

TRANSITION STRUCTURALE DANS LE PARATERPHÉNYLE

H. CAILLEAU, J. L. BAUDOUR, W. B. YELON (*)
A. GIRARD, Y. DELUGEARD et J. DÉSUCHÉ

Département de Physique Cristalline et Chimie Structurale (**)
Université de Rennes, 35031 Rennes Cedex, France

Résumé. — Une transition *antiferro-orientationnelle* a été mise en évidence pour le paraterphényle. L'absence de discontinuité du paramètre d'ordre et l'existence d'une forte diffusion critique anisotrope soulignent la nature critique de cette transition.

Abstract. — An *antiferro-reorientational* phase transition has been seen in para-terphenyl. The absence of any discontinuity in the order-parameter and the presence of strong critical scattering emphasizes the critical nature of the transition.

L'état solide organique est une branche encore très jeune de la Physique des Solides. De ce point de vue, les transitions *orientationnelles* dans ces composés peuvent servir comme nouveaux tests de la loi d'*universalité* des phénomènes critiques [1]. Dans la phase haute température, ces cristaux possèdent comme propriété intrinsèque une liberté d'orientation des molécules, analogue à celle des halogénures d'ammonium [2]. Du point de vue microscopique, ces changements de phase présentent de fortes analogies avec les transitions de phase magnétiques. Les transitions structurales dans les cristaux organiques sont généralement discontinues et les phénomènes critiques n'ont été étudiés jusqu'à maintenant, à notre connaissance, que pour CD_4 [3, 4, 5].

La molécule de paraterphényle (Fig. 1), système essentiellement similaire à la molécule de diphényle [6],

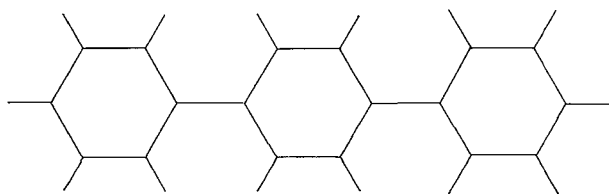


FIG. 1. — Schéma de la molécule de paraterphényle.

n'est pas plane à l'état gazeux. Sa configuration résulte principalement de l'équilibre entre deux effets antagonistes : la délocalisation des électrons π qui tend à mettre les cycles dans le même plan et la répulsion des atomes d'hydrogène, situés en position ortho sur deux cycles adjacents, qui tend au contraire à mettre ces derniers dans des plans perpendiculaires. Jusque-là la

molécule était considérée comme plane dans le cristal, avec une agitation thermique anormale [7, 8] (groupe spatial $P 2_1/a$, $Z = 2$).

Récemment un changement de phase a été mis en évidence [9], par l'apparition d'une surstructure pseudomonoclinique (groupe spatial $P 1$, $Z = 4$). L'ordre de la phase basse température [10] est de nature *antiferro-orientationnelle*, comme pour ND_4Br [11], ou le trichlorotriméthylbenzène [12]. A basse température, chaque cycle central se stabilise dans un des deux puits qu'il occupe aléatoirement à haute température. L'angle de rotation entre les deux puits est en moyenne de 30° . Il est intéressant de noter que les deux puits sont beaucoup plus rapprochés que dans le cas du retournement complet d'un dipôle (trichlorotriméthylbenzène) ou d'un tétraèdre (ion ND_4^+ dans ND_4Br) [13]. Le système est similaire à un antiferromagnétique uniaxe.

Le comportement du paramètre d'ordre est déterminé par la mesure de l'intensité d'une raie de surstructure en fonction de la température. Les profils des raies de surstructure pour un échantillon deutérié ont été obtenus par diffraction neutronique sur le diffractomètre D 10 à l'Institut Laue-Langevin. Le cryostat à circulation d'hélium permet des variations de $0,1^\circ$ mais est régulé à quelques centièmes de degrés. Le paraterphényle ne semble pas présenter de discontinuité dans le comportement critique du paramètre d'ordre (Fig. 2), ce qui est rare pour les transitions structurales. Néanmoins, l'existence d'une petite discontinuité à la température de transition ne peut pas être écartée. Six réflexions de surstructure ont été étudiées. Aucune différence entre le comportement de ces différentes raies n'a été mise en évidence comme ce fut le cas pour le méthane [4]. Pour déterminer le paramètre d'ordre, il est nécessaire de soustraire la diffusion critique de l'intensité totale, au voisinage du point de transition ($\sim 1^\circ$). La réflexion de Bragg est supposée posséder

(*) Institut Laue-Langevin, Grenoble, France.

(**) E. R. A. au C N R S n° 15.

