

Fig. 7. Error of correspondence between the selected-image area and the area actually producing the diffraction spots. $C_s \alpha^3$, the error of selected area in the Gaussian image plane, is 1260 Å for the Al (222) plane, $\alpha = 3.2 \times 10^{-2}$, $C_s = 3.6$ mm, $\Delta f = 0$, and 11.5 Å for the labradorite (220) plane $\alpha = 1.18 \times 10^{-2}$, $C_s = 0.7$ mm, $\Delta f = 0$. $C_s \alpha^3 - \Delta f \alpha$, the error of selected area in the optimum focus plane, is -2.7 Å for the labradorite (220) plane, $\alpha = 1.18 \times 10^{-2}$, $C_s = 0.7$ mm, $\Delta f = 1200$ Å.

AC , but also from $A'C'$ can be projected. Therefore, the error of correspondence between the specimen area and the diffraction pattern is equivalent to the error due to spherical aberration in the Gaussian image plane.

In the optimum focus plane, which can be obtained with the underfocus of Δf , the error in the image due to the spherical aberration is given by $(C_s \alpha^3 - \Delta f \alpha)$. For $\Delta f = 1200$ Å the error becomes -2.7 Å, which is the accuracy of correspondence between the specimen area recorded and the area actually producing the diffraction spots.

In the process for taking the optical diffraction pattern, there is no relative shift between the specimen micrograph and the recorded pattern, and also no specimen damage such as that by electron-beam irradiation. These are useful considerations for the determination of the orientation of small crystals.

The authors would like to express their thanks to Dr H.-U. Nissen at ETH, Switzerland, for providing the labradorite feldspar specimen and for helpful discussion throughout this work, to Professor J. M.

Cowley for helpful discussion and for correcting the English, to Professor Shimizu and Mr Endoh, Osaka University, for their encouragement throughout this work, and finally to Mr A. Ono, JEOL, for his help in taking the electron-microscope images of labradorite feldspar.

References

- ALLPRESS, J. G., SANDERS, J. V. & WADSLEY, A. D. (1968). *Phys. Status Solidi*, **25**, 541–550.
- CLARKE, R. & THOMAS, G. (1976). *Proc. Electron Microsc. Soc. Am.* p. 492.
- COWLEY, J. M. (1959). *Acta Cryst.* **12**, 367–375.
- ERICKSON, H. P. & KLUG, A. (1971). *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. B*, **261**, 105–118.
- GEISS, R. H. (1975). *Appl. Phys. Lett.* **27**, 174–176.
- GRONSKY, R., SINCLAIR, R. & THOMAS, G. (1976). *Proc. Electron Microsc. Soc. Am.* p. 494.
- HASHIMOTO, H., NISSEN, H. U., ONO, A., KUMAO, A., ENDOH, H. & WOENSDREGT, C. F. (1976). *Electron Microscopy in Mineralogy*, edited by H.-R. WENK, pp. 332–344. Berlin: Springer.
- HASHIMOTO, H., TANJI, T., ONO, A. & KUMAO, A. (1975). *J. Electron Microsc.* **24**, 212.
- IIJIMA, S. (1971). *J. Appl. Phys.* **42**, 5891–5893.
- IIJIMA, S. (1973). *Acta Cryst. A* **29**, 18–24.
- KOIKE, H. & UENO, K. (1973). *J. Electron Microsc.* **22**, 283–284.
- KOREEDA, A., OKAMOTO, H., SHIMIZU, K. & KATSUTA, T. (1971). *Rev. Sci. Instrum.* **42**, 1676–1682.
- RIECKE, W. D. (1961). *Optik*, **18**, 278–293.
- SCHERZER, O. (1949). *J. Appl. Phys.* **20**, 20–29.
- SMITH, G. H. & BURGE, R. E. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 182–186.
- THON, F. (1966). *Proc. 6th Int. Congr. Electron Microsc. Kyoto*, pp. 23–24.
- TOMAN, K. & FRUEH, A. J. (1973). *Z. Kristallogr.* **138**, 22–28.
- UYEDA, R., DUPOUY, G., PERRIER, F., AYROLES, R. & BOUSQUET, A. (1963). *J. Electron Microsc.* **12**, 271.
- UYEDA, N., KOBAYASHI, T., SUITO, E., HARADA, Y. & WATANABE, M. (1972). *J. Appl. Phys.* **46**, 1581–1589.

