Zeitschrift:	Mémoires de la Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Herausgeber:	Société Vaudoise des Sciences Naturelles
Band:	10 (1950-1952)
Heft:	1
Artikel:	Les variations thermiques de la biréfringence du quartz particulièrement dans la région de passage : le cristal élémentaire de silice
Autor:	Mandrot, R. de
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-256787

### Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. <u>Mehr erfahren</u>

#### **Conditions d'utilisation**

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. <u>En savoir plus</u>

### Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. <u>Find out more</u>

### Download PDF: 05.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

# Les variations thermiques de la biréfringence du quartz particulièrement dans la région de passage $\alpha\beta$ ; le cristal élémentaire de silice

### PAR

# R. de MANDROT

(Présenté à la séance du 8 juin 1949)

### SOMMAIRE

La nature de la transformation  $\alpha\beta$  du quartz (continuité ou discontinuité) n'était pas connue; des travaux récents étaient en désaccord. L'auteur, dans le but de voir exactement ce qui se passe au point  $\alpha_{\beta}$ , a employé la méthode optique (biréfringence, analyseur à pénombre, etc.) qui donne une observation immédiate et précise.

Il fallait examiner avec précision un intervalle étroit de température, évaluer des variations de 0,01°.

L'auteur a soumis à l'expérience un échantillon épais (quelques mm) et des lames minces (quelques dixièmes de mm). La précision des mesures de la « différence de marche » était d'environ un dix-millième.

### Echantillon épais.

La courbe, différence de marche en fonction de la température, présente au «point» a une partie verticale (température en abscisses), mais ce n'est plus une discontinuité au sens de LE CHA-TELIER : la durée de passage est de quelques minutes ; l'écart de température des «seuils» (débuts) de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ est voisin de 1º.

#### Lames minces.

La transformation a un caractère tout autre : la courbe représentative de la différence de marche se compose de paliers (pouvant s'étendre sur un intervalle de température de guelques dixièmes de degré) et de «discontinuités» (durée de parcours réduite) : on a une courbe en escalier; l'écart des seuils  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  est de quelques dixièmes de degré.

Avec les lames très minces (0,15 mm) on peut s'attendre (vitesse de passage très faible) à avoir une courbe sensiblement conti-MÉMOIRES SC. NAT. 62 1 nue (non réversible) pour tout le passage  $\beta \rightarrow \alpha$ ; dans le sens inverse,  $\alpha \rightarrow \beta$ , l'expérience donne une courbe d'abord «continue» et vers le milieu du passage une chute rapide (quelques dizaines de secondes) amenant «à» l'état  $\beta$ ; la transformation peut couvrir un intervalle de température de près de 1° et les seuils  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  sont peu écartés (zéro à environ  $\pm 0,1^{\circ}$ ). Chaque point de la courbe représentative correspond ici à un état bien défini de la biréfringence de la lame.

On est conduit à l'hypothèse que sous l'épaisseur des lames très minces on atteint les dimensions du cristal élémentaire de silice (0,15 mm).

Sa transformation  $\alpha\beta$  est sensiblement représentée par les courbes obtenues avec les lames très minces.

La transformation  $\alpha\beta$  «élémentaire» se propage de proche en proche dans une lame épaisse.

Le travail se termine par quelques considérations théoriques.

### Première Partie

# ECHANTILLON DE QUELQUES MILLIMETRES D'EPAISSEUR

### I. DISPOSITION DES EXPÉRIENCES

### 1. Méthode employée.

J'ai utilisé un petit prisme obtenu en coupant près de son extrémité l'un des longs prismes rectangulaires de quartz utilisés dans des recherches antérieures<sup>1</sup>: deux faces sont normales à l'axe ternaire, deux autres normales à l'un des axes binaires; l'angle de tolérance étant voisin de 1°.

On a déterminé la différence de marche produite par l'échantillon en question avec un quart d'onde ayant une ligne neutre parallèle à la vibration rectiligne fournie par un polariseur <sup>2</sup>, et avec un analyseur à pénombre <sup>2</sup>; la lumière monochromatique était la raie verte du mercure ( $\lambda = 0.5461 \mu$ ), le séparateur de radiations un spectroscope suffisamment dispersif.

On oriente l'analyseur de façon à pointer la vibration rectiligne donnée par le polariseur; on interpose sur le faisceau lumineux :

le quart d'onde (l'égalité d'éclairement des deux plages subsiste); puis, entre ce dernier et le polariseur, l'échantillon

<sup>1</sup> R. DE MANDROT : Biréfringence électrique du quartz aux températures élevées. Bullelin Soc. vaud. Sc. nat., vol. 62, No 260, p. 247, 1943.

<sup>2</sup> N'ayant pas de prismes à champ normal, on a utilisé des nicols.

de quartz à l'étude (placé dans un four électrique à résistance) avec ses lignes neutres à 45° de la vibration incidente; celle-ci, après traversée de notre échantillon, donne une vibration elliptique dont un axe coïncide avec la vibration incidente; le quart d'onde rétablit une vibration rectiligne faisant un angle  $\theta$ avec la direction de la vibration primitive.

Pour rétablir l'égalité d'éclairement des plages il faut tourner l'analyseur de l'angle  $\theta$  (compté sur son cercle divisé).

Notre détermination de la différence de marche se ramène à la mesure de l'ellipticité d'une vibration elliptique.

On a avec la réalisation du montage de l'appareil : différence de marche  $(n_e - n_0) e = (+ \frac{\theta}{\pi} + k) \lambda$  en grandeur et signe;  $n_e$  et  $n_0$  sont les indices ordinaire et extraordinaire principal, e l'épaisseur du petit prisme de quartz dont la direction est parallèle à un axe binaire; c'est aussi celle dans laquelle on observe la biréfringence; k est un entier qu'on déterminera.

Quand  $\theta = 0$  le cristal est onde; il est demi-onde pour  $\theta = \pi/2$ , quart d'onde pour  $\theta = \pi/4$ .

J'ai utilisé, au début, une méthode de détermination rapide de la variation thermique de la biréfringence naturelle d'un cristal<sup>1</sup>: on immobilise l'analyseur orienté de façon à pointer la vibration rectiligne donnée par le polariseur.

Quand on chauffe le cristal, il sera onde à certaines températures; un peu au-dessous de l'une d'elles, une des plages de l'analyseur s'éteint<sup>2</sup>; un peu au-dessus, c'est le tour de l'autre; au moment où le quartz est onde, il y a égalité d'éclairement des deux plages; on obtient ainsi, sans faire de mesures, la variation thermique de la biréfringence, en lisant sur un galvanomètre à lecture directe relié à un couple dont la soudure est près du cristal, les températures où ce dernier devient onde.

Si la différence de marche  $(n_e - n_0) e$  diminue continuellement, k baisse chaque fois d'une unité.

On peut aussi opérer aux températures où l'échantillon est demi-onde, l'analyseur ayant simplement subi une rotation de  $\pi/2$  à partir de la position indiquée ci-dessus, et étant fixé dans cette position.

Cette manière d'opérer ne permettra pas, en général, de

<sup>2</sup> Il n'y a pas d'extinction complète.

3

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> R. DE MANDROT: Bulletin Soc. vaud. Sc. nat., vol. 62, No 260, p. 259, 1943.

situer les «seuils» (débuts)  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha^{1}$  de transformation, ce que nous avions en vue; aussi avons-nous dans ce cas mesuré l'angle  $\theta$  de la formule ci-dessus, pour pouvoir déterminer  $(n_{e}-n_{0}) e$  aux «seuils».

### Lumière parasite.

Nous avons rappelé (§1) que la détermination de  $(n_e - n_0) e$ se ramenait à l'analyse d'une vibration elliptique. Dans ce cas <sup>2</sup>, on doit toujours s'assurer qu'il est possible d'obtenir successivement une extinction complète des deux plages de l'analyseur (l'état de polarisation est alors *unique*, la plage considérée est représentée par une *seule* vibration arrêtée). Nous savons qu'il doit en être ainsi quand le faisceau

Nous savons qu'il doit en être ainsi quand le faisceau lumineux, de faible ouverture, traverse uniquement des prismes polariseurs à champ normal et des lames cristallines usuelles normales à sa direction moyenne. Dans ces conditions l'expérience vérifie bien que l'extinction des plages peut s'obtenir quand la vibration incidente est presque rectiligne; mais en général il n'en est plus de même dès que son ellipticité devient notable.

Ce phénomène s'explique par la superposition au faisceau principal des rayons réfléchis plusieurs fois par les lames cristallines qui constituent l'analyseur et le quart d'onde. Cette lumière parasite peut avoir pour effet de diminuer la sensibilité de l'analyseur et même de fausser les résultats, erreur qui dans certains cas peut devenir considérable.

La vibration elliptique incidente est produite par le petit prisme de quartz d'essai, qui donnera lieu, lui aussi, à des rayons réfléchis plusieurs fois sur ses faces. Il y a donc lieu d'examiner dans chaque montage la grandeur de la cause d'erreur.

> 2. Mise en place du cristal. Réalisation et mesures des hautes températures.

L'échantillon avait une épaisseur de 4,606 mm (les autres dimensions étant très voisines) ; il était posé librement sur un petit support rectangulaire de stéatite fixé, au moyen de pâte de kaolin avec un peu de silicate soluble, sur une petite plaque, elle aussi en stéatite.

Celle-ci reposait par ses deux bords parallèles sur la paroi intérieure d'un four électrique à résistance (cylindre à

<sup>1</sup> Nous utiliserons quelquefois l'expression  $\alpha\beta$ , sans flèche; nos considérations se rapportent alors aux deux sens de passge  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ ; dans certains cas, on pourra employer l'expression  $\alpha\beta$  sans devoir préciser le sens.

<sup>2</sup> D'après CHAUMONT. Thèse, Paris, 1914, p. 121.

axe horizontal); ce tréteau était soigneusement recuit avant tout usage.

Notre cristal, posé horizontalement sur son support, était bordé de très petits blocs de stéatite de forme convenable fixés avec le même «ciment» que ci-dessus, de façon que la dilatation du cristal puisse se faire librement.

Le tout était poussé avec précaution dans le four ; la lumière réfléchie sur l'une des faces du petit prisme de quartz permettait de se rendre compte s'il était resté normal aux rayons lumineux pendant le trajet<sup>1</sup>. Ce contrôle pouvait d'ailleurs se faire aussi à haute température.

Disons que les faces de l'échantillon de quartz, planes et polies, n'avaient pas été travaillées en vue d'expériences précises d'optique. Avec une petite ouverture (diamètre  $\frac{3}{4}$  mm)<sup>2</sup>, dans un écran, placée en face du cristal, on n'utilisait que deux portions très petites de surface; et en employant un angle de pénombre voisin de 5° les résultats étaient suffisamment bons.