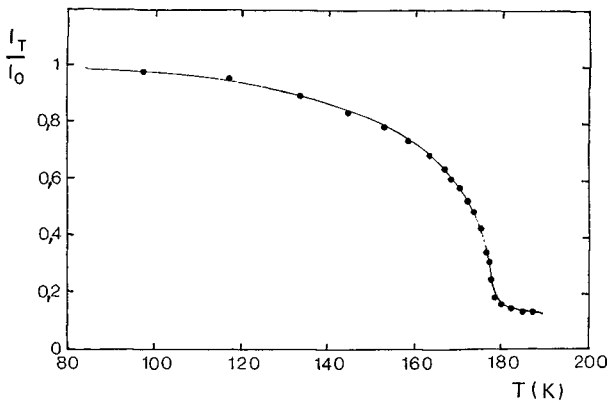


FIG. 2. — Intensité d'une raie de surstructure $(\bar{7} \bar{5} 0)$ en fonction de la température.

une forme gaussienne (résolution de l'appareil), tandis que la diffusion critique est approximée à une forme lorentzienne (Fig. 3). La température critique a été estimée à 177,7 (0,2) K, et l'exposant critique est faible : $\beta \approx 0,15$ (Fig. 4).

Nous nous sommes intéressés à l'étude de la diffusion critique, au-dessus de T_c , aux alentours du point $(3,5 \bar{2}, \bar{5} 0)$ de l'espace réciproque. Les balayages ont été

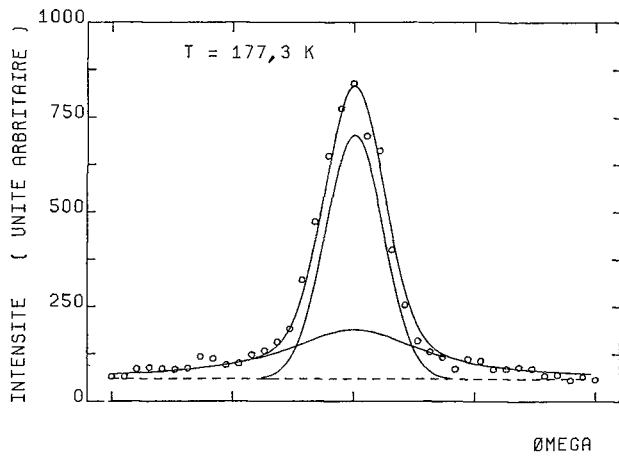


FIG. 3. — Exemple de coexistence d'un ordre à longue distance et d'un ordre à courte distance : raie de surstructure $(\bar{7} \bar{5} 0)$

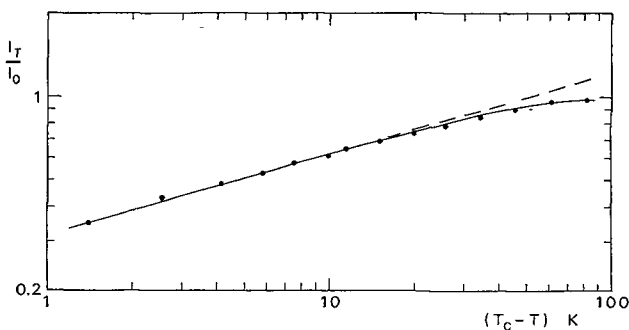


FIG. 4. — Tracé de l'intensité d'une raie de surstructure $(\bar{7} \bar{5} 0)$ en fonction de la température sur des échelles logarithmiques.

effectués suivant les trois directions h, k et l . La fonction de résolution de l'appareil a été déterminée à l'aide de la raie de surstructure en dessous de la température de transition. Le traitement de la diffusion critique utilise la forme d'Orstein-Zernike et nous avons considéré des longueurs de corrélations différentes suivant les trois directions.

Cette diffusion critique présente un caractère fortement anisotrope (Fig. 5) et est encore importante

