

Evolution des Tenseurs de Dilatation Thermique en Fonction de la Température. III. Etude Expérimentale des Oxydes $\text{PbO}_{1,57}$, PbWO_4 , V_2O_5 et V_2O_3 et analyse des Résultats

TOÏ BEGUEMSI, PIERRE GARNIER, ET DOMINIQUE WEIGEL

E.R.A. au C.N.R.S. n° 456, Laboratoire de Chimie Physique du Solide, Ecole Centrale des Arts et Manufactures, Grande Voie des Vignes 92290, Chatenay Malabry, France

Received November 28, 1977

The evolution of thermal expansion tensor versus temperature has been measured by powder X-ray diffraction for $\text{PbO}_{1,57}$ (in the range 77-636°K), PbWO_4 (95-800°K), V_2O_5 (77-773°K) and V_2O_3 (77-600°K). Tensor anisotropy is explained considering structure and chemical bonds (V_2O_5 , PbWO_4). We verified that the evolution of anisotropy (measured by aspherism index) is much different, according to whether the oxide presents a continuous phase transition (V_2O_3) or not ($\text{PbO}_{1,57}$, PbWO_4 , V_2O_5).

Introduction

La connaissance des valeurs des coefficients principaux α_1 , α_2 , α_3 et des directions principales du tenseur de dilatation thermique des solides cristallisés nous donne des informations sur la rigidité des liaisons et leur disposition dans le cristal (1).

Nous pouvons d'autre part, suivre l'évolution de la symétrie du tenseur de dilatation thermique en fonction de la température à l'aide de l'indice d'asphérisme,¹ A ,

¹ *Limites à l'utilisation de l'indice d'asphérisme pour certains cas très particuliers:* (a) A n'est pas défini pour $i_1 = 0$ c'est à dire lorsque le coefficient de dilatation volumique est nul. De plus si $i_1 = \alpha_v$ tend vers zéro l'écart-type sur A tend vers l'infini, d'où une grande imprécision sur la valeur de A lorsque α_v est petit. (b) Si parmi les trois coefficients α_1 , α_2 et α_3 deux sont nuls, l'indice A est constant (et égal à $\frac{2}{3}$) quelque soit la valeur du troisième; de même si un coefficient est nul et les 2 autres égaux, A est constant ($A = \frac{2}{3}$) quelque soit la valeur des deux coefficients, égaux, non nuls. Dans les deux cas (b), l'asymétrie du tenseur se mesure mieux par la valeur absolue du (des) coefficient (s) qui n'est (ne sont) pas nul (s) et qu'on peut alors noter A' . En effet lorsque ce (s) coefficient (s) non nul (s) tend (ent) vers zéro la symétrie du tenseur de dilatation augmente car celui-ci tend vers la sphéricité.

que nous avons défini (2)

$$A = \frac{2}{3} \left(1 - \frac{3i_2}{i_1^2} \right)^{1/2}, \quad \text{où } i_1 = \alpha_1 + \alpha_2 + \alpha_3$$

$$\text{et } i_2 = \alpha_1 \alpha_2 + \alpha_2 \alpha_3 + \alpha_3 \alpha_1.$$

L'analyse de nombreuses données expérimentales nous a conduit à proposer la loi générale suivante (3, 4):

Si la symétrie du tenseur de dilatation thermique évolue lorsque la température augmente, cette évolution se fait vers une symétrie plus élevée, sauf lorsqu'il existe une transition de phase à structures dérivées (c'est à dire à paramètre d'ordre compris au sens large), dans ce cas la symétrie du tenseur diminue lorsque la température augmente dans la phase "basse température".

Dans ce mémoire nous déterminons le tenseur de dilatation thermique de 4 solides iono-covalents cristallisés et analysons nos résultats.

En effet il est intéressant de répondre aux 4 questions suivantes:

—le pseudo-cubisme de la structure de l'oxyde $\text{PbO}_{1,57}$ implique-t-il le pseudo-sphérisme du tenseur?

—doit-on vraiment conclure, en analysant les résultats expérimentaux de Deshpande (4, 5) que l'oxyde mixte PbWO_4 (qui ne présente pas de transition de phase) ne suit pas la loi générale d'évolution?

—la transition du 2ème ordre, sans modification apparente de la structure hexagonale, de l'oxyde V_2O_3 vers 450–500°K ne se traduit-elle vraiment par aucun accident sur les graphes $\alpha_1(T) = \alpha_a(T)$ et $\alpha_3(T) = \alpha_c(T)$ (6), donc sur le graphe $A(T)$?

—la loi générale d'évolution est-elle suivie pour des structures avec un caractère de couches très marqué telles que V_2O_5 ?

Les paramètres cristallins ont été déterminés à partir de l'enregistrement très précis de diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre à diverses températures; le nombre de pics de diffraction de chaque diagramme étant, en général, au moins égal à P^2 , P étant le nombre de paramètres cristallins à déterminer. Pour l'exploitation des résultats expérimentaux nous avons en général, lissé manuellement² les graphes des paramètres cristallins en fonction de la température. Nous en avons déduit les valeurs moyennes des coefficients de dilatation dans des intervalles de température assez grands ($\Delta T \approx 100^\circ\text{K}$) pour être significatifs. Nous avons caractérisé chaque coefficient de dilatation par

² On aurait pu également lisser ces graphes avec des polynômes de 2ème ou 3ème degré en T comme dans un travail antérieur (4). Les résultats concernant les graphes $a(T)$ sont alors très proches de ceux tracés manuellement; mais lorsqu'on étudie leur dérivée $da(T)/dT$ pour calculer les coefficients de dilatation on observe parfois des différences notables, l'expression $a(T)$ ne représentant pas toujours l'allure exacte de la variation des points expérimentaux, principalement en bordure de l'intervalle étudié.

un écart-type calculé à partir de l'écart-type sur les paramètres cristallins.