Le four était un tube de laiton de 40 cm de longueur, 3,5 cm de diamètre intérieur, 1 à 2 mm d'épaisseur de paroi, avec enroulement de nickeline isolée à l'amiante, le tout étant garni de pâte de kaolin avec du silicate soluble et recouvert d'un bandage de papier d'amiante de façon à avoir une température uniforme dans la partie centrale ; elle variait (du moins au début des expériences) de 0,5° environ, sur une longueur de 4 cm, dans la partie centrale du four où se trouvait notre tréteau.

Deux fenêtres de quartz fondu fermaient le four et étaient placées convenablement dans des bouchons discoïdes d'amiante ou de stéatite, évidés en leur centre.

La température était mesurée par voie thermo-électrique (couple chromel-allumel étalonné), la lecture se faisant sur un pyromètre avec une sensibilité certaine du degré<sup>3</sup>.

<sup>2</sup> Cette petite ouverture rend le faisceau lumineux un peu divergent; cela ne change en rien les résultats expérimentaux; pour s'en rendre compte on a utilisé une lame cristalline à faces bien polies et parallèles et successivement deux ouvertures de diamètre (),75 et 4,75 mm.

<sup>3</sup> Disons cependant qu'après usage, le zéro de l'appareil était quelquefois légèrement déplacé !

5

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Les pertubations ainsi possibles sont faibles, un dix-millième environ, ce qui correspond sur le cercle divisé de l'analyseur à un angle  $\Delta \theta$  voisin de 1°. Le cristal étant en place, si on le fait tourner, autour d'un axe vertical, d'un angle de 0,5°, l'angle  $\theta$  (analyseur) augmente de 2° environ; on enregistre ainsi une augmentation de  $(n_e - n_0)e$ ; on retrouverait la valeur initiale de  $(n_e - n_0)e$  en chauffant d'environ: 1° à température ambiante, 0°, 1 devant le seuil  $\alpha \rightarrow \beta$ , 0,02° devant le seuil  $\beta - \geq \alpha$ .

Un couple argent-constantan, fermé par un galvanomètre sensible sur un montage potentiométrique, permettait de mesurer de façon précise *les variations* de température dans la région de transformation et avoisinante, à partir d'une température de raccordement (donnée par le pyromètre), peu inférieure à celle du «point» de transformation. Les soudures des couples n'étaient pas en contact avec le cristal, mais à proximité «immédiate».

# 3. Limites de précision. Détermination de la biréfringence $(n_e - n_0)$ . Tableau I.

A température ambiante et un peu au-dessus de la région de transformation, j'ai *mesuré*  $(n_e - n_0)$  en déterminant l'angle  $\theta$  de la relation  $(n_e - n_0) e = \left(\frac{\theta}{\pi} + k\right)_{\lambda}; k = 77$  à température ambiante.

Dans l'intervalle qui s'étend de la température ambiante jusqu'au voisinage de la région critique, j'ai utilisé la méthode rapide indiquée au § 1.

La dilatation du quartz a été l'objet de plusieurs recherches; j'ai consigné dans le tableau I les allongements  $\Delta$  d'une longueur de 100 mm dans la direction normale à l'axe optique, et voisins de ceux donnés par Kozu<sup>1</sup>; on peut supposer que l'erreur *résultante* ne dépasse pas le dix-millième.

L'épaisseur du cristal, 4,606 mm, a été mesurée à l'aide d'un palmer sensible à 0,001 mm; la longueur d'onde de la lumière employée  $(0,5461 \mu)$  est connue avec précision.

En employant la méthode indiquée, il n'y a pas à tenir compte de l'incertitude qui peut affecter la mesure de  $\theta$  (lumière parasite); mais il est important que la vitesse de chauffe soit très petite<sup>2</sup>, lors du passage sur les points à relever, pour permettre l'égalisation de la température dans l'échantillon de quartz.

Entre ceux-ci cette précaution n'est évidemment pas nécessaire.

La sensibilité de l'analyseur était dans les meilleures conditions (absence de lumière parasite), à peu près 10'.

Dans cette première investigation j'ai employé un pyromètre ordinaire.

<sup>1</sup> On trouvera dans l'ouvrage de Sosman, « les Propriétés de la Silice », un résumé de son travail.

<sup>2</sup> de l'ordre de 0,1° par minute par exemple.

### LES VARIATIONS THERMIQUES DE LA BIRÉFRINGENCE DU QUARTZ 7

Pour avoir des résultats *relatifs* précis  $(1^{0}/_{00}$  environ) il faudrait un appareil plus sensible  $(0,1^{\circ})$  dans la région située sous le point de transformation.

# Détermination de la différence de marche $(n_e - n_0)$ e Tableaux II, III.

La dilatation du quartz n'est pas connue de façon précise dans la région de transformation; elle est en outre irréversible, comme ses autres propriétés physiques <sup>1</sup>; on s'est donc tenu à la différence de marche  $(n_e-n_0)e$ .

L'indétermination sur  $\theta$  et  $\lambda$  est faible ou négligeable; bien entendu, il y a lieu pour  $\theta$  de tenir éventuellement compte de l'influence de la lumière parasite (erreur résultante maximum, ici le millième en excès, environ); celle-ci devient négligeable (nulle) quand le prisme d'essai est onde ou demi-onde, et c'est alors que la sensibilité de l'analyseur à pénombre était 10'; sinon elle était moins grande (20').

Cette réserve faite, la précision des résultats est grande à température ambiante ou peu élevée; dans la «région» «β les résultats sont conditionnés par la mesure de la *température*.

Les lectures se faisaient donc (fin § 2) sur l'échelle du galvanomètre, à partir d'une température peu inférieure à celle du point de transformation (par ex. 2° en dessous).

On emploiera un éclairage approprié et deux traits suffisamment écartés du cadran divisé du pyromètre <sup>2</sup> pour l'étalonnement du galvanomètre. Partant de la température de raccordement, « celle » du début de l'intervalle en question, on peut espérer pour la température de l'extrémité de ce dernier, une incertitude de 0,2° (4 mm sur l'échelle du galvanomètre) au plus.

L'extrémité tombait sur une région où  $(n_e - n_0) e$  est très peu variable; par contre dans la région de transformation (et celle qui s'étend jusqu'à elle depuis la température de raccor-

<sup>1</sup> «The  $\alpha\beta$  Transf. of quartz »; RAMAN et NEDUNGADI, Nature 145, 147, 1940, No 3665 : «Le coefficient de dilatation prend, après une zone entièrement indéterminée autour du point  $\alpha\beta$ , des valeurs négatives petites ; en dessous du point  $\alpha\beta$  il est positif ».

<sup>2</sup> Relevons un fait curieux : le couple indiquait (pyromètre) une température  $\alpha \rightarrow \beta$  (par exemple) «fixc» à une certaine époque, mais variable d'une époque à l'autre (écart maximum  $\pm 2^{\circ}$  environ). Rien n'a pu expliquer une si grande variation de température. Le pouvoir thermo-électrique du couple n'était-il pas toujours constant! J'ai simplement, dans certains cas, déplacé la température du seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  et celle des autres points. Je pense qu'il n'en résulte pas d'erreur appréciable. dement) les *intervalles* de température étaient connus avec une précision de l'ordre de 0,01°.

Dans la comparaison des températures de *différentes séries* d'observations, il fallait tenir compte du réglage du zéro du pyromètre (qui ne restait pas, quelquefois, entièrement fixe d'un jour à l'autre) et de l'incertitude sur l'évaluation de la température de raccordement, ce qui peut entraîner aisément un écart global d'une fraction de degré.

On sait d'ailleurs que l'étalonnement absolu d'un couple n'est point aisé; les températures du point  $\alpha\beta$  varient de plusieurs degrés d'un physicien à l'autre.

## Détermination de l'influence de la lumière parasite.

Deux essais ont été faits.<sup>1</sup>

1. Evaluation de la pente, à température ambiante, de la courbe différence de marche de l'échantillon d'essai en fonction de la température et mesure de cette grandeur : à 7° où le prisme est voisin de l'état onde (lumière parasite nulle) et à 25° où le cristal est voisin de l'état quart d'onde (lumière parasite sensible).

2. Comparaison de la différence de marche de deux lames : à température ambiante où elles sont voisines respectivement de l'état onde et demi-onde et à une autre température convenable (par ex. 580°) où l'une est onde l'autre quart d'onde environ.

On a trouvé dans ces conditions, avec notre montage, que l'influence de la lumière parasite se traduisait par une augmentation maximum de l'angle  $\theta$  (analyseur) de 1° 30' approximativement; l'ordre du cristal d'essai n'intervient pas, c'est l'ellipticité de la lumière qui en sort qui est en cause.

Dans le cas de notre échantillon, l'erreur résultante sur les mesures de la différence de marche est donc faible, environ  $1^{0}/_{00}$  au maximum (erreur en excès); mais il y aura lieu d'examiner la chose dans le cas de lames *minces* pour lesquelles  $(n_{e}-n_{0}) e$  est beaucoup plus petit.

On trouvera dans les tableaux II, III et sur la figure 1, les résultats de deux séries d'expériences <sup>2</sup> faites avec le même échantillon, à deux époques différentes.

D'après les remarques faites au sujet de l'échantillon d'essai,

8

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Ils n'ont pas été entièrement satisfaisants.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> La détermination de la température, ou mieux de ses variations, dans les expériences consignées dans le tableau II, n'a pas été faite avec le soin apporté aux expériences suivantes.

nous laisserons de côté la correction due à l'influence de la lumière parasite; nous nous contenterons d'une précision d'un dix-millième à peu près dans les résultats.

# II. RÉSULTATS.

4. Valeurs numériques. Tableau I. Biréfringence  $(n_e - n_0)$ .

Įo	$rac{eta}{\pi}+k$	$\Delta (n_e - r_e)$	$(h_0) = \left(rac{ heta}{\pi} + k ight)rac{\lambda}{e}$
$18^{0}$	$rac{63^{ m o}}{180^{ m o}}+77$	0	0,009173
115° (environ)	0,5 + 76 <sup>1</sup>	0,16	0,009056
2100 2	0,5 + 75	0,31	0,008924
2930	0,5 + 74	0,475	0,008791
3650	0,5 + 73	0,63	0,008660
424º 2	0,5 + 72	0,78	0,008529
4730	0,5 + 71	0,94	0,008398
5130	0,5 + 70	1,08	0,008269
542° 2	0,5 + 69	1,25	$0,00813_9$
563° 5	0,5 + 68	1,33	0,008015
575° 5 3	0,5 + 67	1,52	0,007883
581º	$rac{101^{ m o}}{180^{ m o}}+65$	1,725	0,007641 <sub>3</sub>
583°	$rac{98^{ m o}\ 20'}{180^{ m o}}+65$	1,725	0,007639 <sub>6</sub>

Remarquons que, contrairement aux résultats d'autres physiciens,  $(n_e - n_0)$  diminue encore légèrement dans la région juste au-dessus du point de transformation ; le phénomène est net et a été observé plusieurs fois.

