

255451

N° D'ordre :

THESE

présentée à

**L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE LILLE FLANDRES ARTOIS**

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Jamal EL KHAMKAMI

DESORDRE D'ORIENTATION DANS LES MATERIAUX MOLECULAIRES

**DYNAMIQUE ET STRUCTURE DES PHASES PLASTIQUES
DU NORBORNADIENE**

**STRUCTURE ET THERMODYNAMIQUE SOUS PRESSION DES PHASES FERRO et PARA-
ELECTRIQUE**

du POLYFLUORURE DE VINYLIDENE-TRIFLUORDETHYLENE

Soutenue le 16 juillet 1991 devant la commission d'Examen :

J. LEFEBVRE	<i>Professeur, Université de Lille I</i>	Président
M. BEE	<i>Professeur, Université de Grenoble I</i>	Rapporteur
J.F. LEGRAND	<i>Maître de Conférence, Université de Grenoble I</i>	Rapporteur
N. ISAERT	<i>Professeur, Université de Lille I</i>	Membre
J.M. BUISINE	<i>Chargé de Recherche au CNRS Université de Lille I</i>	Membre

REMERCIEMENTS

- - - - -

Ce travail a été effectué à l'Unité de Formation et de recherche de Physique de l'Université des Sciences et Techniques de Lille I, au sein du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires, Unité Associée au C.N.R.S., dirigée par Monsieur le Professeur Hubert Fontaine qu'il trouve ici l'expression de ma plus profonde gratitude.

Ce travail est le fruit d'une volonté de collaboration du Docteur Jean-Marc Buisine, Chargé de Recherche au C.N.R.S., dans l'équipe de Physique des Stases Anisotropes du Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires avec le Professeur Marc Bée et le Docteur Jean-François Legrand, Chercheur au Laboratoire de Spectrométrie Physique, Unité associée au C.N.R.S., à l'Université Joseph Fourier de Grenoble 1.

Cette étude a été menée sous la direction de Monsieur Jean-Marc Buisine. Je tiens à le remercier pour ses nombreuses interventions, ses conseils et la confiance qu'il m'a accordée, permettant ainsi à cette étude d'être menée à bien. Je le prie de trouver ici un gage sincère de ma reconnaissance.

Monsieur Marc BEE est à l'origine de ce travail. Bien que, depuis l'année 1988, il n'assume plus officiellement la direction de mes recherches, son intérêt pour mon travail n'a jamais faibli. C'est grâce à ses conseils nombreux et éclairés qu'ont pu être menées à bien ces études. Qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Monsieur Jean-François Legrand pour la fourniture des échantillons de polymères, et pour ses conseils et son expérience qui ont enrichi nos discussions.

Je suis très sensible à l'honneur que me font Monsieur Jacques Lefebvre pour sa présidence dans le jury de thèse et Monsieur Noël Isaert pour avoir bien voulu se joindre au jury.

Mademoiselle Carole Gors et Monsieur Marcel More m'ont fait profiter de leurs compétences ; leur aide précieuse a facilité l'aboutissement de ce travail. Je leur suis très redevable et tiens à leur exprimer ma reconnaissance.

Mes remerciements s'adressent également à Monsieur Gérard Odou pour ses interventions dans les moments difficiles.

Que toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin à la réalisation des expériences de diffusion de neutrons effectuées à l'Institut Laue Langevin (Grenoble) soient ici remerciées.

Je voudrais témoigner ici de mon amitié envers les membres du laboratoire et les remercier de leur aide. Un merci particulier et ma gratitude à Monsieur Jean-Marc Deslandes pour ses interventions et son aide à la réalisation technique des expériences de thermobarométrie.

Toutes mes félicitations à Sandrine et Eliane pour leur travail de dactylographie et mes remerciements pour leur gentillesse.

Mes remerciements vont aussi à Serge pour le travail de reprographie.

SOMMAIRE

Introduction générale

1ere SECTION

Structure et thermodynamique des phases ferro et paraélectrique du polyfluorure de vinylidène trifluoroéthylène

Introduction

Références

Chapitre 1 : Quelques définitions

- 1.1 Les différentes classes des matériaux diélectriques
- 1.2. Piézoélectricité et roélectrixité
- 1.3 Ferroélectricité et Paraélectricité

Références

Chapitre 2 : Les copolymères polyfluorures de vinylidène-trifluoroéthylène

- 2.1. Le polyfluorure de vinylidène
 - 2.1.1. Définitions
 - 2.1.2. Structure moléculaire
 - 2.1.3. Cristallinité
 - 2.1.4. Polymorphisme cristallin
- 2.2. les polyfluorures de vinylidène-trifluoroéthylène
 - 2.2.1. Définition
 - 2.2.2. Polymorphisme cristallin à température ambiante
 - 2.2.2.1. Phase β ferroélectrique
 - 2.2.2.2. Phase pseudo- β
 - 2.2.2.3. Phase α

2.3. Présentation des échantillons étudiés

2.3.1. Introduction

2.3.2. Objectifs

2.3.3. Echantillons

Références

Chapitre 3 : Etude par diffraction des rayons X

3.1. Diffraction des rayons x

3.1.1. Rayons X et réseau de diffraction

3.1.2. Réseau direct et réseau réciproque

3.1.3. Condition générale de diffraction par un cristal à réseau simple.

3.2. Dispositif expérimental

3.2.1. Principes des mesures

3.2.2. Montages expérimentaux

3.2.3. Précision sur la distance interréticulaire

3.3. Résultats expérimentaux

3.3.1. Echantillon non-polarisé

3.3.1.1. transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique

3.3.1.2. Paramètres des mailles

3.3.1.3. Estimation de la taille des cristallites

3.3.2. Echantillon polarisé

3.3.2.1. Transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique

3.3.2.2. Evaluation des paramètres des mailles

3.3.2.3. Estimation de la taille des cristallites

3.4 Discussions

3.5 Conclusion

Références

Chapitre 4 : Etude par analyse thermobarométrique

Introduction

4.1. L'analyse thermobarométrique

4.1.1. Principe

4.1.2. Application à l'étude des transitions de phases

4.1.2.1. Thermobarogramme et Diagramme de phases

4.1.2.2. Transition du 1^{er} ordre d'un corps pur

4.1.2.3. Transition du second ordre d'un corps pur

4.1.2.4. Cas des mélanges

4.2. Montage expérimental

4.2.1. Métabolémètre

4.2.2. Procédure expérimentale

4.2.2.1. Remplissage et fermeture de la cellule de mesure

4.2.2.2. Exécution d'un expérience

4.3. Résultats expérimentaux

4.3.1. Composition 75/25-Echantillon recuit, non-polarisé

4.3.1.1 Transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique.

4.3.1.2. Hysteresis thermique

4.3.1.3. Diagramme de phases (P-T)

4.3.2. Composition 70/30 (échantillon recuit ; échantillon non-recuit). Composition > 70/30 (échantillon non-recuit)

4.3.2.1. Transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique.

4.3.2.2. Fusion

4.3.2.3. Diagramme de phases (P-T)

4.4. Discussions

4.5. Conclusion

Références

Chapitre 5 : Exploitation des résultats

5.1. Apports des deux méthodes d'analyse

5.1.1. Diffraction des rayons X

5.1.2. Analyse thermobarométrique

5.2. Discussions

Références

Conclusion

2eme SECTION

Dynamique et structure des phases plastiques du norbornadiène

Introduction

Références

Chapitre 1 : Les cristaux plastiques et le norbornadiène

- 1.1. Généralités sur les cristaux plastiques
- 1.2. Le norbornadiène
 - 1.2.1. Structure moléculaire et séquence de phases
 - 1.2.2. Mise en évidence de la phase plastique cubique à faces centrées
- 1.3. Conclusion

Références

Chapitre 2 : Diffusion quasiélastique incohérente des neutrons

- 2.1. La diffusion des neutrons
- 2.2. Fonction de diffusion
 - 2.2.1. Diffusion cohérente et diffusion incohérente
 - 2.2.2. Fonction de diffusion incohérente
- 2.3. Modèle de sauts réorientationnels
 - 2.3.1. Hypothèses
 - 2.3.2. Modèle de sauts entre six positions équidistantes sur un cercle
 - 2.3.3. Cas du norbornadiène
- 2.4. Modèle de diffusion rotationnelle isotrope

- 2.5 Appareillage et procédure expérimentale
 - 2.5.1. Appareillage
 - 2.5.1.1. Chaîne de mesure
 - 2.5.1.2. Le spectromètre à temps de vol
 - 2.5.2. Enregistrement
 - 2.5.3 Conclusion

Références

Chapitre 3 : Comportement dynamique du norbornadiène

- 3.1. : Mesures et correction de données
- 3.2. : Etude qualitative des spectres à temps de vol
 - 3.2.1. Phases plastiques
 - 3.2.2. Phase liquide
 - 3.2.3. Phase basse température
 - 3.2.4. Comparaison avec le norbornane
- 3.3. Détermination du Facteur de Structure Elastique Incohérent Expérimental
 - 3.3.1. Procédure d'affinement par moindres carrés
 - 3.3.2. Facteur de structure élastique incohérent du norbornadiène
 - 3.3.3. Discussions
- 3.4. Affinement de données expérimentales
 - 3.4.1. Choix d'un nouveau modèle "rotation-déplacement"
 - 3.4.2. Facteur de structure du modèle "rotation-déplacement"
 - 3.4.3. Affinement en phases plastiques
 - 3.4.4. Affinement en phase liquide

3.5. Conclusion

Références

Conclusion

Conclusion générale

**DESORDRE D'ORIENTATION
DANS LES MATERIAUX
MOLECULAIRES**

**DYNAMIQUE ET STRUCTURE DES PHASES
PLASTIQUES DU NORBORNADIENE
STRUCTURE ET THERMODYNAMIQUE SOUS
PRESSION DES PHASES FERRO- ET PARA-
ELECTRIQUE DU POLYFLUORURE DE
VINYLIDENE-TRIFLUOROETHYLENE**

***INTRODUCTION
GENERALE***

Faisant suite aux thèmes de recherches en cours au laboratoire lors de mon arrivée, l'objet des travaux qui m'on initialement été confiés s'inséraient dans des études structurales et dynamiques de matériaux moléculaires à molécules globulaires et présentant des phases plastiques. C'est sous la direction du professeur Marc BEE que j'ai donc entrepris l'étude de la dynamique du NORBORNADIENE. Ce composé, de même que le NORBORNANE qui avait été précédemment étudié, se révélait être en effet un "candidat" intéressant pour l'étude des mouvements moléculaires. S'ajoutant à cela, une pré-étude structurale, dont le but initial était une caractérisation précise des phases, permettait la mise en évidence d'une seconde phase plastique pour le norbornadiène, et venait conforter l'intérêt que nous avions d'étudier ce composé par diffraction des neutrons.

Cependant, suite à des collaborations du professeur Marc BEE et du docteur J. Marc BUISINE avec le docteur J. François LEGRAND, d'autres études étaient progressivement et parallèlement développées sur des copolymères ferroélectriques d'intérêt industriel important : les polyfluorures de vinylidène-trifluororthylène plus simplement dénommés $P(VF_2-F_3E)$. Pour certaines compositions, ces matériaux présentent deux phases cristallines, l'une d'elle, stable à basse température pour la pression atmosphérique, possède les propriétés de ferroélectricité. Bien qu'utilisés industriellement, ces matériaux ne sont pas toujours parfaitement connus ; c'est pourquoi, sous la direction du Docteur Buisine, m'a été confié l'étude structurale et thermodynamique de plusieurs de ces copolymères. Parallèlement ; ont été menées, par le Docteur Legrand et ses collaborateurs, les études de diffraction neutroniques sous pression dans le but de mieux connaître le comportement dynamique de ces matériaux.

Ainsi, la première partie de ce rapport sera consacré à la présentation des études effectuées sur les, $P(VF_2-F_3E)$ dans le but d'en caractériser les phases et les transitions associées pour certaines compositions données de ces copolymères ; cette étude a été menée à l'aide de deux méthodes d'analyse différentes : l'analyse thermo diffractométrique et l'analyse thermobarométrique.

La seconde partie sera consacrée à la présentation des études de diffraction des rayons x et de diffusion quasi élastique incohérente de neutrons qui ont été réalisées sur les deux phases cristallines du norbornadiène et des résultats acquis relatifs à la dynamique des molécules.

Bien qu'apparemment déconnectés, les deux thèmes de recherches retrouvent une cohérence par l'optique dans laquelle ils sont développés i-e. (thermo)-Dynamique et Structures des Matériaux Moléculaires, qui est l'orientation même du laboratoire.

1ère SECTION

INTRODUCTION

Les premiers polymères qui ont été conçus adoptaient spontanément des propriétés intéressantes qui répondaient aux exigences croissantes d'une technologie de plus en plus perfectionnée. Aujourd'hui le visage technologique s'est bien modifié ; la synthèse d'un polymère n'est que la première étape de la conception de nouveaux matériaux ; le polymère est ensuite soumis à différents traitements (thermique, mécanique, électrique) qui transforment sa microstructure et ses propriétés.

Ces polymères sont des matériaux constitués de macromolécules, chacune d'entre elles étant constituée d'une chaîne composée de plusieurs centaines ou de milliers d'unités de molécules plus petites, les monomères. Les propriétés d'un polymère dépendent non seulement de la nature chimique des molécules mais également de la forme et des caractéristiques des chaînes macromoléculaires. On distingue ainsi plusieurs types de polymères, avec des microstructures différentes, par exemple amorphe ou semi-cristalline, homogène ou subdivisée en microdomaines de composition ou d'orientation moléculaire différente.

Les polymères cristallins (type de polymère étudiés par la suite) sont constitués à la fois de zones cristallines et de zones amorphes. Certaines chaînes macromoléculaires sont repliées et disposées régulièrement formant ainsi des lamelles cristallines (ou cristallite) : elles constituent les zones cristallines ; d'autres chaînes sont enchevêtrées et disposées irrégulièrement remplissant les interstices entre les lamelles : elles constituent les zones amorphes [1].

Les arrangements cristallins qui apparaissent dans les régions où les chaînes sont régulièrement ordonnées peuvent, dans certaines conditions de symétrie cristallines, conférer au polymère la propriété de piézoélectricité (voir la définition au chapitre I). Lorsque les monomères constituant les chaînes macromoléculaires possèdent des moments dipolaires, le polymère présente une polarisation électrique spontanée qui peut être inversée par application d'un champ électrique. Le polymère est alors ferroélectrique (voir chapitre I). Un exemple de ces polymères est donné par le polyfluorure de vinylidène, noté : PVF₂.

Le PVF₂, à l'état solide, est un polymère semi-cristallin. Dans cet état, il peut exister sous quatre variétés allotropiques différentes selon le mode d'élaboration du matériau. Le polymère a initialement attiré l'attention par ses propriétés mécaniques (résistance à la traction) et chimiques (résistance à la corrosion). Trois de ses variétés allotropiques stables (phases α , β , γ) ont fait l'objet d'études depuis 1960, en particulier par Land et al. [2]. En 1969, la piezoélectricité des films orientés et polarisés de PVF₂ a été mise en évidence par H. Kawai [3], puis, en 1971, la pyroélectricité (voir chapitre I) a été observée par Bergman et al. [4].

Du fait de ses excellentes propriétés piézoélectriques par rapport aux autres polymères, le PVF₂ a rapidement attiré l'intérêt des chercheurs et des industriels. Ainsi, il est exploité dans des domaines d'applications assez divers, tels que l'acoustique sous marine, où il est utilisé dans la réalisation de différents types de capteurs comme les hydrophones, microphones, sondes pour échographie, etc ...

Cependant, depuis ces deux dernières décennies, des équipes de chercheurs se sont intéressés à l'étude des matériaux dérivés du PVF₂ : les copolymères polyfluorure de vinylidène trifluoroéthylène P(VF₂-F₃E). En 1968, Land et al. [5], par modification de la chaîne du PVF₂ en insérant par copolymérisation du trifluoroéthylène (F₃E), ont obtenu, pour des concentrations inférieures à 85% de VF₂, des copolymères qui cristallisent à partir de l'état fondu, directement en une phase β piézoélectrique similaire à celle du PVF₂. Le principal attrait de ces copolymères provient de l'existence d'une transition entre deux phases cristallines analogues à la transition de Curie, observée dans les composés ferroélectriques usuels, alors que le PVF₂ qui est aussi un composé ferroélectrique (cycle d'hystérésis mis en évidence par Tamura et al. [6], puis Kepler [7], ne présente pas cette transition.

Compte-tenu de l'importance industrielle de ces copolymères, de nombreuses études (caractérisation de la transition observée [8], analyse des propriétés piézoélectriques, ferroélectriques [9, 10, 11] et structurales [12, 13, 14]) ont été développées principalement au Japon (Furukawa et al. [15, 16], Wada et al. [17, 18], Tashiro et al. [19, 20], Yagi et al. [21, 22], aux Etats -Unis (Lovinger et al. [23, 24], Mc Briety et al.

[25, 26]) et en France (J.F. Legrand et al. [27, 28], B. Meurer et al. [29]). Cependant, le volume de publications et recherches sur ces nouveaux matériaux reste relativement limité. Ainsi de nombreux doutes subsistent encore au sujet de leurs caractéristiques en particulier structurales et thermodynamiques. C'est donc dans l'optique d'une meilleure connaissance de ces matériaux que nous avons entrepris la caractérisation de la transition observée dans ces copolymères pour les concentrations 75 et 70% en VF₂. Pour se faire, deux méthodes d'analyse différentes ont été utilisées : la diffraction des rayons X, pour l'aspect structural de la transition, et l'analyse thermobarométrique, pour l'aspect thermodynamique sous pression.

REFERENCES

- [1] : E. Baer
Pour la Science, p.117, Décembre 1986.
- [2] : J.B. Lando, M.G. Olf, A. Peterlin
J.Poly.Sci., A.4, (1966).
- [3] : H. Kawai
JPN.J.Appl.Phys., 8 1975, (1969).
- [4] : J.G. Bergman, J.H. Mc Fee, G.R. Grane
J.Appl.Phys.Letters, 18 203, (1971).
- [5] : J.B. Lando, N.W. Doll
J. Macromol.Sci.Phys. B2, 205, (1968).
- [6] : M. Tamura, T. Yamaguchi, T. Oyaha, T. Toshimi
J.Audio Engin, 23, (1976).
- [7] : R.G. Kepler
Proc., the 17th Meeting of the Am.Chem.Soc.
Anaheim, California, March (1978).
- [8] : Furukawa, G.E. Johnson and H.E. Bair
Y.Tajitsu, A. Chida, E. Fukada
Ferroelectrics, (1981), vol.32, pp61-67.
- [9] : M. Uchidoi, T. Iwamoto, K. Iwana, M. Tamura
Reports on Progress in Polymer Physics in Japan - Vol. XXII
1979.
- [10] : T. Yagi
Polymer Journal, (1979), Vol.11, p.429.
- [11] : Furukawa, G.E. Johnson and H.E. Bair

Y. Tajitsu, A. Chida, E. Fukada
Ferroelectrics, (1981), Vol.32, pp.61-67.

- [12] : T. Yag
Polymer Journal, (1979), Vol.5, p.353.
- [13] : T. Yagi, M. Tatemoto, J. Sako
Polyme.Journal, (1980), Vol.12, p.209.
- [14] : T. Yagi, M. Tatemoto
Polymer.Journal, (1979), Vol.6, p.429.
- [15] : Y. Tajitsu, A. Chida, T. Furukawa, M. Date, E. Fukada
Appl.Phys.Lett., Vol.4 (1980), p.36.
- [16] : T. Furukawa et al
Macromol., Vol.17, (1984), pp.1384-1390.
- [17] : T. Furukawa et al
J. of Appl.Phys., Vol.56, n°3, (1984).
- [18] : Y. Wada et al
Repports on Progress in Polymer Ohysics in Japan, Vol.XXIX,
1986.
- [19] : Y. Wada et al
J. of Appl.Phys., Vol.62, n°8, (1987).
- [20] : K. Tashiro et al
Polymer, (1984), Vol.25, Fevrier
- [21] : Y. Wada et al
J. of Polymer Sci. : Part B : Polymer Physics, Vol.24, (1986).
- [22] : Y. Wada et al
Polymer Journal, (1987), Vol.9, n°6

- [23] : K. Tashiro et al
Ferroelectrics, (1984), Vol.57
- [24] : A.J. Lovinger et al
Polymer, (1983), Vol.24, Octobre, pp.1225-1232 et pp.1233-1239.
- [25] : A.J. Lovinger et al
Macromol., (1983), 16, pp.1885-1890
- [26] : A.J. Lovinger et al
Ferroelectrics, (1983), Vol.50, pp.227-236.
- [27] : V.J. Mc Brierty, D.C. Douglass, T. Furukawa
Macromol. (1984), 17, pp.1136-1139.
- [28] : F. Ismii et al
Polymer Journal, Vol.18, n°7, (1986).
- [29] : J.F. Legrand, P.J. Schuelle, V.H. Schmidt, M. Minier
Polymer., Vol.26, p.1683, (1985).

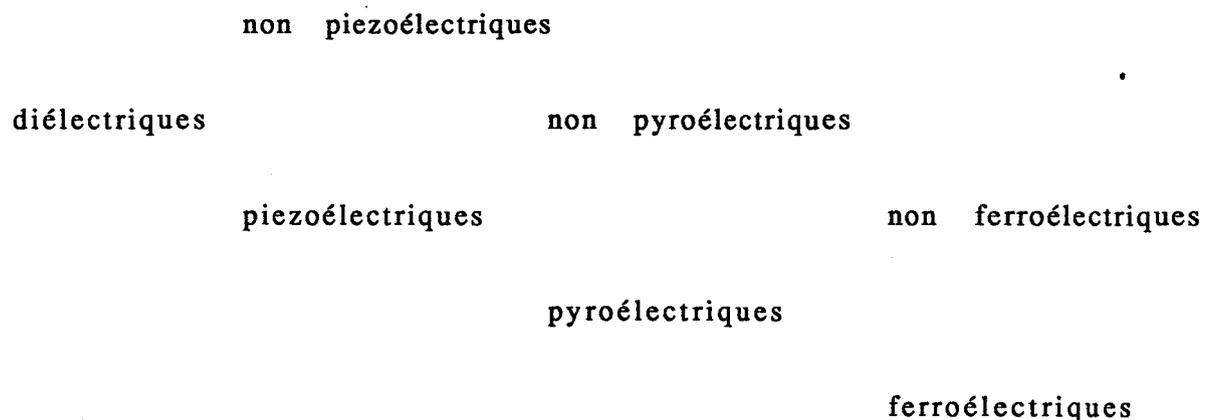
CHAPITRE 1

QUELQUES DEFINITIONS

Compte-tenu du caractère ferroélectrique des matériaux que nous avons étudiés, un premier chapitre est consacré à rappeler brièvement quelques définitions relatives aux propriétés électriques des matériaux.

1.1 : LES DIFFERENTES CLASSES DES MATERIAUX DIELECTRIQUES

Les matériaux diélectriques sont classés, au point de vue électrique de la façon suivante [1] :



1.2 : PIEZOELECTRICITE ET PYROELECTRICITE

La piezoélectricité est la propriété que possède certains matériaux de se polariser électriquement sous l'action d'une contrainte mécanique (effet direct) et de se déformer lorsqu'un champ électrique leur est appliqué (effet inverse) [2]. Les coefficients caractérisant les effets directs et inverses sont reliés entre eux par la relation de Maxwell [3]

$$\frac{\partial D}{\partial \tau} = \frac{\partial e}{\partial E}$$

dans laquelle :

D et E sont respectivement le déplacement et le champ électrique,

τ et e la constante et la déformation.

Le quartz est l'exemple type de cette famille de matériaux. L'effet piezoélectrique est théoriquement courant, mais son intensité par contre est très souvent limitée (coefficients piezoélectriques très faibles).

Certains matériaux piezoélectriques possèdent une polarisation spontanée (rémanente) même en l'absence du champ électrique (barycentre des charges positives différent du barycentre des charges négatives) qui varie avec la température. Ces matériaux sont dits pyroélectriques (effet direct). Placé dans un champ électrique, un matériau pyroélectrique est le siège d'un dégagement de chaleur : c'est l'effet électrocalorifique (effet inverse). Les coefficients caractérisant ces effets sont, ici encore, reliés par la relation de Maxwell [3].

$$\frac{\partial D}{\partial T} = \frac{\partial S}{\partial E}$$

où S et T sont respectivement l'entropie et la température.

L'étude des propriétés de piezo et pyroélectricité fait appel nécessairement à des considérations cristallographiques concernant la symétrie cristalline du matériau. Ainsi, parmi les 32 groupes cristallographiques seules les classes non centrosymétriques (sauf la classe 432) permettent d'envisager la propriété de piezoélectricité pour un matériau [2].

1.3 : FERROELECTRICITE ET PARAELECTRICITE

Si la polarisation spontanée d'un matériau pyroélectrique peut être inversée par l'application d'un champ électrique, le matériau est dit ferroélectrique. Autrement dit, un matériau ferroélectrique est défini comme une substance qui possède plusieurs états de polarisation spontanée et qui peut basculer d'un état à l'autre sous l'action d'un champ électrique [4]. La technique expérimentale utilisée généralement pour la mise en évidence de cette propriété est la mesure de la polarisation \mathcal{P} ou de déplacement électrique D en fonction d'un champ électrique alternatif, la courbe obtenue est non linéaire, et est appelée cycle d'hystérésis (Figure 1.1).

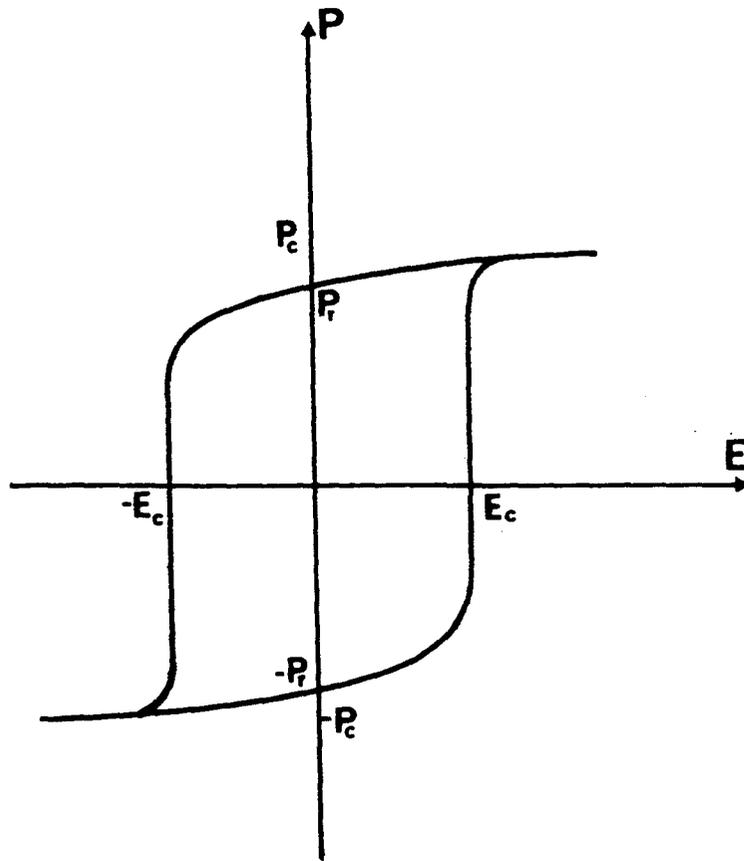


FIGURE 1.1 : Cycle d'hystérésis $P = F(E)$

P_r : polarisation rémanente
 P_s : polarisation de saturation
 E_c : champ coercitif

De plus, par augmentation de la température, la polarisation spontanée d'un matériau ferroélectrique diminue pour s'annuler à une valeur donnée de la température (avec une décroissance plus ou moins brutale). L'état du matériau n'est alors plus ferroélectrique mais paraélectrique. D'un point de vue cristallographique, cet état est d'une structure cristalline de plus haute symétrie par rapport à celle de l'état ferroélectrique.