L'appareillage utilisé est constitué d'une anode tournante Rigaku de 12 kW, d'un diffractomètre prototype Omicron, d'un cryostat Meric et d'un four Rigaku, tous deux adaptables sur le goniomètre (4, 7).

I. Etude de l'oxyde $\text{PbO}_{1,57}$

L'oxyde de plomb $\text{PbO}_{1,57}$ ($\approx \text{Pb}_{24}\text{O}_{38}$) cristallise dans le système monoclinique. Le réseau est une surstructure d'un réseau cubique à faces centrées déformé et déficitaire en oxygène. Bystrom (8) a proposé comme groupe spatial, le groupe Pc et Bousquet le groupe $P2_1/c$ (9). Plus récemment Gavarrri (10) a montré que le groupe $P2_1/c$ n'était pas compatible avec la formule chimique (2 groupements $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, par maille) et que le groupe Pc ne satisfaisait pas aux extinctions observées sur les diagrammes de diffraction.

Nous avons utilisé un échantillon préparé par Blanchard (9) par décomposition thermique à 335°C pendant 4000 hr du bioxyde PbO_2 β Merck. A partir des diagrammes que nous avons enregistrés nous avons affiné les paramètres à 22 températures entre 77 et 636°K (pour des températures supérieures il y a décomposition de l'oxyde). Les paramètres obtenus à 295°K sont portés dans le Tableau I. L'évolution des paramètres en fonction de la température est représentée sur la Fig. 1. On observe une décroissance régulière de l'angle β entre 77 et 636°K. A partir des courbes lissées nous avons calculé les coefficients principaux du tenseur de dilatation thermique dans six intervalles de température. Les résultats sont rassemblés dans le Tableau II où l'angle ϕ est

TABLEAU I

PARAMÈTRES CRISTALLINS DE L'OXYDE $\text{PbO}_{1,57}$ À 295°K

Auteurs	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)
Ce travail	11,5004(8)	10,8425(20)	7,7301(8)	91,08(1)	963,72
J. Bousquet (9)	11,5057(3)	10,8362(3)	7,7354(1)	90,769(3)	964,35

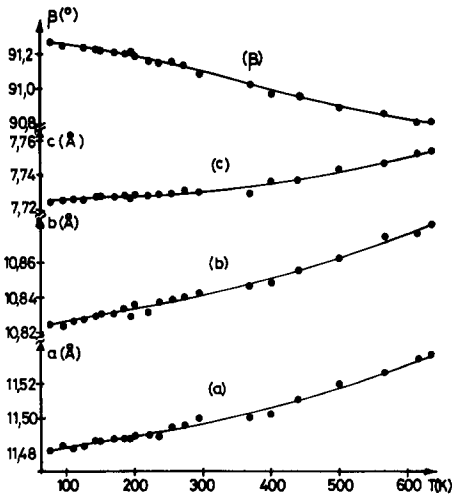


FIG. 1. Evolution des paramètres cristallins de PbO_{1,57} en fonction de la température.

l'angle entre l'axe cristallographique *a* et la direction principale de dilatation α_1 (cf. Fig. 2).

Il est important de noter que les trois directions principales du tenseur sont presque parallèles aux trois axes du réseau pseudocubique des atomes de plomb, c'est à dire parallèles à des plans qui contiennent soit des atomes de plomb soit des atomes d'oxygènes et des lacunes (cf. Fig. 2). On observe, surtout aux températures les plus proches de 80°K, une très forte anisotropie de la dilatation thermique, malgré le pseudocubisme du réseau, en particulier dans le plan (*a*, *c*) où α_3 est légèrement négatif. Cette anisotropie est

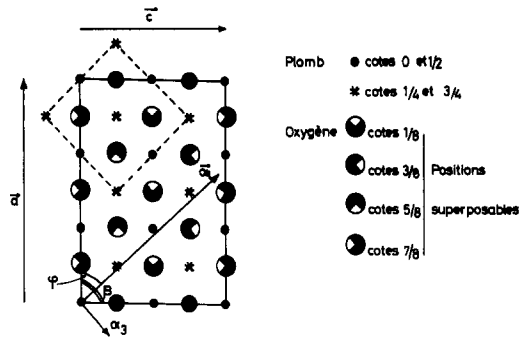


FIG. 2. Projection de la structure de Pb₂₄O₃₈ dans le plan (*a*, *c*) dans le modèle du groupe *Pc* (β , 10). En traits gras: directions principales de dilatation thermique (α_2 est perpendiculaire au plan de la figure); en traits pointillés: projection de la maille pseudocubique *F*.

probablement liée à la répartition des lacunes d'oxygène dans la structure, mais comme on ne connaît pas actuellement la position de ces lacunes une interprétation plus complète n'est pas possible.