WRIGHT et LARSEN <sup>4</sup> ont mesuré  $(n_e - n_0)$  dans un intervalle étendu de la température pour les raies jaunes de Na et rouge de Li. MALLARD et LE CHATELIER <sup>5</sup> ont travaillé avec la lumière de Na, mais leurs mesures diffèrent notablement, au-dessus du point de transformation, de celles des savants américains, tandis qu'elles sont concordantes depuis la température

<sup>1</sup> Le prisme était à l'état demi-onde dans ces expériences.

<sup>2</sup> On avait respectivement : 208°, 423°, 540°, 5 lors d'une série de mesures faites ultérieurement.

<sup>8</sup> A 2<sup>o</sup> environ sous le point de transformation.

<sup>4</sup> WNIGHT, LARSEN : Am. J. Sc. 27, 1909; les indications proviennent de l'ouvrage de Sosman, loc. cit.

<sup>5</sup> MALLARD et LE CHATELIER : Ann. Chimie, Phys., 7<sup>e</sup> série, Tome 6, p. 90-114, 1895.

9

Différence de marche  $(n_s - n_0)e$ . Tableau II (courbe supérieure, figure 1).

températu	ires	$rac{eta}{\pi}+k$	$(n_e - n)$	$(a_0) \ e = \left(\frac{\Theta}{\pi} + k\right)\lambda,$	(μ)
	15,50	$rac{67^{\circ} \ 30'}{180^{\circ}} \ +$	77	42,254 1	
	568,00	$\frac{34^{\circ}}{180^{\circ}}$ +	68	37,238	
	$576,8_{2}^{0}$	$\frac{70^{\circ} 10'}{180^{\circ}} +$	67	36,801	
(seuil α→β)	577,5 <sub>3</sub> 0 <sup>2</sup>	$\frac{52^{\circ}\ 10'}{180^{\circ}}$ +	67	36,743	
(fin $\alpha \rightarrow \beta$ )	$577,5_{3}^{\mathrm{o}}$	$rac{132^{\circ} \ 45'}{180^{\circ}} +$	65	35,899	
	588,70	$\frac{96^{\circ}}{180^{\circ}}$ +	65	35,788	
	583,20	$\frac{98 \circ 30'}{180^{\circ}} +$	65	35,795	
	577,54º	$rac{144^{ m o}}{180^{ m o}}+$	65	35,933	
	<b>577</b> ,18º	$\frac{171^{\circ}}{180^{\circ}}$ +	65	36,016	
(seuil $\beta \rightarrow \alpha$ )	577,110 3	$\frac{177^{\circ}}{180^{\circ}}$ +	65	36,034	
(fin β→α)	<b>577,11</b> º	$\frac{73^{\circ}}{180^{\circ}}$ +	67	36,810	
très voisin de	<b>568</b> °	$\frac{35_{\circ}\ 10'}{180^{\circ}}\ +$	68	37,241	

'  $(n_e - n_0) = 0,009174$ ; les Tables allemandes (t?) donnent la même valeur. Al = 18°, les Tables françaises donnent une valeur un peu plus petite, les Tables américaines une valeur supérieure, l'écart alteignant environ 6 dixmillièmes.

<sup>2</sup> Fluctuations de température pendant la transformation : 0,05°; une autre détermination a donné  $\theta = 51°10'$ ,  $(n_e - n_0) e = 36.740$  au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$ .

<sup>3</sup> Ecarts maxima de température pendant le passage  $\beta \rightarrow \alpha : 0, 2^{\circ}, -0, 2^{\circ}$ .

Tableau III (courbe inférieure de la figure 1).

températu	ires	$\frac{\beta}{\pi}+k$	$(n_e - n_0)$	$e=\left(rac{ heta}{\pi}+k ight)\lambda$ ,	(µ)
	$15,5^{\circ}$	<u>    66</u> °	+ 77	42,250	:
1	57 <b>4</b> ,9 <sub>1</sub> °	97º 10' 180º	+ 67	36,884	
н	575,4 <sub>7</sub> 0 1	83° 30′ 180°	+ 67	36,842	
seuil α-≻β)	576,85 <sup>0 2</sup>	45° 180°	+ 67	36,725	
fin α-≻β)	<b>576,9</b> 0°	121º 30' 180º	+ 65	35,865	
н на <sup>в</sup> х	584,80	94º 30' 180º	+ 65	35,783	
	576,810	120° 50' 180°	+65	35,863	
seuil $\beta \rightarrow \alpha$ ) <sup>3</sup>	576,134°	160° 180°	+ 65	35,982	
fin β→α)	576,17	62° 40′ 180°	+67	36,779	
	574,7 <sub>8</sub> ° 4	95° 55′ 180°	+67	36,880	

ambiante jusqu'au point critique ; ils ont en outre publié deux formules donnant  $(n_e - n_0)$  en fonction de la température et de la longueur d'onde ; la courbe ainsi obtenue pour  $\lambda = 0.4 \mu$  a une courbure différente de celles des savants américains.

Il n'existe pas, à ma connaissance, de recherches faites à haute température avec la raie verte du mercure.

Les seuils de transformation (voir tableaux II, III et fig. 1)

<sup>1</sup> Mesure faite à température montant très lentement.

<sup>2</sup> Transformation faite à température fixe, 576,9°; plages « normales », nettes.

<sup>3</sup> Seuil difficile à situer: plages (analyseur) pâles pendant le passage  $\beta \rightarrow \alpha$ ; fluctuations de la température: environ  $0,075^{\circ}$ ; pendant un instant  $\Delta t = -0,2^{\circ}$ .

<sup>4</sup> A la fin des expériences on a noté un léger déplacement du «zéro» sur l'échelle du galvanomètre (1 mm; 0.050!) Effet négligeable? ont été abordés avec précaution, avec une vitesse de chauffe ou de refroidissement très petite, en stabilisant plusieurs fois la température pour observer (analyseur) si la transformation a débuté ! Dès que c'était le cas on maintenait la température constante (fluctuations possibles : ordre  $1/20^{\circ}$ ).

Une fois amorcée, la transformation se poursuit spontanément jusqu'au bout; (nous parlerons plus loin de sa durée).

On peut l'arrêter et revenir soit à l'état  $\alpha$ , soit à l'état  $\beta$ , duquel on est parti, en agissant sur le rhéostat qui commande la température du four<sup>1</sup>.

Si, par exemple, la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  a commencé, on peut revenir à l'état  $\alpha$  en abaissant suffisamment la température.

Quelques expérimentateurs <sup>2</sup> n'ont pas pu réaliser cet arrêt, ou ce retour en arrière, sans doute par suite de la trop grande inertie thermique de leur four. La «spontanéité» de la transformation  $\alpha\beta$  nous fait revenir en partie aux idées de LE CHATELIER : les courbes représentatives des propriétés physiques du quartz présentent une partie verticale <sup>3</sup> au point  $\alpha\beta$ , la température étant portée en abscisses.

L'amplitude de la partie verticale est moins considérable que ne le supposait le savant français ; il suffit de comparer ses courbes de dilatation à celles plus récentes obtenues par Kozu<sup>4</sup>.

Les deux traits verticaux, à gauche de la figure 1, indiquent les «domaines» de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  obtenus (toujours le même échantillon) lors d'expériences antérieures à celles consignées ici; sans entrer dans tous les détails, on remarquera que le domaine.  $\alpha \rightarrow \beta$  est sensiblement de même grandeur mais situé plus bas [déplacé vers les pelites valeurs de  $(n_e - n_0) e$ ] que les domaines de même sens, relatifs aux expériences consignées dans les tableaux II, III; le domaine  $\beta \rightarrow \alpha$  est par contre notablement plus petit que les doà l'extrémité maines correspondants et a, par rapport de ces derniers, son extrémité a seulement légèrement déplacée vers les grandes valeurs de  $(n_e - n_0) e$ . Le cristal était-il un peu comprimé par les petits blocs de stéatite qui le bordaient (§2)? Ce qui est possible !

On peut aussi essayer d'expliquer la chose par l'existence d'une

<sup>1</sup> Il doit être possible, par le jeu de la température, de maintenir l'échantillon en équilibre, en un point quelconque du passage  $\alpha$   $\beta$ .

<sup>2</sup> Par exemple BATES et PHELPS, Scientific Paper of the Bureau of Standards No 557, «A suggestive new base point on the thermometric scale and the  $\alpha \xrightarrow{\rightarrow} \beta$  inversion of quartz». A la page 323 on lit: «Repeated attempts to check the transformation, after it has started, were unsuccesful».

<sup>3</sup> Discontinuité, mais transformation non instantanée.

• Loc. cit.

grande uniformité de température dans l'échantillon (voir IIIe Partie, fin § 3, note 5).

Ce dernier fait, qui nous semble probable, nous ferait comprendre pourquoi la durée de transformation était plus petite (environ 10 %) que lors des expériences consignées dans les tableaux II, III (voir plus loin, le mécanisme de transformation  $\alpha\beta$ ).



FIG. 1.

Disons que dans ces dernières expériences, le cristal à l'essai était certainement libre de toute contrainte. Nous n'irons pas plus loin et nous ne parlerons pas des observations relatives à la vitesse (variable) avec laquelle s'effectuait la transformation aux yeux de l'expérimentateur, dans ces différentes séries d'expériences (voir § 5).

# 5. Grandeurs de transformation $\alpha \rightarrow \beta$ et $\beta \rightarrow \alpha$ (variations de la différence de marche) et durée de passage.

La transformation  $\alpha\beta$  s'étendant, comme on le verra, de proche en proche à partir d'un «point» de l'échantillon d'essai, il y aura en général, si la température n'y est pas uniforme, de la *non-uniformité* de biréfringence, qu'on observera facilement (plages non nettes, pâles, de l'analyseur à pénombre).

Cependant dans le cas d'un prisme à section droite peu grande, la température étant sensiblement constante dans chaque section droite, mais en général variable quand on se déplace dans la direction perpendiculaire (la direction des rayons lumineux), on observera des plages «normales» nettes, du commencement à la fin du passage (propagation de la transformation sur un front perpendiculaire aux rayons lumineux).

On peut en général, en faisant tourner l'analyseur à vitesse convenable, suivre (plus ou moins bien) la transformation « pas à pas ».

Voici les grandeurs de transformation (degrés du cercle divisé de l'analyseur):

Sens  $\alpha \rightarrow \beta$  { tableau II : 279° 15' tableau III : 283° 30' Sens  $\beta \rightarrow \alpha$  } tableau II : 256° tableau III : 262° 40'

Les chiffres varient au plus de 1 à 2 unités pour cent dans une série de mesures.

Durée de transformation : elle varie avec les conditions expérimentales (homogénéité du four, grandeur des fluctuations de température).

J'ai, par exemple, noté successivement environ : 2,5; 3,5; 5 minutes (sens  $\alpha \rightarrow \beta$ ) 4,75; 7; 14 minutes <sup>1</sup> (sens  $\beta \rightarrow \alpha$ ).

Si la transformation a lieu, à température non constante, sa durée est d'autant plus petite que la vitesse de passage est plus grande.