Les céramiques piezoélectriques sont des exemples de matériaux ferroélectriques (le titanate de baryum BaTiO_3). Dans la famille des polymères, certains polymères cristaux liquides présentant de forts moments dipolaires sont aussi ferroélectriques [5] ; pour les polymères "classiques" pouvant être piezoélectrique et ayant un grand intérêt industriel, on trouve les copolymères $\text{P}(\text{VF}_2\text{-F}_3\text{E})$.

REFERENCES

- [1] : Y. Wada
Proch 5th Intern.Symp.Electrets, Heeidelberg, (1985), pp.851-856
- [2] : E. Dieulesaint, D. Royer
"Ondes élastiques dans les solides" Ed.Masson et Cie.
- [3] : J.C. Maxwell
"Theory of Heat" London, Longmans-Gren and lo (1875), p.167-168.
- [4] : F. Jons, G. Shirane
"Ferroelectric Crystals" Pergman Press (11962).
- [5] : S.T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp
Mol.Cryst.Liq.Cryst. 152 (1987), 503-587.

CHAPITRE 2

LES COPOLYMERES POLYFLUORURE DE VINYLIDENE- TRIFLUOROETHYLENE

L'objectif de ce chapitre est de donner une présentation d'une part des copolymères utilisés (constitution, structure moléculaire et polymorphisme cristallin) et, d'autre part, des échantillons étudiés. Par ailleurs, compte tenu des similitudes existant entre le PVF₂ et les copolymères étudiés - qui sont en fait ses dérivés - les propriétés structurales de PVF₂ seront souvent évoquées pour expliquer celles des P(VF₂-F₃E) ; ainsi le premier paragraphe est consacré à la présentation du PVF₂.

2.1 : LE POLYFLUORURE DE VINYLIDENE

2.1.1 : Définition

Le polyfluorure de vinylidène est un polymère obtenu par polymérisation radicalaire du monomère CF₂ = CH₂. Son motif de répétition est alors le groupement (-CH₂-CF₂-) [1]. A l'état solide, le PVF₂ est un polymère semi-cristallin ; il comporte, d'une part, une phase cristalline dont laquelle les atomes de carbone, d'hydrogène et du fluor sont ordonnés dans un réseau périodique, et, d'autre part, une phase amorphe et désordonnée. Le taux de cristallinité (pourcentage volumique de la phase cristalline) varie, selon le mode d'élaboration, entre 40 et 60% environ [2].

Le principal attrait de ce matériau provient des valeurs importantes de ses coefficients piezoélectriques par rapport à ceux des autres polymères. En effet, l'électronégativité des atomes de fluor confère aux groupements CF₂ un moment dipolaire important. Dans le cas d'une chaîne de conformation TT (voir sa définition au sous-paragraphe suivant), en tenant compte du moment dipolaire du groupement CH₂, le moment dipolaire par unité monomère vaut 2,1 Debye [3] (voir Tableau 1).

2.1.2 : Structure moléculaire

Selon les conditions de préparation, les chaînes moléculaires (les liaisons entre atomes de carbone constituant le squelette du polymère) peuvent prendre différentes conformations [4]. Localement, la conformation d'une liaison C-C est définie à partir de la position des

liaison	C-C	C-F	C-H
distance	1.54 Å	1.34 Å	1.09 Å

liaison	C-C-C	FCF	HCH
angle	112°	111°	112°

conformation	TT	T ₃ GT ₃ Ḡ	T ₃ GT ₃ Ḡ
moment dipolaire moyen par monomère (en cm)	P = 7.10 ⁻³⁰ p// = 0	p = 4.0 10 ⁻³⁰ p// = 3.4 10 ⁻³⁰	P = 4.0 10 ⁻³⁰ p// = 3.4 10 ⁻³⁰

(1 Debye = 3.336 10⁻³⁰ c.m)

TABLEAU 2.1 : Données moléculaires

deux liaisons voisines. Deux liaisons voisines définissent un plan contenant leurs trois atomes de carbone. La liaison suivante a trois positions d'équilibre possibles (Figure 2.1) :

- la position Trans (T) dans le plan des deux liaisons précédentes ;
- les positions gauche (G) et gauche moins (\bar{G}) situées sur le même cône que la position Trans (ayant pour axe la liaison C-C voisine) à $+120^\circ$ et -120° respectivement.

Dans la phase amorphe, ces conformations se succèdent de façon désordonnée. Cependant, dans une phase cristalline, la périodicité du réseau permet de définir un motif de répétition le long de la chaîne, appelée conformation de la chaîne. Ce motif de répétition est constitué par certaines combinaisons de conformations locales. Dans le cas de PVF_2 , les conformations stables des chaînes moléculaires sont TT, TGT \bar{G} et T₃GT₃ \bar{G} [5,2] (Figure 2.2).

2.1.3 : Cristallinité

Le PVF_2 cristallise à partir de l'état fondu sous forme de sphérolites dont le rayon est de 1 à 100 μm [6,7] (Figure 2.3). Ces sphérolites sont formés de lamelles cristallines qui sont constituées de chaînes moléculaires repliées sur elles-mêmes [8]. Ces petites zones cristallines ou cristallites ont une épaisseur de quelques angstrômes, soit plusieurs dizaines d'unités monomères. Les boucles de repliement et les bouts de chaînes qui sont les zones désordonnées constituent la phase amorphe interlamellaire [6,8]. La croissance des lamelles se fait perpendiculairement à l'axe des chaînes, suivant les rayons du sphérolite, à partir d'un centre de nucléation qui est le centre du sphérolite [6,8].

2.1.4 : Polymorphisme cristallin

Le PVF_2 peut exister sous quatre formes semi-cristallines différentes notées α , β , γ , δ [9]. Ces variétés diffèrent à la fois par la conformation des chaînes et par l'arrangement de ces dernières les unes par rapport aux autres, ce qui leur confèrent des propriétés polaires différentes. Leur obtention est tributaire des processus d'élaboration.

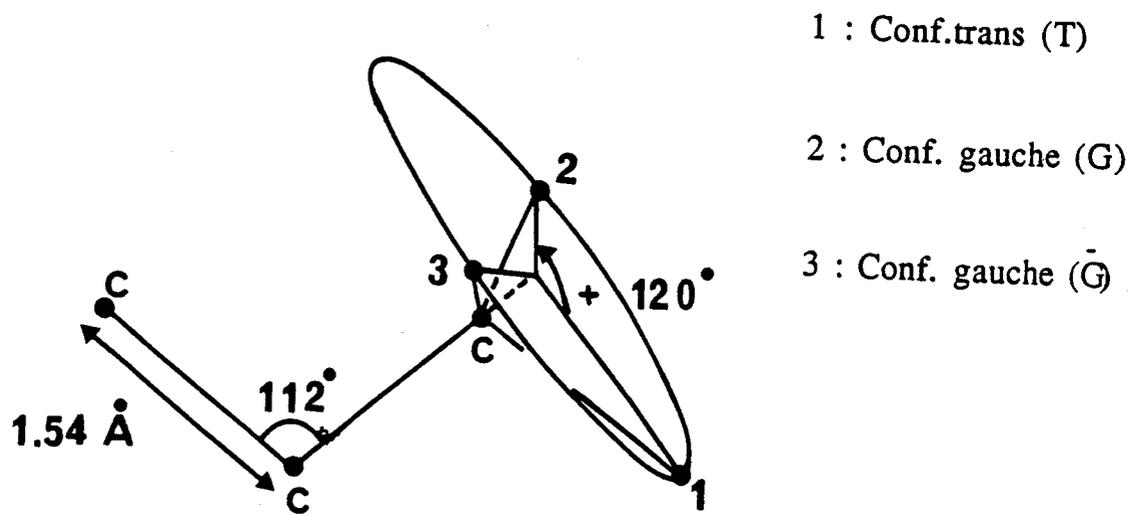


FIGURE 2.1 : Les différentes conformations possibles des liaisons C-C

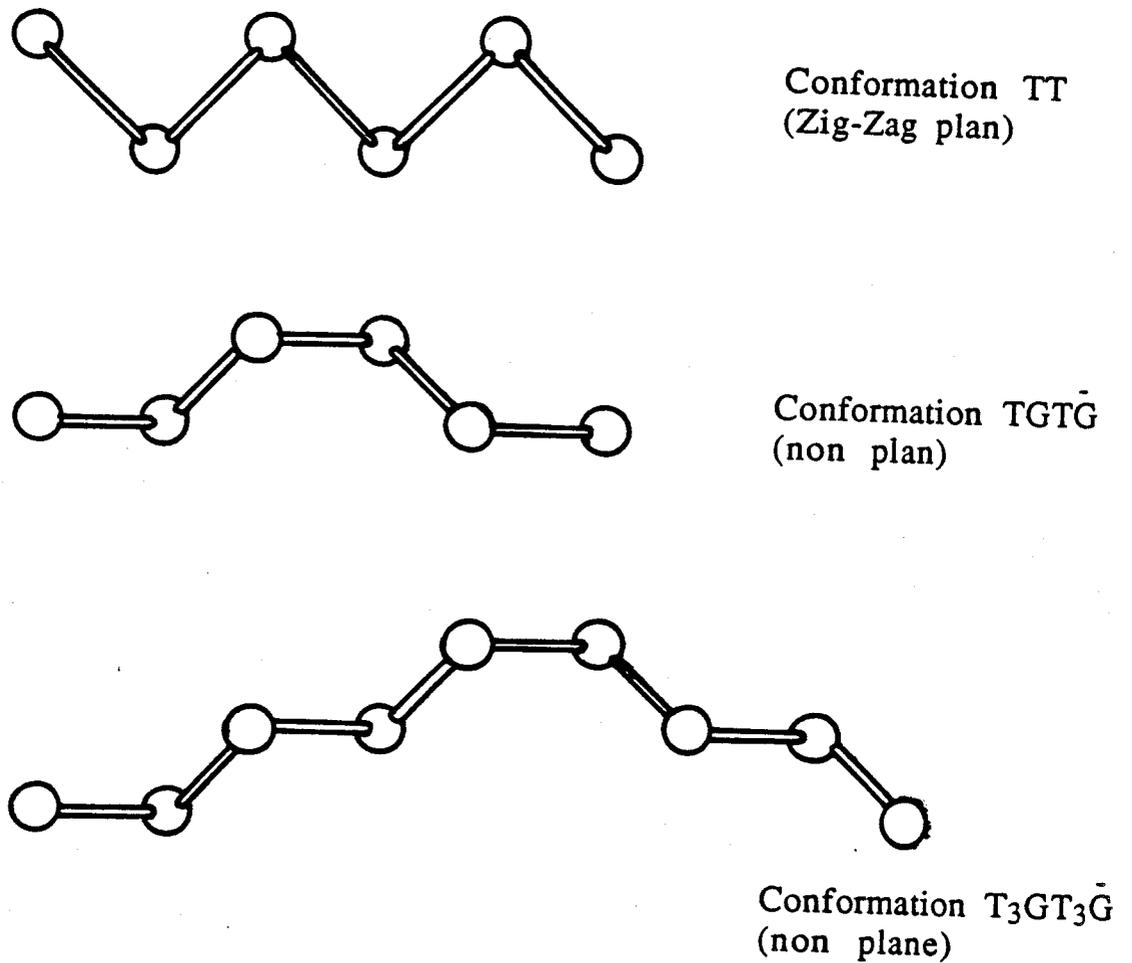


FIGURE 2.2 : Conformations stables des chaînes du PVF₂.

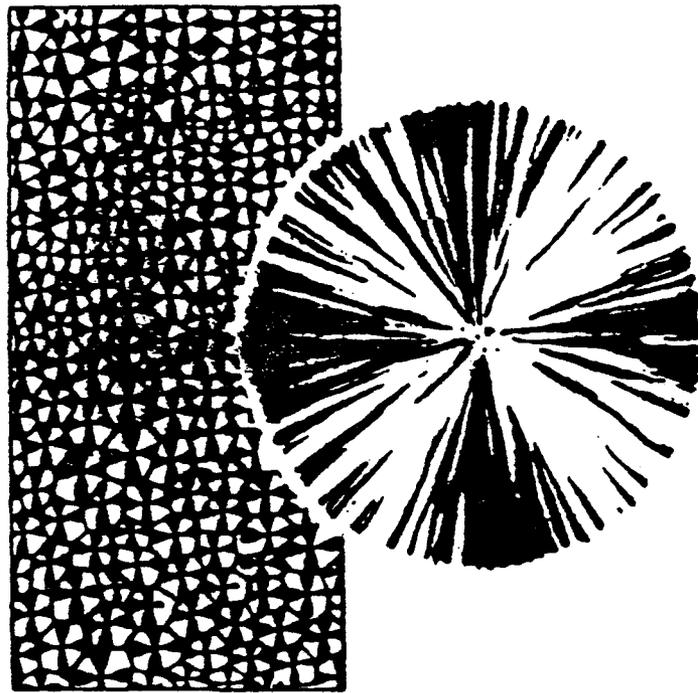


FIGURE 2.3 : Schéma de la disposition radiale des lamelles cristallines dans un sphérolite

* Phase α

Elle est obtenue par refroidissement à partir de l'état fondu, à la pression atmosphérique. Sa densité est $1,93 \text{ g/cm}^3$ et sa température de fusion 178°C . Les chaînes moléculaires cristallisent dans la conformation TGT \bar{G} [10]. La maille élémentaire contient quatre monomères ($-\text{CH}_2-\text{CF}_2-$) qui constituent des dipôles électriques deux à deux antiparallèles ; par conséquent, le moment dipolaire résultant est nul et, la phase α n'est donc pas polaire. Les paramètres de la maille élémentaire orthorhombique, donnés par Doll et Lando [11] et Hasegawa et al [2] sont :

$$a = 4,96 \text{ \AA} ; b = 9,64 \text{ \AA} ; c = 4,62 \text{ \AA}$$

* Phase δ ou α_p

Elle est obtenue par polarisation de la phase α sous champ électrique intense (supérieur à 1MV/Cm). La maille élémentaire ne change pas de dimension, mais les chaînes, de même conformation qu'en phase α , sont arrangées différemment les unes par rapport aux autres. Dans la nouvelle maille élémentaire les dipôles sont parallèles et dans le même sens. Cette phase est alors une phase polaire [9] (d'où la dénomination α_p).

* Phase β

C'est la phase la plus importante de point de vue des applications piezoélectriques (coefficients piezoélectriques importants). Elle peut être obtenue par évaporation de solvant, ou par étirement mécanique de films de matériau cristallisé à partir de l'état fondu [12]. Sa densité est $1,97 \text{ g/cm}^3$ et sa température de fusion 170°C . Les chaînes moléculaires adoptant la conformation TT [9]. Les dipôles électriques élémentaires sont tous parallèles et donnent une polarisation spontanée plus forte soit $0,13 \text{ C/m}^2$ [3]. La structure de cette phase est orthorhombique, les paramètres de la maille sont [2,7] :

$$a = 8,58 \text{ \AA} ; b = 4,91 \text{ \AA} ; c = 2,56 \text{ \AA} \text{ et le groupe d'espace est } \text{Cm}2\text{m}.$$

* Phase γ

Elle est obtenue en général par cristallisation à partir d'une solution de PVF₂ dans un solvant tel que le diméthylformamide. Selon Servet et Rault [14], les chaînes semblent adopter la conformation T₃GT₃Ḡ et elles sont orientées les unes par rapport aux autres de telle manière que les moments dipôlares s'ajoutent. La phase γ est donc polaire. Sa maille est monoclinique de dimensions (Figure 2.4) :
a = 4,87 Å ; b = 9,58 Å , c = 9,23 Å [13,14].

2.2 : Les polyfluorures de vinylidène-trifluoroéthylène

2.2.1 : Définition

Les polyfluorures de vinylidène trifluoroéthylène sont des copolymères constitués par une répartition aléatoire, le long de la chaîne carbonée, de deux monomères : le fluorure de vinylidène -(CH₂-CF₂)- et le trifluoroéthylène -(CHF-CF₂)-, en quantité molaire définie. Un copolymère contenant 70% de VF₂ sera noté : P(VF₂-F₃E)70/30.

De même que pour le PVF₂, les phases solides de ces composés sont semi-cristallines ; leur taux de cristallinité dépend d'une part de la concentration en VF₂, d'autre part du mode d'élaboration (conditions de cristallisation, traitements mécanique, électrique et thermique) du copolymère ; ce taux de cristallinité varie entre 40 et 90%. Ces copolymères présentent à la température ambiante et sous la pression atmosphérique des phases ferroélectriques. Les cycles d'hysteresis P = f(E) (voir chapitre 1) caractéristiques de l'état ferroélectrique ont été mis en évidence pour différentes concentrations par Furukawa [15,16].

2.2.2 : Polymorphisme cristallin à température ambiante

L'étude structurale de ces copolymères a été réalisée, à partir de mesures de diffraction des rayons X et de spectroscopie infra-rouge, par plusieurs auteurs (T. Yagi et al [17], Lovinger [18,19], Tashiro et al [20,21]). Ils ont mis en évidence l'existence, à température ambiante, de trois phases cristallines différentes selon le domaine de composition du copolymère, elles sont notées : α, β et pseudo-β.

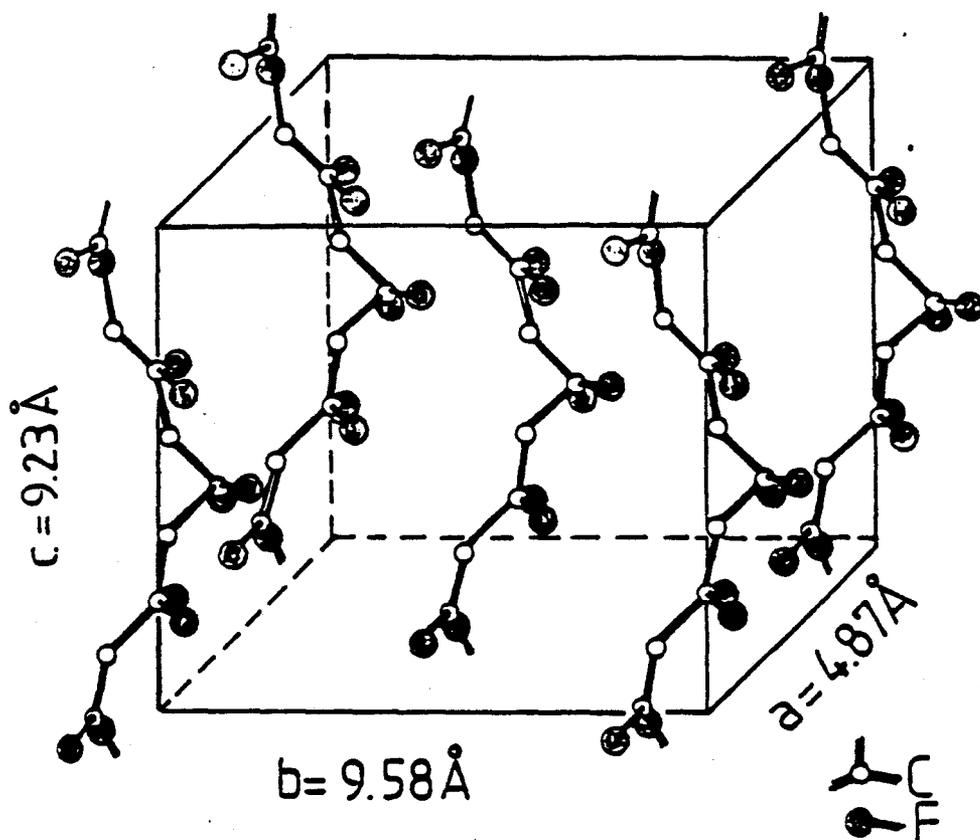


FIGURE 2.4 : Maille de la phase γ du PVF₂ selon Takahashi et al [13], Servet et Rault [14] .
 (Les atomes d'hydrogène ne sont pas indiqués).

2.2.2.1 : Phase β ferroélectrique

Entre 60 et 82% de VF₂, par refroidissement à partir de l'état fondu, le copolymère cristallise en phase β semblable à celle du PVF₂. La structure est pseudo-hexagonale (le rapport a/b des paramètres a, b de la maille est voisin de $\sqrt{3}$ à quelques dixièmes pour cent près). La distance interchaîne augmente, quand le pourcentage de VF₂ diminue en raison de l'encombrement stérique de l'atome de fluor (b = 5,2 $\mu\text{\AA}$ pour 65% et b = 5,12 \AA pour 78% de VF₂ [22]). Le paramètre c = 2,55 \AA (suivant l'axe cristallin \vec{c} qui est l'axe de chaîne moléculaire) est très légèrement inférieur à celui du PVF₂ (2,56 \AA). Les chaînes moléculaires ont une conformation TT, les dipôles associés aux groupements : -(CH₂-CF₂)- et -(CH-CF₂)- sont orientés approximativement dans la même direction dans chacune des cristallites, ce qui crée une polarisation spontanée au sein du copolymère. Cette phase est dite ferroélectrique.

2.2.2.2 : Phase pseudo- β

Entre 0 et 60% de VF₂, le copolymère cristallise, à partir de l'état fondu, en phase pseudo- β (appelée "phase refroidie" par Tashiro et al). La structure cristalline est pseudo-hexagonale (a/b s'écarte de 2% de la valeur $\sqrt{3}$). Selon Tashiro et al [23,24,25] la conformation des chaînes moléculaires est constituée de longues séquences trans, séparées par des liaisons gauches. Cette phase peut se transformer pour certaines concentrations, en phase β sous l'effet d'un champ électrique ou un étirement mécanique.

2.2.2.3 : Phase α

Entre 85 et 100% de VF₂, le copolymère cristallise à partir de l'état fondu en phase α semblable à celle du PVF₂ (conformation TGT \bar{G}). Elle peut être transformée en phase β par étirage. Les paramètres cristallins varient en fonction de la composition, mais la structure et la conformation restent les mêmes.

2.2.3 : Diagramme de phases température-concentration

Le diagramme de phases (concentration-température) sous la pression atmosphérique de ces copolymères, résumant les résultats obtenus pour des températures supérieures à 50°C par différentes techniques expérimentales (diffraction des rayons X, dilatation thermique, calorimétrie thermique différentielle, mesures électriques) [21,26,27] est reporté sur la figure 2.5. Pour des concentrations comprises entre 50 et 80% de VF₂, les copolymères présentent, pour les basses températures, la phase β ferroélectrique. Celle-ci se transforme à plus haute température, en une phase cristalline paraélectrique. A hautes températures, le matériau est liquide.

2.2.3.1 : Phase paraélectrique

Entre 50 et 80% de VF₂, le copolymère peut exister, à haute température (Figure 2.5) dans la phase paraélectrique. Cette phase est observée par plusieurs techniques expérimentales : R.X., Raman, R.M.N., etc. ...[28,29,27,30]. La maille cristalline est hexagonale, la conformation des chaînes (étudiée par spectroscopie infra-rouge [21,18] et Raman [37]) est constituée de séquences T₃GT₃Ḡ et T₃Ḡ. Cette phase est une phase désordonnée. En effet, des mouvements rotationnels des groupements atomiques autour de l'axe de la chaîne ont été mis en évidence par R.M.N. et diffusion des neutrons [32,33,21]. L'orientation des dipôles élémentaires est alors aléatoire ce qui donne une polarisation spontanée nulle.

2.2.3.2 : Transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique

Avec la température, il est donc possible de désordonner l'orientation des dipôles élémentaires de sorte que la polarisation spontanée devient nulle à une certaine température. Ainsi, pour les concentrations en VF₂ comprises entre 50 et 80%, le copolymère se trouvant dans la phase ferroélectrique basse température (après étirement ou polarisation pour les concentrations comprises entre 50 et 60%) peut transiter en phase haute température paraélectrique. La température de transition dépend essentiellement du taux de monomères VF₂ ; elle augmente avec la teneur en VF₂ et se confond à la température de fusion à partir de 80%, de sorte que pour le PVF₂ (qui

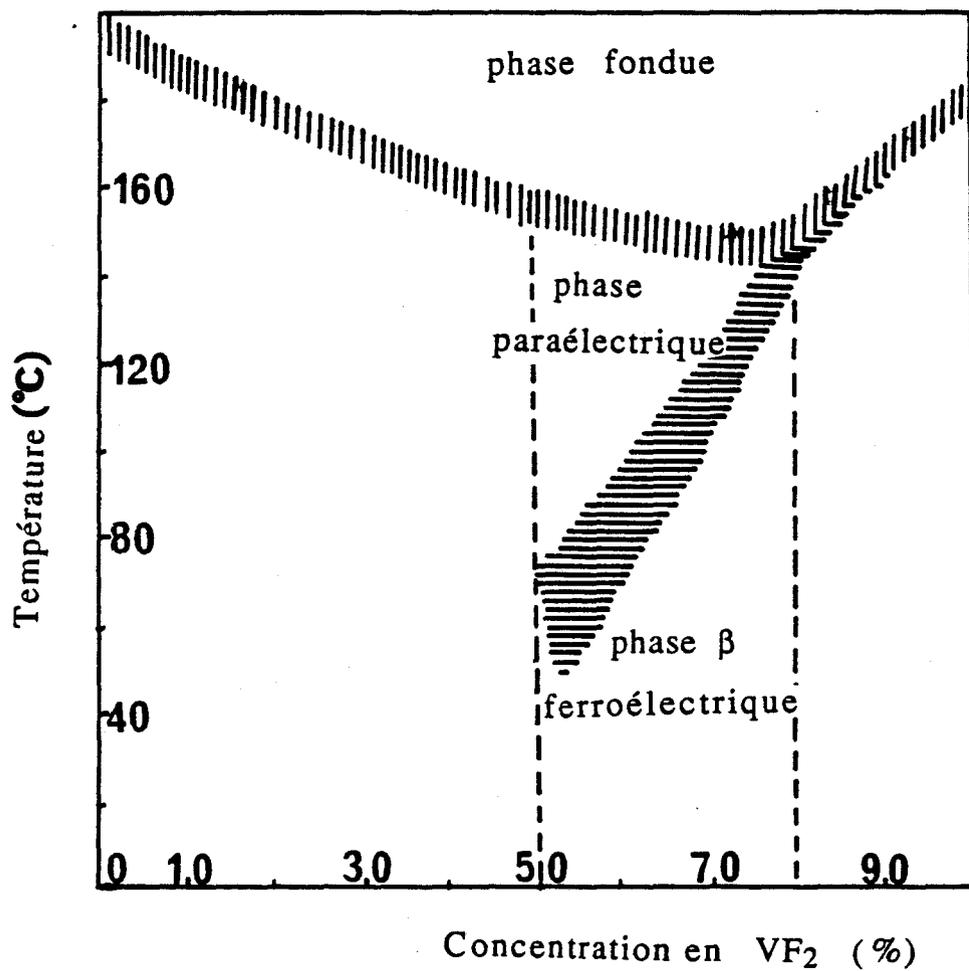


FIGURE 2.5 : Diagramme de phases (concentration-température) des copolymères P(VF₂-F₃E).

est à 100% de VF₂) la fusion intervient avant que n'apparaisse la transition phase ferro - phase paraélectrique [25]. De plus, la température de transition dépend aussi du mode d'élaboration du copolymère et de différents traitements qu'il a eu (thermique, mécanique, électrique).