Enfin la valeur du coefficient de dilatation volumique α_v ($\approx 22 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) à 295°K) est intermédiaire entre celles obtenues pour les monoxydes (PbO α et PbO β) et les bioxydes (PbO₂ α et PbO₂ β), cf. Fig. 3. Ce résultat confirme le fait que la rigidité moyenne des liaisons chimiques de la structure croît lorsqu'on passe des monoxydes aux oxydes intermédiaires (Pb₃O₄, Pb₂O₃, PbO_{1,57}) puis aux bioxydes, c'est à dire lorsque le degré d'oxydation du plomb augmente (1).

TABLEAU II

PbO_{1,57}: COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE DE DILATATION THERMIQUE EN 10⁻⁶ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) ET INDICE D'ASPHÉRISME A DU TENSEUR^a

Intervalles de températures (°K)	$\alpha_1(\sigma_{a1})$	$\alpha_2(\sigma_{a2})$	$\alpha_3(\sigma_{a3})$	$\phi(\sigma_p)$ (°)	α_v	$A(\sigma_A)$
75–150	8,6(2,5)	6,2(1,5)	-2,6(2,0)	54,1(5,0)	12,2	0,56(23)
150–200	11,2(2,5)	7,4(1,5)	-1,9(2,0)	51,1(5,0)	16,7	0,47(15)
250–350	15,4(2,5)	8,6(1,5)	-2,2(2,0)	48,5(4,5)	21,8	0,47(12)
350–450	16,8(2,5)	10,0(1,5)	-0,2(2,0)	47,7(4,0)	26,6	0,37(8)
450–550	18,1(2,5)	11,1(1,5)	2,4(2,0)	46,6(4,0)	31,6	0,29(6)
550–630	17,3(2,5)	12,3(1,5)	6,4(2,0)	46,1(4,0)	35,9	0,18(5)

^a Entre parenthèses figurent les écarts-types.

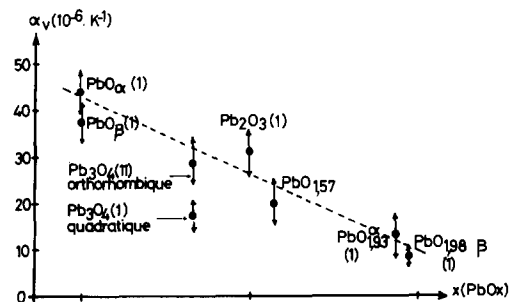


FIG. 3. Variation du coefficient de dilatation volumique en fonction de la composition x des oxydes de plomb, en oxygène.

II. Etude du tenseur de dilatation de l'oxyde $PbWO_4$

Le tenseur de dilatation thermique de l'oxyde $PbWO_4$ a déjà été déterminé entre 301 et 628°K par Deshpande (5). D'après ces données nous avons montré (3) que contrairement aux autres structures de type scheelite, l'indice d'asphérisme du tenseur de dilatation thermique croit avec la température. Nous avons donc repris sa détermination expérimentale en la complétant par des mesures aux basses températures. Les mesures de diffraction X ont été effectuées à 16 températures comprises entre 95 et 800°K, sur une poudre commerciale Merck recuite pour obtenir une meilleure cristallisation.

Les évolutions en fonction de la température des paramètres a et c de la maille quadratique sont représentées sur la Fig. 4. Après lissage

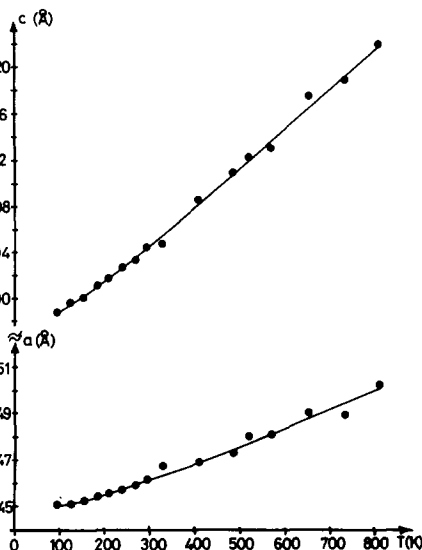


FIG. 4. Evolution des paramètres cristallins de $PbWO_4$ en fonction de la température.

des courbes nous avons calculé dans cinq domaines de température, les coefficients principaux $\alpha_1 = \alpha_2$ (dans le plan a, b) et α_3 (parallèlement à l'axe c). Les résultats sont portés dans le Tableau III. A la température ambiante nous obtenons $12,2 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}K^{-1}$) pour α_1 et $26,2 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}K^{-1}$) pour α_3 , soit des valeurs légèrement supérieures à celles déterminées par Deshpande (5) (respectivement 8,5 et $20 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}K^{-1}$)).

La dilatation parallèlement à l'axe c est supérieure à celle du plan (a, b) et ce résultat est conforme à la dilatation thermique des structures de type scheelité pour lesquelles α_a demeure inférieur à α_c (cf. Tableau IV).