# 6. Le point $\alpha\beta$ est-il un point fixe?

J'ai trouvé en général des variations de un à deux dixièmes de degré (dans une même série de mesures), quelquefois davantage (environ  $1/2^{\circ}$ ).

BATES et PHELPS<sup>2</sup> disent que la vitesse de passage est sans influence sur la température du seuil  $\alpha \rightarrow \beta^8$ .

V. STEINWEHR<sup>4</sup> a publié quelques courbes de la différence de marche en fonction de la température; il a obtenu au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  une augmentation de celle-ci de 0,75° à peu près, d'une première expérience à un essai ultérieur.

<sup>1</sup> Durée exceptionellement grande? il a semblé, au cours de la transformation, qu'on allait arriver à un état d'équilibre; mais il n'y a pas eu arrêt!

<sup>2</sup> loc. cit.

<sup>3</sup> On verra plus loin (II<sup>e</sup> partie) que ce fait n'est pas en accord avec nos données.

<sup>4</sup> VON STEINWEHR: Zeitschrift. f. Krist. 99, 1938, fig. 8, p. 306.

Par contre BATES et PHELPS disent que la température où débute la transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  est un point fixe <sup>1</sup> qu'on emploie plusieurs fois la même lame, ou que les essais portent sur des échantillons provenant de divers pays. Selon eux, la température du seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  n'est pas définie avec précision <sup>2</sup> et les auteurs ne donnent pas d'explication.

Nous avons trouvé pour la différence de température des seuils  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  des valeurs allant approximativement de 0,5° à 1,5°; en bon accord avec les expériences de BATES et PHELPS.

# 7. Constance des propriétés physiques aux seuils de transformation.

Reportons-nous à une série de mesures pendant lesquelles le four a bien conservé l'uniformité de température; on a noté au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  une variation de  $(n_e - n_0) e$  voisine de 1,5 % (000); au seuil  $\beta \rightarrow \alpha$ : 3 % (000).

Les écarts sont plus grands quand on compare les mesures faites à des époques différentes. La « qualité » du four peut s'être modifiée et cela a une influence sensible<sup>8</sup>.

Dans ces conditions (expériences des tableaux II, III), j'ai noté au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  un écart de 6  $^{0}/_{000}$ <sup>4</sup>; au seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  le double environ<sup>5</sup>.

On trouve aussi à la fin des passages des écarts de même grandeur (en général supérieurs). Vers 585° ces différences s'effacent. On peut dire que dans des conditions expérimentales données, les seuils de transformation sont caractérisés par des valeurs *sensiblement constantes* (écarts : ordre  $1^{\circ}/_{000}$ ) de la différence de marche.

La même remarque sera valable pour d'autres propriétés physiques.

<sup>1</sup> B. et P., *loc. cit.* Sur 40 déterminations l'écart maximum est 0,3° et ils avaient utilisé 8 échantillons; quelques échantillons pris séparément ont donné 0,2° ou moins.

<sup>a</sup> B. et P., *loc. cit.* Avec le même échantillon  $\Delta t = 0.6^{\circ}$ .

<sup>3</sup> On connaît la pente de la courbe  $(n_e - n_0)e = f(t)$  devant les seuils  $a \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ : si la température n'est plus uniforme dans notre échantillon, un écart de quelques dixièmes de degré, d'une extrémité à l'autre de celui-ci, entraîne une variation de  $(n_e - n_0)e$  de l'ordre du dix-millième aux seuils de transformation ; cela sera précisé et complété plus loin (III° partie, fin § 3, note 5); les tensions internes ont naturellement leur influence; elles existent toujours dans un cristal ordinaire (structure en mosaïque) et augmentent beaucoup, dans la région  $\alpha \beta$ , avec la non-uniformité de la température.

<sup>4</sup> V. STEINWEHR : loc. cit., a trouvé une valeur  $\Delta(n_e - n_0)e$  un peu plus grande, voisine de 7,5 dix-millièmes.

<sup>5</sup> Il est vrai que la détermination du seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  a été difficile, tableau III.

A ce propos disons que BATES et PHELPS<sup>1</sup> ont mis expérimentalement en évidence dans l'échantillon une chute de température au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$ , une élévation de celle-ci au seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  (leurs « energy changes »). Nous aurons l'occasion, plus loin, de revenir sur ce point.

On ne peut s'attendre, dans la région de passage  $\alpha\beta$  et avoisinante, à obtenir des courbes représentatives de  $(n_e - n_0)e$ , de « même sens », superposées; ceci à cause de la variabilité de température des seuils de transformation et aussi comme conséquence des remarques que nous avons eu l'occasion de faire.

# 8. Nature de la transformation.

La transformation<sup>2</sup> allotropique du quartz a un caractère unique; un essai de rapprochement cesse quand on veut la comparer aux transformations allotropiques de substances comme le soufre. Un état intermédiaire, liquide ou visqueux, ne semble pas possible; on serait tenté avec quelques physiciens de supposer la formation de noyaux cristallins définis et une vitesse de croissance des noyaux bien que d'après les données expérimentales sur la transformation  $\alpha_{\beta}$ , il semble que rien ne permette d'envisager cette éventualité.

Le passage  $\alpha\beta$  consiste, d'après BRAGG<sup>3</sup>, en dernière analyse, en un déplacement des positions relatives des atomes Si et O, mais, comme on le verra en étudiant les lames très minces, ce déplacement sera la transformation *élémentaire* qui partant d'un « point » du cristal, se propage de proche en proche.

VON STEINWEHR <sup>4</sup> arrive à une conclusion analogue : il admet, pour interpréter ses expériences, que la transformation, partant d'un endroit déterminé de l'échantillon, se propage sur un front également incliné sur les rayons lumineux; il note qu'à vitesse de chauffe petite la durée de transformation atteint 1,5 minute, l'épaisseur de la matière traversée étant 8 mm; cette durée est du même ordre que celles que j'ai enregistrées; si le savant allemand eût opéré à vitesse de chauffe très petite, ou à température constante, il aurait trouvé une durée plus grande, se rapprochant de mes valeurs <sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Loc. cil.; la soudure d'un couple se trouvait dans un petit trou creusé dans le cristal.

<sup>2</sup> BATES et PHELPS : loc. cit., p. 323.

<sup>3</sup> BRAGG et GIBBS : Proc. Roy. Soc. 109, p. 405, 1925; 110, p. 413, 1926. <sup>4</sup> Loc. cit.

<sup>5</sup> J'ai aussi fait des expériences avec des lames d'épaisseur voisine de 1 mm (de dimensions transversales *assez grandes*: 7 mm environ); la transformation a même caractère que celle de l'échantillon expérimenté; la durée est un peu inférieure. Disons encore qu'il admet l'existence de deux modifications intermédiaires, d'états d'équilibre.

Or nos expériences ont montré que la transformation une fois amorcée se poursuit jusqu'au bout; il n'a pas été constaté d'états d'équilibre.

Il est vrai que dans le sens  $\beta \rightarrow \alpha$  nous avons noté quelquefois, vers le milieu ou la fin du passage, *une* tendance à l'arrêt<sup>1</sup>.

Du reste le dispositif du savant allemand ne lui permettait en somme pas de maintenir la température constante, dans la région critique par exemple, et sa conclusion paraît forcée. Les savants américains<sup>2</sup> disent qu'ils peuvent amener

Les savants américains<sup>2</sup> disent qu'ils peuvent amener l'échantillon d'essai au point de transformation avec une uniformité de température suffisante pour que la transformation, le déplacement des positions relatives des atomes Si et O, ait lieu presque simultanément dans toute la masse, et qu'elle apparaît comme *instantanée*, ce qui est en contradiction avec les données de V. STEINWEHR et les miennes. Il paraît difficile d'admettre dans cette hypothèse la forme des « courbes de chauffe ou de refroidissement » (pour le quartz) des auteurs américains.

### 9. Le cristal devient-il biaxe?

VON STEINWEHR<sup>8</sup> pense que l'une des modifications dont il parle devient biaxe !

Rappelons que MALLARD et LE CHATELIER ont noté une apparition de biréfringence suivant l'axe (quartz) pendant la transformation.

Il existe en général dans cette région de fortes tensions internes; on peut y voir l'explication de la chose signalée, qui ne serait qu'un phénomène accidentel.

Il faut user de prudence dans l'interprétation d'expériences (« région »  $\alpha_{\beta}$ ) portant sur un cristal de dimensions notables.

BATES et PHELPS<sup>4</sup> ne parlent pas de cette anomalie, ni de « trois discontinuités des propriétés optiques, avec trois points d'arrêt thermique » (V. STEINWEHR)<sup>5</sup>.

<sup>1</sup> Dans ce sens les phénomènes montrent une tendance à une plus grande continuité que dans le sens inverse. On pourrait expliquer ici la chose par un manque d'uniformité de température dans l'échantillon (voir plus loin l'explication de la transformation  $\alpha\beta$ ).

<sup>2</sup> B. et P. loc. cit.

<sup>3</sup> Loc. cit.

• 4 Loc. cit.

<sup>5</sup> Loc. cit.

MÉMOIRES SC. NAT. 62

2

### Deuxième Partie

# LAMES MINCES (QUELQUES DIXIEMES DE MILLIMETRE)<sup>1</sup>

### 1. Fixation des lames. Caractère général de la transformation.

Il eût été avantageux d'avoir ici un appareillage plus sensible.

Le montage de la lame est simplifié; celle-ci est simplement placée (normalement aux rayons lumineux) dans une fente de largeur convenable, découpée dans une pièce de stéatite, évidée de façon à permettre le passage des rayons lumineux.



FIG. 2.

La figure 2 représente notre tréteau de fixation; un petit écran, percé en son centre, est en face de la lame<sup>2</sup>.

La transformation  $\alpha\beta$  prend un aspect nouveau; elle est caractérisée par plusieurs états d'équilibre successifs.

Rien, à ma connaissance, n'a été publié sur ce sujet; quant à la précision des mesures, forcément moindre, il en sera fait mention dans chaque cas particulier.

<sup>1</sup> Elles ont été découpées dans une lame dont la longueur était parallèle à l'axe optique et le plan parallèle à un axe binaire, puis amincies à l'épaisseur désirée. Cette lame en question faisait partie de la série de lames taillées pour les recherches sur l'élasticité du quartz (mais elle n'avait probablement été expérimentée qu'à température ambiante): A. PERRIER et R. DE MANDROT: Elasticité et symétrie du quartz aux températures élevécs; *Mém. Soc. vaud. Sc. nat.* Vol. 1, No 7, 1923.

<sup>2</sup> Pour rendre la lame visible, celle-ci a été remplacée lors de la photographie du tréteau, par une petite lame métallique brillante. 2. Lame I; épaisseur 0,344<sub>5</sub> mm;<sup>1</sup> dimensions transversales 3 à 4 mm.

 $(n_e - n_0) e = \left(\frac{\theta}{\pi} + k\right) \lambda; k = 5; \theta = 140^{\circ} 30'$  à la température de 19°; la lame est donc environ quart d'onde.