Cette transition qui apparaît dans l'état solide du copolymère est une transition du 1er ordre de type ordre désordre avec coexistence de phases sur un intervalle de température important (25°C de largeur pour le P(VF₂-F₃E)70/30 [34]). La température à laquelle le copolymère transite, au chauffage en phase haute température paraélectrique est supérieure à la température à laquelle il transite au refroidissement en phase ferroélectrique (pour le P(VF₂-F₃E)78/22, T_{tr}(chauffage) = 145°C et T_{tr}(refroidissement) = 90°C [17]) ; la transition possède donc un hystérésis thermique ; la largeur de cet hystérésis (T_{tr}(chauff.) - T_{tr}(refr.)) est plus ou moins importante selon la concentration en VF₂.

2.3 : Présentation des échantillons étudiés

2.3.1 : Introduction

Afin d'analyser i) les relations existant entre les différentes propriétés du copolymère i.e. électriques et structurales ou microstructurales (cristallinité, dimensions des cristallites, arrangement des cristallites les unes par rapport aux autres dans la partie amorphe) ii) l'évolution des propriétés lors de la transition iii) l'influence du mode d'élaboration sur les propriétés, de nombreux travaux relatifs à la caractérisation de la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique [26,27,25,35] ont été réalisés.

Les copolymères de concentration en VF₂ comprise entre 60 et 80% se trouvent des candidats particulièrement intéressants pour une telle caractérisation. En effet pour ces compositions le polymère cristallise spontanément dans la phase β ferroélectrique et présente un taux de cristallinité important.

Un bon exemple est donné par la composition 70% en VF₂. Pour cette composition, il a été établi que, lors de la transition, le copolymère

passage de la phase β ferroélectrique, de structure cristalline pseudo-hexagonale et de conformation de chaîne moléculaire TT, à la phase paraélectrique de structure hexagonale et dont l'état conformationnel des chaînes moléculaires est formé par une combinaison de conformation TGT \bar{G} , T₃GT \bar{G} [36]. Cette phase présente un désordre dynamique [27], les molécules tournent autour de l'axe de la chaîne [27]. La transition est du 1er ordre étalée sur un intervalle de température de coexistence de phases de 25°C environ et possède un hystérésis thermique de largeur 40°C environ [36]. Elle met en jeu une dilatation d'environ 7,5 % de la maille [34]. La transition apparaît en fait comme une transition de type ordre-désordre. Les chaînes moléculaires subissent une désorientation intramoléculaire (conformation) mais elles adoptent une structure cristalline (caractéristique intermoléculaire) plus ordonnée [43]. La microstructure, l'orientation et la distribution des axes cristallins (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) ainsi que l'influence du recuit, de la polarisation électrique etc ... ont aussi été étudiés [34,36].

Cependant, l'étude thermodynamique de cette transition est très limitée, sinon inexistante : sauf quelques mesures effectuées par calorimétrie différentielle à balayage donnant les énergies de transition et de fusion sont connues dans la littérature [37,24,38,39,40].

2.3.2 : Objectifs

Pour contribuer à la connaissance de ces copolymères, nous avons entrepris l'étude de la caractérisation de la transition sous l'aspect thermodynamique sous pression en vue, de tracer :

- les diagrammes de phases pression-température
 - de déterminer les caractéristiques thermodynamiques des polymères.
- et sous l'aspect structural en traitant les points suivants :
- mise en évidence de la transition
 - évolution des paramètres de la maille cristalline en fonction de la température
 - évaluation de la dilatation de la maille
 - estimation de la taille des cristallites.

Pour faire cette caractérisation, nous avons utilisé deux techniques expérimentales disponibles au laboratoire : Diffraction des

rayons X pour traiter l'aspect structural et analyse thermobarométrique pour traiter l'aspect thermodynamique sous pression.

2.3.3 : Echantillons

Quatre échantillons différents correspondant à deux compositions différentes 70/30 et 75/25 (2 échantillons par composition) nous ont été fournis par J.F. Legrand (I.L.L.). Ils ont été préparés à partir de résines synthétisées par ATOCHEM (Pierre Bénite).

Les deux échantillons de composition 70/30 ont été préparés sous forme de films, par pressage (200 bars) à l'état fondu (200°C) suivi d'une trempe dans l'eau froide. L'un de ces échantillons a été recuit à 130°C pendant une heure après la trempe.

Les échantillons de composition 75/25 ont été préparés par François Bauer à l'Institut Franco-Allemand de Recherche (Saint-Louis) sous forme de film d'épaisseur 0,5 mm. Ces échantillons ont aussi été préparés par pressage (200 bars) à partir de l'état fondu (200°C) suivi d'une trempe à l'eau froide. De plus, le film obtenu a été polarisé à l'aide d'un champ électrique alternatif (1MV/Cm ; 0,1 Hz). Cependant, la géométrie des électrodes de polarisation implique que les bords du film restent non polarisés. Ainsi, nous avons pu travailler sur deux types d'échantillons de composition 75/25 : l'un polarisé et l'autre non polarisé en fonction de l'endroit du prélèvement (loin ou près du bord).

REFERENCES

- [1] : P.J. Flory
"Principles of Polymer Chemistry"
Cornell University Press (1983).
- [2] : R. Hasegawa, Y. Takahashi, Y. Chatani, H. Tadokoro
Polymer Journal, Vol.3, p.600, (1972).
- [3] : R. Bernd, Hahn, H. Joachim, Wendorf
Polymer (1985), Vol.26, p.1611, Octobre.
- [4] : P. Papon, J. Leblond
"Thermodynamique des états de la matière", Chapitre 10
Hermann, Editeurs des Sciences et des Arts
- [5] : K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro
Polymer, (1983), Vol.24, p.199.
- [6] : B. Servet
Thèse Université Paris VII (1980).
- [7] : J.B. Lando, H.G. Olf, A. Peterlin
J. Polymer.Sci., A.1, 4, 941 (1966).
- [8] : A.J. Lovinger
"Developmentss in Crystalline Polymer"
Chapitre 5 D.C.Basset Applied Science Publesshers (1982).
- [9] : M. Bachmann, W.L. Gordon, S. Weinhold, J.B. Lando
J.App.Phys., Vol.51, n°10 (1980).
- [10] : R. Hasegawa, M. Kohagashi, M. Tadokoro
Polym.J., Vol.3, p.591, (1972).

- [11] : W.W. Doll, J.B. Lando
J.Macromol.Sci.Phys., B4, 309, (1970).
- [12] : W.M. Prest, Jr, D.L. Luca
J. of Appl.of Phys., Vol.46, n°10, Octobre 1975
- [13] : Y. Takahashi, H. Tadokoro
Macromol., Vol.B, p.1317 (1980)
- [14] : B. Servet, J. Rault
J. de Phys., Vol.40, p.1145 (1979).
- [15] : T. Furukawa, G.E. Johnson, H.E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chida, E. Fukada
Ferroelectrics, Vol.32, p.61 (1981).
- [16] : G.T. Davis, M.G. Broadhurst, A.J. Lovinger, T. Todokoro
Ferroelectrics, Vol.57, p.297, (1984).
- [17] : T. Yagi, M. Tatemoto, J. Sako
Polymer Journal, Vol.12, n°4, (1980).
- [18] : A.J. Lovinger, G.T. Davis, T. Furukawa, M.G. Broadhurst
Macromol., Vol.15, pp.323 et 329-333, (1982).
- [19] : A.J. Lovinger et al
Ferroelectrics, Vol.50, pp.227-236, (1983)
- [20] : K. Tashiro et al
Polymer, Vol.25, (1984) Février.
- [21] : K. Tashiro et al
Ferroelectrics, Vol.57 (1984), p.297.
- [22] : A.J. Lovinger et al
Polymer, Vol.24, Octobre, pp.1225-1232 et 1233-1239, (1983).
- [23] : K. Tashiro, K. Takamo, M. Kobayashi, Y. Chatan, H. Tadakoro
Polymer, Vol.25, p.195, (1984).

- [24] : K. Tashiro , M. Kobayashi
Polymer, Vol.27, 667, (1986).
- [25] : J.F. Legrand, P.J. Schnelle, V.H. Schmidt, M. Minier
Polymer, Vol.26, p.1683, (1985).
- [26] : A.J. Lovinger, T. Furukawa, G.T. Davis, M.G. Broadhurst
Polymer, Vol.24, (1984).
- [27] : N. Koizumi, N. Haikawa, H. Habuka
Ferroelectrics, Vol.57, p.99 , (1984).
- [28] : T. Yamada, T. Ueda, T. Kitayama
J.Appl.Phys. 52(2), p.948, (1981) Février.
- [29] : A.J. Lovinger et al
Polymer, Vol.24, Octobre, p.1233, (1983).
- [30] : K. Tashiro, M. Kobayashi
Polymer, Vol.29, Mars, p.426, (1988).
- [31] : M. AAbenoza, A. Armengaud
Réunion Française de Polymères Ferroelectriques, Biviers (1985).
- [32] : V.J. Mc Brierty, D.C. Douglass, T. Furukawa
Macromol., Vol.15, pp.1063-1067, (1982).
- [33] : F. Ismii et al
Polymer Journal, Vol.18, n°7, (1986).
- [34] : J.F. Legrand, P. Delzenne, J. Lajzerowicz
Proc. of the International Symp. on the appl. of ferroelec. (ISAF
86)
Ed. by Wood, Lehigh University, Bethlehem Pr., (1986).

- [35] : P. Delzenne
Thèse, Université Technologique Scientifique et Médicale de
Grenoble, (1986) Avril.
- [36] : J.F. Legrand
Ferroelectrics, Vol.91 (1985).
- [37] : K. Koga, H. Ohigashi
J. Appl.Phys., 53(6), p.15, Mars (1986)
- [38] : T. Furukawa, G.E. Johnson, H.E. Bair, Y. Tajitsu, A. Chida, E. Fukada
Ferroelectrics, Vol.32, p.61 (1981).
- [39] : A. Chalumeau
Thèse, Thomson-Sintra
- [40] : C. Larnaudie
Ecole de Mines de Paris (Thomson-Sintra), Juin 1987.

CHAPITRE 3

ETUDE PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Dans ce chapitre, après un bref rappel sur la diffraction des rayons x, sera présentée l'étude structurale de la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique, réalisée sur des films de polyfluorure de vinylidène trifluoroéthylène de composition 75/25 à l'aide des expériences de diffraction des rayons x.

3.1 : .DIFFRACTION DES RAYONS X

3.1.1 : Rayons x et réseau de diffraction

Les rayons x sont des ondes électromagnétiques qui peuvent interagir avec les électrons du système diffuseur constitué par l'échantillon étudié. Ces ondes peuvent être représentées comme un ensemble de photons se propageant à la vitesse de la lumière C avec une longueur d'onde λ . Chaque photon possède une énergie $\frac{hc}{\lambda}$ (h est la constante de Plank). Vu l'ordre de grandeur de la longueur d'onde des rayons x utilisés (pour la raie $k\alpha$ du cuivre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$) la diffusion des rayons x est essentiellement élastique. En effet leur énergie $\frac{hc}{\lambda}$ (ou $\hbar \omega$ où $\omega = 1,22 \times 10^{19} \text{ rd/s}$) est nettement supérieure aux énergies des phonons du réseau ($\omega = 10^{13} \text{ rd/s}$).

Il n'y a donc pas de transfert d'énergie ou s'il y en a, il est pratiquement indécélable.

Tous les atomes de la matière forment alors un ensemble de sources de rayons x cohérentes dont les radiations peuvent interférer dès lorsque le milieu diffusant est ordonné. Etant donné que les distances interréticulaires dans le réseau cristallin sont du même ordre de grandeur (quelques Angströms) que la longueur d'onde des rayons x, celui-là se trouve alors être un véritable réseau de diffraction : il y a interférences constructives des rayons x diffractés dans certaines directions de l'espace, caractéristiques de la structure cristalline. Ainsi, il est possible de déduire des données structurales sur le réseau cristallin.

3.1.2 : Réseau direct et réseau réciproque

Les atomes sont repérés dans un réseau périodique dont la maille élémentaire est définie par trois axes non-coplanaires (\vec{a} , \vec{b} , \vec{c}) : c'est le réseau direct. Le réseau réciproque relatif à ce réseau direct est défini à partir de trois axes (\vec{a}^* , \vec{b}^* , \vec{c}^*) satisfaisant la relation suivante :

$$\vec{x}^* \cdot \vec{y} = \begin{cases} 0 & \text{si } x \neq y \\ 1 & x = y \end{cases}$$

avec $\vec{x}^* = \vec{a}^*$, \vec{b}^* ou \vec{c}^* et $y = \vec{a}$, \vec{b} ou \vec{c} .

Tout vecteur du réseau réciproque est défini par :

$$\vec{r}^*_{hkl} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* \quad \text{avec } h, k, l \text{ entiers.}$$

Le vecteur \vec{r}^*_{hkl} définit la direction d'une famille de plans réticulaires de l'espace direct, distants de d_{hkl} ; il est normal à cette famille de plans (hkl) et sa longueur est égale à l'inverse de la distance interréticulaire [1] soit :

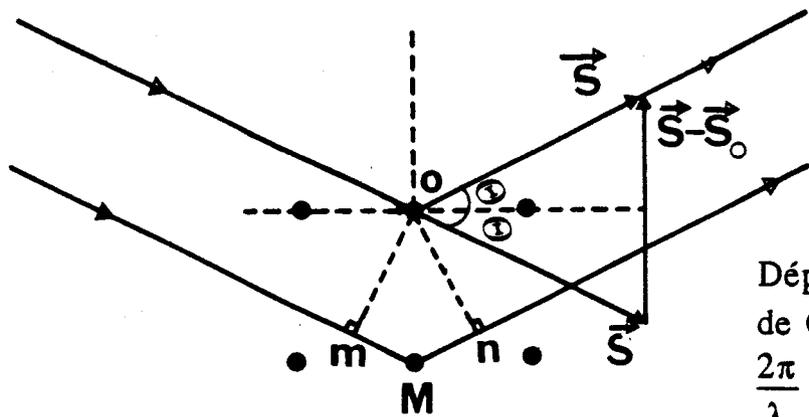
$$|\vec{r}^*_{hkl}| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

3.1.3 : Condition générale de diffraction par un cristal à réseau simple

Pour un échantillon en phase cristalline irradié par un faisceau de rayons x incident de longueur d'onde λ et de direction \vec{S}_0 (\vec{S}_0 : vecteur unité), le réseau constitué par l'ensemble des atomes de l'échantillon diffracte ce faisceau dans la direction \vec{S} (\vec{S} : vecteur unité) avec la longueur d'onde λ . Pour que le faisceau diffracté ait une intensité notable, il faut qu'il y ait, entre les ondes élémentaires diffusées pour chaque atome du réseau, accord de phase sur un plan d'onde perpendiculaire à \vec{S} . Le calcul [1] montre que cette condition se traduit

par le fait que le vecteur $\vec{s} = \frac{\vec{S} - \vec{S}_0}{\lambda}$ doit être un vecteur du réseau réciproque (Figure 3.1.a).

Dans la représentation d'Ewald, cette condition correspond à



Déphasage entre ondes issues de O et M

$$\frac{2\pi}{\lambda} (mM + Mn) = \frac{2\pi}{\lambda} \vec{OM} \cdot (\vec{S} - \vec{S}_0)$$

FIGURE 3.1.a : Schéma de principe montrant la diffraction d'un faisceau de rayons R.X. par un ensemble d'atomes.

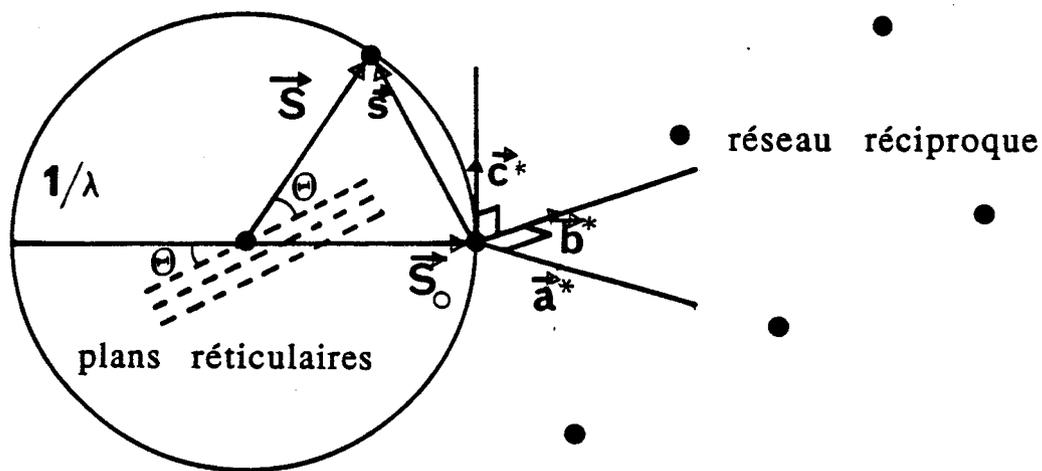


FIGURE 3.1.b : Représentation d'Ewald.

l'intersection d'un noeud du réseau réciproque (extrémité d'un vecteur du réseau réciproque) avec la sphère d'Ewald (sphère ayant comme centre un point quelconque 0 et un rayon de longueur $1/\lambda$) (Figure 3.1.b) ; on a alors

$$||\vec{s}|| = \frac{2 \sin \theta}{\lambda} = ||\vec{r}^*|| = \frac{1}{d_{hkl}}$$

condition qui s'exprime par l'habituelle relation de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = \lambda.$$

Ainsi, l'enregistrement des diagrammes de diffraction (intensité diffractée par les plans (hkl) pour les différentes valeurs de θ) donne les distances d_{hkl} . Ces distances peuvent servir à l'évaluation des paramètres de la maille.

3.2 : DISPOSITIF EXPERIMENTAL

3.2.1 : Principe des mesures

Le principe des mesures consiste à suivre, en fonction de la température, l'évolution des diagrammes de diffraction à pression atmosphérique.

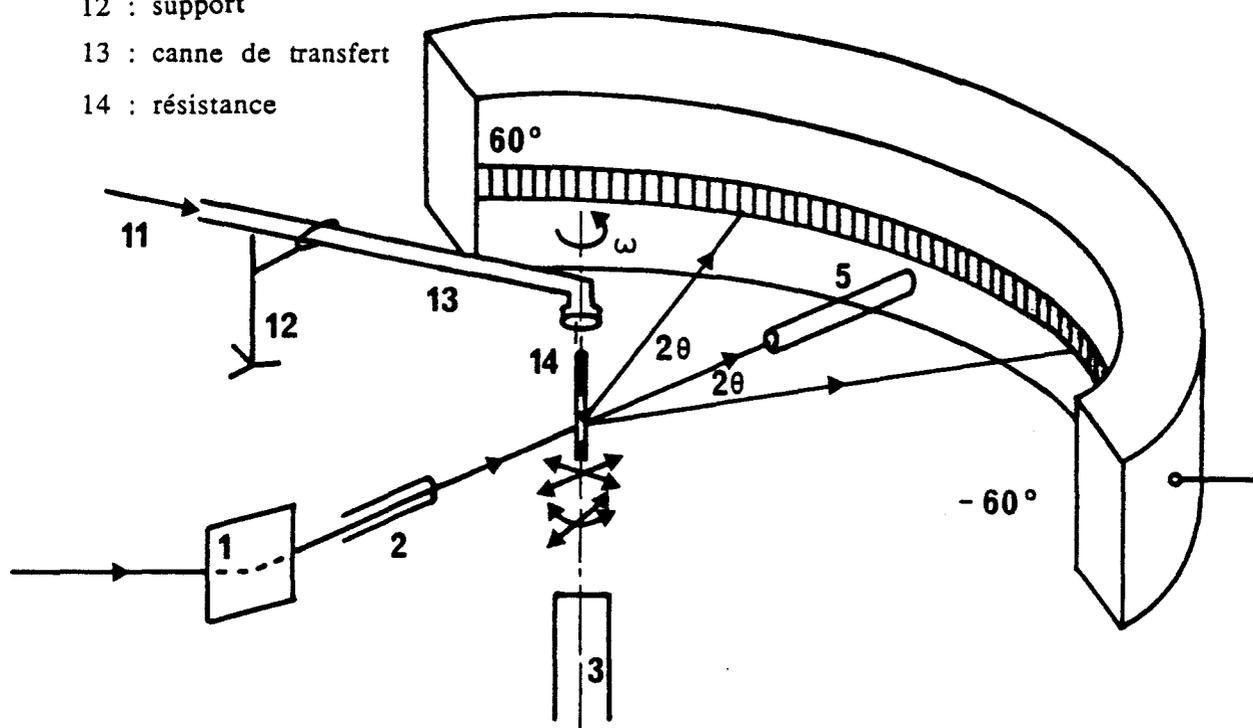
3.2.2 : Montages expérimentaux

Le dispositif expérimental utilisé comprend trois montages principaux : le montage de rayons x proprement dit, le système de régulation de température, et le système de traitement des données.

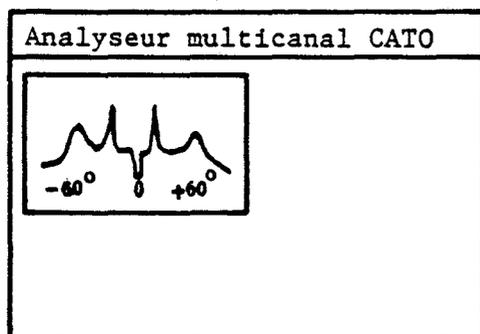
a) *Rayons x*

Le faisceau des rayons x est produit à l'aide d'une anticathode en cuivre émettant des raies K_α et K_β par un générateur Philips PW2113/00, de puissance 800 Watts. L'élimination de la raie K_β (pour empêcher toute ambiguïté sur l'interprétation des diagrammes pouvant

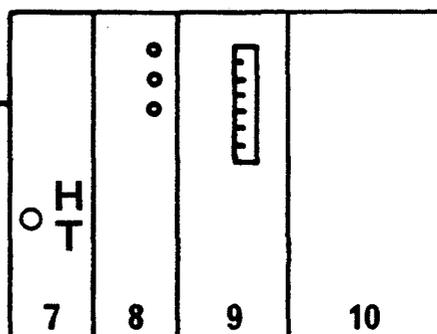
- 11 : flux d'air
- 12 : support
- 13 : canne de transfert
- 14 : résistance



- 1 : monochromateur plan
- 2 : collimateur cylindrique
- 3 : moteur (1tour/mn)
- 4 : échantillon
- 5 : puits
- 6 : tête goniométrique



- contrôle des paramètres
- de visualisation
- d'acquisition
- de transfert des données



- 7 : contrôle de la haute tension
- 8 : contrôle du gaz de balayage
- 9 : contrôle de l'intensité
- 10 : contrôle de la ligne à retard

FIGURE 3.2 : Schéma du dispositif diffractométrique.

être provoquée par la superposition des figures de diffraction dues aux deux raies $K\alpha$ et $K\beta$) est obtenue à l'aide d'un monochromateur en graphite et conduit à un rayonnement monochromatique de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha} = 1,54 \text{ \AA}$. La divergence du faisceau est réduite par un collimateur de diamètre 0,8 mm. Le faisceau direct est absorbé par un puits en plomb.

L'échantillon a été monté sur une tête goniométrique placée sur une platine dont la rotation est actionnée soit manuellement soit par un moteur (la rotation de l'échantillon est d'un tour/minute). Un système de translation permet d'aligner l'axe de rotation avec l'axe du faisceau des rayons x.

Les mesures des intensités diffractées sont réalisées à l'aide d'un détecteur courbe multicanal (CPS 120, INEL) qui transforme les photons X en impulsions de tension par ionisation de l'Argon gazeux, (milieu donnant naissance à des charges électriques). Le détecteur couvre un domaine angulaire de -60° à $+60^\circ$ en 2θ , sur une hauteur de 8 mm. Le rayon de courbure du détecteur est de 225 mm, son centre doit coïncider avec l'axe de rotation de l'échantillon. Le domaine angulaire -60° ; $+60^\circ$ en 2θ correspond en fait à un domaine en canaux allant du canal numéro 0 au canal numéro 4096, le zéro en 2θ (faisceau direct) correspondant au canal 2048.

Ainsi, les mesures consistent à enregistrer l'intensité diffractée (ou nombre de coups) en fonction du numéro du canal ; elles sont réalisées au moyen d'un dispositif à ligne à retard (Figure 3.2) [2].

b) Régulation de température

La régulation de température de l'échantillon est assurée par une "soufflette à flux gazeux", formée d'une canne de transfert d'air munie d'une résistance de chauffage et d'un système de régulation de température. Pour minimiser l'effet due au gradient de température pouvant exister au voisinage de l'échantillon, l'ouverture de la soufflette est placée juste au-dessus de l'échantillon. La température est contrôlée à l'aide d'un thermocouple.

c) Traitement

Les données (Intensité - N° du canal) sont tout d'abord analysées par un analyseur multicanal (CATO, SILENA), les diffractogrammes étant visualisés sur un écran vidéo. A la fin de chaque expérience (enregistrement d'un diffractogramme pendant un temps d'acquisition donné), les données sont stockées sous forme de fichier sur disque-dur d'un micro-ordinateur IBM.PC.

Le dépouillement des résultats est effectué en relevant les positions des pics de Bragg (maximums d'intensité) en numéro de canaux de part et d'autre du "puits" (canal n°2048).