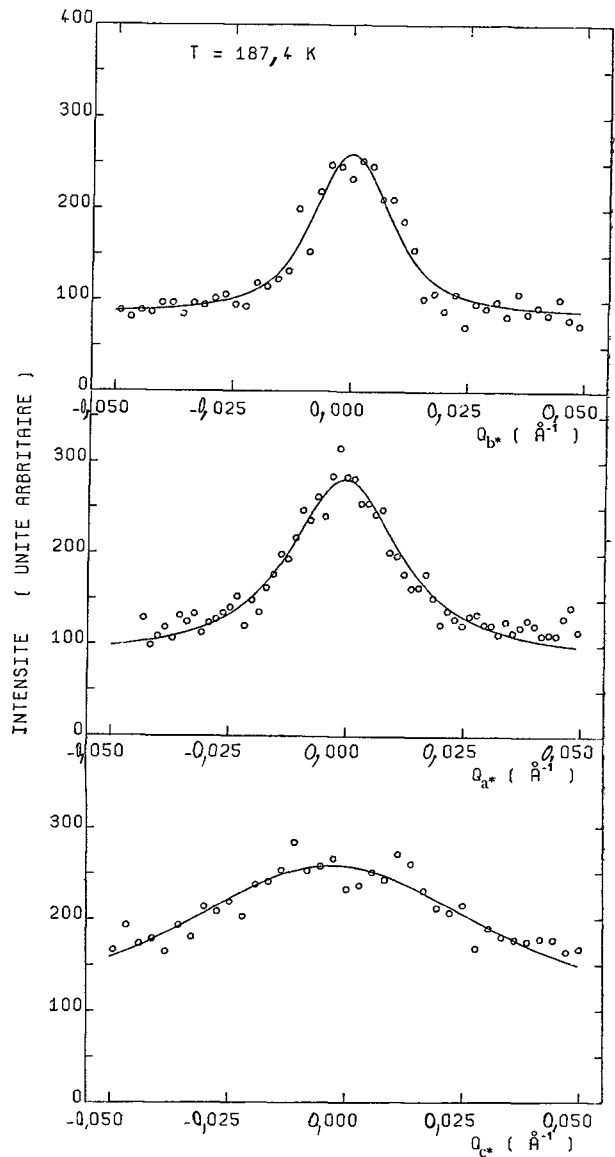


FIG. 5. — Diffusion critique aux alentours du point $(3,5 \bar{2}, \bar{5} 0)$ de l'espace réciproque.

30° au-dessus de la transition. Les directions les plus corrélées sont dans l'ordre décroissant k, h et l . Ceci est d'ailleurs confirmé par des clichés de diffusion des rayons X qui révèlent la condensation d'un plan de diffusion en une raie de surstructure [14]. Assez loin de la température de transition ($T - T_c \sim 30^\circ$), le

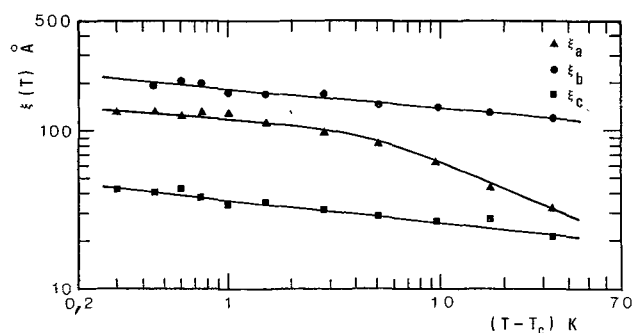


FIG. 6. — Variations de longueurs de corrélation en fonction de la température.

système a un comportement quasi unidimensionnel. Tout près de la transition ($T - T_c < 2^\circ$), le comportement devient tridimensionnel (Fig. 6). L'exposant critique qui peut être associé au comportement *parallèle* des trois longueurs de corrélation en fonction de la température est très faible : $\nu \sim 0,12$. Ceci n'est en accord avec aucun des modèles existants.

Des études se poursuivent actuellement, et notamment en ce qui concerne la dynamique critique. Nous espérons que les transitions structurales dans les cristaux organiques contribueront à poser d'intéressantes questions dans le champ des phénomènes critiques.

Bibliographie

- [1] STANLEY, H. E., *Phase Transitions and Critical Phenomena* (Clarendon Press) 1971.
- [2] YELON, W. B., *Anharmonic Lattices Structural Transitions and Melting* (Riste, Ed., Nordhoff, Leiden) 1974 p. 255.
- [3] HÜLLER, A. et PRESS, W., *Phys. Rev. Lett.* **29** (1972) 266.
- [4] PRESS, W. et HÜLLER, A., *Phys. Rev. Lett.* **30** (1973) 1207.
- [5] PRESS, W., HÜLLER, A., STILLER, H., STIRLING, W. et CURRAT, R., *Phys. Rev. Lett.* **32** (1974) 1354.
- [6] POLANSKY, O. E., *Mh. Chem.* **94** (1963) 22.
- [7] DEJACE, J., *Bull. Soc. Fr. Mineral. Cristallogr.* **92** (1969) 141.
- [8] RIETVELD, H. M., MASLEN, E. N. et CLEWS, C. J. B., *Acta Crystallogr. B* **26** (1970) 693.
- [9] BAUDOUR, J. L. et CHARBONNEAU, G. P., *Acta Crystallogr. B* **30** (1974) 1379.
- [10] BAUDOUR, J. L., DELUGEARD, Y. et CAILLEAU, H., *Acta Crystallogr. B* **32** (1976) 150.
- [11] LEVY, H. A. et PETERSON, S. W., *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 1536.
- [12] FOURME, R. et RENAUD, M., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **17** (1972) 222.
- [13] BAUDOUR, J. L., CAILLEAU, H. et YELON, W. B., *Acta Crystallogr.* (1976) à paraître.
- [14] Ces expériences se poursuivent actuellement avec le concours de M^{mes} Dénoyer et Lambert, au Laboratoire de Physique des Solides à Orsay.