ \AA}$ ,  $c = 7.890 (5.579 \times 2^{1/2})$  et  $\beta = 90.21^\circ$ ] devient

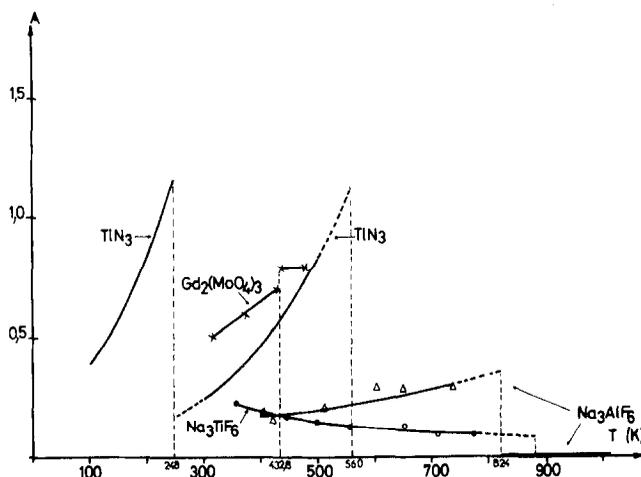


FIG. 13. Evolution de l'indice  $A$  pour les composés présentant une transition avec paramètre d'ordre.

cubique (à  $838^\circ\text{K}$ :  $a = 7.946 \text{ \AA}$ ). Nous avons déterminé le tenseur de dilatation thermique d'après les valeurs expérimentales des paramètres cristallins mesurées par Pistorius (49) et représenté, en fonction de la température, les variations de  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_v$  sur la Fig. 11 où l'on observe un comportement proche des exemples précédents (croissance brutale de  $\alpha_1$  et quasi discontinuité avec retour à une valeur beaucoup plus faible lors de la transition). Sur la Fig. 13 où nous avons porté le graphe  $A(T)$  pour ce solide nous observons que l'indice d'asphérisme croît dans la phase ordonnée puis devient évidemment nul dans la phase désordonnée, puisque celle-ci est cubique.

(e) La structure monoclinique pseudo-cubique de  $\text{Na}_3\text{TiF}_6$  [à  $833^\circ\text{K}$ :  $a = 5.599$ ,  $b = 5.789$  et  $c = 8.050 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 90.17^\circ$ ] devient aussi cubique à  $884^\circ\text{K}$  (à  $898^\circ\text{K}$ :  $a = 8.090 \text{ \AA}$ ). Nous avons déterminé  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  et  $\alpha_v$  d'après les mesures de Pistorius (49) mais, pour ce solide cristallisé, les variations de ces quatre coefficients en fonction de la température sont aussi faibles que pour les 39 solides étudiés (Sect. 1):  $\alpha_v$  augmente de 25% entre 350 et  $770^\circ\text{K}$ . On trouve, pour ce sel, le graphe  $A(T)$  sur la Fig. 13 qui est cette fois-ci légèrement décroissant en fonction de la température.

## 2.2 Solides cristallisés moléculaires

Nous avons déterminé et représenté les graphes  $\alpha_1(T)$ ,  $\alpha_2(T)$ ,  $\alpha_3(T)$  pour les cristaux moléculaires de ferrocène, nickelocène et thiophène chrome tricarbonyle qui présentent des transitions avec paramètres d'ordre (44, 45, 39).

Pour ces deux premiers solides l'évolution de la symétrie du tenseur est représentée sur la Fig. 12 et le graphe  $A(T)$  sur la Fig. 14. On remarque que si l'indice d'asphérisme,  $A$ , augmente fortement en dessous de la "température" de transition, il retrouve dans la phase désordonnée des valeurs du même ordre de grandeur que celles observées pour un composé isomorphe ne présentant pas de transition de phase (le cobaltocène, cf. Fig. 8).

## 3. Discussion des résultats et énoncé d'une loi générale d'évolution de la symétrie du tenseur

Deux cas sont à envisager:

*1er cas.* Le solide cristallisé n'a pas de transition de phase ou s'il en présente une, elle n'est pas associée à un paramètre d'ordre (c'est le cas de la transition "discontinue" entre les deux variétés allotropiques  $\text{PbO}\alpha$  et  $\text{PbO}\beta$ ).

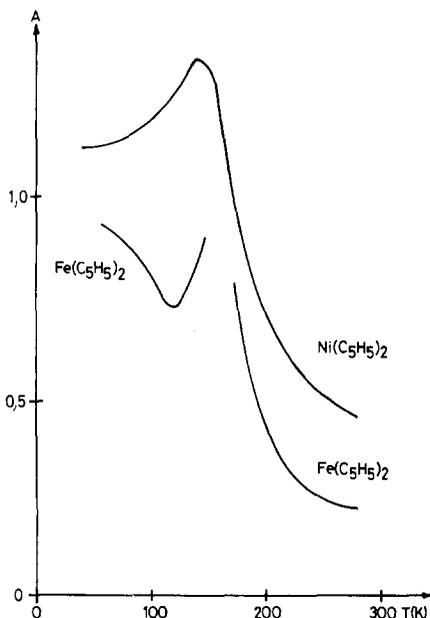


FIG. 14. Evolution de l'indice  $A$  pour le ferrocène et le nickelocène.