3.2.3 : Précision sur la distance interréticulaire

A partir de la relation de Bragg, l'erreur relative Δd sur la distance interréticulaire d peut être exprimée en fonction de l'erreur absolue $\Delta\theta$ sur la position angulaire θ :

$$\frac{\Delta d}{d} = \frac{\Delta\theta}{\text{tg}\theta} ,$$

la quantité $\Delta\theta$ est obtenue par conversion de la position, en numéro de canaux, du pic à partir de la relation :

$$4\theta = ax (C_d - C_g)$$

où C_d et C_g sont respectivement position en canaux à droite et à gauche "du puits".

La constante a est le coefficient de linéarité déterminé à l'aide d'un composé étalon (Aluminium) : $a = 0,0286 \pm 5.10^{-4}$ deg/canal. Utilisant la relation ci-dessus l'erreur $\Delta\theta$ peut alors être exprimée par la relation :

$$\Delta\theta = \frac{1}{4} (c_d - c_g) \Delta a + \frac{1}{4} a \Delta (c_d - c_g).$$

L'erreur $\Delta (c_d - C_g)$ tient compte de l'assymétrie qui pourrait être observée sur les diagrammes enregistrés de part et d'autre du "puit". Elle exprime la décentralisation éventuelle de l'échantillon ou du faisceau incident sur le centre de détecteur. Elle est trouvée égale (après avoir fait le traitement informatique à l'aide d'un calcul d'affinement) au maximum 6 canaux.

Ainsi pour $\theta = 9,1^\circ$, $\Delta\theta$ vaut $0,2^\circ$, c'est à dire que pour cette valeur angulaire, $\Delta d/d$ est au maximum de l'ordre de 2,2 %. Pour les autres valeurs de θ , l'erreur relative $\frac{\Delta d}{d}$ est toujours plus faible que 2,2 % ($\theta \geq 9,1^\circ$).

3.3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'évolution en fonction de la température du diagramme de poudre, sous la pression atmosphérique a été entreprise sur l'échantillon de composition 75/25, polarisé (partie centrale de l'échantillon) et non-polarisé (partie périphérique d'échantillon) dans le but d'observer la transition entre les phases ferro et paraélectrique, d'étudier l'évolution des paramètres des mailles, et estimer la taille des cristallites.

3.3.1 : Echantillon non-polarisé

3.3.1.1 : Transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique

La figure 3.3. donne un exemple le diagramme de poudres enregistré dans la phase ferroélectrique à la température ambiante. Trois pics de Bragg sont mis en évidence dont l'indexation a été donnée par Tashiro et al [3, 4, 5]. Dans la région angulaire $2\theta = 18 - 22$ degrés, un pic de Bragg est observable qui est attribué aux plans (200+110), tandis que dans la région $2\theta = 35-45$ degrés deux pics sont mis en évidence qui sont attribués aux plans (001) et (111+201). L'étude de la transition consiste à suivre progressivement l'évolution, en fonction de la température, de ce diagramme dans les deux régions angulaires.

a) Région angulaire $2\theta = 18-22$ degrés

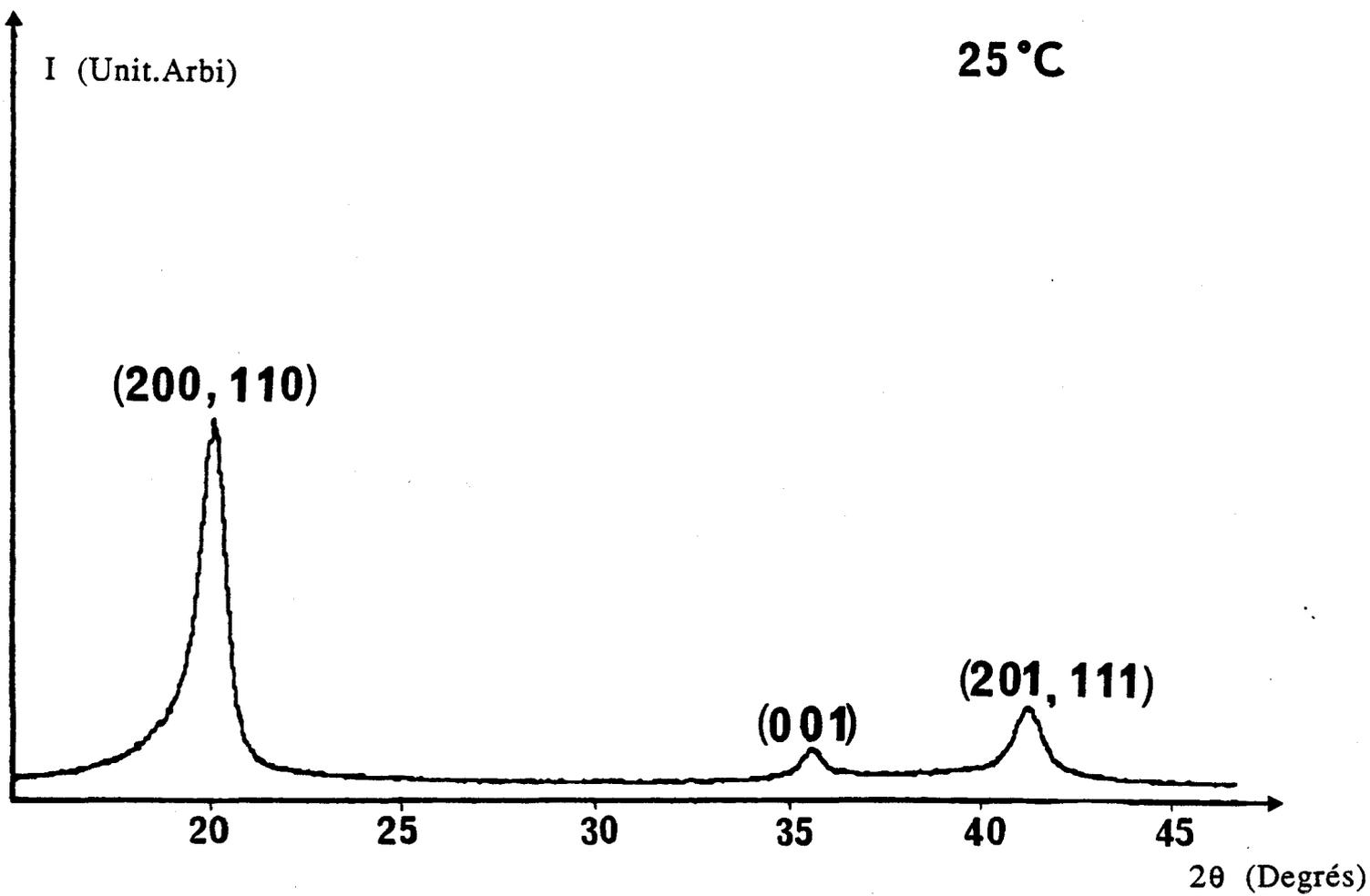


FIGURE 3.3 : Diagramme de poudre enregistré dans la phase ferroélectrique à la température ambiante pour un échantillon non-polarisé de P(VF₂-F₂E)75/27.

La figure 3-4 montre l'évolution, en fonction de la température du pic (200+110) situé dans la région angulaire $2\theta = 18-22$ degrés. Le pic de Bragg présent à température ambiante est transformé en un autre pic de Bragg à plus petit angle dans la phase haute température.

A température ambiante le pic observé est en fait constitué de deux pics qui se chevauchent conduisant alors à un profil d'intensité asymétrique. L'amplitude du pic (200) est environ la moitié de l'amplitude de l'autre pic (110). Ce chevauchement est dû à la largeur naturelle $2\theta = 0,9$ degrés des deux pics qui est un effet résultant de la très petite taille des cristallites [6].

Lorsque la température augmente, il apparaît un nouveau pic à plus petit angle correspondant à la phase paraélectrique. Avec la température ce pic se déplace vers les petits angles avec une intensité qui devient de plus en plus importante.

A haute température ($T > 120^\circ \text{C}$) la symétrie est hexagonale (chapitre 2) et les deux pics (200), (110) sont équivalents. Il y a présence alors d'un seul pic qui est très intense et très étroit, caractéristique de la phase paraélectrique [5].

Le domaine de température compris entre $T \sim 80^\circ \text{C}$ où commence l'apparition du pic paraélectrique, et $T \sim 125^\circ \text{C}$, où les deux pics deviennent équivalents, correspond à la région de coexistence des deux phases qui peut donc être considéré comme assez large.

Au refroidissement (partie supérieure de la Figure 3.4), le pic de la phase paraélectrique subsiste seul jusqu'à $T = 70^\circ \text{C}$, température à partir de laquelle commence la nucléation de la phase ferroélectrique avec la réapparition du second pic. Ainsi, la phase paraélectrique observée au refroidissement existe à des températures plus basses que lorsqu'elle est observée au chauffage. La transition présente donc un hystérésis thermique bien marqué. Enfin, pour que l'échantillon soit à nouveau complètement dans la phase ferroélectrique il faut le refroidir à des températures inférieures à 50°C .

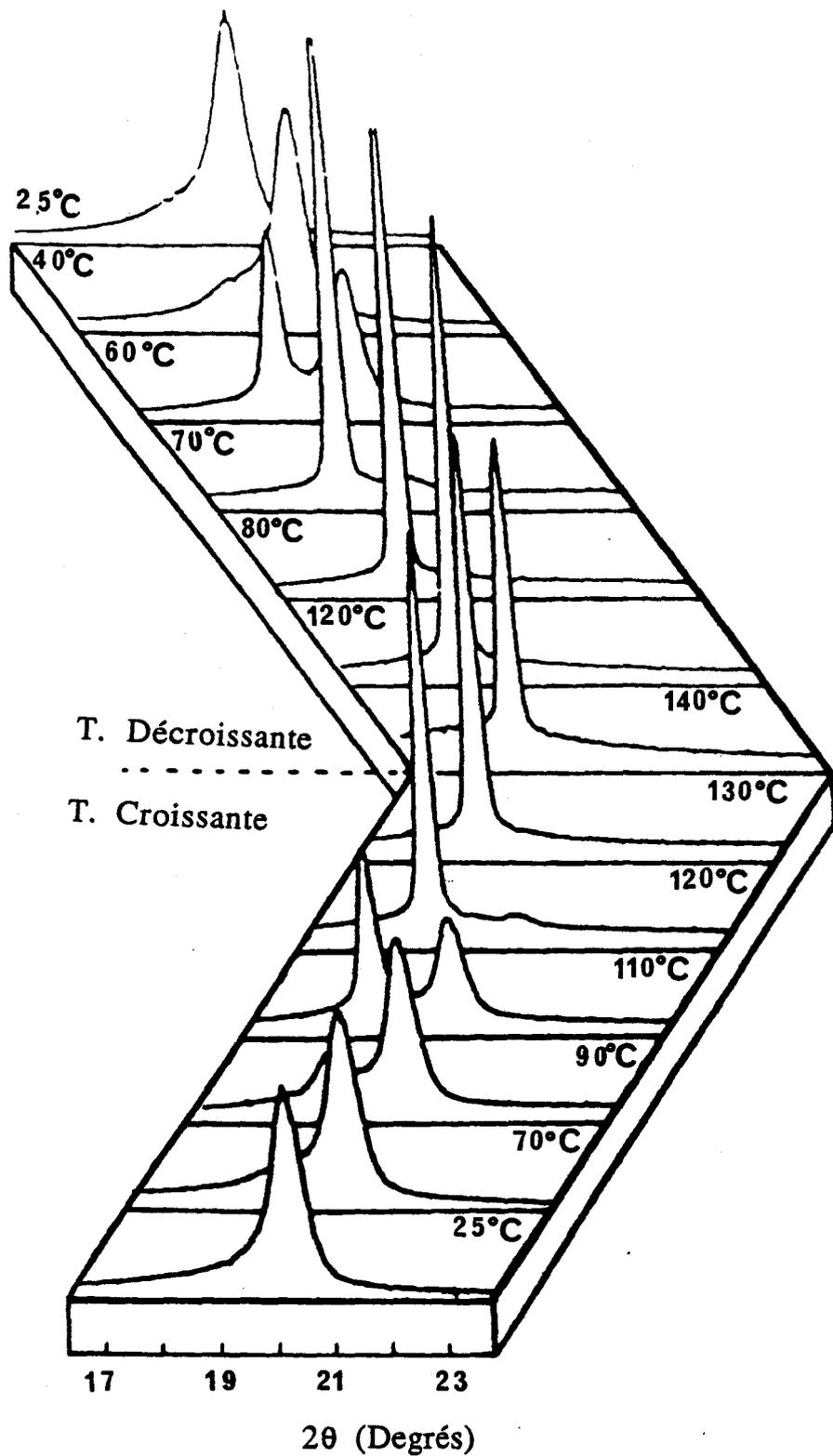


FIGURE 3.4 : Evolution, en fonction de la température, du pic (200+110) montrant la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique du copolymère P(VF₂-F₃E)_{75/25} non-polarisé.

Les comportements thermiques au cours de la transformation observée lors du chauffage et du refroidissement (l'importante région de coexistence des deux phases et l'important hystérésis thermique) sont caractéristiques d'une transition du 1^{er} ordre [7].

b) Région angulaire $2\theta = 35-45$ degrés

La figure 3.5 montre l'évolution, en fonction de la température, des diffractogrammes obtenus pour $2\theta = 35-45$ degrés.

Deux pics indexés par (001) et (11+201) sont mis en évidence à basse température ; ils sont moins intenses et plus larges que les pics (200,110). Dans la phase haute température ($T > 120^\circ\text{C}$) le pic (111+201) disparaît complètement, tandis que le pic (001) subsiste encore [7], mais il devient plus large et difficilement discernable d'un halo attribué à la partie amorphe du copolymère présent dans cette région angulaire [7].

3.3.1.2 : Paramètres des mailles

a) Affinement des pics de Bragg

Pour évaluer les paramètres des mailles, un traitement quantitatif des pics de Bragg (forme et position de chacun des pics) a été entrepris. En effet, la position θ du pic donne accès à la distance interréticulaire d_{hkl} , à partir de laquelle les paramètres de la maille peuvent être déterminés.

Pour se faire, une méthode systématique utilisant un traitement informatique a été utilisée. Elle se base sur une procédure d'affinement par la méthode des moindres carrés à partir des données expérimentales. Suivant leur forme (qui dépend de la phase considérée), les pics ont été traités sous forme soit d'une gaussienne, soit d'une somme de deux gaussiennes superposées sur une lorentzienne prise comme bruit de fond. Pour chaque pic 6 ou 9 paramètres (positions, largeurs à mi-hauteur, amplitudes) ont dû être affinés en introduisant leurs valeurs initiales dans le fichier des données. En outre, dans le programme informatique a été introduit un programme "graphique" pour tracer conjointement les résultats d'affinement théoriques (pic

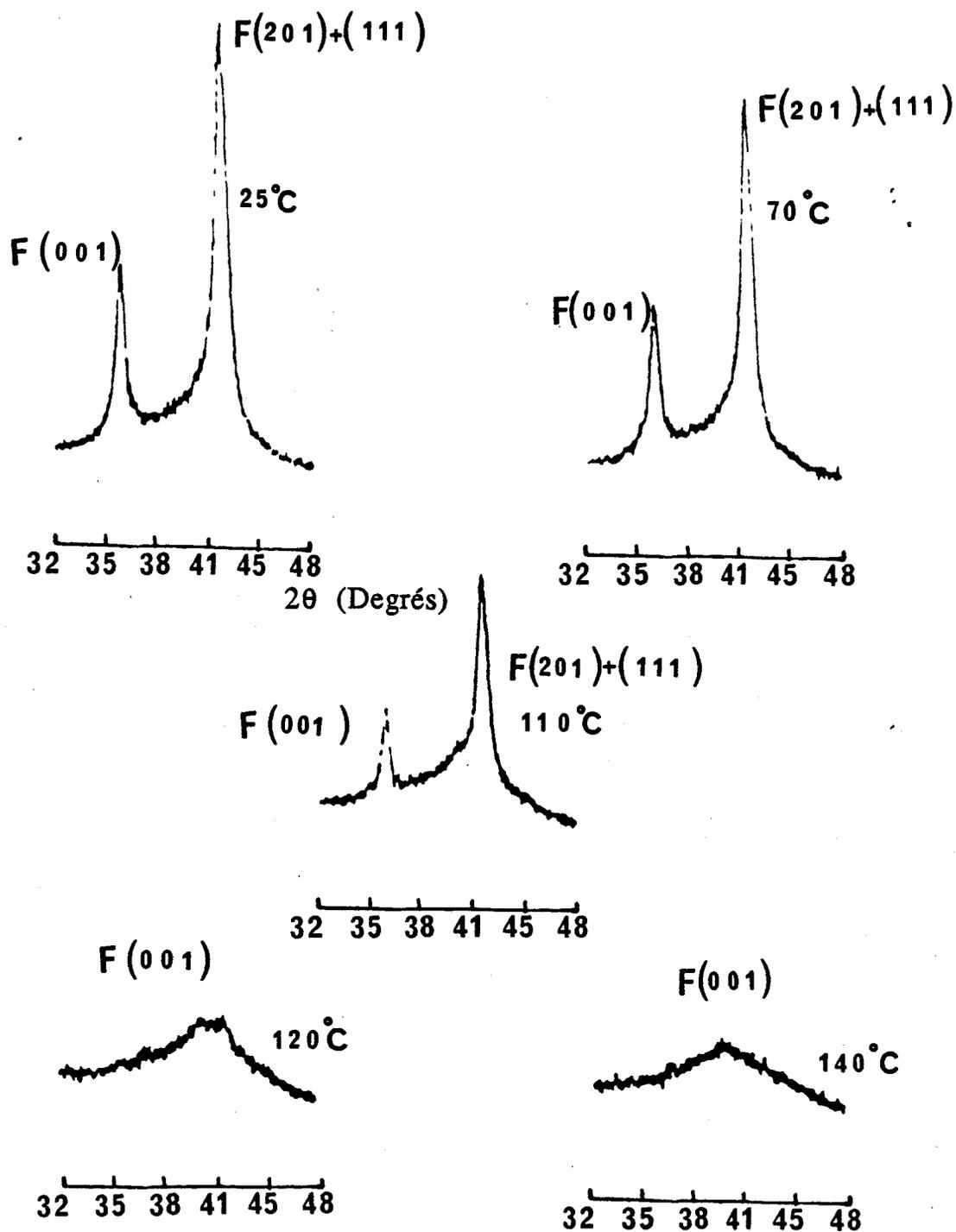


FIGURE 3.5 : Evolution en fonction de la température des pics (001) et (201+111) au cours de la transformation entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique du copolymère P(VF₂-F₃E)75/25 non-polarisé.

théorique obtenu par l'affinement) et le pic expérimental. Ainsi, à chaque température, des affinements ont été effectués par les différents pics observés sur le diagramme de poudres. La Figure 3.6. montre quelques exemples des affinements obtenus.

b) Evaluation des paramètres

Les paramètres des mailles sont calculés à partir de la distance interréticulaire d_{hkl} donnée par les relations

$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta_{hkl}}$$

et
$$d_{hkl} = \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right)^{-1/2}$$

Compte tenu de la correspondance (Figure 3-7) entre le réseau plan rectangulaire orthorhombique centré de côté b et $b\sqrt{3}$ et le réseau plan hexagonal de côté b (issus respectivement des réseaux tridimensionnels pseudo-hexagonaux et hexagonaux), la distance d_{hkl} de la seconde relation peut être exprimée en fonction des paramètres de la maille orthorhombique centrée.

L'évolution en position angulaire du pic (200+110) donne la valeur à chaque température des paramètres de la maille pseudo-hexagonale à basse température et hexagonale à haute température. A basse température les deux distances d_{200} et d_{110} sont un peu différentes et $a = 8,81 \text{ \AA}$, $b = 5,02 \text{ \AA}$ à 25° C ($(a/b) = 1,75 \neq \sqrt{3}$). Par ailleurs, à haute température, les deux distances sont égales (les deux pics sont équivalents) et $a = b\sqrt{3} = 9,74 \text{ \AA}$ à 130° C . Dans la région de coexistence des deux phases, il y apparition du pic paraélectrique, il y a alors deux types de paramètres : paramètre ferroélectrique et paramètre paraélectrique.

Quant au paramètre C de la maille, il est donné par l'évolution en position angulaire, en fonction de la température du pic (001).

c) Interprétation

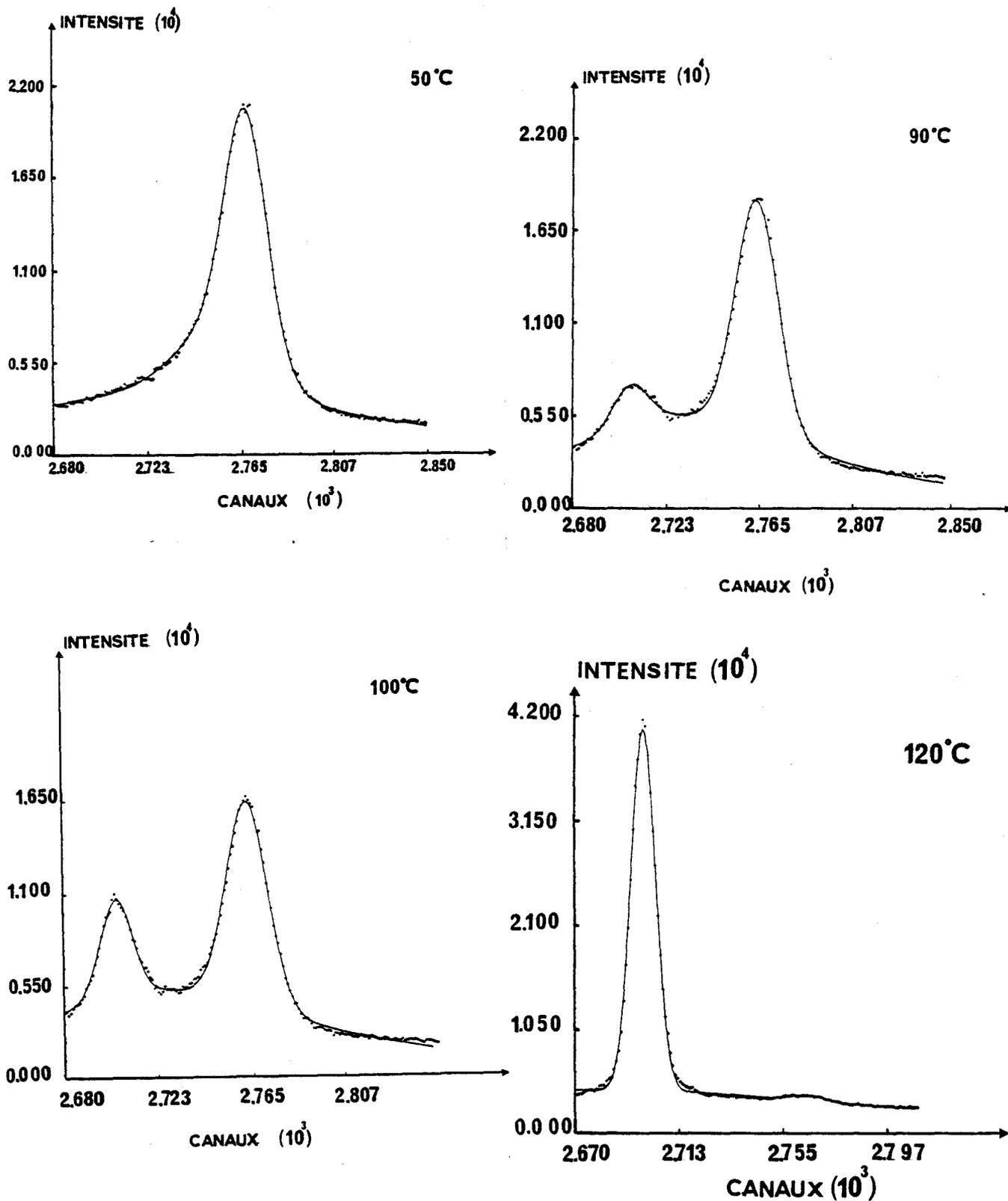


FIGURE 3.6 : Exemples d'affinement du pic (200+110) obtenus à des températures différentes

- Traits en pointillé : pics calculés
- Traits continus : pics expérimentaux

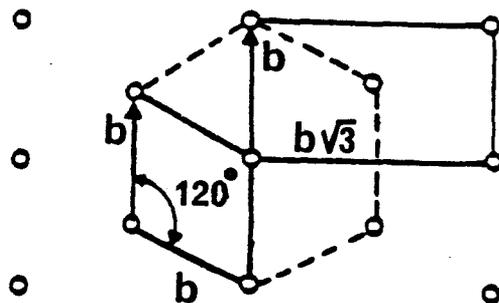


FIGURE 3.7 : Correspondance entre la maille du réseau plan rectangulaire orthorhombique (issu du réseau tridimensionnel pseudo-hexagonal) et la maille du réseau plan hexagonal (issu du réseau tridimensionnel hexagonal).

La variation du paramètre a en fonction de la température croissante et décroissante est reportée sur la Figure 3.8.a. Elle montre une augmentation de ce paramètre pendant le chauffage et une diminution pendant le refroidissement. D'autre part, il est à noter que dans la région de coexistence des deux phases, le paramètre a de la phase haute température ne prend pas exactement les mêmes valeurs en température croissante et décroissante. Vers $T = 90^\circ \text{C}$, par exemple, le paramètre a en phase paraélectrique apparaît plus petit en température croissante ; ceci peut signifier l'existence d'un effet de compression de la matrice cristalline dont la conséquence est de décaler la température de la transition vers les hautes températures (la transition ne pouvant se développer complètement qu'au delà de 120°C). La pression locale correspondante, dans le cas de la composition 70/30, est de l'ordre de 100 MPa [8] avec un coefficient $\frac{dT_{tr}}{dP} \sim 0,4 \text{ K/Pa}$ [9].

La variation du paramètre C est reportée sur la Figure 3.8.b, sur laquelle il faut remarquer la diminution de ce paramètre en température croissante ; ceci correspond à une contraction de la maille cristalline dans la direction des chaînes pendant le chauffage. Le pic (001) à partir duquel est extrait le paramètre C est un pic ayant une intensité très faible comparée au bruit de fond et au halo amorphe ; de plus, son intensité décroît fortement lorsque l'échantillon évolue vers la phase haute température ; l'affinement de la position de ce pic - et donc de la séparation des paramètres C ferroélectrique et paraélectrique - est alors délicat ; les zones de coexistence des deux phases ne peuvent donc être indiquées sur la Figure 3.8.b.