Acta Cryst. (1978). A34, 459–462

Etude Cristallographique de la Transition de Phase du Benzil

PAR GÉRARD ODOU, MARCEL MORE ET VINCENT WARIN

Equipe de Dynamique des Cristaux Moléculaires associée au CNRS (ERA 465), Université des Sciences et Techniques de Lille I, BP 36, 59650 Villeneuve d'Ascq, France

(Reçu le 15 novembre 1977, accepté le 18 janvier 1978)

Benzil exhibits a solid-solid phase transition at $83.3 < T_c < 83.4$ K. The low-temperature lattice is complex triclinic: there are three kinds of domain and the space group is a pseudo-symmetry group $P321$. The lattice of each domain is triclinic, pseudo-hexagonal, with the three domains arranged around a pseudo-threefold axis.

Introduction

A la température ambiante, les cristaux de benzil $C_6H_5COOC_6H_5$, de symétrie ternaire appartiennent au groupe spatial $P3_121$ (Becker & Rose, 1923).

Brown & Sadanaga (1965) ont montré que la maille hexagonale primitive, de paramètres $a = 8,376(8)$, $c = 13,700(8)$ Å, contient trois molécules disposées en hélice le long de l'axe c (axe 3_1). Chaque molécule possède un axe d'ordre deux perpendiculaire à la liaison C—C reliant les deux cycles benzéniques. Cet axe coïncide avec les axes cristallographiques a ou b (Fig. 1) (Solin & Ramdas, 1968).

Esherick & Kolher (1973) ont étudié ce cristal par des méthodes optiques et ont montré un changement de phase réversible, à 84 K, qui entraîne la transformation uniaxe-biaxe du cristal avec apparition de domaines dans la phase basse température.

La présente étude cristallographique permet d'une part, la mise en évidence de domaines en dessous de la température de transition, la définition du groupe spatial de la phase basse température et d'autre part, l'évolution des paramètres dans les deux phases en fonction de la température.

Etude expérimentale

(1) Les monocristaux de benzil ont été fabriqués soit par évaporation d'une solution saturée d'alcool éthylique soit par abaissement lent de la température d'une solution saturée de CCl_4 .

Sur la chambre de Weissenberg, les cristaux ont été refroidis par un flux d'hélium gazeux circulant préalablement dans un bain d'azote pompé. La température du

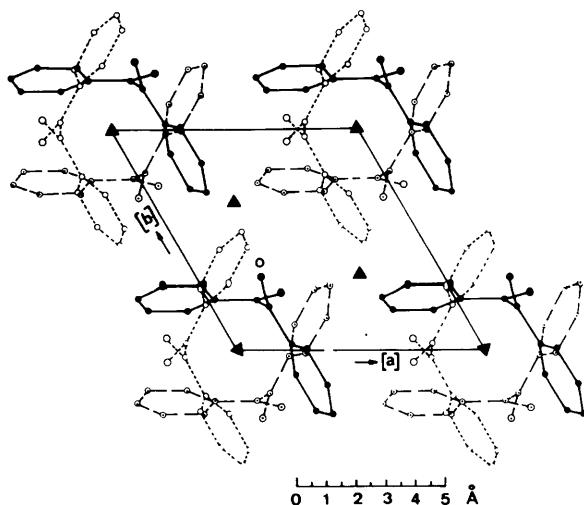


Fig. 1. Projection dans le plan (001), montrant l'arrangement moléculaire autour de l'axe 3_1 . Les molécules sont à la cote (Brown & Sadanaga, 1965): $z = 0$ en trait plein; $z = \frac{1}{3}$ en pointillé; $z = \frac{2}{3}$ en interrompu long.

cristal a été maintenue à 74 ± 1 K pendant toute la durée des clichés, en contrôlant le débit du gaz (Odou, 1976).

Dans la phase basse température, les diagrammes d'équi-inclinaison des strates ($hk0$), ($hk1$), ($hk2$), ($hk3$) et ($h0l$), ($h1l$)* montrent un éclatement systématique de toutes les taches de diffraction. Cette séparation, faible et différente suivant la tache considérée, apparaît quels que soient les cristaux utilisés et leur mode de fabrication. Elle introduit une mauvaise définition de la réflexion et rend inutile, dans une première étude, toute mesure d'intensité.

En comparant les clichés obtenus dans les phases haute et basse température, on constate les faits suivants: (i) la symétrie des réseaux haute et basse température semble la même à l'exception de l'axe 3_1 , qui devient un axe 3 (les taches $00l$ existent quel que soit l); (ii) de nouvelles taches apparaissent le long des rangées [$h00$] et [$0k0$] qui traduisent un doublement des paramètres a et b .