TABLEAU III

$PbWO_4$: COEFFICIENTS PRINCIPAUX ET VOLUMIQUE DE DILATATION THERMIQUE (EN 10^{-6} ($^{\circ}K^{-1}$)) ET INDICE D'ASPHÉRISME A

Intervalle de températures ($^{\circ}K$)	$\alpha_1(\alpha_a)$	$\alpha_3(\alpha_c)$	α_v	$A(\sigma_A)$
100–200	9,2(1,1)	22,1(0,8)	40,5	0,212(18)
200–300	11,7(1,1)	25,8(1,2)	49,2	0,191(17)
300–450	12,7(1,0)	26,8(1,7)	52,2	0,180(20)
450–600	13,8(1,8)	28,1(2,2)	55,7	0,171(27)
600–800	15,0(1,8)	28,4(1,6)	58,4	0,153(22)

TABLEAU IV

COMPARAISON ENTRE LE RAPPORT α_a/α_c À 400°K ET LE RAYON CATIONIQUE M^{2+} POUR LES STRUCTURES DE TYPE SCHEELITE

Composé	$\alpha_a - \alpha_c$ (10^{-6} ($^{\circ}\text{K}^{-1}$))	α_a/α_c	r_M^{2+} (Å) (Ref. 12)	Polarisabilité du cation (10^{-24} cm ³)	
				(12)	(38)
CaMoO_4 (13)	9,2–14,3	0,64	0,99	0,60	1,1
CaWO_4 (14)	7,9–14,8	0,53	0,99		
CdMoO_4 (15)	9,0–16,0	0,56	0,97	1,15	
SrWO_4 (16)	6,5–14,1	0,46	1,13	0,9	1,6
SrMoO_4 (17)	7,9–18,8	0,42	1,13		
PbMoO_4 (18)	10,7–23,3	0,46	1,20	3,6	
PbWO_4 (a)	12,9–27,0	0,48	1,20		
PbWO_4 (5)	8,2–20,5	0,40	1,20		
BaWO_4 (19)	5,1–21,6	0,24	1,35	1,69	2,50

^a Nos résultats.

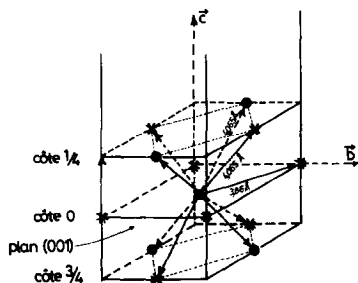
Dans cette structure, la coordinance de chaque ion (Pb^{2+} , WO_4^{2-}) est de 12 (cf. Fig. 5):

—4 premiers voisins attractifs à 3,861 Å situés dans le plan (a, b) à la même cote, zéro par exemple.

—4 premiers voisins (2 attractifs et 2 répulsifs) à 4,065 Å situés dans chacun des plans de cotes $+\frac{1}{4}$ et $-\frac{1}{4}$.

En conclusion, un ion n'a pour premiers voisins dans le plan (a, b) que des ions attractifs, tandis que dans les plans perpendiculaires (a, c) et (b, c) il a autant de premiers voisins attractifs que répulsifs: ce résultat explique que α_c soit supérieur à α_a .

D'autre part les résultats obtenus pour, l'ensemble des structures de type scheelite (cf. Tableau IV) montrent qualitativement que le

FIG. 5. Polyèdres de coordination des ions de PbWO_4 .

rapport α_a/α_c diminue lorsque le rayon cationique M^{2+} augmente. Ceci s'explique par le fait que plus le cation est gros, plus il est polarisable et cette déformation du cation doit en outre s'effectuer principalement dans le plan (a, b) où l'ion M^{2+} possède quatre plus proches voisins de signes opposés: d'où un renforcement du caractère covalent des liaisons $M^{2+}-M'O_4^{2-}$ dans le plan (a, b) par suite de l'étirement du nuage électronique de M^{2+} vers les quatre plus proches voisins $M'O_4^{2-}$. Cela entraîne un renforcement de la rigidité de ces liaisons et une atténuation de la dilatation thermique dans le plan (a, b), lorsque le rayon cationique augmente. Ce caractère covalent plus marqué est confirmé également par le fait que les quatre liaisons $\text{Pb}^{2+}-\text{WO}_4^{2-}$ du plan (a, b) sont sensiblement plus courtes (3,861 Å) que celles existant entre le cation Pb^{2+} et les anions WO_4^{2-} des plans supérieurs ou inférieurs (4,065 Å).

III. Etude du tenseur de dilatation thermique de V_2O_5

Corvin et coll. (20, 21) ont déjà étudié le tenseur de dilatation thermique de V_2O_5 , mais leurs valeurs sont assez peu concordantes (cf. Tableau V). Nous avons donc repris la

TABLEAU V

V_2O_5 : COEFFICIENTS PRINCIPAUX DE DILATATION THERMIQUE (en 10^{-6} ($^{\circ}K^{-1}$)) ET INDICE D'ASPHÉRISME DU TENSEUR DE DILATATION

Auteurs	Intervalle de température ($^{\circ}K$)	$\alpha_a(\sigma_{aa})$	$\alpha_b(\sigma_{bb})$	$\alpha_c(\sigma_{cc})$	α_v	$A(\sigma_A)$
Corvin, Cartz et coll. (20-21)	298-893	1,5	45,0	-2,6	43,9	
	303-902	$9,5 \pm 0,9$	$35,2 \pm 1,8$	$6,9 \pm 1,3$	51,6	
Cette étude	77-150	-8,1(2,0)	39,1(6,3)	-5,8(1,9)	25,2	1,22(18)
	150-250	-5,6(1,5)	49,5(3,2)	-3,9(1,8)	40,0	0,90(7)
	250-350	-2,3(2,0)	52,7(2,3)	-2,2(2,5)	48,2	0,76(7)
	350-500	3,5(2,0)	52,7(2,4)	-0,9(2,0)	55,3	0,62(5)
	500-750	6,2(1,7)	52,6(2,3)	+0,2(1,3)	59,0	0,56(3)

détermination expérimentale de ce tenseur entre 77 et 773 $^{\circ}K$.