Les résultats ci-dessus sont résumés sur le Tableau 3.1, donnant les paramètres a , b et c et le volume de la maille ainsi que son volume. Les valeurs sont prises juste avant le début de la transition pour la phase ferroélectrique et juste après la fin de la transition pour la phase paraélectrique. Les variations relatives des différentes grandeurs sont aussi reportées sur ce Tableau. Il paraît, que lors de la transition, la maille cristalline subit (au chauffage) dans les deux directions \vec{a} et \vec{b} une dilatation d'environ 8,9 % suivant \vec{a} et 10,2 % suivant \vec{b} ; par contre, la maille subit une contraction de 10,8 % suivant \vec{c} . La transition

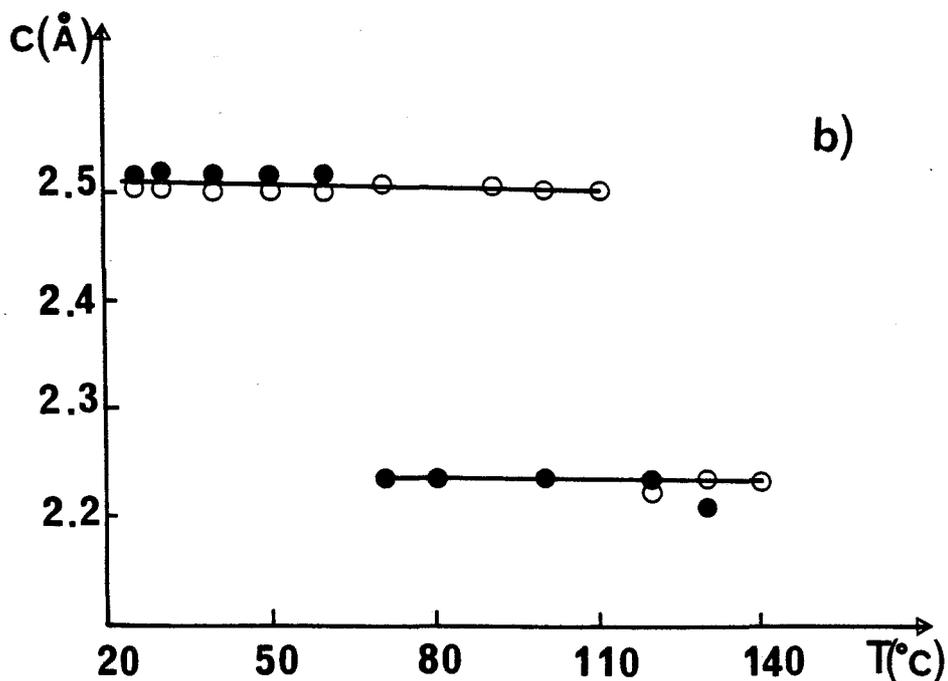
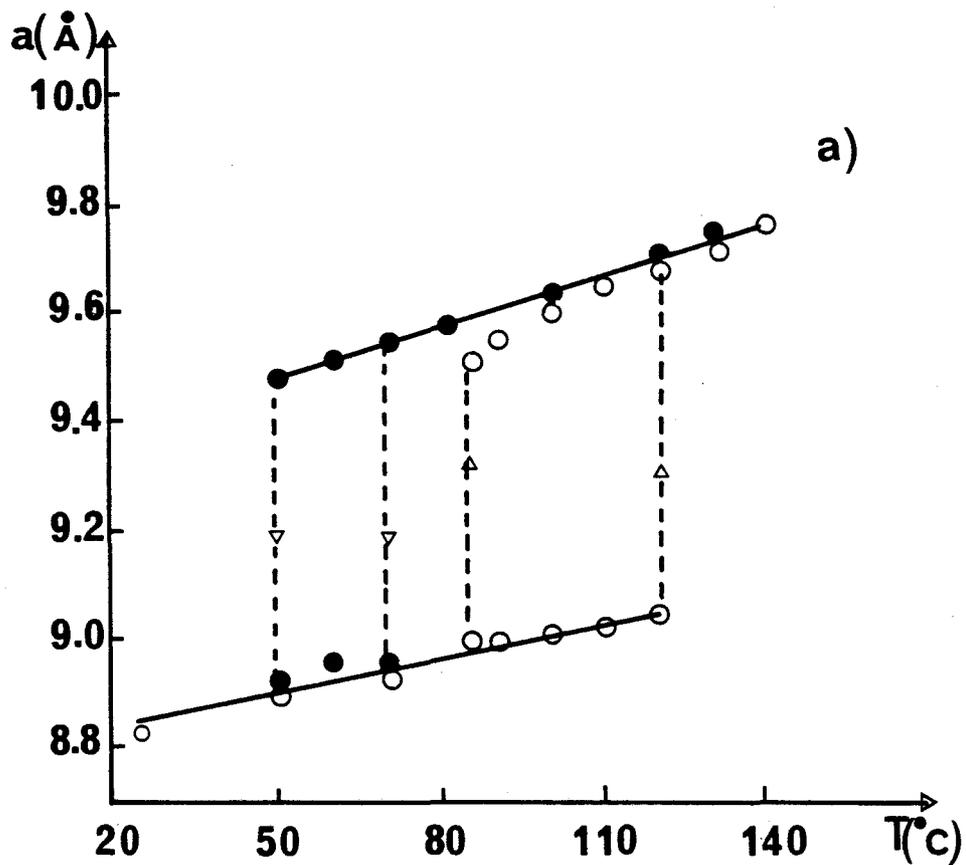


FIGURE 3.8 : Variations des paramètres de la maille a (courbe a) et c (courbe c) en fonction de la température pour le copolymère P(VF₂-F₃E)75/25 non-polarisé. Les traits en pointillé délimitent la zone de coexistence des deux phases au chauffage (flèches vers le haut, symboles vides), et au refroidissement (flèches vers le bas, symboles pleins).

est donc associée à une dilatation anisotrope de volume de la maille de l'ordre de 7,6%. Un tel changement de volume peut s'expliquer en considérant l'existence d'un champ de contrainte, importantes qui prend lieu au sein de la matrice cristalline [10].

3.3.1.3 : Estimation de la taille des cristallites

Pour une poudre cristalline, la taille moyenne des cristallites (mono-cristaux limités par des plans parallèles aux plans cristallographiques considérés) peut être donnée par la formule Scherrer [11] :

$$l_{hkl} = 0,9\lambda/\Delta(2\theta) \cos \theta$$

Où l_{hkl} est la dimension moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), et $\Delta(2\theta)$ la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg attribué aux plans (hkl). Cette formule peut aussi être utilisée pour estimer la taille des régions cristallines (ou longueur de cohérence cristalline) des polymères [11].

Ainsi, la longueur de cohérence fait intervenir la largeur à mi-hauteur du pic de Bragg. Une variation de cette dernière a déjà été constatée sur les digrammes de diffraction : les cristallites du copolymère changent donc de taille lors de la transition. Les valeurs de $\Delta(2\theta)$ déterminées par affinement (la résolution expérimentale égale à $0,3^\circ$ en 2θ étant soustraite) ont permis alors de calculer les différentes longueurs de cohérence dans les deux phases du copolymère. Les résultats obtenus sont reportés sur le Tableau 3.2. La largeur à mi-hauteur du pic (001) en phase ferroélectrique donne une valeur de 120 Å de la dimension des cristallites suivant l'axe des chaînes (direction \vec{C}). Cette valeur diminue notablement en phase paraélectrique, elle est de 30 Å environ. Par contre, la largeur à mi-hauteur du pic (200+110) en phase ferroélectrique donne une valeur d'environ 130 Å perpendiculairement à l'axe des chaînes. cette valeur augmente à 800 Å environ en phase paraélectrique, ce qui témoigne d'une meilleure cohérence cristalline dans cette phase dans le plan perpendiculaire à l'axe des chaînes.

	Ferro T = 80°C (au chauffage)	Para T = 130°C (au chauffage)	$\Delta X/X$ Ferro (X = a;b;c;X)
a (Å)	8,98	9,74	8,9 %
b (Å)	5,1	5,62	10,2 %
c (Å)	2,5	2,23	-10,8 %
V(Å ³)	113,5	122,1	7,6 %

TABLEAU 3.1 : Variation des dimensions a, b et c et du volume de la maille cristalline pendant la transition d'un échantillon P(VF₂-F₃E)75/25 non-polarisé.

		2 θ (deg)	$\Delta(2\theta)$ (deg)	\mathcal{L} (Å)
suivant \vec{c}	Ferro. T. ambiante	35,75	0,7	120
	Para 130°C (chauffage)	40,12	2,9	30
perpendiculaire à \vec{c}	Ferro. T. ambiante	20,24	0,6	130
	Para. 130°C (chauffage)	18,15	0,1	800

TABLEAU 3.2 : Variation de la taille des cristallites dans les phases ferro et paraélectrique d'un échantillon P(VF₂-F₃E)75/25 non-polarisé.

Néanmoins, il faut noter que ces valeurs déterminées à l'aide de la relation de Scherrer, sont à considérer comme des estimations ; en effet, d'une part, l'application de cette relation au cas d'un polymère ne respecte pas son hypothèse de validité, et d'autre part, la détermination des $\Delta(2\theta)$ est peu précise due à la nature composite du pic (200+110) et à la diffraction par les chaînes amorphes se superposant aux pics. Cependant, les variations relatives observées pour la taille des cristallites entre les deux phases peuvent être considérées comme significatives.

La variation, avec la température, de la largeur à mi-hauteur du pic (200+110) montre un affinement notable en phase haute température. Une première interprétation de ce phénomène pourrait être l'évolution du caractère pseudo-hexagonal de la phase basse température vers une vraie symétrie hexagonale en phase haute température. Mais compte tenu qu'à basse température la largeur $\Delta(2\theta)$ est attribué à un effet de taille [12], il apparait que cet affinement provient d'une meilleure cohérence cristalline dans le plan normal à \vec{C} . Ce comportement peut être interprété en considérant, qu'en phase paraélectrique, les axes des chaînes moléculaires sont en moyenne bien définis les uns par rapport aux autres, c'est à dire qu'il y a un ordre intermoléculaire.

Par contre, la diminution notable en phase haute température de la longueur de cohérence le long de l'axe des chaînes pourrait venir d'un désordre intramoléculaire ; en fait un mouvement des molécules autour de l'axe des chaînes a été mis en évidence par diffusion des neutrons sur la composition 70/30 [13]. Ceci est en accord avec des études d'absorption infra-rouge [14, 15] et diffusion Raman [16] qui ont mis en évidence des conformations TG, $T\bar{G}$, T_3G , $T_3\bar{G}$ en phase haute température.

3.3.2 : Echantillon polarisé

3.3.2.1 : *Transition entre la phase ferroélectrique et la phase para*

La Figure 3.9. monte l'évolution avec la température du diagramme de poudres lors du premier chauffage, sous pression atmosphérique, de l'échantillon 75/25 -polarisé. A la température ambiante il y a présence des 3 pics de bragg : un pic composite (200+110) dans la région angulaire $2\theta = 18-22$ degrés et deux pics (001) et (111+201) dans la région $2\theta = 35-45$ degrés.

Lorsque la température augmente, il y a transformation du pic (200+110), présent à température ambiante, en un autre pic à plus petit angle à hautes températures. Ce changement commence vers $T=100^\circ\text{C}$ avec apparition d'un nouveau pic, dans cette région angulaire, correspondant à la phase paraélectrique ; lorsque la température continue à augmenter, ce pic paraélectrique se développe tout en se déplaçant vers les petits angles . A 130°C , la phase ferroélectrique est complètement disparue ; les deux pics (200) et (110) sont équivalents (voir paragraphe 3.3.1.) et il y a présence d'un seul pic : l'échantillon est alors en phase paraélectrique.

Au refroidissement, le pic de la phase paraélectrique persiste jusqu'à 70°C , température à laquelle apparait un second pic correspondant à la réapparition de la phase ferroélectrique. cette température est nettement inférieure à 100°C , température à laquelle correspond le début de la transition lors du chauffage, et marque l'hystérésis thermique de la transition.

Aux grands angles, les deux pics (001) et (111+201) sont plus larges et moins intenses comparés aux pics (200+110).

Dans la phase haute température ($T>130^\circ\text{C}$) le pic (111+201) disparaît complètement tandis que le pic (001) subsiste [17] mais devient plus large et difficilement discernable de l'halo amorphe présent dans cette région angulaire.

Un traitement quantitatif des diagrammes de poudres obtenus aux différentes températures a permis l'évaluation des paramètres des mailles et l'estimation de la taille des cristallites.

3.3.2.2 : Evaluation des paramètres des mailles

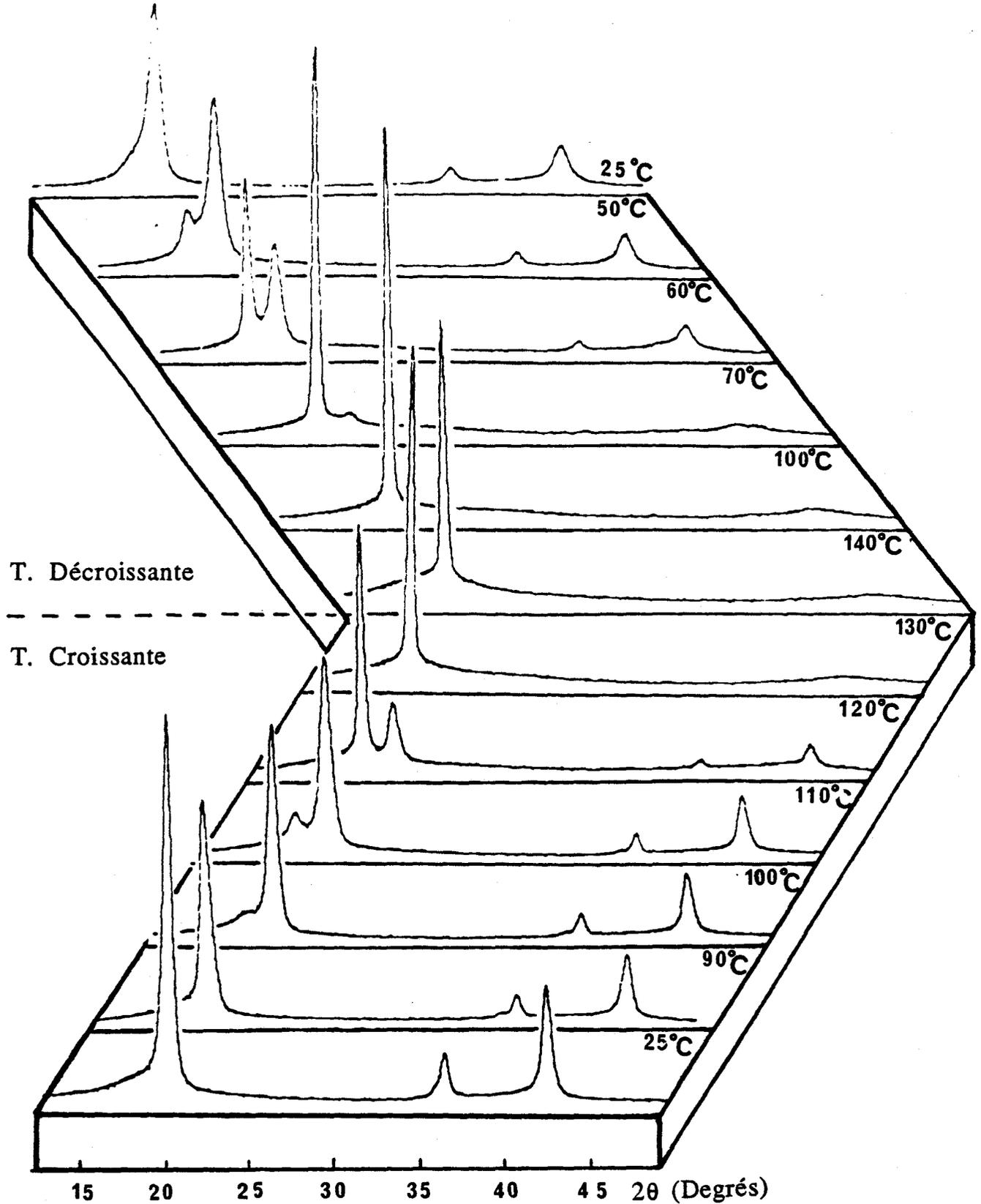


FIGURE 3.9 : Evolution, en fonction de la température, du diagramme de poudres montrant la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique du copolymère P(VF₂-F₃E)_{75/25} polarisé.

Comme dans le cas de l'échantillon non-polarisé, la position angulaire du pic (200+110) donne accès aux distances interchaîne a et $b\sqrt{3}$ ($a/b \neq \sqrt{3}$ à basse température, $a/b = \sqrt{3}$ à haute température), tandis que celle du pic (001) donne le paramètre C suivant la direction des chaînes. La Figure 3.10. donnant les variations de ces paramètres en fonction de la température montre que, là aussi, il s'agit d'une dilatation de a (donc de b) et d'une contraction de C pendant le chauffage. Sur la courbe donnant la variation de a , il est à noter que les paramètres paraélectrique en températures croissante et décroissante sont pratiquement superposés et, que le domaine de coexistence des deux phases est situé environ entre 100°C et 130°C. Au refroidissement ce domaine est situé environ entre 70°C et 50°C.

3.3.2.3 : Estimation de la taille des cristallites

La relation de Scherrer permet de donner d'une estimation de la taille des cristallites à partir des largeurs à mi-hauteur des pics déterminées par le calcul d'affinement. Les résultats obtenus dans les deux phases pour les dimensions des cristallites selon l'axe \vec{C} et dans le plan perpendiculaire à \vec{C} sont résumés sur le Tableau 3.3. Les résultats obtenus à température ambiante après refroidissement de la phase paraélectrique sont aussi reportés sur ce tableau.

Comme dans le cas de l'échantillon non-polarisé, il faut noter qu'il y a affinement du pic (200+110) en phase haute température qui provient d'une meilleure cohérence cristalline dans le plan perpendiculaire à \vec{C} ($\ell = 310 \text{ \AA}$ à 25°C avant chauffage, $\ell = 800 \text{ \AA}$ à 130°C) et qui peut témoigner d'un ordre intermoléculaire. De même, il y a une diminution de cette longueur suivant \vec{C} ($\ell = 140 \text{ \AA}$ à 25°C avant chauffage, $\ell = 35 \text{ \AA}$ à 130°C) qui peut être expliqué par du désordre intramoléculaire.

La comparaison des largeurs à mi-hauteur du pic (200+110) à température ambiante avant et après chauffage, montre que ce pic est moins large avant chauffage qu'après chauffage. Ce comportement peut provenir d'un changement de la taille des cristallites. L'estimation des

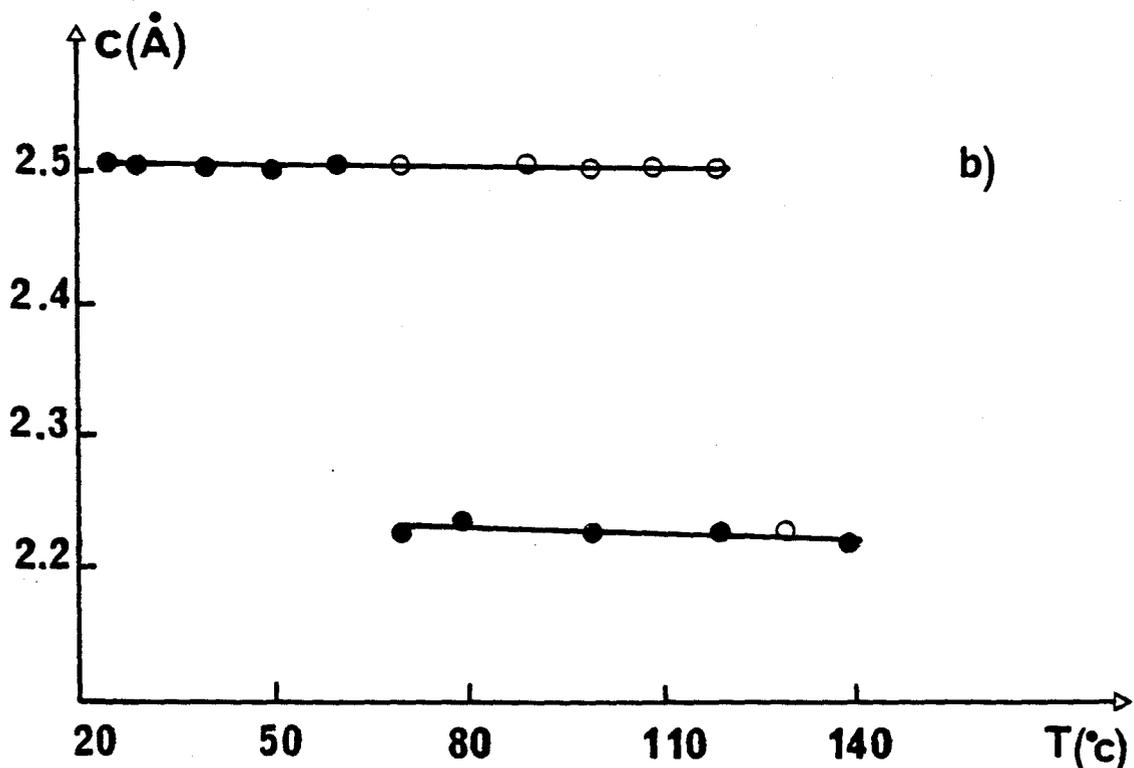
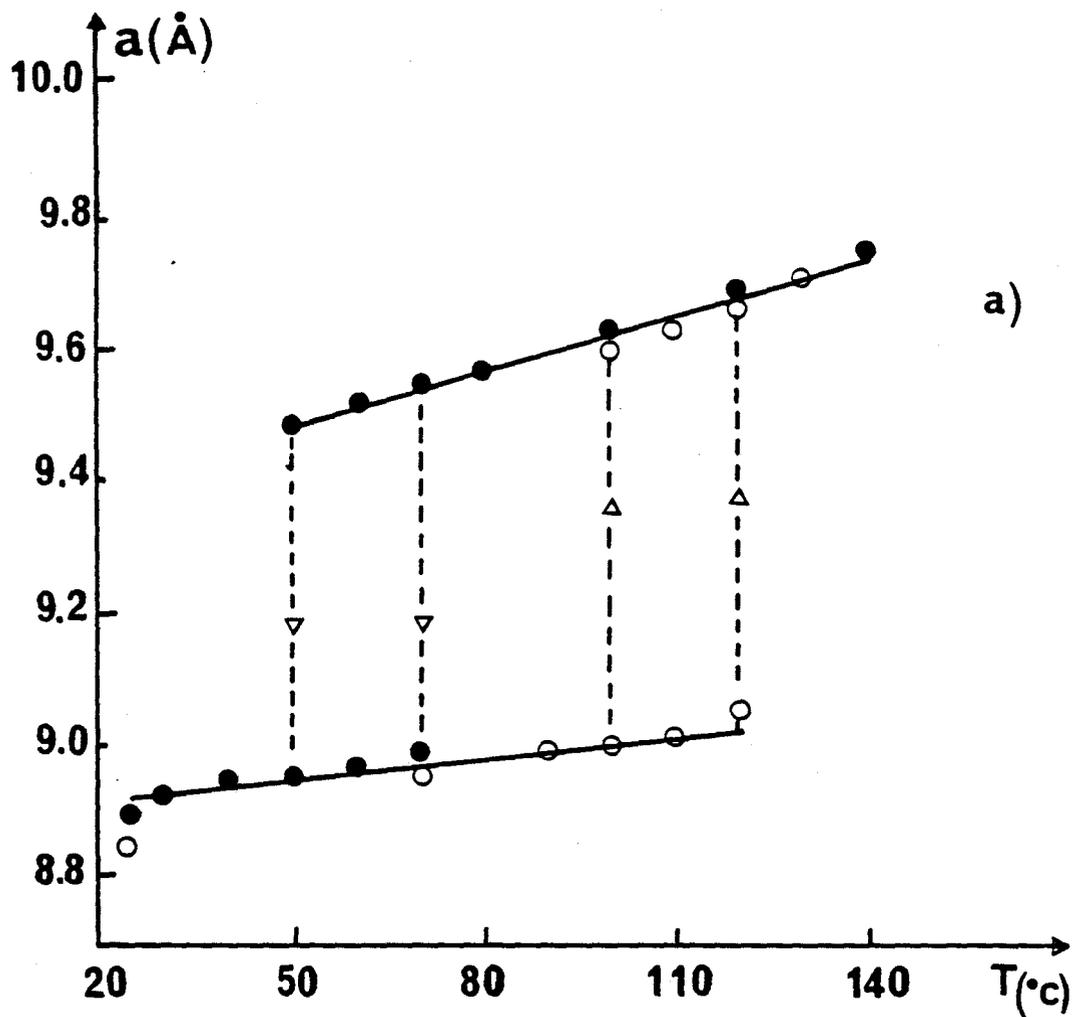


FIGURE 3.10 : Variation des paramètres de la maille a (courbe a) et c (courbe b) en fonction de la température pour le polymère P(VF₂-F₃E) polarisé. Les traits en pointillé délimitent la zone de coexistence des deux phases au chauffage (flèches vers le haut, symboles vides) et au refroidissement (flèche vers le bas, symboless pleins).

		2θ (deg)	$\Delta(2\theta)$ (deg)	\mathcal{L} (Å)
suivant \vec{c}	Ferro. T. ambiante	36,09	0,6	140
	Para. (130°C)	40,33	2,3	35
perpendiculaire à \vec{c}	Ferro. T. ambiante	20,20	0,26	310
	Para. (130°C)	18,21	0,1	800
suivant \vec{c}	T. ambiante après chauffage	36,11	0,83	100
perpendiculaire à \vec{c}	T. ambiante après chauffage	20,15	0,75	110

TABLEAU 3.3 : Variation de la taille des cristallites dans les phases ferro et paraélectriques d'un échantillon P(VF₂-F₃E) 75/25 polarisé.

longueurs de cohérence dans les deux cas montre que suivant la direction perpendiculaire à \vec{C} , les cristallites sont plus petites ($\ell = 100$ Å) lorsque l'échantillon a été initialement chauffé. Ce comportement peut être relié à la polarisation électrique qu'a subie l'échantillon initialement ; lorsque l'échantillon est porté à haute température il perd sa polarisation et se comporte ensuite différemment de l'échantillon de départ.

3.4 : DISCUSSIONS

L'étude diffractométrique en fonction de la température de la transition entre les phases ferro et paraélectrique dans le cas des deux échantillons de P (VF₂-F₃E)75/25 polarisé et non polarisé a montré que cette transformation s'accompagne d'un changement de taille de cristallites et d'une considérable variation de volume anisotrope. En fait, ces comportements lors de la transition sont associés à une réorganisation importante de la micro-structure du copolymère (arrangement des cristallites les unes par rapport aux autres dans la matrice cristalline en liaison avec leurs dimensions et leurs formes) [18].