Dans ce cas la dilatation thermique observée est due uniquement à l'anharmonicité des vibrations thermiques. Sur les 39 solides analysés au paragraphe 1, 27 d'entre eux ont leur indice d'asphérisme qui décroît lorsque la température augmente (parmi eux 7 ont leur indice  $A$  qui s'annule à partir d'une certaine température ou qui tend vers zéro). Les composés restants ont un indice qui varie très peu dans le domaine de température étudié. Seuls parmi les composés étudiés  $\text{RuO}_2$ ,  $\text{IrO}_2$  et  $\text{PbWO}_4$  présenteraient une augmentation de l'indice d'asphérisme; mais une nouvelle étude effectuée sur  $\text{PbWO}_4$  a donné un indice  $A$  décroissant avec la température.

*2ème cas.* Le solide cristallisé a au moins une transition de phase associée à un paramètre d'ordre défini de la façon la plus générale (46). Il s'agit des huit solides analysés au paragraphe 2 et, dans ce cas, la *dilatation thermique mesurée* traduit la superposition de deux phénomènes.

—La dilatation thermique vraie due à l'anharmonicité des vibrations thermiques.

—La déformation du réseau cristallin

associée à la transition; ce second phénomène est souvent prépondérant et cela se traduit par des valeurs "anormalement" élevées pour les coefficients de dilatation thermique, linéaires et volumique.

Ainsi, sur les 8 solides étudiés, 7 d'entre eux présentent des variations anormales des coefficients de dilatation; pour  $\text{Na}_3\text{TiF}_6$  la déformation liée à la transition dans la phase ordonnée est donc négligeable devant la dilatation thermique "vraie".

On vérifie d'autre part, sur les Figs. 9, 13 et 14 que l'indice d'asphérisme  $A$ , augmente en général avec la température dans la(les) phase(s) ordonnée(s) alors qu'il semble diminuer dans la phase désordonnée ou le paramètre d'ordre est nul (50).

Dès lors que la déformation associée à la transition est la composante principale de la dilatation thermique mesurée dans la(les) phase(s) ordonnée(s), l'augmentation de température va provoquer une croissance de l'indice d'asphérisme  $A$ , puisque le changement de symétrie du réseau se fait en conservant un volume minimum de manière à minimiser les potentiels thermodynamiques.

Ainsi dans le cas de  $\text{Pb}_3\text{O}_4$  où la maille orthorhombique à basse température devient quadratique lorsque la température augmente cette déformation a lieu à volume presque constant: un paramètre de la phase orthorhombique croît pendant que l'autre décroît pour atteindre simultanément une valeur moyenne  $(a + b)/2$ .

On observe donc une brusque augmentation de  $\alpha_a$  en même temps qu'une brusque diminution de  $\alpha_b$ , d'où une croissance considérable de l'indice d'asphérisme,  $A$  (c'est à dire de l'asymétrie) du tenseur de dilatation thermique mesurée de la phase ferroélastique ordonnée à l'approche de la transition (43).

L'ensemble de ces résultats nous conduit à la loi générale d'évolution suivante:

Lorsque la température augmente, si la symétrie du tenseur de dilatation thermique du solide cristallisé évolue, cette évolution se fait vers une symétrie plus élevée (l'indice

d'asphérisme décroît) sauf dans le cas où il existe une transition de phase avec paramètre d'ordre, défini au sens large: dans ce cas la symétrie diminue (l'indice d'asphérisme croît) en général dans la(les) phase(s) ordonnée(s).

Cette loi est moyen efficace de prévoir des transitions avec paramètre d'ordre: l'exemple de TiN<sub>3</sub> le prouve [cf. Fig. 13 et Sect. 2.1(c)].