La Fig. 6 représente l'évolution des trois paramètres de la maille orthorhombique entre 77 et 800 $^{\circ}K$. Il apparaît sur les courbes que si le paramètre b croît régulièrement dans l'intervalle étudié, le paramètre a passe par un minimum vers 350 $^{\circ}K$ et le paramètre c décroît entre 77 et 350 $^{\circ}K$ environ puis reste sensiblement constant. Nous avons calculé à partir des courbes lissées $a(T)$, $b(T)$ et $c(T)$ les trois

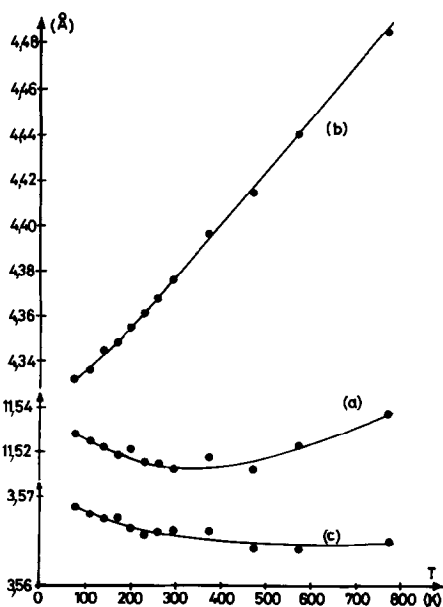


FIG. 6. Evolution des paramètres cristallins de V_2O_5 .

coefficients principaux α_a , α_b et α_c dans cinq intervalles de température (cf. Tableau V). Les résultats obtenus caractérisent une très forte anisotropie de la dilatation thermique, qui peut s'expliquer à partir de la structure de V_2O_5 .

Le pentoxyde de vanadium V_2O_5 cristallise dans le système orthorhombique avec pour groupe spatial $Pmnm$ (22, 23). La structure est constituée de couches atomiques perpendiculaires à l'axe cristallographique b (cf. Fig. 7). Ces couches sont liées entre elles par des liaisons V-O (2,81 Å) de type de van der Waals. Ces liaisons très peu rigides sont responsables de la forte dilatation (α_b) perpendiculairement aux couches. Comme pour la plupart des structures de ce type, la dilatation parallèlement au plan des couches est très faible, voire négative aux basses températures (cf. Tableau V). Les quatre liaisons V-O, sensiblement parallèles aux couches valent 1,77, 1,88, 1,88 et 2,02 Å, et présentent donc

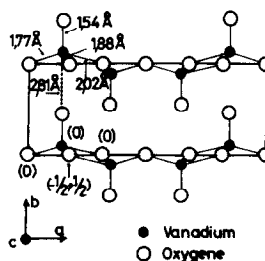


FIG. 7. Projection de la structure de V_2O_5 sur le plan (a, b) d'après (23).

un caractère covalent prononcé: leur rigidité est responsable de la très faible dilatation du plan (a, c). On remarque enfin que pour les hautes températures α_a devient supérieur à α_c . Ce fait peut être lié à l'existence de la liaison V—O de 2,02 Å, sensiblement parallèle à l'axe a, au caractère covalent moins marqué.

IV. Etude du tenseur de dilatation du sesquioxyde de vanadium V_2O_3

Le sesquioxyde de vanadium V_2O_3 présente une transition de phase métal semi-conducteur vers 150°K (24–28). Au dessous de cette température la structure cristalline est monoclinique avec le groupe spatial $I2/a$ et elle est caractérisée par un ordre antiferromagnétique (29). Au dessus de 150°K la maille est hexagonale avec une structure de type corindon ($R\bar{3}c$). D'autre part Foex (30) et Feinleib (31) ont observé une transition sans modification du réseau cristallin vers 525°K.

1° Dilatation thermique de la phase monoclinique

Aucune valeur des coefficients de dilatation thermique de la phase monoclinique de V_2O_3 n'est disponible dans la littérature. Seul McWhan précise que la dilatation thermique de V_2O_3 est inférieure à $2 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$).