De plus, il apparaît que les résultats obtenus dans le cas des deux échantillons sont globalement identiques : transition du 1^{er} ordre de type ordre-désordre, avec coexistence de phase et hystérésis thermique important associée à une considérable variation de volume de la matrice cristalline et une importante réorganisation de la microstructure de celle-ci. Cependant, quelques différences résultant de l'effet de polarisation électrique ont été notées.

Tout d'abord, la première différence concerne la température de la transition qui est supérieure dans le cas de l'échantillon polarisé à celle observée pour l'échantillon non-polarisé. Ce fait est attribué au phénomène de nucléation de la phase paraélectrique qui débute à plus haute température pour l'échantillon polarisé, ce comportement pouvant être expliqué par l'existence de régions ferroélectriques créées par l'opération de polarisation qui stabilisent la phase ferroélectrique. La même interprétation a été faite par A. Chalumeau (Thomson-CSF) en constatant l'augmentation de la température et de l'enthalpie de

transition par des mesures de calorimètre différentielle à balayage faites sur des échantillons polarisés et non-polarisés.

* Ensuite, pour la région de coexistence en température des deux phases, il apparaît qu'au chauffage celle-ci est moins large dans le cas de l'échantillon polarisé que dans le cas de l'échantillon non polarisé. En admettant l'existence de champ de contraintes qui se développent au sein du copolymère lors de la transition, ce fait conduit à la conclusion suivante : la transition de la phase ferroélectrique en phase paraélectrique induit moins de contraintes internes lorsque l'échantillon est polarisé que lorsque l'échantillon ne l'est pas. Au refroidissement, la largeur est la même dans les deux cas, car l'échantillon polarisé perd sa polarisation après chauffage à plus haute température en phase paraélectrique, et ne peut plus être différencier d'un échantillon non polarisé.

* De plus, une autre différence peut être observée en comparant les longueurs de cohérence avant chauffage en phase paraélectrique dans la direction perpendiculaire à \vec{c} , dans le cas des deux échantillons. Dans cette direction, la taille des cristallites devient plus grande après polarisation de l'échantillon : 130 Å pourrait être la taille typique d'un domaine ferroélectrique à l'intérieur d'une cristallite de l'ordre de 310 Å [19]. Une même différence est observée pour les longueurs de cohérence de l'échantillon polarisé à température ambiante avant et après chauffage, dû au fait que tout échantillon polarisé se comporte comme un non-polarisé après chauffage.

En fin pour avoir accès à une étude comparative profonde des deux échantillons, il apparaît qu'il faudrait entreprendre une analyse de la microstructure du copolymère. Une telle analyse a été entreprise sur la composition 70/30 par J.F Legrand [20, 21, 22] à l'aide de la diffraction des rayons X aux petits angles (juste au voisinage du faisceau direct). Ils ont pu observer l'influence de la polarisation sur la microstructure du copolymère en calculant :

- les surfaces de repliement des interfaces cristal-amorphe et leur inclinaison par rapport aux plans réticulaires,

- la variation de la densité cristalline le long de l'axe de fibre : les lamelles cristallines.

3.5 : CONCLUSION

L'exploitation de la diffraction des rayons X aux grands angles ($2\theta = 17-23^\circ, 34^\circ-45^\circ$) a donné des informations sur la transition que présente le copolymère P(VF₂-F₃ E) 75/25 entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique.

Que l'échantillon soit polarisé ou non, il s'agit d'une transition du 1^{er} ordre de type ordre-désordre, étalée sur un large intervalle de température, formant le domaine de coexistence des deux phases cristallines, avec un hystérésis thermique important et une considérable variation de volume. Des différences ont cependant été relevées concernant les températures de transitions, les régions de coexistences des phases et les longueurs de cohérences des cristallites.

La transition ferro-paraélectrique s'accompagne d'une réorganisation importante de la microstructure. Une étude de celle-ci effectuée par J.F Legrand et al sur la composition 70/30 leur a permis de proposer une description cohérente de la microstructure dans l'espace direct : élaboration d'un modèle d'empilement de zones amorphes et de zones cristallines.

Mais il faut noter que cette étude, effectuée à l'aide des mesures de diffraction aux petits angles, nécessite un montage expérimental bien adapté (LURE à Orsay) : faisceau des rayons X très intense (utilisation d'un générateur non habituel), bien collimaté (pour observer le voisinage du faisceau direct) et bien localisé au niveau du détecteur (pour obtenir une meilleure résolution). Compte tenu de ces conditions sévères qui ne sont pas encore réalisables au laboratoire nous avons arrêté l'étude par diffraction des rayons X sans analyser la microstructure du copolymère qui d'ailleurs paraît indispensable pour une caractérisation complète de la transition. Cependant, un autre aspect de la caractérisation a été entrepris ; il s'agit de l'analyse thermobarométrique sous pression : c'est l'objet du chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] : A. GUINIER
" Théorie et technique de la radiocristallographie
2^e Edition Dunod
- [2] : Notice Détecteur Courbe
- [3] : K. Tashiro, K. Takano, M. Kobayashi, H. Tadokoro
Polymer, vol.25, p.195 (1985)
- [4] : K. Tashiro, K. Takano, M; Kobayashi, H. Tadokoro
Polymer, Vol.25, p. 195 (1985)
- [5] : N. Takahashi, A. Odajima
Ferroelectrics, vol.32, p.23 (1985)
- [6] : J.F. Legrand, P. Delzenne, J. Lajzerowicz
IEEE. Trans. Ultrasonics, Ferroélectrics and Frequency control, 33,
816 (1986)
- [7] : J.F. Legrand
Ferroélectrics, vol. 92, pp303-317
- [8] : [6]
- [9] : Koizumi, N. Haikawa, H. Habuka
Ferroelectrics, vol. 57, p99, (1984)
- [10] : L.E. Alexander
"X. Ray Diffraction Methods in Polymer Science " chapitre 7
- [11] : J.F Legrand, P. Delzenne, J. Lajzerowicz
Proc. of the International Symp on the Appl. of Ferroelec
(ISAF86) Ed. by wood. Lehigh University, Bethlehem Pa.,1986
- [12] : G.T. Davis, T. Furukawa, A.J Lovinger, M.G. Broadhurst Macromol,
15, 329, (1982)

- [13] : M. Abenoz, A. Armengand
Réunion Française de Polymères Ferroélectriques, Biviers (1985)
- [14] : J.F Legrand, J. Lajzerowicz, B. Berge, P; Delzenne, F. Macchi
Ferroélectrics, vol.78, p 151 (1988)
- [15] : P. Delzenne
Thèse, Université technologique scientifique et médicale de
Grenoble (france), Avril (1986).

CHAPITRE 4

ETUDE PAR ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE

INTRODUCTION

Dans la plupart des techniques actuelles de mise en oeuvre des polymères, les conditions opératoires : la température et la pression, ont une influence considérable sur le produit final. Les techniques habituelles d'analyse (analyse thermique différentielle, dilatométrie, rayons x...) permettent de suivre le comportement des matériaux en fonction de la température. Ces techniques sont le plus souvent suffisantes pour prévoir le comportement des polymères dans les conditions habituelles d'utilisation, mais non lors de leur mise en oeuvre, le polymère étant soumis à des températures et des pressions le plus souvent très élevées.

La connaissance du comportement des polymères dans des gammes de températures et de pressions autres que les conditions ambiantes passent par le développement de nouvelles méthodes. L'analyse thermobarométrique (A.T.B) utilisée avec succès dans le cas des cristaux liquides, se trouve être une méthode d'analyse bien adaptée à l'étude des polymères sous pression. L'objet de ce chapitre est la présentation de l'étude du comportement sous pression de copolymères P(VF₂-F₃ E) effectuée par ATB dans le but de tracer les diagrammes de phases pression-température et déterminer les caractéristiques thermodynamiques de ces polymères ferroélectriques. Il est important de noter ici que ces études sont les premières effectuées par A.T.B sur des transitions solide-solide dans les polymères.

4.1 : L'ANALYSE THERMOBAROMETRIQUE

4.1.1 : Principe

L'analyse thermobarométrique (A.T.B) consiste à enregistrer en fonction de la température les variations de pression de l'échantillon dans des conditions isochores [1]. Ainsi, toute variation de volume issue d'une variation de température se traduit par une variation de pression. L'enregistrement simultané de la pression et de la température $P=f(T)$ est appelé thermobarogramme. Cette méthode d'analyse est

particulièrement bien adaptée à la détection des transitions entre phases condensées de corps purs et de mélanges binaires.

4.1.2 : Application à l'étude des transitions de phase

4.1.2.1 : *Thermobarogramme et Diagramme de phases*

Sur la Figure 4.1 est schématisée, dans un espace pression-volume Température, la surface d'état (S_M) d'un matériau présentant deux phases stables notées (1) et (2) séparées par une transition caractérisée par une zone de coexistence des deux phases notées (1 + 2). La projection de la surface (S_M) sur le plan (P-T) fournit le diagramme de phase (P-T). Celui-ci est constitué de 3 zones différentes : 2 zones correspondant aux phases notées (1) et (2), séparées par une zone diphasée (1+2) correspondant au domaine pour lequel les deux phases (1) et (2) sont en équilibre. Les lignes séparant la zone de coexistence des zones (1) et (2) correspondent respectivement au début et fin de transition.

Toute expérience d'A.T.B. ayant lieu à volume constant sera caractérisée, dans l'espace P.V.T., par une surface d'état plane S_C . Lorsque la température varie, le point représentatif du matériau se déplace sur la courbe (C), intersection des deux surfaces (S_M) et (S_C). La projection de la courbe C, sur le plan (P-T) constitue le thermobarogramme (Courbe C', Figure 4.1).

A partir d'un réseau de thermobarogrammes obtenu pour des conditions initiales d'expérimentation différentes, il est possible de tracer point par point les lignes de séparation de phase, et donc d'obtenir la diagramme de phases.

4.1.2.2 : *VTransition du 1er ordre d'un corps pur*

Dans le cas d'une transition de premier ordre d'un corps pur, la zone diphasée (1+2) se réduit à une surface perpendiculaire au plan (P-T) dans l'espace P-V-T. Sa projection sur le plan (P-T) est alors une ligne qui se confond avec la partie du thermobarogramme correspondant à la transition.

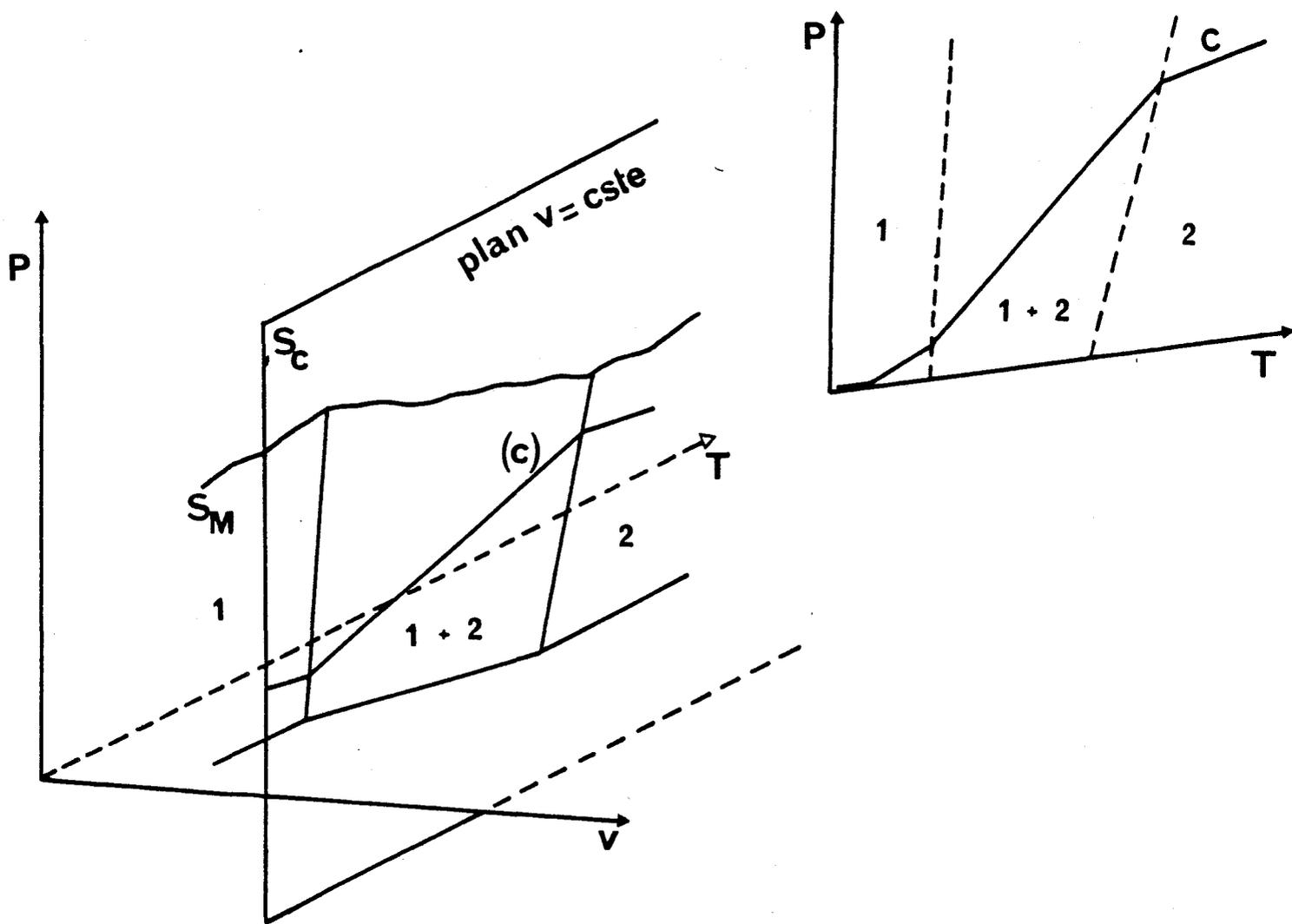


FIGURE 4.1 : Schématisation, dans un espace pression-volume-température, et par la projection dans le plan pression-température des courbes d'analyse thermobarométrique

- S_M : surface d'état du matériau
- S_C : surface d'état de la courbe contenant le matériau
- courbe C : intersection de S_M et S_C
- courbe C' : thermobarogramme.

La pente de cette ligne est donnée par la relation de Clapeyron :

$$(dP/dT)_e = \Delta H/T\Delta V \quad [2]$$

où ΔH et ΔV sont respectivement les variations d'enthalpie et de volume molaire sous la pression P et à la température T .

En dehors de la transition, à volume constant, seuls interviennent dans l'expression de la pente du thermobarogramme les coefficients de dilatation thermique α et de compressibilité isotherme χ :

$$(dP/dT)_V = \alpha/\chi \quad [3]$$

L'accroissement de pression pendant la transition est donné en première approximation par la relation

$$(\Delta P)_T = \frac{1}{\alpha} \frac{\Delta V}{V} \left[\left(\frac{dP}{dT} \right)_V^{-1} - \left(\frac{dP}{dT} \right)_e^{-1} \right] \quad [1]$$

le thermobarogramme obtenu dans le cas d'une transition du premier ordre d'un corps pur a donc l'allure de la Figure 4.2.

4.1.2.3 : Transition du second ordre d'un corps pur

Dans le cas de la transition du second ordre d'un corps pur par la zone diphasée (1+2) se réduit à une ligne dans l'espace (P-V-T), c'est à dire aussi à une ligne dans le plan (P-T), constituant la séparation entre les deux zones monophasées (1) et (2) (Figure 4.3.). Aux transitions du second ordre, les coefficients de dilatation thermique α et de compressibilité isotherme χ subissent une discontinuité sans qu'apparaissent de variations de volume et d'enthalpie. Les pentes du thermobarogramme dans les deux phases (1) et (2) sont respectivement

$$\frac{\alpha_1}{\chi_1} \text{ et } \frac{\alpha_2}{\chi_2} \quad [3]$$

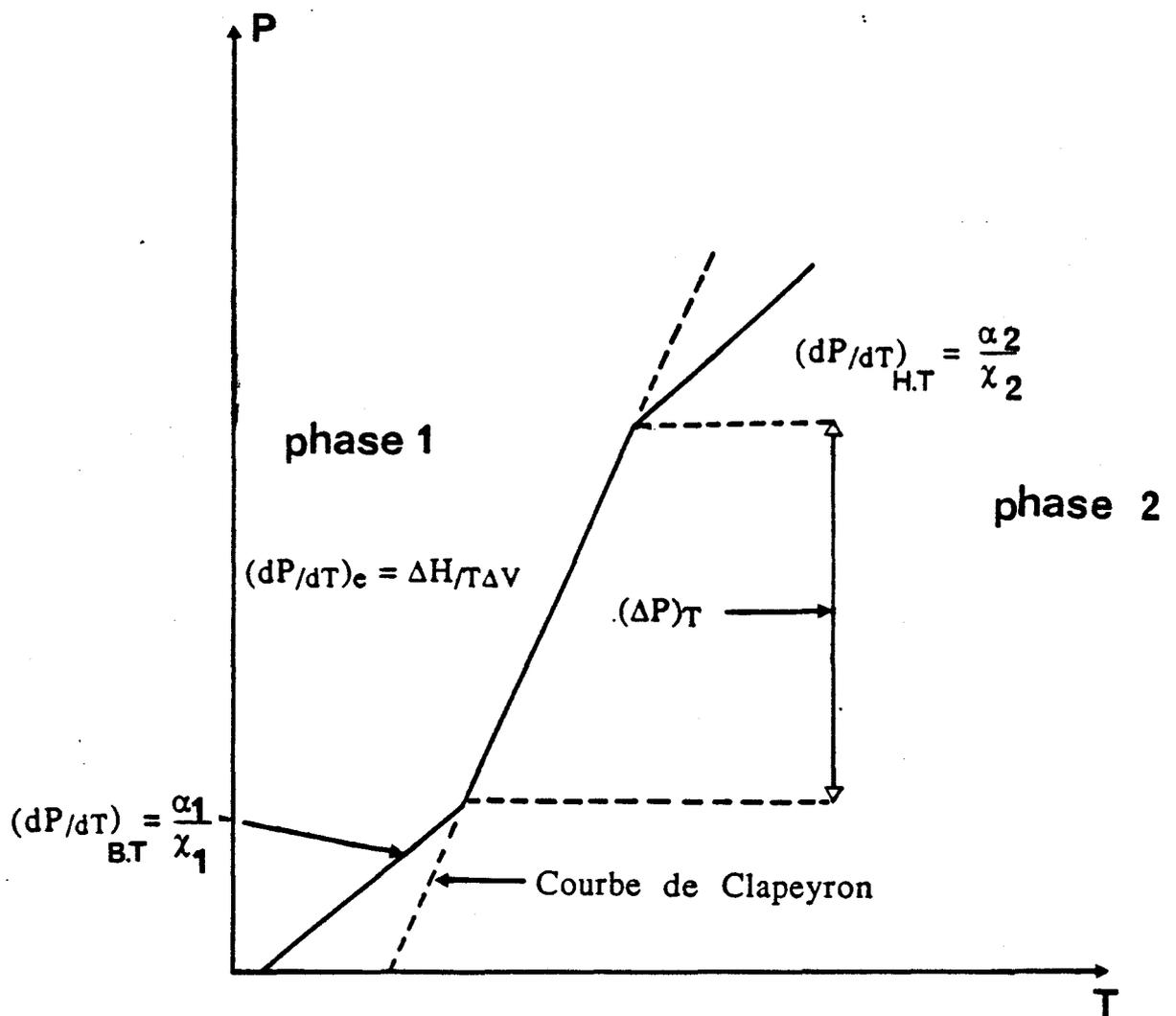


FIGURE 4.2: Allure générale du thermobarogramme pour une transition du 1er ordre d'un corps pur.

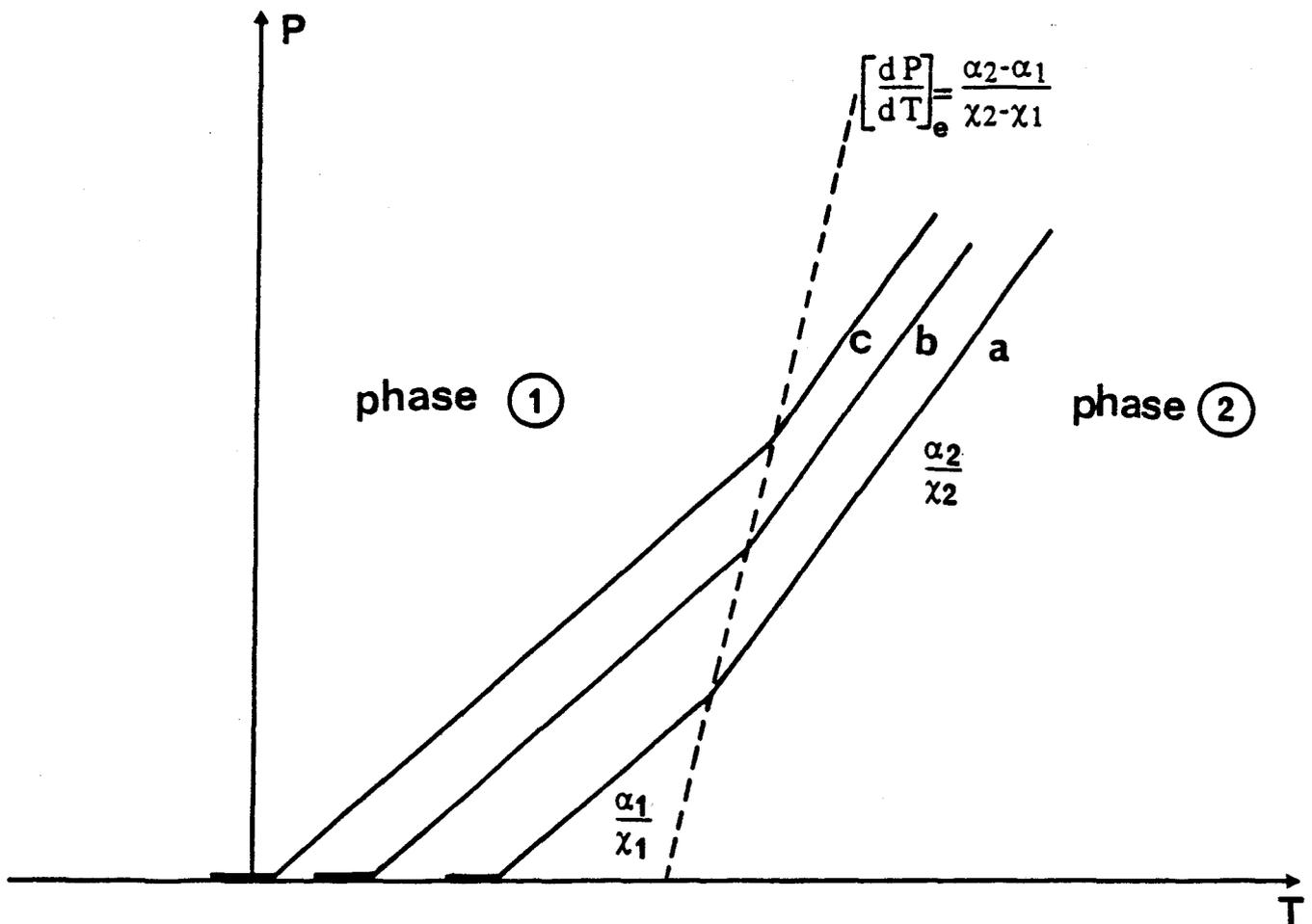


FIGURE 4.3 : Allure générale des thermobarogrammes pour une transition du second ordre d'un corps pur, les courbes a, b et c correspondent à trois enregistrements obtenus à partir de conditions initiales différentes.

La pente de la ligne d'équilibre entre les deux phases (Figure.4.3.) est donnée par

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\alpha_2 - \alpha_1}{\chi_2 - \chi_1}$$

4.1.2.4 : Cas des mélanges

Le calcul des thermobarogrammes de mélanges a été développé par J. M. Buisine [1] dans le cas de la fusion eutectique et dans le cas de la transition entre phases fluides (caractérisée par un fuseau d'équilibre), de solutions binaires parfaites. Bien qu'utilisant une expression simple du potentiel chimique (du type $RT \log x$ avec R : constante de gaz parfait et x : concentration) le calcul conduit à des expressions littérales complexes pour les pentes et les accroissements de pression aux transformations de phases qui sont peu utilisables par le fait qu'elles contiennent de nombreuses constantes thermodynamiques qui sont le plus souvent inconnues.

Dans le cas des copolymères étudiés, chaque macromolécule contient les deux constituants de base VF_2 et F_3E , ce qui permet de considérer les échantillons comme des corps purs. Cependant, le fait que les chaînes moléculaires ont des longueurs différentes entraîne que les copolymères sont en fait des mélanges de plusieurs corps. De plus, l'existence d'interactions dipolaires au sein du copolymère implique que "la solution" de copolymère ne peut être considérée comme parfaite. Pour ces deux raisons, il apparaît difficile, dans le cas de nos copolymères d'entreprendre un calcul théorique des pentes et des accroissements de pression à la transition ferro -paraélectrique.

Toutefois, il apparaît que les enregistrements devront être identifiés à des thermobarogrammes de mélange ; la transition s'étalera donc sur un intervalle de température et de pression plus ou moins large, correspondant à la zone de coexistence des deux phases ; la pente du thermobarogramme au cours de la transformation sera nécessairement plus faible que les lignes de séparation de phase du diagramme de phase. Les allures prévues pour les diagrammes de phase P-T et les thermobarogrammes sont données sur la Figure 4.4.