A ce stade, on pourrait conclure que le groupe spatial est $P321$. Cependant, l'éclatement des taches conduit à penser que la symétrie observée est certainement une pseudosymétrie qui disparaît quand on franchit le point de transition vers les hautes températures.

Cette transition totalement réversible est probablement très proche d'une transition du second ordre.

(2) Nous avons ensuite étudié la séparation des taches de diffraction dans les strates équatoriales ($h0l$), ($hk0$) et ($0kl$), sur un diffractomètre à deux cercles, à l'aide d'un cryostat équipé d'un dispositif permettant de modifier l'orientation du cristal quelle que soit sa température (Odou & More, 1975). Le cristal est

* Les indices hkl sont, dans tout le texte, ceux qui correspondent aux plans du réseau haute température.

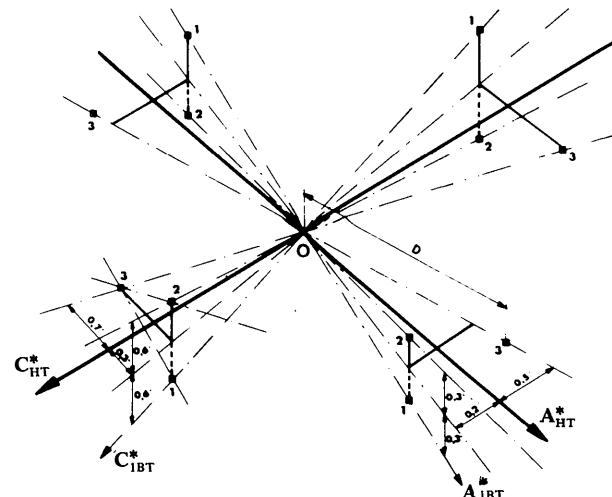


Fig. 2. Eclatement des taches dans le plan (A_{HT}^* , C_{HT}^*) à 80 K.

refroidi soit par flux gazeux soit par conduction; sa température est régulée à mieux que 0,5 K dans toute sa gamme d'utilisation (10–300 K).

(a) L'étude de la strate ($h0l$) a été faite sur un bâtonnet cylindrique, de 1 mm de diamètre, taillé suivant l'axe **b**. Les résultats obtenus dans la phase basse température, à 80 K, sont schématisés Fig. 2. Chaque tache de diffraction $00l$ éclate en trois taches (1,2,3) disposées aux sommets d'un triangle équilatéral dont le plan est perpendiculaire à la rangée C_{HT}^* (C^* haute température) qui passe par le centre de gravité de ce triangle. Il existe alors trois rangées, issues de l'origine, autour de C_{HT}^* : celle passant par les taches 3 est dans le plan (C_{HT}^*, A_{HT}^*) à $0,7^\circ$ de C_{HT}^* et celles passant par les taches 1 et 2 sont à $0,6^\circ$ de part et d'autre de ce plan, à $0,3^\circ$ de C_{HT}^* .

Les taches de diffraction $h00$ éclatent d'une manière analogue, mais ne se trouvent pas aux sommets d'un triangle équilatéral. Les rangées issues de l'origine et passant par les taches 1 et 2, sont à $0,3^\circ$ de part et d'autre du plan (C_{HT}^*, A_{HT}^*), à $0,2^\circ$ de A_{HT}^* . Celle qui passe par la tache 3 se trouve dans le plan (C_{HT}^*, A_{HT}^*), à $0,5^\circ$ de A_{HT}^* , mais la distance de cette tache à l'origine O est différente de celles des taches 1 et 2. Par exemple pour l'éclatement de la tache 700, l'angle 2θ de Bragg de la tache 3 est supérieur de $1,2^\circ$ à celui des taches 1 et 2 ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

(b) Les observations faites dans la strate ($0kl$) sont identiques à celles de la strate ($h0l$).

(c) Dans la strate ($hk0$) aucune mesure n'est réalisable car il est impossible de séparer les taches 1, 2, 3, qui forment une réflexion structurée non résolue.

Groupe spatial de la phase basse température

Lors de la transition de phase, le réseau cristallin est faiblement modifié et la symétrie apparente est celle du groupe $P321$. Cependant l'éclatement systématique des taches de diffraction en trois taches distinctes, confirme l'existence de domaines comme l'ont suggéré Esherick & Kolher (1973).

Nous pouvons montrer en effet que chaque tache appartient à l'un des trois réseaux définis ci-dessous.