Nous avons déterminé les paramètres de la phase monoclinique à 11 températures comprises entre 77 et 150°K. Les 4 paramètres évoluent de façon quasilinear dans l'intervalle étudié. Les valeurs obtenues à 77 et 150°K sont consignées dans le Tableau VI. Elles sont en accord avec celles déterminées précédemment par McWhan (27). Les coefficients principaux déduits des valeurs du Tableau VI sont les suivants:

$$\begin{aligned}\alpha_1 &= 5,9 \cdot 10^{-6} \text{ (}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{)}, \\ \alpha_2 &= 10,8 \cdot 10^{-6} \text{ (}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{)}, \\ \alpha_3 &= -20,5 \cdot 10^{-6} \text{ (}^{\circ}\text{K}^{-1}\text{)},\end{aligned}$$

Ainsi, bien que le coefficient de dilatation volumique ($\alpha_v = -3,8 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$)) soit très faible et voisin de zéro (la valeur négative n'est

pas significative la précision sur les coefficients principaux étant de l'ordre de $4 \cdot 10^{-6}$ ($^{\circ}\text{K}^{-1}$) le tenseur de dilatation thermique est très anisotrope. La direction de l'axe principal de dilatation α_1 fait un angle $\phi = 61,9^{\circ}$ avec l'axe a.

2° Dilatation thermique de la phase hexagonale

Nous avons déterminé les paramètres de la maille hexagonale de V_2O_3 à 17 températures comprises entre 155 et 600°K. Les valeurs obtenues sont reportées sur la Fig. 8. Nous y avons fait figurer également les valeurs obtenues à haute température par Robinson (31) qui sont en bon accord avec les nôtres entre 350 et 600°K. Lorsque la température croît on observe une augmentation du paramètre a et une contraction du paramètre c qui passe par un minimum vers 700°K, mis en évidence précédemment par Eckert (6). Mais contrairement au travail de Eckert (6) le lissage des

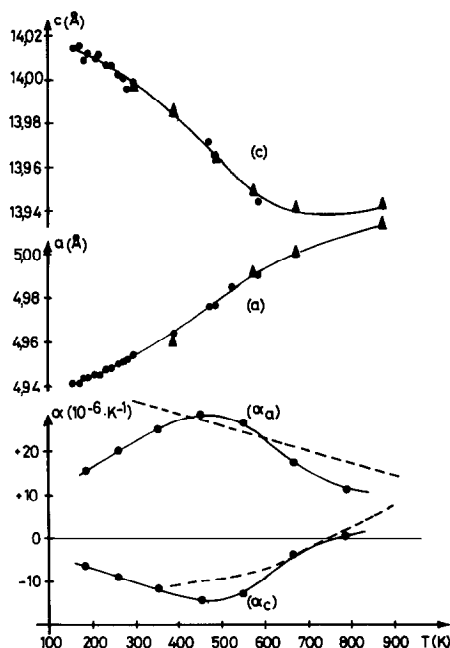


FIG. 8. Evolution des paramètres cristallins et des coefficients principaux de dilatation pour la phase hexagonale de V_2O_3 : ● (nos valeurs), ▲ (valeurs de Robinson (31)), --- (graphes résultant des expressions de Eckert (6)).

TABLEAU VI
PARAMÈTRES DE LA MAILLE MONOCLINIQUE DE V_2O_3

Auteurs	T (°K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)
McWhan (27)	77	$7,255 \pm 0,003$	$5,002 \pm 0,002$	$5,548 \pm 0,002$	$96,75 \pm 0,02$
Ce travail	77	7,273(3)	5,010(1)	5,545(2)	96,74(2)
	150	7,272(2)	5,014(1)	5,538(2)	96,66(2)

courbes $a(T)$ et $c(T)$ à l'aide d'un polynôme du troisième degré en T , montre l'existence de points d'inflexion, comme pour Ti_2O_3 (6). Ces points singuliers se situent pour $a(T)$ et $c(T)$, respectivement à 465 et 460°K, valeurs très proches l'une de l'autre (cf. Fig. 8).

Nous avons déduit, de ces courbes lissées, les coefficients principaux de dilatation thermique pour sept intervalles de température (cf. Tableau VII et Fig. 8). Les courbes $\alpha_a(T)$ et $\alpha_c(T)$ ont l'allure de pics très étalés, caractéristiques d'une transition diffuse, dont les extrêmes se situent vers 462°K. Nous avons également porté sur la Fig. 8 les valeurs déduites des expressions α_a et $\alpha_c(T)$ données par Eckert (6) (courbes en pointillés).

Ces pics de dilatation thermique correspondent certainement à la transition de second ordre sans modification apparente du réseau cristallin mise en évidence par Foex (29) et Feinleib (30): Feinleib a observé une croissance rapide de la conductivité vers 525°K. D'autre part Bouloux (32) a observé un palier dans la variation de la susceptibilité magnétique entre 380 et 520°K, le point d'inflexion semblant se situer d'après leur courbe $\chi(T)$ vers 470°K, valeur très proche de la température associée aux pics de dilatation thermique ($\approx 462^\circ K$).

V. Evolution de la symétrie du tenseur de dilatation en fonction de la température pour ces 4 solides cristallisés et conclusions

Cette évolution est représentée sur la Fig. 9 où l'on a dessiné les graphes $A(T)$ obtenus à partir de nos mesures expérimentales (cf. Tableaux II, III, V, VII).

Lorsque la variation de l'indice d'asphérisme et la précision sur les coefficients principaux de dilatation sont faibles la tendance du graphe $A(T)$ peut ne pas être significative: il est donc nécessaire de caractériser chaque valeur de A par son écart-type comme nous l'avons fait sur la Fig. 9.