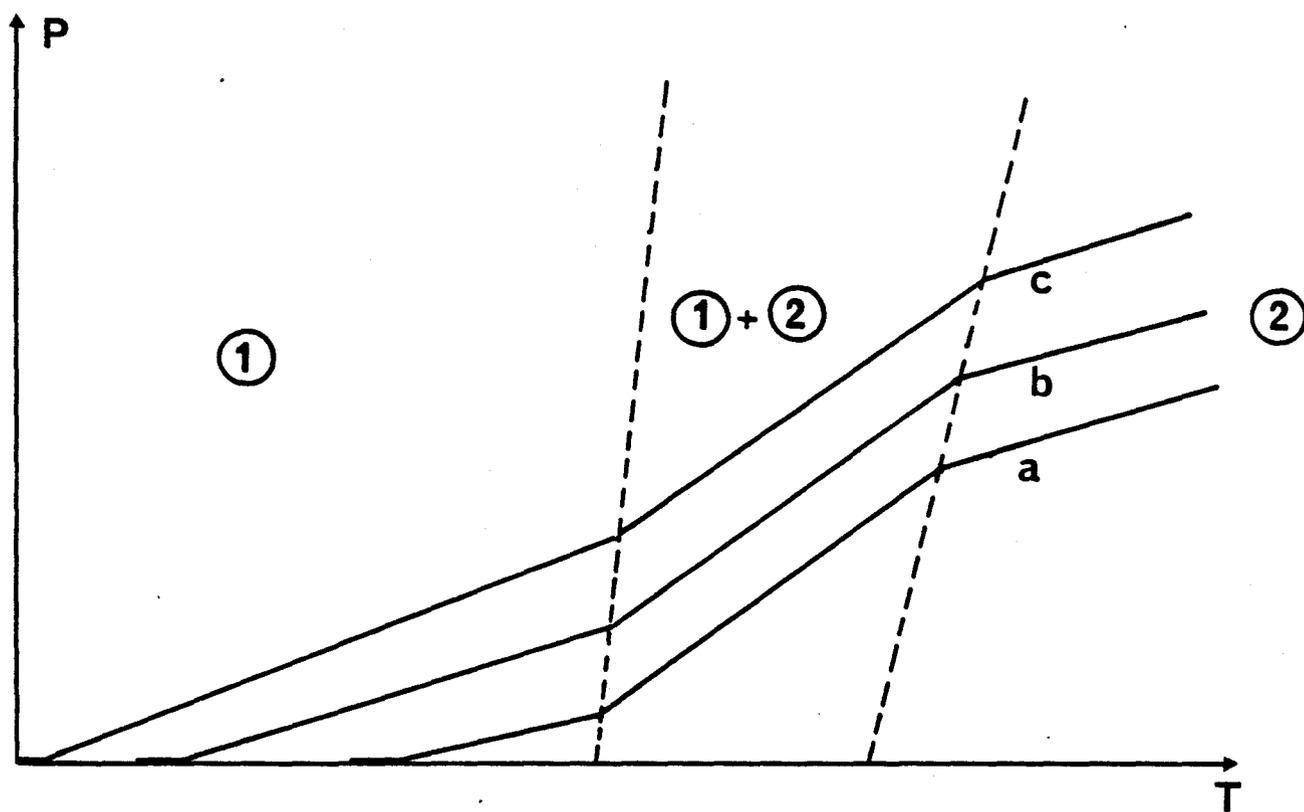


FIGURE 4.4 : Allure générale du diagramme de phases pression-température (ligne en pointillé) et réseau des thermobarogrammes (courbes a, b et c) dans le cas d'un mélange présentant une transition du premier ordre.

Pour obtenir le diagramme de phase (P-T), il faut alors disposer d'un réseau de thermobarogrammes : chaque thermobarogramme donne deux points correspondant aux deux changements de pente. Ces points correspondent respectivement au début et à la fin de la transition. Le réseau de thermobarogrammes donne alors deux ensembles de points constituant les deux lignes de séparation entre la zone diphasée et les deux zones monophasées.

4.2. MONTAGE EXPERIMENTAL

4.2.1 : Métabolémètre

Le métabolémètre est un appareil d'analyse thermobarométrique conçu pour l'étude sous pression des transitions entre phases condensées de composés purs ou mélanges disponibles en très faible quantité. Il permet de mesurer et d'enregistrer la pression dans une enceinte métallique à l'aide d'un capteur à membrane métallique, en fonction de la température relevée par un thermomètre à résistance.

Dans sa présentation complète (Figure 4.5.a) [4], il est constitué d'une cellule de pression-température, disposée sur un boîtier de commande contenant les cartes électroniques du système, d'un module de pilotage et d'un micro-ordinateur, associé à une table traçante et une imprimante.

Le module de pilotage est utilisé pour le contrôle du chauffage et du refroidissement de la cellule et pour l'acquisition des couples pression-température dans des tableaux de valeurs ; l'entrée des données, les commandes manuelles ainsi que les traitements des résultats sont effectués à l'aide du micro-ordinateur. La cellule de mesure pression-température (Figure 4.5. b) est constituée d'un capteur de pression fixé sur un creuset en acier dans lequel est usinée une cavité correspondant à l'emplacement de l'échantillon, le capteur de pression étant utilisé comme fond de cette cavité. la cellule est fermée à l'aide d'un couvercle en acier solidaire d'un bras articulé muni d'un système mécanique à vis. l'étanchéité est assurée par un joint plat annulaire en étain. Un élément chauffant est bobiné autour du creuset.

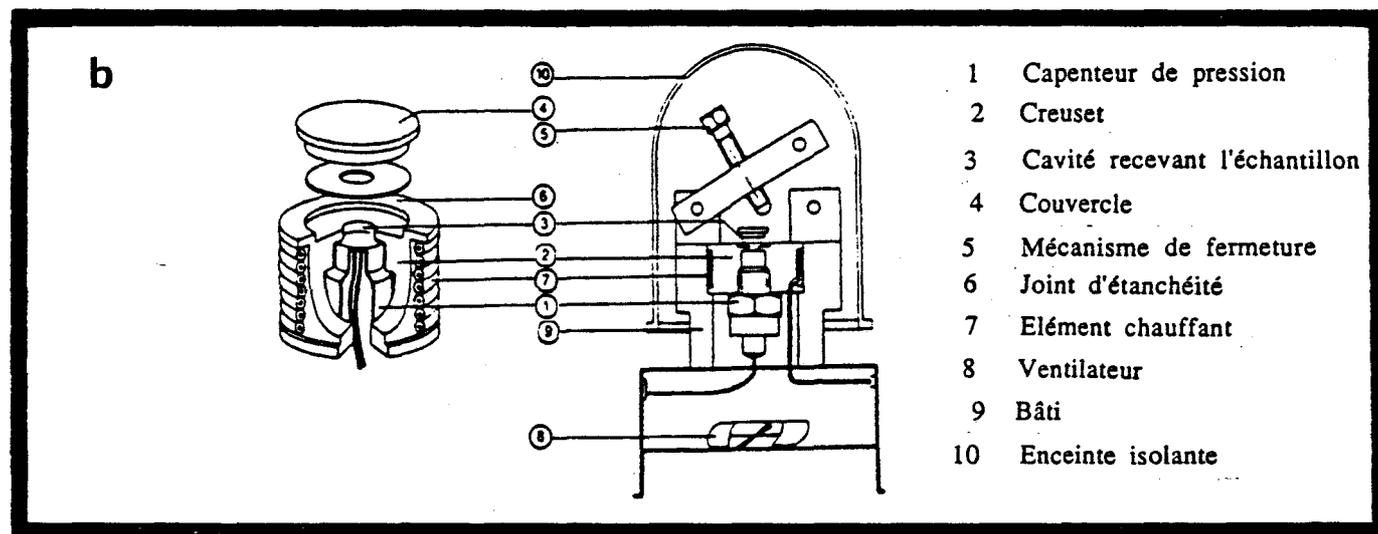
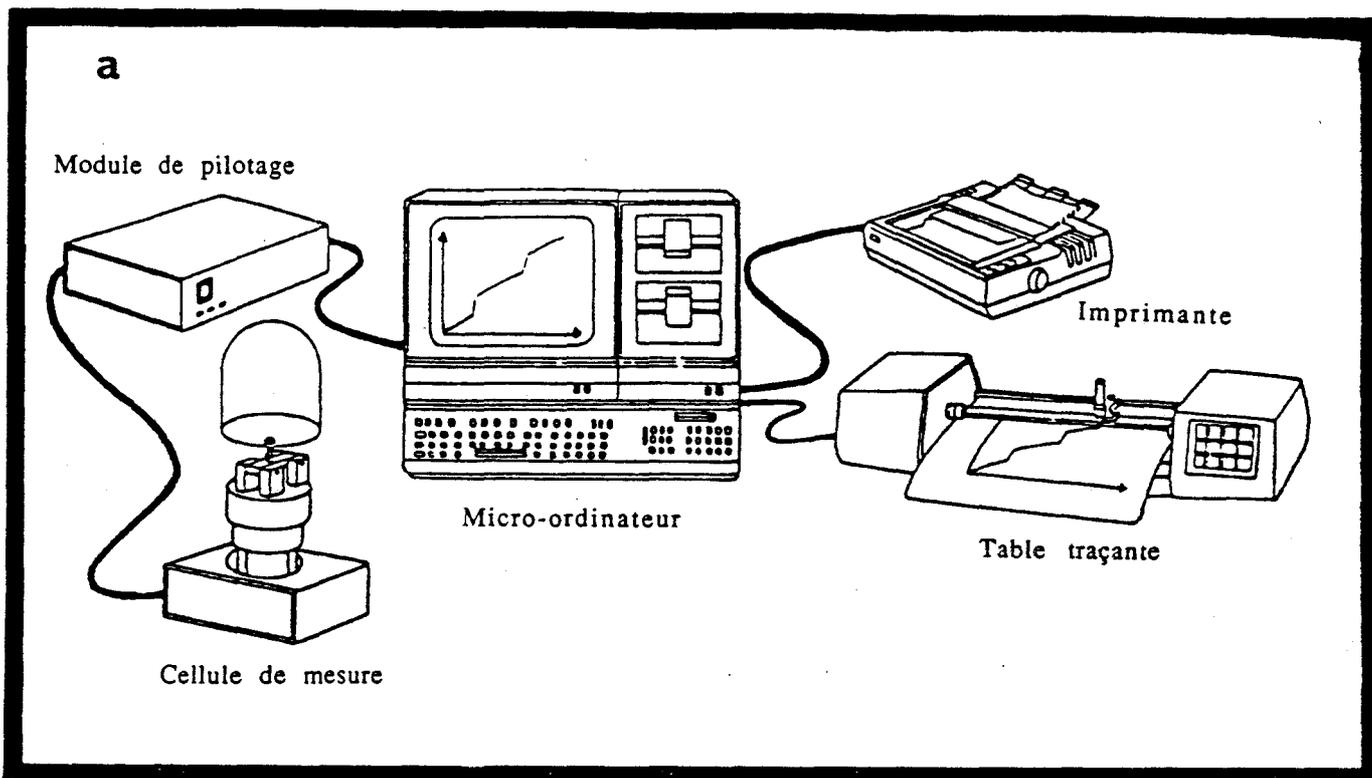


FIGURE 4.5 : a - Configuration générale du métabolémètre
b - Cellule de mesure

La température est détectée à l'aide d'une résistance au platine située au voisinage immédiat de la cavité. La cellule est placée sur un support en acier et isolée de l'extérieur par une enceinte thermique en verre. Un ventilateur situé sous la cellule pression-température est utilisé pour le refroidissement.

4.2.2 : Procédure expérimentale

4.2.2.1. : *Remplissage et fermeture de la cellule de mesure*

La préparation d'une expérience d'analyse thermobarométrique consiste essentiellement à remplir convenablement la cavité et à fermer hermétiquement la cellule de mesure, les échantillons de copolymères sont tout d'abord découpés en petits fragments qui sont introduits ensuite dans la cavité. Pour que le composé emplisse convenablement la cavité il faut, alors le porter à une température supérieure à sa température de fusion puis le refroidir tout en exerçant une pression à l'aide de la vis de fermeture. Cette pression sert à évacuer les gaz pouvant être emprisonnée avec l'échantillon dans la cellule. Cette opération de remplissage est répétée jusqu'à ce que la cavité soit totalement remplie. l'éventuel excès du produit est ensuite raclé. Enfin la cellule est formée.

4.2.2.2 : *Exécution d'une expérience*

L'exécution d'une expérience consiste à effectuer l'enregistrement de la variation de pression en fonction de la température de l'échantillon enfermé dans la cellule. Cependant ; afin d'obtenir des enregistrements exploitables, il est nécessaire de définir correctement les conditions initiales de l'expérience.

a) *Conditions initiales de l'expérience*

Le capteur de pression utilisé ne mesure que des pressions relatives ; il est alors nécessaire de déterminer la ligne de base correspondant au zéro de pression (en fait la pression atmosphérique). S'il existe un petit volume libre entre l'échantillon et le couvercle de la cellule, la pression n'augmente pas immédiatement lorsque débute le

chauffage ; l'enregistrement donnera alors la ligne de base. Lorsque tout le volume libre aura été rempli par la dilatation du corps, la pression augmentera dans la cellule.

Pour que les thermobarogrammes soient exploitables, il est alors nécessaire de commencer les enregistrements à une température plus basse que celle correspondant au décrochage de la ligne de base. Cette température peut être déterminée de façon approchée en visualisant l'évolution de la pression dans la cellule fermée lors d'un premier chauffage rapide obtenu à l'aide des commandes accessibles par le programme de remplissage.

b) Procédures d'obtention d'un réseau de thermobarogrammes

Comme nous l'avons déjà mentionné, pour pouvoir obtenir un diagramme de phases du corps étudié, il est nécessaire de disposer d'un ensemble de thermobarogrammes tels que pour une même température, la pression soit différente. Ceux-ci peuvent être obtenus à partir d'expériences effectuées dans des conditions initiales différentes.

Il existe deux moyens pour changer les conditions initiales :

- Mettre une quantité plus importante - ou plus faible - de produit dans la cellule, ce qui revient, en changeant le remplissage, à modifier la température pour laquelle le décrochement en pression aura lieu ; cette procédure correspond donc à la confection d'un nouvel échantillon.

- Diminuer le volume libre compris entre l'échantillon et le couvercle en serrant davantage la vis de fermeture ce qui revient, sans changer le remplissage, à modifier la température pour laquelle le décrochement en pression aura lieu, ainsi par serrages successifs, il est possible de balayer le diagramme de phases (P-T).

4.3 : RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'objet de ce paragraphe est la présentation des résultats d'A.T.B obtenus pour les deux compositions ; 75/25 et 70/30 de P(VF₂-F₃E).

Il faut remarquer tout d'abord que par A.T.B, aucun effet de polarisation ne peut être observé ; en effet le remplissage convenable de la cellule nécessite la fusion de l'échantillon, ce qui entraîne une perte de la polarisation initiale avant toute mesure. Les échantillons étudiés par cette technique sont alors nécessairement non-polarisés.

Par contre, l'étude de l'influence d'un effet de recuit de l'échantillon est tout à fait possible avec cette technique d'analyse. Ainsi les expériences ont porté sur 4 types d'échantillons :

- un échantillon non-polarisé, recuit de composition 75/25
- un échantillon non-polarisé, recuit de composition 70/30
- deux échantillons non-polarisés, non recuits, l'un de composition 70/30 et l'autre de concentration en VF₂ légèrement supérieure à 70 (>70).

Enfin, il s'est avéré, au cours de nos études, que cette technique d'analyse était bien adaptée à l'étude de ces copolymères. Outre la transition ferro-paraélectrique, la fusion a aussi été traitée pour les échantillons non-recuits de composition 70/30, (>70) en vue d'obtenir, dans ces cas, un diagramme de plan P-T complet .

4.3.1 : Composition 75/25 - Echantillon recuit, non polarisé

4.3.1.1 : *Transition entre la phase ferroélectrique (F) et a phase paraélectrique (P)*

Sous la pression atmosphérique la transition est étalée en température, et le sera par conséquent aussi sous haute pression. D'autre part, la plage de fonctionnement du métabolémètre est limitée à une pression de 1200 bars, qui se trouve généralement atteinte avant que la phase paraélectrique ne soit entièrement apparue.

Pour ces deux raisons, la transition a été étudiée en deux parties : la première correspondant à la mise en évidence du passage de la phase

ferro F à l'équilibre ferro-para ($F \rightarrow F+P$) et la seconde correspondant à la mise en évidence du passage de l'équilibre ferro-para à la phase para ($F+P \rightarrow P$). Un exemple de thermobarogramme enregistrés pour chacun des deux cas est reporté sur la figure 4.6.

Le thermobarogramme relatif à la première étape comprend trois parties remarquables :

- Une ligne de base (pratiquement confondue avec l'axe des températures) correspondant au zéro de pression.
- Une portion de droite de pente environ égale à $8 \text{ bars}/^\circ\text{C}$, correspondant à la dilatation de la phase ferroélectrique. Cette pente est égale au rapport $\frac{\alpha}{\chi}$ dans la phase ferroélectrique (c.f paragraphe 4.1.2.2).
- Une dernière portion de droite de pente égale à $18 \text{ bars}/^\circ\text{C}$ en moyenne, correspondant au domaine de coexistence des deux phases ferro et paraélectrique. (dilatation du système biphasique F+P).

Le lieu de changement de pente entre ces deux dernières portions de thermobarogramme correspond à l'apparition de la phase paraélectrique (le début de la transition). L'extrapolation des parties rectilignes conduit à un point dont les coordonnées ($P_D; T_D$) correspondent au début de la transition sous pression.

Le 2^{ième} thermobarogramme relatif à la 2^{ième} étape de la transition, lui aussi comprend trois parties remarquables :

- La ligne de base,
- La portion de droite de pente $18 \text{ bars}/^\circ\text{C}$ environ, correspondant au domaine de coexistence des deux phases.
- Une partie haute température qui représente la dilatation de la phase paraélectrique, sa pente $\frac{\alpha}{\chi}$ est de l'ordre de $6 \text{ bars}/^\circ\text{C}$.

Le lieu de changement de pente entre ces deux parties du thermobarogramme indique la disparition totale de la phase ferroélectrique (fin de transition). L'extrapolation des parties rectilignes de ces deux parties conduit au point de coordonnées ($P_F; T_F$) correspondant à la fin de transition sous pression.

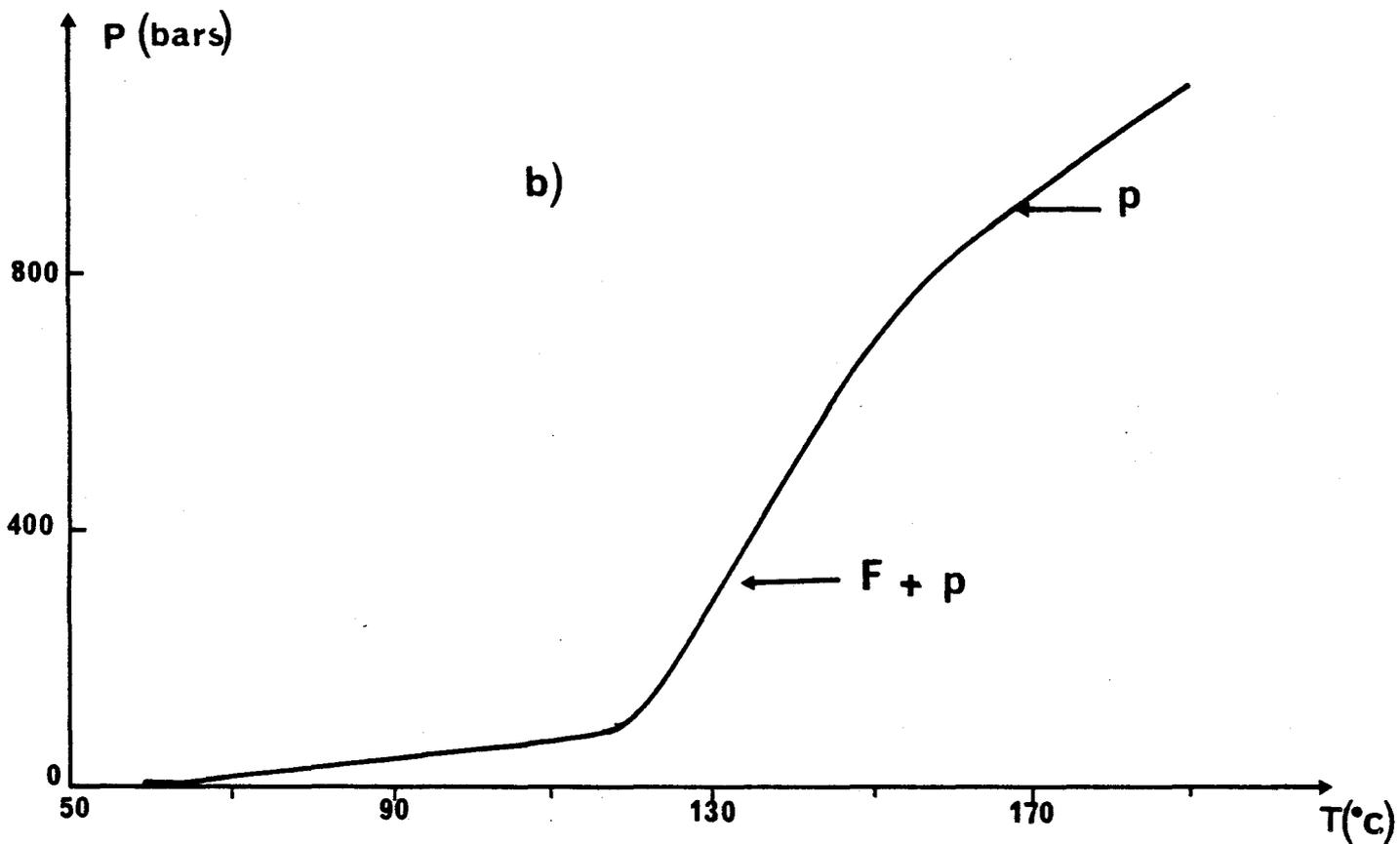
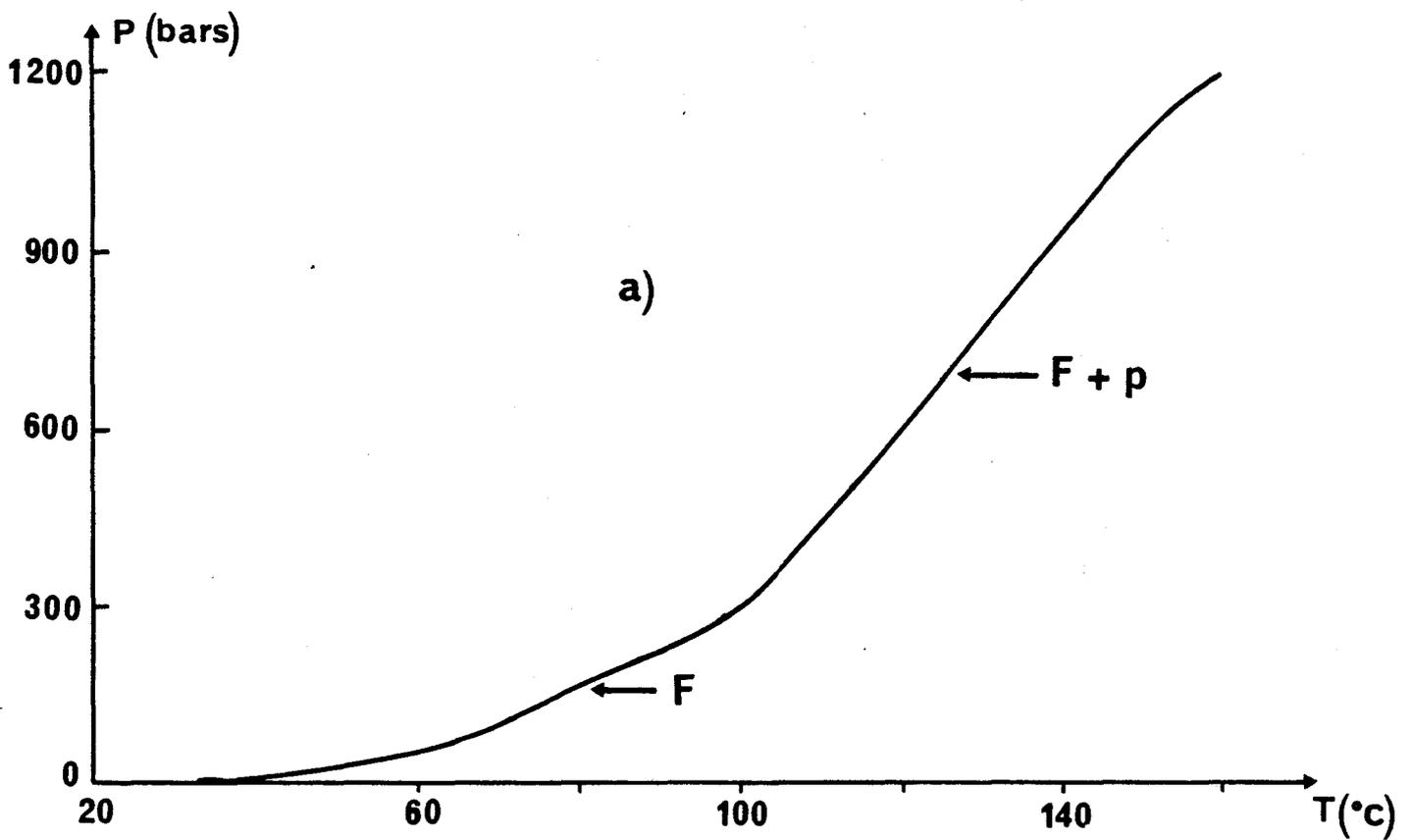


FIGURE 4.6 : Exemples de thermobarogrammes obtenus pour P(VF₂-F₃E) 75/25 recuit non polarisé montrant
 a - l'apparition de la phase paraélectrique
 b - la disparition de la phase ~~paraélectrique~~ ferro

4.3.1.2. : *Hystérésis thermique*

La figure 4.7. montre un exemple de thermobarogramme présentant l'hystérésis thermique que possède la transition.

La partie correspondant au chauffage comprend trois portions :

- la ligne de base,
- la zone de coexistence des deux phases,
- la zone de la phase paraélectrique

L'extrapolation des parties rectilignes de ces deux dernières zones donne le point (changement de pente) de fin de transition pendant le chauffage. La température correspondante est de l'ordre de 140°C.

De même, la partie correspondant au refroidissement comprend elle aussi trois portions :

- la zone de la phase paraélectrique qui subsiste jusqu'à 88°C, température à laquelle réapparaît la phase ferroélectrique;
- la zone de coexistence des deux phases,
- la ligne de base.

Ce thermobarogramme montre alors que l'hystérésis thermique que possède la transition existe même sous pression, sa largeur est de l'ordre de 52°C. Cet exemple correspond à la première observation d'un hystérésis thermique sous pression par A.T.B.

Ce cycle d'hystérésis est répétitif comme le montre le réseau de thermobarogrammes enregistrés pour les conditions initiales différentes donné en Figure 4.8.

L'exploitation de tels réseaux de courbes (détermination par extrapolation des températures de fin de transition (au chauffage) et de début de transition (au refroidissement) permet de connaître l'évolution de l'hystérésis thermique en fonction de la pression (Figure 4.9.). Dans le cas du P(VF₂-F₃E) recuit non polarisé, la largeur de l'hystérésis ne dépend pas de la pression, et est de l'ordre de 54°C.