On se reportera aux essais, pas très satisfaisants, sur l'influence de la lumière parasite; il aurait fallu, selon CHAUMONT<sup>2</sup>, construire ici des petites cuves prismatiques, avec liquide d'indice approprié, pour y placer les lames cristallines et pouvoir déterminer avec précision l'erreur introduite (mesure de  $\theta$ ).

Nous avons alors choisi l'épaisseur des lames <sup>3</sup> de façon qu'elles soient environ onde ou demi-onde, « dans » la région de transformation et nous supposons la lumière parasite négligeable. Aux températures où cette condition n'est pas réalisée on a indiqué entre parenthèses une correction approchée probable à apporter aux valeurs de  $(n_e - n_0) e$ ; ailleurs, l'incertitude sur celles-ci (mesure de  $\theta$ ) est très petite ( $\leq 0, 2^0/_{00}$ ).

La détermination précise de l'épaisseur d'une lame mince est importante; l'incertitude résultante est ici 3 % à peu près.

A  $t = 19^{\circ}$ , on a  $(n_e - n_0) = 0.00916_3$ .

La différence de marche  $(n_e - n_0) e = 3,156_2 \mu - (0,005)$ .

Celle-ci étant beaucoup plus petite que dans le cas de l'échantillon épais étudié au cours de la première partie de ce travail, il y a lieu encore d'examiner de près la qualité des fenêtres de quartz fondu qui ferment le four.

Un examen attentif nous a montré qu'il existait une petite biréfringence, positive ou négative, de l'ordre de 10 minutes, variable d'un point à l'autre de la fenêtre.

Un essai fait vers 600°, en enlevant et remettant rapidement cette dernière, a montré que la biréfringence, 20 minutes à température ambiante, a disparu. On admettra donc qu'à haute température (région  $\alpha\beta$  et avoisinante), les fenêtres ne donnent pas de biréfringence appréciable.

<sup>1</sup> En tenant compte de plusieurs mesures.

<sup>2</sup> Loc. cit.

<sup>3</sup> Les deux lames I et II sont très planes et polies; les plages sont nettes et contrastées dans l'analyseur à pénombre; elles deviennent plus claires avec l'existence de lumière parasite et l'on ne peut plus obtenir l'obscurcissement d'une plage,

### R. DE MANDROT

# Valeurs de $(n_e - n_0)$ e à haute température et description des phénomènes rencontrés au cours de la transformation. Tableau IV. Figure 3.

Les seuils de transformation sont abordés avec une vitesse de chauffe ou de refroidissement faible (0,1° par minute ou moins) et sitôt ceux-ci atteints, la température est maintenue « constante » pendant quelque temps (le temps nécessaire).

Transformation  $\alpha \rightarrow \beta$ : Au « seuil » on a rencontré d'abord <sup>1</sup> une nette augmentation passagère (durée environ 1 minute) de la différence de marche, qui peut couvrir le 8 % de la diminution de celle-ci depuis le seuil jusqu'à la fin du passage  $\alpha \rightarrow \beta$ ; puis immédiatement après cela une chute notable de  $(n_e - n_0) e$ , d'autant plus grande que la vitesse de chauffe <sup>2</sup> avant le seuil a été moins petite.





La durée de cette chute (sans indication précise) est ici de deux à trois minutes et l'on arrive à un état d'équilibre.

Pour faire progresser la transformation, il faut élever un peu la température; la valeur de  $(n_e - n_0)e$  reste d'abord — <sup>1</sup> Cela a aussi été le cas avec une lame plus mince, mais ce phénomène

ne se présente pas toujours. <sup>2</sup> Si elle est assez grande, on atteindra d'un scul coup l'état β.

20

constante : on a un palier qui s'étend sur quelques dixièmes de degré, suivi d'une nouvelle chute assez rapide de  $(n_e - n_0) e$ qui amène en général à un deuxième état d'équilibre, etc.

La courbe de transformation se présente sensiblement com-

me une courbe en escalier à marches non régulières <sup>1</sup>. L'augmentation totale de la température entre le début et la fin du passage a atteint dans cette expérience 0° 36. Cette courbe n'est évidemment pas réversible.

Considérons un palier : en diminuant la température t il se prolonge à gauche, du côté des températures décroissantes; il est donc *plus facile* d'avancer vers l'état  $\beta$ , que d'aller en sens inverse; la valeur  $[\Delta t]$  nécessaire, est plus petite.

Naturellement le passage  $\beta \rightarrow \alpha$  se prête à une remarque analogue, mutatis mutandis.

Transformation  $\beta \rightarrow \alpha$ : Arrivé au seuil<sup>2</sup>, on a trouvé un 'état d'équilibre (palier) s'étendant sur  $1/20^{\circ}$  environ, suivi d'un relèvement «vertical» notable de la différence de marche qui (contrairement à l'attente)<sup>3</sup> s'est révélé peu différent de l'aug-mentation totale de celle-ci au cours du passage  $\beta \rightarrow \alpha$ , et dont la durée (1 <sup>1</sup>/<sub>4</sub> minute environ) est plus petite que celle de la chute ci-dessus au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$ ; mais l'intervalle de température sur lacual s'étend la transformation totale cet plus grand 4 sur lequel s'étend la transformation totale est plus grand 4 dans le sens  $\beta \rightarrow \alpha$  que dans le sens inverse.

Le reste du passage est caractérisé par des états d'équilibre et la courbe représentative de  $(n_e - n_0) e$  est aussi une courbe en escalier.

# Remarque.

ļ

Des essais avec une lame de même épaisseur mais de dimensions transversales plus grandes<sup>5</sup> (le double environ) ont donné aussi, mais de façon moins prononcée, cette dyssymétrie dans les grandeurs de la chute et du relèvement rencontrés respectivement «aux» seuils  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ . Les durées de parcours ont semblé

<sup>1</sup> Dans le cas d'une vitesse de passage plus grande, le nombre des états d'équilibre diminue.

<sup>2</sup> Il est situé à quelques dixièmes de degré de température plus bas que le scuil  $\alpha \rightarrow \beta$ ; nous situons le seuil au début du palier, qui paraît semblable aux paliers suivants.

<sup>8</sup> Dans le cas d'échantillons épais le passage  $\beta \rightarrow \alpha$  a un caractère de plus grande continuité que le passage  $\alpha \rightarrow \beta$ .

<sup>4</sup> Caractère de plus grande continuité.

<sup>5</sup> Avec l'augmentation des dimensions transversales l'uniformité de tem-pérature tend à devenir moins bonne (tensions internes) ; la valeur de  $(n_e-n_0) e$  aux seuils n'était alors pas très constante (écart maximum  $1^0/_{00}$  à peu près).

températures	$rac{eta}{180^{ m o}}+k$	$(n_e - n_0) e, \mu$
190	$rac{140^{\circ} \ 30'}{180^{\circ}} + 5$	$3,156_2 - (0,005)$
très voisin de 574,6º	$\frac{5^{\circ} 40'}{180^{\circ}} + 5$	2,7478
seuil α→β 575° (?)	$\frac{4^{\circ} 50'}{180^{\circ}} + 5$	2,7452 2.7502 <sup>2</sup>
5750	$\frac{1^{\circ} 30'}{180^{\circ}} + 5$	2,7351
de 575° à 575,20°	$rac{1^{ m o} 30'}{180^{ m o}} + 5$ (palier ; un poutrop grand) <sup>3</sup>	2,7351
575,200	$\frac{166^{\circ} 20'}{180^{\circ}} + 4$	2,689 <sub>0</sub> — (0,002)
de 575,20° à 575,27°	$\frac{166\circ 20'}{180\circ} + 4 \text{ (palier)}$	2,689 <sub>0</sub> »
527,270	$\frac{166^{\circ}}{180^{\circ}} + 4$	2,688 <sub>0</sub> »
de 575,27° à 575,36°	$\frac{166^{\circ}}{180^{\circ}}$ + 4 (palier)	2,688 <sub>0</sub> »
fin α−≻β 575,36°	$rac{164^{\circ}\ 20'}{180^{\circ}}+4$	2,683 <sub>0</sub> »
autre fin α-≻ <sub>β</sub> 4 575,36°	$\frac{163^{\circ}  30'}{180^{\circ}} + 4$	2,680 <sub>5</sub> »

Tableau IV; valeurs numériques 1.

<sup>1</sup> L'existence de 1 ou 2 états d'équilibre (paliers) n'ayant pas été pleinement établie dans cette série de mesures, on a pu confirmer leur existence par des expériences additionnelles.

<sup>2</sup> Valeur maximum atteinte, lors de l'augmentation passagère au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$ 

<sup>8</sup> La hausse de la température n'a pu être freinée à temps (voir fig. 3).
<sup>4</sup> Pris dans une série précédente de mesures (• sur la fig. 3). Avec la lame de même épaisseur et de dimensions transversales plus grandes, la valeur y est encore moindre (× sur la fig. 3); on a de même indiqué la valeur à 580°.

températures	$rac{eta}{180^{\circ}}+k$	$(n_{e}-n_{0}) e, \mu$
très voisin de 578,5º	$rac{161^{ m o}\ 30'}{180^{ m o}}+4$	$2,674_4 - (0,003)$
» 575,1º	$rac{165^{ m o}\;30'}{180^{ m o}}+4$	$2,686_5 - (0,002)$
seuil $\beta \rightarrow \alpha$ 574,70°	$rac{167^{\circ}  50'}{180^{\circ}} + 4$	2,693 <sub>6</sub> »
de 574,70° à 574,66°	<u>167∘ 50'</u> -	2,693 <sub>6</sub> »
574,660	$\frac{5^{\circ}}{180^{\circ}}+5$	2,7457
de 574,66° à 574,29°	$\frac{5^{\circ}}{180^{\circ}}$ + 5 (palier)	2,7457
574,290	$\frac{5\circ 40'}{180^{\circ}} + 5$	2,7477
de 574,29° à 574,22°	<u>5° 40'</u> + 5 (palier) 180°	2,7477
574,220	$\frac{6^{\circ} 10'}{180^{\circ}} + 5$	2,7492
de 574,22° à 574,13°	<u>6º 10'</u> + 5 (palier) 180º	2,7492
574,130	<u>6° 20'</u> + 5 <u>180</u> <sup>3</sup> + 5	2,7497
de 574,13º à 574º	<u>6° 20'</u> + 5 (palier) <u>180°</u>	2,7497
fin β>α 5740	$\frac{6^{\circ} 40'}{180^{\circ}} + 5$	2,7507

peu différentes et se rapprocher de la valeur indiquée ci-dessus (passage  $\alpha \rightarrow \beta$ ).

Le petit palier au seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  existe-t-il réellement ou masquet-il le début, très lent, de la première partie du passage (relèvement) ? Nous inclinons pour la première explication : avec une lame plus mince (voir plus loin) on a en effet trouvé au seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  un petit palier, il en est de même au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$ . Aussi pensons-nous qu'avec la lame I il y a aussi au seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  un palier qui a passé inaperçu !