Pour l'oxyde pseudo cubique $PbO_{1,57}$ l'indice A décroît franchement lorsque, la température croît, comme pour beaucoup de solides cristallisés ne présentant pas de transitions de phase (3). Pour les températures égales ou inférieures à l'ambiante la valeur de A est assez élevée, (0,4 à 0,5): l'asphéricité, donc l'anisotropie du tenseur est alors importante. Le pseudo cubisme de la structure n'implique donc pas le

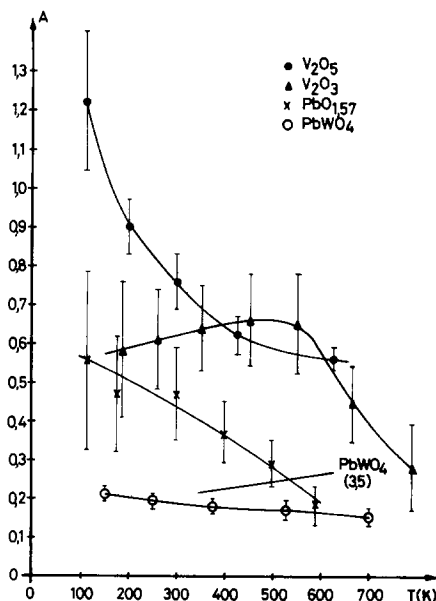


FIG. 9. Evolution de l'indice d'asphérisme A pour les 4 composés étudiés (les traits verticaux représentant les écarts types).

pseudo sphérisme du tenseur: ceci est d'ailleurs logique puisque le groupe ponctuel de symétrie de la structure (m ou $2/m$) correspond à la classe générale de symétrie des tenseurs de rang 2 (2).

D'autre part l'hypothèse de structure de $Pb_{24}O_{38}$ proposée par Bystrom (8) et que nous avons reproduit sur la Fig. 2, est incompatible avec l'anisotropie que nous observons sur le tenseur de dilatation dans le plan (a , c). Il faut donc imaginer un autre modèle de structure et le confronter aux diagrammes expérimentaux de diffraction de RX et de neutrons (10) de cet oxyde dont on ne connaît pas encore la structure.

Pour l'oxyde mixte $PbWO_4$ qui ne présente pas de transition de phase à structures dérivées l'indice A , dont la valeur est déjà assez faible (0,2) à 150°K décroît faiblement jusqu'à 700°K: ce composé suit donc la loi générale d'évolution contrairement à ce qu'on pouvait penser en analysant les résultats précédents (cf. (5) et Fig. 9).

Pour l'oxyde V_2O_3 la structure en quasi couches implique visiblement une grande anisotropie du tenseur aux "basses" températures d'où une grande valeur de l'indice A ($\approx 1,2$ à 100°K). Comme pour les autres corps ne présentant pas de transition de phase le graphe $A(T)$ est décroissant, d'autant plus qu'on part d'une valeur élevée: à 700°K $A \approx 0,55$.

Pour la phase monoclinique de V_2O_3 , les coefficients de dilatation moyens calculés au §IV-1, donnent un indice A égal à 5; Cependant cette valeur est très imprécise, en particulier à cause de la très faible valeur de α_v et il n'est pas possible de déterminer sa variation en fonction de la température. Cette valeur élevée est néanmoins caractéristique d'une très forte anisotropie liée au caractère ordonné de cette phase. Nous avons déjà observé une telle valeur élevée de l'indice d'asphérisme (de 3 à 9) pour la phase basse température orthorhombique ordonnée de l'oxyde Pb_3O_4 où l'indice A croit avec la température (3).

TABLEAU VII

COEFFICIENTS PRINCIPAUX DE DILATATION (EN 10^{-6} ($^{\circ}K^{-1}$)) ET INDICE D'ASPHÉRISME POUR LA PHASE HEXAGONALE DE V_2O_3

ΔT	α_a	α_c	A
150-220	15,9(3,8)	-6,2(2,6)	0,58(18)
220-300	20,7(2,7)	-8,9(2,7)	0,61(13)
300-400	24,4(3,0)	-11,4(2,1)	0,64(11)
400-500	28,6(4,0)	-14,0(2,5)	0,66(12)
500-600	27,1(4,0)	-12,9(2,9)	0,65(13)
600-730	17,7(3,1)	-3,3(2,2)	0,44(10)
730-850	11,7(4,5)	+1,2(2,1)	0,28(11)

Cas de la phase hexagonale de V_2O_3 .
Lorsqu'un solide cristallisé présente une transition de phase à structure dérivée (ou à paramètre d'ordre compris au sens large) les graphes $Cp = f(T)$ (chaleur spécifique) et $\alpha_v = f(T)$ (dilatation volumique) présentant des pics lambda (λ) alors que l'étude anisotrope du tenseur de dilatation thermique nous montre l'existence de tels pics lambda normaux (λ) ou inversés (γ) où le flanc vertical du pic lambda correspond à la température de transition "(3, 11, 34). Ces transitions s'accompagnent généralement d'un tel pic lambda (λ) sur le graphe $A(T)$ de l'indice d'asphérisme (cf. Figs. 9 et 13 de la référence (3) et (34)).

Or nous observons au voisinage de 460°K, température présumée de transition de phase de V_2O_3 une "colline" sur le graphe $\alpha_a(T)$ et une "vallée" sur le graphe $\alpha_c(T)$ qui peuvent être considérées comme des pics lambda, normal et inversé, très déformés. Il s'agirait donc d'une transition diffuse comme l'un d'entre nous l'a observé pour le nickelocène au voisinage de 140°K (35, 36).