Considérons les rangées A_{IBT}^* , C_{IBT}^* passant par les taches 1 (Fig. 2) et la rangée B_{IBT}^* correspondante. Le réseau (I) ainsi construit est triclinique pseudohexagonal. Les mesures effectuées à 80 K permettent de calculer les paramètres de la maille directe: $a_{IBT} = 16,57 (1)$, $b_{IBT} = 16,57 (1)$, $c_{IBT} = 13,33 (1) \text{ \AA}$, $\alpha_{IBT} = 89,7 (1)$, $\beta_{IBT} = 90,3 (1)$, $\gamma_{IBT} = 119,4 (1)^\circ$.

En raison de la symétrie évidente des taches autour de C_{HT}^* (Fig. 2), on peut supposer que les rangées C_{2BT}^* et C_{3BT}^* passent par les taches 2 et 3 et que les réseaux correspondants se déduisent du réseau (I) par des rotations de 120 et 240° autour de C_{HT}^* .

Le calcul montre alors que les taches de diffraction 2 et 3 sont effectivement des noeuds des réseaux (II) et

Tableau 1. *Le groupe de trois taches pour la réflexion 700*

Tache	Réseau	HKL	$d (\text{\AA})$	$2\theta (\text{\'{e}})$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$)
1	(I)	$14,0,0$	1,0316	96,70
2	(II)	$0,14,0$	1,0316	96,70
3	(III)	$14,14,0$	1,0223	97,88

(III) (avec cependant des indices différents notés de façon générale HKL).

Exemple. Pour la réflexion 700 de la phase haute température, on obtient le groupe de trois taches du Tableau 1. On retrouve un écart de $1,18^\circ$ sur les angles 2θ correspondant aux réflexions, $0,14,0$ et $14,14,0$ comme prévu par l'expérience.

Evolution des paramètres en fonction de la température

Les courbes (Fig. 3) montrent que la dilatation thermique du benzil est très anisotrope dans la phase haute température et permettent de déterminer les coefficients de dilatation: $\alpha_c = \Delta c/c\Delta T = 1,1 (2) \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_a = \Delta a/a\Delta T = 3,1 (2) \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Ces résultats étant différents de ceux de Brown & Sadanaga (1965), ($\alpha_c = 1,95 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$; $\alpha_a = 1,18 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$), nous avons mesuré les paramètres à 20°C . Nos mesures diffèrent également: $a = 8,394 (5)$, $c = 13,630 (5) \text{ \AA}$.

Dans la phase basse température les paramètres a, b, c , ne varient pratiquement pas de 84 K à 10 K (Fig. 3). Les angles α^* et β^* diminuent avec la température et passent de 90° à la transition à $88,8^\circ$ à 10 K (Fig. 4).

La variation de γ^* n'a pas été étudiée [voir strate ($hk0$)].

La température de transition a pu être déterminée expérimentalement en repérant l'apparition d'une tache de surstructure. A cause du gradient existant entre la sonde de mesure et le cristal la température absolue ne

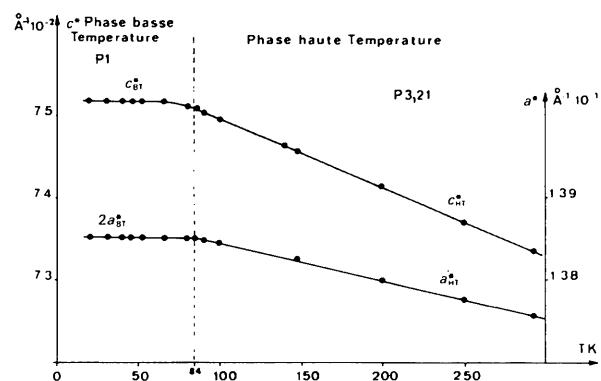


Fig. 3. Dilatation des paramètres réciproques en fonction de la température dans les deux phases.

peut être connue à mieux que 0,5 K. On trouve $83,3 < T_c < 83,4$ K. On note cependant un hystéresis de 0,06 K suivant le sens de franchissement de la transition. Ceci montre que le retard au changement de phase est très faible à un point tel que l'on arrive à changer de phase au rythme des variations de la régulation de température.

La courbe $(\pi/2 - \beta^*)$ ou $(\pi/2 - \alpha^*)$ en fonction de la température montre une très faible discontinuité à la transition. En écrivant

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

et en ajustant n l'exposant critique, A la constante et T_o la température on trouve $T_o = 85$ K, $n = 0,36$, ce qui semble indiquer que la transition est très faiblement du premier ordre. Ceci est d'ailleurs confirmé par la faible variation d'entropie ($\Delta S_t < 0,1 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$; Esherick & Kolher, 1973), par l'absence d'hystéresis et par la réversibilité de la transition.