Dans le tableau IV se trouvent les résultats d'une série de mesures; on a attaché plus d'importance aux mesures soignées de la différence de marche qu'à celles de la température.

### R. DE MANDROT

24

3. Lame II; épaisseur 0,207<sub>2</sub> mm<sup>1</sup>; dimensions transversales 1,6 et 2 mm. Tableau V. Figure 4.

 $k = 3; \quad \theta^2 = 86^{\circ} 40'; \quad t = 20^{\circ}.$  $(n_e - n_0) = 0,00917_6 \pm 0,00006$  environ.

Les dimensions transversales de la lame ont été réduites autant que possible, afin d'y assurer un maximum d'homogénéité de température.

Le centrage du faisceau lumineux est délicat, car il doit passer dans la lame (3,2 mm<sup>2</sup>) et non la «déborder».<sup>3</sup>

On a aussi examiné de près l'influence qui pourrait résulter du fait d'une lame placée pas tout à fait normalement au faisceau lumineux (fente du tréteau légèrement trop large). Dans toutes ces mesures la lame est voisine de l'état onde ou demi-onde et la lumière parasite est *faible*.

Nous pensons que malgré les difficultés rencontrées, l'incertitude sur les valeurs de  $(n_e - n_0) e$  ne dépasse pas le millième à peu près,  $(n_e - n_0) e = 1,901_3 \mu \pm 0,002$ ; en l'absence des causes d'erreur *possibles* mentionnées <sup>4</sup>, la précision serait trois fois plus grande.

Les seuils de transformation ne sont pas des points tout à fait fixes (variations de quelques dixièmes de degré) et leur écart de température  $(t_{\alpha \rightarrow \beta} - t_{\beta \rightarrow \alpha})$  est nul ou petit, positif ou négatif (il peut atteindre quelques dixièmes de degré) <sup>5</sup>.

Valeur de  $(n_e - n_0)$  e à haute température et description des phénomènes rencontrés au cours de la transformation.

Transformation  $\alpha \rightarrow \beta$ : Le «seuil» est caractérisé par une très petite chute<sup>6</sup> de  $(n_e - n_0) e$  (par exemple le 2 % de sa diminution totale) lors des premières expériences; après cela un palier s'étendant sur un intervalle de  $\frac{1}{20}$  à  $\frac{1}{2}$  degré environ,

<sup>1</sup> En tenant compte de plusieurs mesures.

<sup>2</sup> La lame est ici voisine de l'état demi-onde; l'obscurcissement d'une plage (analyseur à pénombre) n'est cependant pas complet.

<sup>3</sup> Il n'est pas impossible qu'à haute température le petit écran, dont l'ouverture (diamétre 0,75 mm) est placée en face de la lame, se «déplace» légèrement.

<sup>4</sup> L'erreur résultante, si elle existe, est probablement «constante» dans un intervalle étendu de température.

<sup>5</sup> L'expérience donne au chauffage et au refroidissement subséquent des seuils très rapprochés; mais cette température «commune» des seuils a été quelquefois trouvée différente ( $\Delta t = 0,5^{\circ}$ ) d'un 1<sup>er</sup> essai à une expérience consécutive.

<sup>6</sup> En un temps court (quelques secondes ?)

suivant les conditions expérimentales<sup>1</sup>. On peut rencontrer plusieurs petites chutes et paliers successifs (deux ou trois !), du moins lors des premiers essais<sup>2</sup>. La baisse de  $(n_e - n_0) e$ atteint seulement une petite partie de sa diminution totale (au maximum le 1/12)<sup>8</sup>.

Puis on assiste à une chute de  $(n_e - n_0)$  e en un temps

court (quelques dizaines de secondes) qui amène «à» l'état β. Je pense que la première partie du passage peut, dans de très bonnes conditions expérimentales, être représentée par une courbe sensiblement continue (succession d'états d'équilibre très rapprochés) et qui débute par un petit palier (courbe .....x..., figure 4), mais non réversible <sup>4</sup>. Nous situons donc le seuil au début du palier.



FIG. 4.

Avec un chauffage lent, ce palier peut s'étendre sur près de 1/2° de température (courbe — • — •) (et même davantage dans un essai avec une lame plus mince).

<sup>1</sup> On exclut les passages à vitesse non petite.

<sup>8</sup> Moins bons que les suivants.

<sup>3</sup> Disons qu'avec une lame de même épaisseur et de dimensions transversales plus grandes, on a obtenu ainsi une baisse de  $(n_e - n_0)e$  plus importante, au cours de cette première partie de la transformation.

4 Sauf au début de celle-ci (palier)!

Transformation  $\beta \rightarrow \alpha^{1}$ . Au seuil un petit palier <sup>2</sup> (donc changement de direction de la courbe représentative), puis un très petit «*relèvement*» qui peut probablement être réduit à zéro, si la vitesse de passage est très faible et constante.

Dans ces conditions, on a pu, ce qui nous semble être la réalité, avoir dès le seuil une courbe représentative «continue» <sup>3</sup> de la différence de marche et atteindre ainsi une fraction *importante* de l'augmentation totale de celle-ci au cours du passage  $\beta \rightarrow \alpha$ , avant d'arriver à la partie «verticale» qui conduit «à» l'état  $\alpha$  en une *fraction de minute*.

L'intervalle de température sur lequel s'étend la transformation est plus grand ici que dans le sens  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Notons encore que les seuils correspondent à une valeur fixe de  $(n_e - n_0) e$ , à la précision des mesures.

Remargue. — Il est intéressant de noter qu'aussitôt après la «chute» de  $(n_e - n_0) e$  qui amène à l'état  $\beta$  (passage  $\alpha \rightarrow \beta$ ), la valeur de  $(n_e - n_0) e$  n'est pas la valeur définitive; elle baisse pendant un temps de l'ordre de la minute d'une quantité appréciable : le cristal reprend la température du four après le *refroidissement* mis en évidence par BATES et PHELPS <sup>4</sup>, au passage  $\alpha \rightarrow \beta$  du quartz.

On peut estimer la baisse de température d'après nos données expérimentales : elle est de 0,5° à 0,7° à peu près, donc voisine des nombres trouvés par les savants américains. En accord avec ceux-ci, on constate que dans le sens

En accord avec ceux-ci, on constate que dans le sens  $\beta \rightarrow \alpha$ , l'élévation de température est plus faible que la dimition mentionnée ci-dessus au passage  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Cela s'explique par l'examen de la courbe de transformation de la figure 4 : la chute «verticale» du passage  $\alpha \rightarrow \beta$  (augmentation de volume, refroidissement de l'échantillon) est plus grande que le relèvement «vertical» du passage  $\beta \rightarrow \alpha$  (diminution de volume, échauffement).

Nous ne considérons pas ici les phénomènes thermiques relatifs à la partie «continue» de chacune des transformations  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ .

<sup>1</sup> L'augmentation de  $(n_e - n_0)e$  au cours de celle-ci était un peu plus importante (5% environ) que sa diminution pendant le passage de sens inverse.

<sup>2</sup> Dans des expériences antérieures le palier était plus étendu; nous situons le seuil au début du palier.

<sup>3</sup> Il est possible, probable, qu'on se trouve en présence d'une courbe en escalier dont les marches sont suffisamment *petites* pour être invisibles avec notre appareil (de même dans le sens  $\alpha \rightarrow \beta$ ).

<sup>4</sup> Loc. cit., voir § 7, 1<sup>re</sup> partie.

Voici deux séries de mesures consécutives :

Tableau V; valeurs numériques.

1 <sup>re</sup> série ; Figu	re 4 ; Courbe ——•—	
températures	$\frac{\beta}{180^{\rm o}} + k \qquad (n_e -$	- <i>n</i> <sub>0</sub> ) <i>е</i> ,
200	$rac{-86^{\circ} \ 40'}{180^{\circ}} + 3$	1,901 <sub>3</sub>
<b>572</b> ,9 <sub>1</sub> °	$\frac{8^{\circ} 20'}{180^{\circ}} + 3$	1,663 <sub>6</sub>
seuil $\alpha \rightarrow \beta$ 576,24°	-4° 45′ -180° + 3 (palier nul?)	$1,652_{7}$
576,240	$\frac{4^{\circ} 25'}{180^{\circ}} + 3$	1,6517
de 576,24º à 576,37º	$rac{4^{ m o}\ 25'}{180^{ m o}}+3~{ m (palier)}$	$1,651_{7}$
Fin α-≻β 576,37º	$rac{171^{ m o}}{180^{ m o}}$ + 2	$1,613_{5}$
$582,8^{\circ}$	$rac{169^{\circ}\ 55'}{180^{\circ}}+2$	1,607 <sub>6</sub>
seuil β-→α 576,08°	$rac{172^{\circ}5'}{180^{\circ}}+2$	$1,614_{3}$
de 576,08° à 576,05°	$\frac{172^{\circ} 5'}{180^{\circ}} + 2$ (palier)	$1,614_{3}$
575,05°	$rac{177^{\circ}\ 30'}{180^{\circ}}+2$	1,630,
Fin $\beta \rightarrow \alpha$ 575,05°	$\frac{5^{\circ}  54'}{180^{\circ}} + 3$	1,656 <sub>2</sub>
572,6 <sub>3</sub> 0	$-rac{8^{\circ} \ 15^{\prime}}{180^{\circ}} + 3$	$1,663_4$

2<sup>e</sup> série ; Figure 4 ; Courbe .....x

seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  576,13°  $\frac{4^{\circ} 45'}{180^{\circ}} + 3$  1,6527 de 576,13° à t?  $\frac{4^{\circ} 45'}{180^{\circ}} + 3$  (très petit palier) 1,6527 576,52°  $\frac{3^{\circ} 45'}{180^{\circ}} + 3$  1,6497

températures	$rac{eta}{180^{ m o}}+k$	$(n_{e}-n_{0}) e, \mu$
Fin α-≻β 576,52°	$rac{171^{ m o}\ 40'}{180^{ m o}}+2$	1,613 <sub>1</sub>
$576, 7_{6}^{\rm o}$	$rac{171^{ m o}\ 25'}{180^{ m o}}+2$	1,6124
seuil $\beta \rightarrow \alpha$ 576,200	$rac{172^{ m o}}{180^{ m o}}+2$	1,614 <sub>3</sub>
de 576,20º à 576,17º	<u>172° 5′</u> + 2 (palier)	1,614 <sub>3</sub>
576,170	$rac{172^{\circ}\ 20'}{180^{\circ}}+2$	1,615 <sub>0</sub>
575,710	$rac{173^{ m o}\ 35'}{180^{ m o}}+2$	1,618 <sub>9</sub>
575,220	$rac{175^{ m o}\;30'}{180^{ m o}}+2$	1,624 <sub>6</sub>
$575,08^{\circ}$	$rac{177^{\circ}\ 10'}{180^{\circ}}+2$	1,629 <sub>7</sub>
Fin $\beta \rightarrow \alpha$ 575,08°	$rac{5^{ m o}\;50^{\prime }}{180^{ m o}}+3$	$1,656_{0}$
$572, 4_8^{\rm o}$	$\frac{8^{\circ} 30'}{180^{\circ}} + 3$	1,664 <sub>1</sub>

### Remarque.

On connaît la forme de l'isotherme donnée par l'équation de van der WAALS pour les fluides (Température < Température critique); au point de vue physique elle est interrompue par la droite de liquéfaction; appelons B son origine, côté gaz.