L'allure des graphes $A(T)$ du nickelocène (Fig. 14 de la référence (3)) et de V_2O_3 hexagonal (cf. Fig. 9) confirme cette conclusion: la symétrie du tenseur de dilatation thermique décroît avec la température ($A(T)$ croit) en dessous de la température de transition, alors qu'elle croit à nouveau ($A(T)$ décroît) suivant la loi générale d'évolution au dessus de la température de transition lorsque la structure devient désordonnée.

Bibliographie

1. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. chim. phys.* **11-12**, 1711 (1972).
2. D. WEIGEL, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *C.R. Acad. Sci. Paris Ser. C.*, **283**, 385 (1976).
3. D. WEIGEL, T. BEGUEMSI, P. GARNIER, ET J. F. BERAR, *J. Solid State Chem.* **23**, 241 (1978).
4. T. BEGUEMSI, Thèse 3ème cycle, Paris (1977).
5. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *Curr. Sci.* **40**, 12, 487 (1971).
6. L. J. ECKERT ET R. C. BRADT, *J. Appl. Phys.* **44**, 8, 3470 (1973).
7. G. CALVARIN, D. WEIGEL, J. F. BERAR, ET F. MIRSKI, 3ème Coll. intern. sur les méth. analyt. par rayon, X, Nice (1974).
8. A. BYSTRÖM, *Ark. Kemi Mineral. Geol.* **20 A**, n° 11 (1945).
9. J. Bousquet, J. M. BLANCHARD, ET B. F. MENTZEN, *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **94**, 322 (1971).
10. J. R. GAVARRI, Thèse 3ème cycle Paris (1973).
11. P. GARNIER, G. CALVARIN, ET D. WEIGEL, *J. Solid State Chem.* **16**, 52-62 (1976).
12. L. PAULING, "Nature of Chemical Bonds," Cornell Univ. Press, New York (1960).
13. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Phys. Chem. Solids* **30**, 2484 (1969).
14. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Mater. Sci.* **7**, 255 (1972).
15. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *Curr. Sci.* **20**, 489 (1969).
16. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Mater. Sci.* **4**, 845 (1969).
17. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURANARAYANA, *Acta Crystallogr. A* **28**, 94 (1972).
18. S. V. SURYANARAYANA ET V. T. DESHPANDE, *Curr. Sci.* **41**, 23, 837 (1972).
19. V. T. DESHPANDE ET S. V. SURYANARAYANA, *J. Appl. Phys.* **41**, 1, 422 (1970).
20. I. CORVIN ET L. CARTZ, *J. Amer. Ceram. Soc.* **48**, 6, 328 (1965).
21. R. J. RIEDNER, L. CARTZ, W. R. MEYERS, ET R. B. BENNION, Comm. 8ème congrès Intern. Cristallographie, Stony Brook (1969).
22. H. G. BACHMANN, F. R. AHMED, ET W. H. BARNES, *Z. Kristallogr.* **115**, 110 (1961).
23. A. BYSTRÖM, K. A. WILHELMI, ET O. BROTZEN, *Acta Chem. Scand.* **4**, 119 (1950).
24. F. J. MORIN, *Phys. Rev. Lett.* **3**, 34 (1959).
25. P. H. CARR ET S. FONER, *J. Appl. Phys.* **31**, 344 S (1960).
26. E. P. WAREKOIS, *J. Appl. Phys.* **31**, 5, 346 S (1960).
27. D. B. MCWHAN ET J. P. REMEIKKA, *Phys. Rev. B* **2**, 9, 3734 (1970).
28. P. D. DERNIER ET M. MAREZIO, *Phys. Rev. B* **2**, 9, 3771 (1970).
29. R. M. MOON, *Phys. Rev. Lett.* **25**, 527 (1970).
30. M. FOEX, J. GOLDSZTAUB, R. JAFFREY, R. LYAND, R. WEY, ET J. WUCHER, J. Rech, C.N.R.S. Lab. Bellevue, Paris, 21, 237 (1952).
31. J. FEINLEIB ET W. PAUL, *Phys. Rev.* **155**, 3, 841 (1967).
32. W. R. ROBINSON, A.C.S. Symposium, Sér. 5, 16 (1974).
33. J. C. BOULOUX, I. MILOSEVIC, ET J. SENEGAS, *Rev. Chim. Mineral.* **11**, 701 (1974).
34. G. CALVARIN ET J. F. BERAR, *J. Appl. Crystallogr.* **8**, 380 (1975).
35. G. CALVARIN, J. F. BERAR, D. WEIGEL, C. AZOKPOTA, ET C. POMMIER, *J. Solid State Chem.* **25**, 3, 219-226 (1978).
36. G. CALVARIN ET D. WEIGEL, *J. Appl. Crystallogr.* **9**, 212 (1976).
37. C. AZOKPOTA, G. CALVARIN, ET C. POMMIER, *J. Chem. Thermodyn.* **8**, 283 (1976).
38. T. TESSMAN, A. KAHN, ET W. SHOCKLEY, *Phys. Rev.* **92**, 890 (1953).