Au cours de l'abaissement de température, on constate une anomalie au voisinage de 55 K (Fig. 4). Des mesures effectuées sur quelques raies ($h0l$) montrent que leurs intensités varient brusquement à cette température. Le phénomène est reproductible et réversible.

Discussion

Le réseau hexagonal du benzil se transforme à la transition de phase ($83,3 < T_c < 83,4$ K) en un réseau triclinique assez complexe. Le cristal est formé de domaines monocristallins, s'arrangeant autour de **C** suivant la symétrie d'ordre trois. La rotation très faible des axes cristallographiques occasionnée par cette

modification correspond, pour un domaine donné, à une rotation du plan (001) autour de la rangée [110], qui est l'un des axes d'ordre deux du réseau de la phase haute température.

La maille triclinique a des paramètres a et b double du paramètre a de la maille hexagonale haute température.

Le groupe de symétrie est *P1* avec une pseudosymétrie *P321* liée à l'existence de domaines.

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

La molécule de benzil, à la température ambiante, porte un moment dipolaire de 3,58 D (Higasi, 1938). En tenant compte de la symétrie de la molécule, ce moment ne peut être dirigé que suivant son axe d'ordre deux. Comme la maille contient trois molécules disposées suivant la symétrie d'ordre trois, le moment résultant est nul.

Dans la phase basse température, la maille se compose de quatre sous réseaux haute température, c'est à dire de douze molécules qui ne sont plus arrangeées suivant la symétrie d'ordre trois. Certaines pourraient avoir subi un faible déplacement (translation ou rotation) au passage de la transition. Dans ce cas à l'intérieur d'un sous réseau, la résultante des trois moments dipolaires ne serait plus nulle et il apparaîtrait une polarisation. Selon la terminologie de Blinc & Zeks (1974), on pourrait avoir une transition 'antiferrodistoritive' soit ferroélectrique soit antiferroélectrique, suivant l'arrangement parallèle ou antiparallèle des polarisations des sous réseaux.

Cette polarisation, nulle dans la phase haute température, pourrait être considérée comme un paramètre d'ordre. Son étude au voisinage de T_c permettrait de déterminer, avec plus de précision, la nature de cette transition displacive (Landau, 1959).

Références

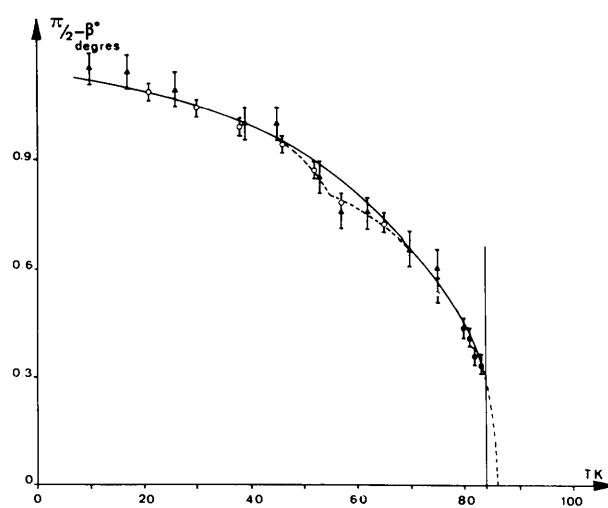


Fig. 4. Variation de $(\pi/2 - \beta^*)$ en fonction de la température dans la phase basse température.

- BECKER, K. & ROSE, H. (1923). *Z. Phys.* **14**, 369–370.
- BLINC, R. & ZEKS, B. (1974). *Soft Modes in Ferroelectrics and Antiferroelectrics*. XIII. Amsterdam: North Holland.
- BROWN, C. J. & SADANAGA, R. (1965). *Acta Cryst.* **18**, 158–164.
- ESHERICK, P. & KOLHER, B. E. (1973). *J. Chem. Phys.* **59**, 6681–6682.
- HIGASI, K. (1938). *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **13**, 158–159.
- LANDAU, L. (1959). *Statistical Physics*. Oxford: Pergamon Press.
- ODOU, G. (1976). *Etude cristallographique de la transition de phase du benzil*. Thèse. Univ. Lille I.
- ODOU, G. & MORE, M. (1975). *J. Appl. Cryst.* **8**, 684–686.
- SOLIN, S. A. & RAMDAS, A. K. (1968). *Phys. Rev.* **174**, 1069–1075.