Ceci dit, on sait qu'on a pu, par exemple, *prolonger* l'état B (phénomène de sursaturation) et revenir en arrière, suivant la même portion de courbe; ce sont des états d'équilibre *stable*.

Il est vrai que, moyennant certaines actions faibles, on peut faire cesser le retard au changement d'état et ramener le point figuratif sur la droite de liquéfaction, c'est-à-dire à un état différent de celui dont on est parti.

On voit le rapprochement qu'on est tenté de faire avec notre quartz ; on se rapportera, par exemple, à la courbe de transformation  $\alpha \rightarrow \beta$  (courbe ......x.......... de la figure 4) et qui débute par un petit *palier*, comme nous l'avons admis. Il semble que cette première partie de la courbe soit réver-sible et qu'on puisse *prolonger* l'état  $\alpha$ ; mais dès que la courbe s'incline, elle n'est plus réversible comme dans le cas de notre fluide ; on est alors entré dans le cours de la transformation : c'est le *début* du «déplacement» des positions rela-tives des atomes Si et O dont parle BRAGG à propos de la transformation du quartz et la *chute* représente la *fin* de ce déplacement.

Chaque point de la courbe de transformation de notre lame très mince correspond à un état bien défini de la biré-

fringence et l'on n'a pas ici deux phases en présence. On verra plus loin que la transformation représentée par nos expériences sur une lame très mince est sensiblement la transformation élémentaire.

# 4. Lame III ; épaisseur 0,152 mm. dimensions transversales 1,9 mm. Figure 5.

La courbe de transformation est en somme peu différente de celle de la lame II.

Je ne relèverai que quelques faits qui serviront à complé-ter les résultats acquis; les conditions expérimentales n'é-taient pas très satisfaisantes.

On a trouvé une courbe en escalier, un certain nombre d'états d'équilibre, assez régulièrement espacés, tout le long du passage  $\beta \rightarrow \alpha$ ; même caractère de trans-formation dans le sens inverse, sauf que vers le milieu du passage l'expérience a montré une chute notable de  $(n_e - n_0) e$ s'étendant jusqu'à l'état  $\beta$  ou très près de lui<sup>1</sup>. En rapprochant ces résultats de ceux obtenus avec la lame II, il semble que, moyennant un refroidissement très lent et constant, on puisse obtenir, dans le sens  $\beta \rightarrow \alpha$ , une courbe représentative «continue» depuis le début jusqu'à la fin de la transformation.

Quant au sens  $\alpha \rightarrow \beta$ , une courbe continue<sup>2</sup> tout le long du passage nous semble *peu probable* : Il y aura une *chute* de  $(n_e - n_0) e$  de faible durée (quelques

<sup>1</sup> La figure 5 représente quelques résultats expérimentaux ; la lame n'avait malheureusement pas été taillée à l'épaisseur désirée, pour être à l'abri de la lumière parasite dans la région de transformation; elle joue naturellement un rôle notable (lame très mince, différence de marche petite); j'ai tenu compte de son influence, autant que possible, dans le tracé de la courbe de la figure, mais je ne donne pas un tableau des valeurs numériques; notons un fait intéressant : la durée de passage entre deux états très rapprochés d'équilibre, tout près de la fin du passage  $\alpha \beta$ , a été notée lenle.

<sup>2</sup> Voir § 3.

#### R. DE MANDROT

dizaines de secondes) vers le milieu de la transformation et amenant à ou très près de l'état  $\beta$ . Le passage  $\beta \rightarrow \alpha$  ayant en général toujours présenté un caractère de plus grande continuité que celui de sens inverse, cette dyssymétrie nous fait rejeter l'hypothèse d'une transformation du quartz réversible, à la limite.





Il semble important de passer avec lenteur le petit intervalle de température *précédant* la température du seuil de transformation.

C'est une région préparatoire<sup>1</sup> à celle-ci : il m'est arrivé une fois d'atteindre (lame III) le seuil  $\beta \rightarrow \alpha$  et d'y rester en équilibre, sans que la précaution mentionnée ait été réalisée ; dans ce cas une *très* petite diminution de température

<sup>1</sup> BATES et PHELPS, loc. cit., y font aussi allusion.

 $(1/20^{\circ}$ ; palier probablement) a suffi pour que la lamé subisse, sans qu'on rencontre un *seul* état d'équilibre, la *majeure partie* de la transformation (représentée par une «verticale» sur la courbe représentative).

Au contraire, en prenant la précaution indiquée, on rencontre plusieurs états d'équilibre (paliers) au cours de la transformation et celle-ci s'étend sur un intervalle de température plus grand ( $1/4^{\circ}$  par exemple).

# Troisième Partie

# CONSIDERATIONS THEORIQUES

# Résumé des caractères de transformation αβ des lames de différentes épaisseurs expérimentées 1

Nous avons décrit (I<sup>re</sup> Partie) la transformation d'échantillons d'une épaisseur de l'ordre du millimètre.

En arrivant aux lames minces (quelques dixièmes de mm) elle change de caractère : la courbe représentative de  $(n_e - n_0)e$ présente, non plus une seule «discontinuité» parcourue en un temps de quelques minutes, mais des «discontinuités» partielles (durée réduite) et des paliers (courbe en escalier). Avec les lames très minces (0,15 à 0,2 mm) on a dès le seuil de transformation, dans le cas d'une vitesse de passage faible et constante : une courbe représentative de  $(n_e - n_0)e$ , pensons-nous, sensiblement continue pour toute la transformation de sens  $\beta \rightarrow \alpha$ ; dans le sens  $\alpha \rightarrow \beta$ , une courbe sensiblement continue probablement jusque vers le milieu du passage, suivie d'une chute de faible durée (environ 30 secondes) amenant l'état  $\beta$  ou très près de lui.

Disons encore que la différence de température des «seuils»  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  diminue quand l'épaisseur des lames devient plus petite.

### 2. Le cristal élémentaire de quartz.

On sait que la plupart des cristaux sont loin de se présenter comme un cristal unique ; ils sont formés d'une multitude de petits blocs élémentaires, dont chacun peut être considéré comme un cristal *parfait*, et qui sont orientés dans des directions très voisines : c'est la structure en *mosaïque*.

1 Pour autant qu'on puisse comparer des expériences soignées, mais faites dans des conditions forcément non identiques. Nous pensons devoir rejeter ici l'hypothèse de blocs élémentaires très petits dont les dimensions linéaires oscilleraient de  $10^{-4}$  à  $10^{-6}$  cm<sup>1</sup>. Dans ce cas, nos lames, quelle que soit leur épaisseur, auraient toute la *même* structure interne; une lame très mince (III) et une lame plus épaisse (I) devraient alors présenter un caractère de transformation *semblable*, ce qui n'est pas le cas, même si la vitesse de passage n'est pas très petite. On peut même faire un pas de plus dans cette direction et essayer de fixer approximativement les dimensions linéaires des blocs élémentaires  $(> 10^{-3}$  cm !).

Nous supposerons comme conséquence des faits expérimentaux, du changement graduel du caractère de transformation quand diminue l'épaisseur de la lame d'essai, que sous l'épaisseur des lames très minces on a atteint les dimensions du cristal élémentaire du quartz (0,15 mm environ).

Le faisceau lumineux étroit (diamètre  $\frac{3}{4}$  mm) découpe dans la lame très mince un petit disque formé par l'accolement d'un petit nombre de cristaux élémentaires formant une «seule» couche. Les tensions internes, s'exerçant dans un «plan», leur effet sera petit comparé à ce qui se passe dans une lame épaisse et les effets optiques observés seront voisins de ceux que l'on observerait dans des cristaux élémentaires associés sans tensions internes, ou encore dans un seul cristal élémentaire. Sa transformation  $\alpha\beta$  est donc sensiblement représentée par les données ci-dessus (§ 4, 2<sup>e</sup> Partie).

Remarquons que pendant la transformation  $\alpha\beta$  d'une lame très mince, les plages de l'analyseur présentent un «éclairement» uniforme et rien ne semble distinguer sous ce rapport la région de passage de celle en dehors d'elle; on en conclut que le déplacement relatif des atomes Si et O est, pendant la transformation  $\alpha\beta$ , sensiblement «égal» en grandeur et direction dans toute l'étendue du disque découpé par le faisceau lumineux.

### 3. Explication de la transformation $\alpha\beta$ de l'échantillon épais.

Notre échantillon était un prisme de section droite «petite» et dans celle-ci la température est sensiblement constante, ce qui simplifie les choses. Nous avons décrit (I<sup>re</sup> Partie) la transformation effectuée à température maintenue constante et nous venons de voir comment se transforme le cris-

<sup>1</sup> voir par exemple: THIBAUD, Rayons X: Collection A Collin, p. 39.

tal élémentaire ou le petit volume découpé dans la lame très mince par l'étroit faisceau lumineux.

Comment va se comporter cet élément de volume, l'un quelconque des éléments de volume, pris dans notre cristal épais?

Nous pensons que l'on ne peut s'attendre (probablement à cause des tensions internes) à avoir une courbe représentative de  $(n_e - n_0) e$  «continue» (dès le seuil) pour une partie notable de la transformation ; supposons (et cela nous semble confirmé par les faits énoncés plus loin) sa courbe de transformation à peu près semblable à la courbe - x---, figure 4, § 3, les ordonnées  $(n_e - n_0) e$  étant naturellement rapportées à l'«épaisseur» de l'élément de volume <sup>1</sup>; la fi-



gure 6 en donne une représentation approchée, avec les caractéristiques connues : une première partie «continue» suivie d'une partie «verticale» parcourue «spontanément» en un temps court ; (dans les deux sens de passage). Faisons subir à notre prisme le passage de l'état  $\alpha$  à l'état  $\beta$  et consi-

<sup>1</sup> La différence de marche  $(n_e - n_0)e$  est proportionelle à l'épaisseur de matière traversée par le faisceau lumineux; on déduira donc facilement, en première approximation du moins, la courbe représentative de  $(n_e - n_0)e$  de notre élément de volume, de celle relative à l'échantillon épais. On se rend ainsi compte que les « discontinuités » de la courbe « élémentaire » sont un peu plus étendues (fig. 6).

MÉMOIRES SC. NAT. 62

i

dérons la diminution «continue» de la différence de marche

de chacun des éléments de volume  $\Delta v$  qui constituent notre échantillon, avec l'augmentation de la température. Celui d'entre eux dont la température est *la plus élevée*<sup>1</sup> va se transformer «spontanément» le premier (la température est alors maintenue constante):

Ce sera le seuil de transformation expérimental  $\alpha \rightarrow \beta$  du cristal considéré<sup>2</sup>; la première partie de la transformation de l'élément de volume considéré a lieu avant, débute à température un peu inférieure; cette première partie n'est ou n'était pas visible comme telle<sup>8</sup> dans l'analyseur à pénombre.