## References

1. D. WEIGEL, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **283**, 385 (1976).
2. T. BEGUEMSI, Thèse 3ème cycle, Université Paris VI (1977).
3. R. D. MACCAMMON ET G. K. WHITE, *Phil. Mag.*, **1125** (1965).
4. C. JANOT, D. MALLEJAC, ET B. GEORGE, *Phys. Rev.* **2**, 8, 3088 (1970).
5. P. GORDON, *J. Appl. Phys.* **20**, 908 (1949).
6. D. A. CHANNING ET S. WEINTROUB, *Canad. J. Phys.* **43**, 1328 (1965).
7. H. M. GILDER ET G. N. WALLMARK, *Phys. Rev.* **182**, 3, 771 (1969).
8. R. FEDER ET A. S. NOWICK, *Phys. Rev. B* **5**, 4, 1244 (1972).
9. J. S. BROWDER, *J. Phys. Chem. Solids* **36**, 3, 193 (1975).
10. K. V. KRISHNA RAO, S. V. NAGENDER NAIDU, ET P. L. N. SETTY, *Acta Crystallogr.* **15**, 528 (1962).
11. K. V. KRISHNA RAO, S. V. NAGENDER NAIDU, ET L. TYENGAR, *J. Appl. Crystallogr.* **6**, 136 (1973).
12. K. V. KRISHNA RAO ET S. V. NAGENDER NAIDU, *Proc. Nat. Acad. Sci. India* **58**, 296 (1963).
13. T. SAKATA, K. SAKATA, ET I. NISHIDA, *Phys. Status Solidi* **20**, K155 (1967).
14. T. SAKURAI ET T. TAKIZAWA, *High Temperatures-High Pressures* **3**, 325 (1971).
15. G. BAYER ET H. G. WIEDEMANN, *Thermochim. Acta* **11**, 1, 79 (1975).
16. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Mater. Sci., Lett.* **7**, 255 (1972).
17. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Mater. Sci.* **4**, 485 (1969).
18. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Curr. Sci.* **40**, 12, 487 (1971).
19. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2484 (1969).
20. S. V. SURANARAYANA ET V. T. DESHPANDE, *Curr. Sci.* **41**, 23, 837 (1972).
21. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *Curr. Sci.* **20**, 489 (1969).
22. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *Acta Crystallogr. A* **28**, 94 (1972).
23. T. BEGUEMSI, P. GARNIER, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
24. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Appl. Phys.* **11**, 1, 422 (1970).
25. D. WEIGEL, *Rev. Phys. Appl.* **12**, 5, 637 (1977).
26. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Chim. Phys.* **11**, 12, 1711 (1972).
27. C. A. SORRELL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 12, 641 (1970).
28. V. T. DESHPANDE ET D. B. SIRDESHMUKH, *Acta Crystallogr.* **14**, 355 (1961).
29. L. J. ECKERT ET R. C. BRADT, *J. Amer. Ceram. Soc.* **56**, 4, 229 (1973).
30. W. J. CAMPBELL ET C. GRAIN, *U.S. Bur. Mines, Rep. Invest.*, n° 5757 (1961).
31. M. LOUER, D. GRANDJEAN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **7**, 222 (1973).
32. D. B. SIRDESHMUKH AND S. V. DESHPANDE, *Curr. Sci.* **41**, 6, 210 (1972).
33. K. V. KRISHNA RAO ET K. SATYANARAYANA MURTHY, *J. Mater. Sci. Lett.* **9**, 1196 (1974).
34. G. K. WHITE, T. F. SMITH, ET J. A. BIRCH, *J. Chem. Phys.* **65**, 2, 554 (1976).
35. C. A. SORRELL, *J. Amer. Ceram. Soc.* **53**, 10, 552 (1970).
36. J. C. GACHON ET B. SCHMITT, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. C* **272**, 428 (1971).
37. F. A. MAUER, C. R. HUBBARD, ET T. A. HAHN, *J. Chem. Phys.* **60**, 4, 1341 (1974).
38. C. AZOKPOTA, J. F. BERAR, G. CALVARIN, ET C. POMMIER, *J. Organometal. Chem.* **135**, 125 (1977).
39. J. B. BERAR, G. AZOKPOTA, G. CALVARIN, ET C. POMMIER, *J. Solid State Chem.*, à paraître.
40. A. P. RYZHENKOV ET V. M. KOZHIN, *Sov. Phys. Crystallogr.* **12**, 6, 943 (1968).
41. S. DEGNATELLO, *Z. Kristallogr.* **137**, 127 (1973).
42. L. W. FINGER ET Y. OHASHI, *Amer. Mineral.* **61**, 303 (1976).
43. P. GARNIER, G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 55 (1976).
44. G. CALVARIN ET J. F. BERAR, *J. Appl. Crystallogr.* **3**, 380 (1975).
45. G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **9**, 212 (1976).
46. N. BOCCARA, "Symétries Brisées," Hermann, Paris (1976).
47. T. KOBAYASHI, Y. SATO, ET T. NAKAMURA, *Phys. Status Solidi A* **14**, 259 (1972).
48. F. A. MAUER, C. R. HUBBARD, ET T. A. HAHN, *J. Chem. Phys.* **59**, 7, 33, 70 (1973).
49. C. W. F. T. PISTORIUS, *J. Solid State Chem.* **13**, 208 (1975).
50. J. C. TOLEDANO, *Ann. Telec.* **29**, 249 (1974).
51. J. R. GAVARRI, D. WEIGEL, ET A. W. HEWAT, *J. Solid State Chem.* **23**, 327 (1978).