Notre élément de volume se transforme donc rapidement, se dilate <sup>4</sup>, comprime le volume élémentaire «voisin», ce qui élève «suffisamment» sa température pour l'amener à se transformer «spontanément», etc.

Le passage  $\alpha \rightarrow \beta$  se fait donc par «ondes» de compression lentes <sup>5</sup>.

Dans le sens  $\beta \rightarrow \alpha$  on considérera naturellement l'élément de volume de température minimum et l'on aura des «ondes» d'extension<sup>6</sup>.

Le décalage de température dont nous venons de parler dépend des conditions expérimentales.

<sup>3</sup> Il y a toujours un « point » dont la température est supérieure à celle des autres « points » de notre échantillon.

<sup>2</sup> Il ne sera évidemment pas observable dans le cas d'une section droite assez grande du faisceau lumineux (de l'échantillon).

<sup>8</sup> Il en est de même pour celles, plus ou moins achevées quand la transformation *expérimentale* débute, des autres éléments de volume.

• On sait que le passage  $\alpha \rightarrow \beta$  est caractérisé par une forte augmentation de volume.

<sup>5</sup> Le passage  $\alpha \rightarrow \beta$  est en somme la «succession» des parties «spontanées» de la transformation, des  $\Delta v$  constitutifs (si du moins la température est «uniforme» dans notre échantillon); voir fig. 6. Les effets s'ajoutent, dans la direction de l'épaisseur du prisme (des rayons lumineux) pour former la diminution «expérimentale» de  $(n_e - n_0)e$  de ce dernier au cours de sa transformation.

Complétons par quelques remarques. Si la température est moins uniforme, on peut de même voir facilement : que le seuil  $\alpha \rightarrow \beta$  expérimental de notre échantillon aura lieu pour une valeur de  $(n_e - n_0)e$  plus grande, que la «grandeur de transformation» expérimentale  $\alpha \rightarrow \beta$  (ici diminution de la différence de marche), § 5, 1<sup>re</sup> partie, sera plus importante, que dans le cas de température «uniforme» (la durée de passage sera plus grande aussi). Mais quelle sera l'influence exacte de l'augmentation des tensions internes?

Remarque analogue pour le passage  $\beta \rightarrow \alpha$ , avec une valeur de  $(n_e \rightarrow n_0)e$  plus petite au seuil.

<sup>6</sup> En considérant le volume élémentaire qui se transforme et moyennant certaines considérations supplémentaires, on peut essayer de calculer la durée de passage  $\alpha \beta$ : on trouve les nombres du même ordre que ceux que donne l'expérience.

and the first firs

34

On s'explique ainsi que la différence de température <sup>1</sup> variable, des seuils  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  des échantillons épais (allant de  $1/2^{\circ}$  à 1  $1/2^{\circ}$ ) soit *plus grande* que celle des lames très minces (zéro à environ  $\pm 0,1^{\circ}$ ).

On voit aussi pourquoi les seuils  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  des premiers sont «loin» d'être des points fixes.

# 4. Détermination des seuils vrais de transformation dans le cas de l'échantillon (prisme) épais.

Les seuils expérimentaux  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$  (I<sup>re</sup> Partie) ne ne sont donc pas les seuils vrais ; on peut essayer de situer ceux-ci, si la température est suffisamment uniforme dans notre échantillon.

Nous avons considéré au § précédent la variation «continue» de la différence de marche des éléments de volume  $\Delta v$ constitutifs, avec l'augmentation de la température, c'est-àdire la «première» partie de la transformation de ceux-ci. Nous savons que celle-ci débute, pour chacun d'eux, par un petit palier<sup>2</sup>, donc par un changement de direction, de la courbe  $(n_e-n_0) e = f(\text{température})$ .

Ce sera aussi le cas pour la courbe représentative relative à notre prisme, si la température y est «uniforme» !

Le seuil vrai, lors de la transformation de notre échantillon, serait donc situé au changement de direction (palier) sur la courbe  $(n_e-n_0) e = f$  (température).

Dans le sens de passage  $\beta \rightarrow \alpha$ , celui-ci sera (puisque c'est le cas pour les courbes représentatives élémentaires, celles des  $\Delta v$ ) suivi d'une augmentation *notable* de la pente de la courbe en question, qui va s'accentuant jusqu'à la «discontinuité».

C'est ce qui est visible sur la Figure 1 (Ire Partie), mais pas le palier ! il est probable que l'uniformité de température n'était pas excellente dans notre prisme d'essai !

Par contre dans le sens  $\alpha \rightarrow \beta$ , le «changement» de pente de la courbe est faible et le seuil vrai (échantillon épais) sera moins facilement décelable !

Il fallait les expériences *précises* sur les lames très minces pour mettre ces faits en évidence.

<sup>1</sup> La soudure du couple étant dans une position fixe, on ne pourra pas obtenir cette différence de température en vraie grandeur, si la température n'est pas «uniforme» dans le cristal (échantillon assez grand).

<sup>2</sup> § 3, II • Partie ; (§ 3 III • Partie).

### Remarque.

Les grandeurs réelles de transformation [variations totales de  $(n_e - n_0) e$  lors des passages  $\alpha \rightarrow \beta$  et  $\beta \rightarrow \alpha$ ] de l'échantillon épais seront donc plus grandes que celles que donne l'expérience (I<sup>re</sup> Partie).

On peut déduire les premières, des «grandeurs» de transformation d'une lame très mince, du moins en première approximation, en multipliant respectivement ces dernières par le rapport des épaisseurs des deux échantillons en question.

## 5. Remarques relatives au cristal élémentaire.

Nous avons trouvé avec la lame très mince (II), par exemple à une dizaine de degrés au-dessus du seuil  $\alpha\beta$ , là où les propriétés physiques du quartz sont *peu variables* avec la température, une valeur de  $(n_e - n_0) e$  sensiblement constante, *au chauffage comme au refroidissement* dans une série<sup>1</sup> de mesures, mais inférieure de 2 à  $3^{0}/_{00}$  à la valeur obtenue dans une *deuxième* série<sup>1</sup> de mesures faites à une époque différente<sup>2</sup>. De même la diminution totale de  $(n_e - n_0) e$  au cours du passage  $\alpha \rightarrow \beta$ , par exemple, était inférieure (1/25) d'une série à l'autre<sup>3</sup>.

Je n'insiste pas sur des particularités de moindre importance (par exemple à quelques degrés sous le seuil  $\alpha_{\beta}$ ). Si aucune cause d'erreur ne s'est introduite dans nos ex-

Si aucune cause d'erreur ne s'est introduite dans nos expériences, on est porté à conclure que la configuration du réseau cristallin du cristal élémentaire n'est pas fixée complètement par la température, cela dans un assez grand intervalle de température (région de passage et avoisinante); elle dépendrait des conditions (vitesse) de passage.

Les expériences étaient soignées il est vrai, mais n'étaient pas identiques sous le rapport des différents facteurs qui les régissent et elles se rapprochaient d'une expérience idéale, où la vitesse de passage est extrêmement petite et sa constance très grande.

Remarquons que dans le cas d'une lame très mince et petite et avec notre hypothèse de sa constitution interne, un

<sup>1</sup> Série complète,

<sup>2</sup> Il y a donc pas irréversibilité dans cette région de température. Chaque série de mesures prise séparément est représentée par une courbe réversible dans la région considérée mais irréversible dans la région de transformation (voir figures.)

<sup>3</sup> On peut ajouter que l'intervalle de température relatif à la transformation totale  $\alpha$   $\beta$  était différent aussi d'une série à l'autre des mesures. manque d'homogénéité de température du four, même notable, n'aura pratiquement pas d'effet (région de passage et avoisinante) sur les mesures de la différence de marche, ce que l'expérience a confirmé.

Ce ne sera évidemment plus le cas pour une lame épaisse ; avec le manque d'homogénéité, même faible de température, il faut aussi envisager l'augmentation des tensions internes.

Dans ce cas, les «petites» divergences expérimentales (ordre du dix-millième) qu'on a rencontrées dans les mesures de  $(n_e - n_0) e$  peuvent s'expliquer par la cause mentionnée cidessus, comme cela a été dit dans la première partie ; naturellement on ne considérera pas ici les gros écarts qui peuvent provenir de la non-fixité de température des seuils de transformation.

L'examen des courbes d'élasticité du quartz <sup>1</sup> avaient conduit à l'idée d'une *influence*, sur les propriétés de l'état  $\beta$ , du *voisinage* de l'état  $\alpha$  et inversement, bien qu'on ait admis la transformation achevée une fois le «point»  $\alpha\beta$  franchi.

Sans vouloir approfondir la chose dans ce cas, nous dirons que dans le cas d'une *lame très mince*, ou du *cristal élémentaire*, l'influence mentionnée ci-dessus subsiste, puisque la transformation d'un échantillon de dimensions courantes est une succession de transformations élémentaires, et nous ajouterons que la grandeur de l'influence dépend des conditions expérimentales qui existent avant et pendant la transformation.

> Laboratoire de Physique de l'Université de Lausanne.

<sup>1</sup> A. PERRIER et R. DE MANDROT, loc. cit.

TABLE DES MATIERES

.

SOMMAIRE	
Première	Partie. — Echantillon de quelques millimètres d'épaisseur
I. Disp	osition des expériences
1. 2.	Méthode employée       2         Mise en place du cristal ; réalisation des hautes tem-       2         pératures       4         Limites de précision       6
J. H Dágu	
II. nesu	Naleura numériques (Diréfringence et différence de
4. 5.	wateurs numeriques. (Biteringence et difference de marche)
6.	Le point $\alpha\beta$ est-il un point fixe ?
7.	Constance des propriétés physiques aux seuils de
	transformation
8.	Nature de la transformation
9.	Le cristal devient-il blaxe?
Deuxième	PARTIE. — LAMES MINCES (QUELQUES DIXIÈMES DE MIL- LIMÈTRE)
1.	Fixation des lames. Caractère général de transforma-
2.	tion
3.	férence de marche, etc
	la différence de marche, etc. 24
4.	Lame III : épaisseur 0,152 mm, dimensions transver- sales 1,9 mm. Transformations $\alpha_{\beta}$ , valeurs de la dif-
	férence de marche, etc
Troisième	PARTIE. — CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES
1.	Résumé des caractères de transfomation $\alpha\beta$ des la-
9em •	mes de différentes épaisseurs expérimentées 31
2.	Le cristal élémentaire de quartz
3.	Explication de la transformation $\alpha\beta$ de l'échantillon épais
4.	Détermination des seuils vrais de transformation dans
-	le cas de l'échantillon épais
5.	Remarques relatives au cristal élémentaire 36

,

Rédaction : Mlle Suzanne Meylan, professeur, Treyblanc 6, Lausanne. Imprimerie Baud, avenue de l'Université 5, Lausanne.