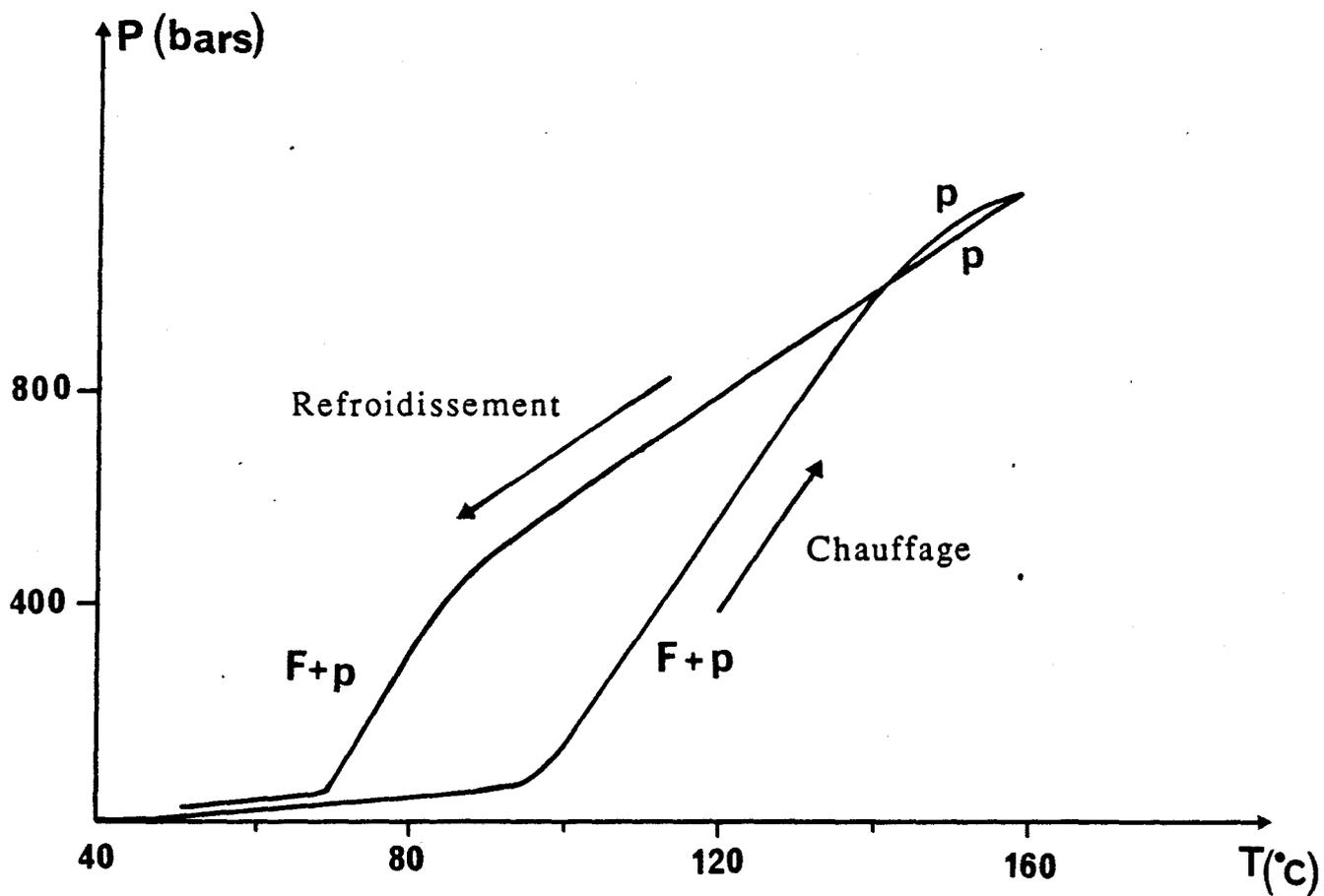


FIGURE 4.7 : Exemple de thermobarogramme montrant l'existence sous pression de l'hystérésis thermique pour P(VF₂-F₃E) 75/25 recuit non polarisé.

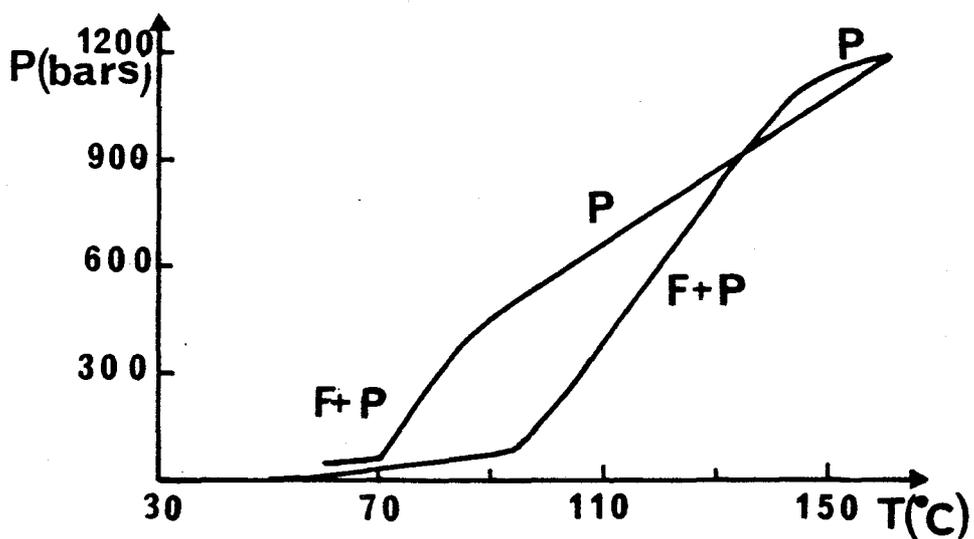
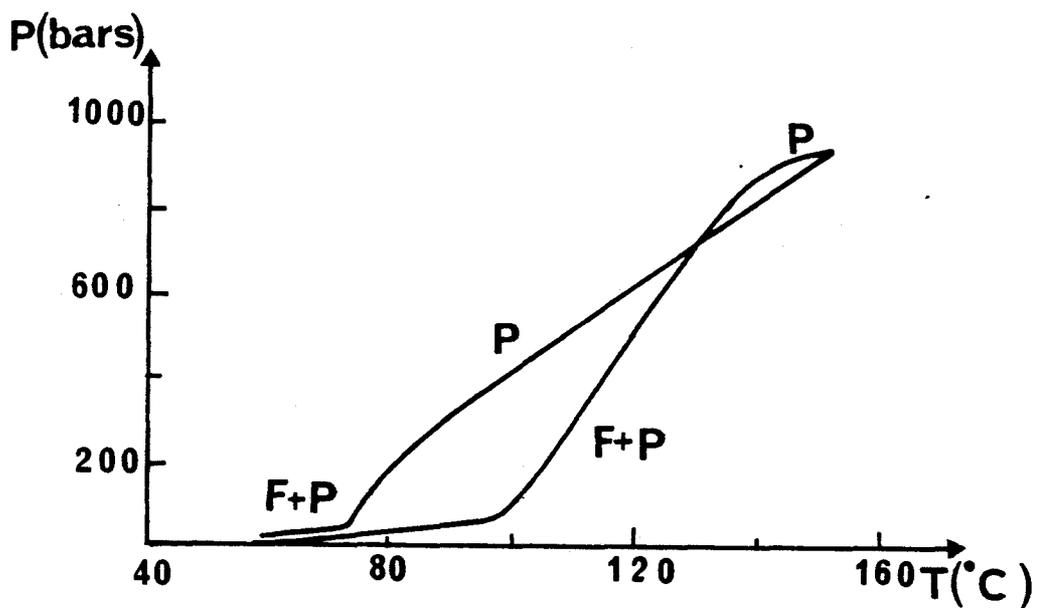
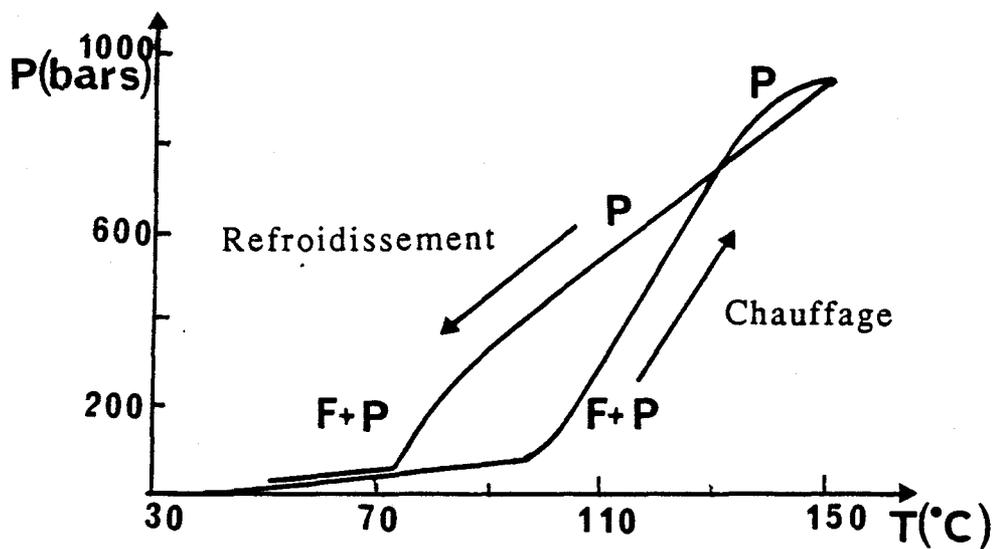


FIGURE 4.8 : Thermobarogrammes enregistrés pour des conditions initiales différentes, montrant la répétitivité de l'hystérésis thermique sous pression.

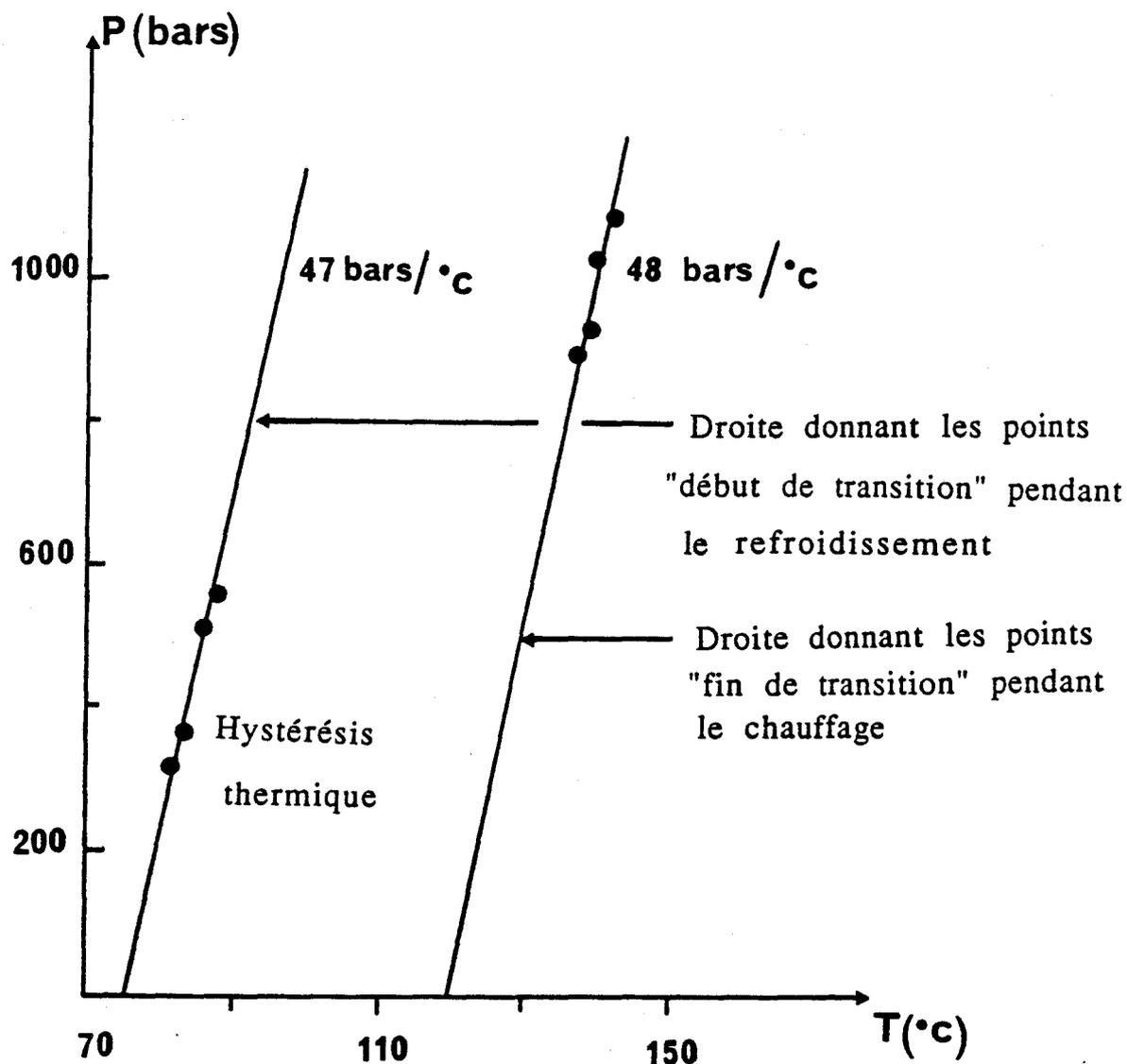


FIGURE 4.9 : Diagramme pression-température donnant la largeur de l'hystérésis thermique en fonction de la pression.

4.3.1.3 : *Diagramme de phases (P-T)*

L'exploitation d'un réseau de thermobarogrammes obtenu au chauffage conduit au tracé des lignes de séparation du diagramme de phases (P-T). La Figure 4.10. donne le diagramme de phase obtenu pour l'échantillon de composition 75/25. Elle montre bien les deux zones monophasées ferro et paraélectrique, qui sont nettement séparées par la zone diphasée. les températures de début et fin de la transition à pression atmosphérique sont respectivement égales à 82°C et 131°C.

Les deux lignes de séparation de phases peuvent être considérés comme des droites ; elles ont la même pente, de l'ordre de 30 bars/°C environ ; la largeur de la zone diphasée est donc indépendante de la pression, elle est de l'ordre de 49°C.

4.3.2 : Composition 70/30 (échantillon recuit ; échantillon non recuit)-composition > 70/30 (échantillon non-recuit)

4.3.2.1 : *Transition entre phase ferroélectrique et phase paraélectrique*

Comme le cas de la composition 75/25, la transition des 3 échantillons de composition 70/30 a été étudiée en deux étapes. Un exemple de thermobarogramme de chacun des échantillons, enregistré pour chaque étape est reporté sur la Figure 4.11. Sur chacun des thermobarogrammes il y a trois parties à distinguer :

* Pour ceux qui correspondent à la mise en évidence du passage de la phase ferro à l'équilibre ferro-para (F+P→P), il y a :

- la ligne de base habituelle, correspondant au zéro de la pression
- la portion de droite de pente d'environ 8 bars/°C, correspondant à la dilatation de la phase ferroélectrique
- la portion de droite de pente d'environ 18 bars/°C, correspondant à la zone diphasée.

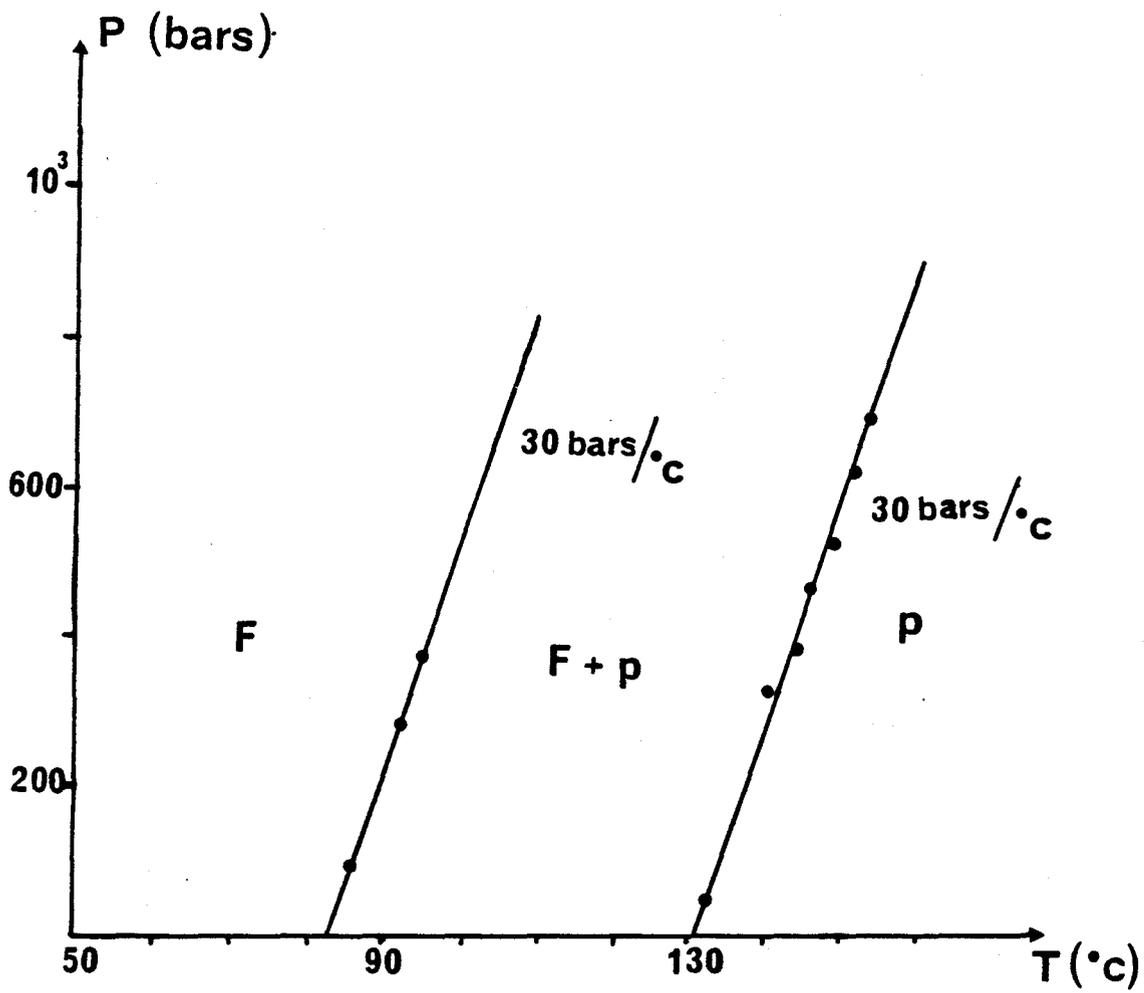


FIGURE 4.10 : Diagramme de phases de P(VF₂-F₃E) 75/25 recuit non polarisé.

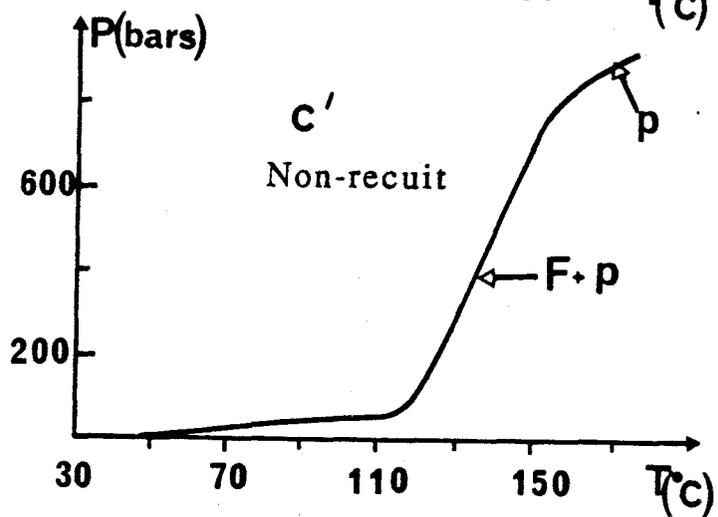
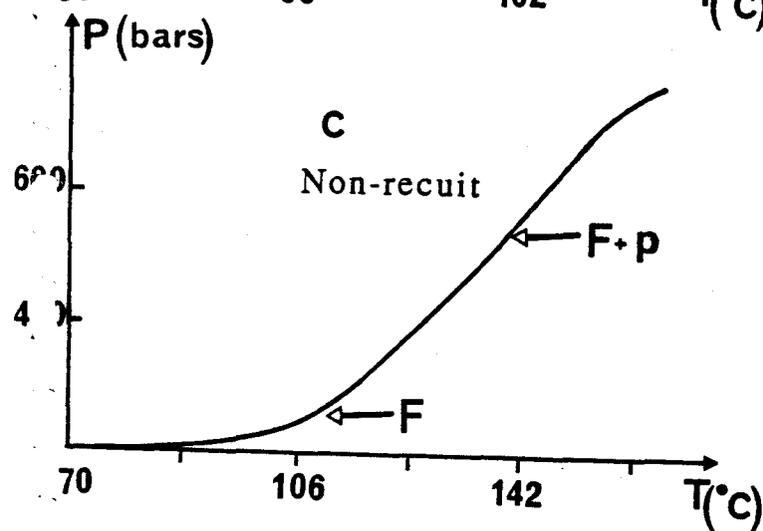
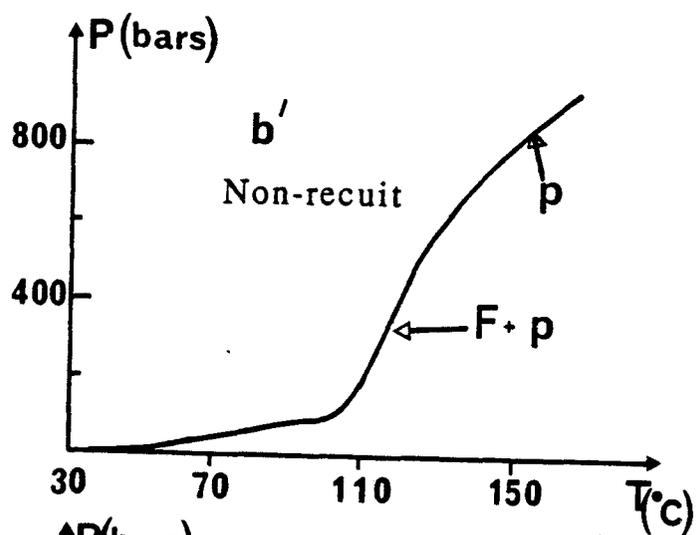
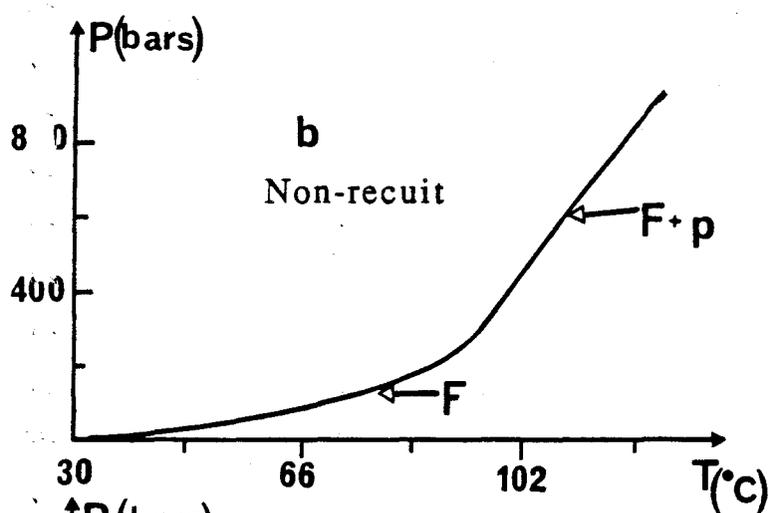
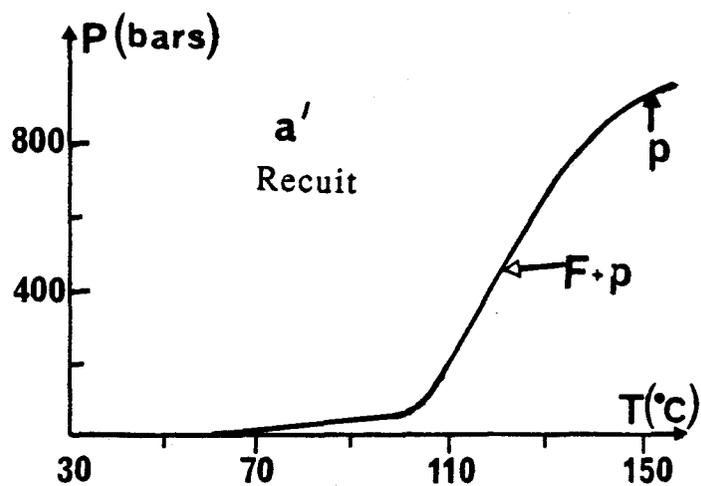
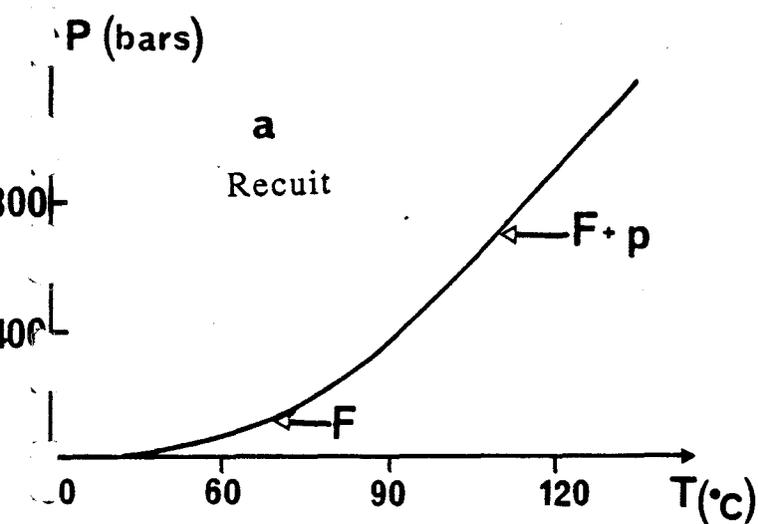


FIGURE 4.11 : Exemples de thermobarogrammes obtenus pour $P(VF_2-F_3E)_{70/30}$
 a), b), c) l'apparition de la phase paraélectrique
 a'), b'), c') la disparition de la phase ferroélectrique
 c), c') correspondent à la composition $> 70/30$.

Pour ceux qui correspondent à la mise en évidence du passage de l'équilibre ferro-para à la phase para ($F+P \rightarrow P$), il y a :

- la ligne de base
- la portion de droite de pente d'environ 18 bars/°C, correspondant à la zone diphasée.
- la portion de droite de pente d'environ 6 bars/°C, correspondant à la dilatation de la phase paraélectrique.

Le lieu des changements de pente sur les thermobarogrammes correspond au début ($F \rightarrow F+P$) ou fin ($F+P \rightarrow P$) de la transition. L'extrapolation des portions rectilignes conduit au point de coordonnées (P;T) correspondant au début ou fin de la transition.

4.3.2.2 : Fusion

Un exemple de thermobarogrammes correspondant à la fusion, enregistrés dans le cas des échantillons non-recuits de composition 70/30 (ou >70) est reporté sur la Figure 4.12. Il comprend quatre parties différentes :

- la ligne de base,
- une portion de droite de pente d'environ 6 bars/°C, correspondant à la dilatation de la phase paraélectrique.
- une portion de droite de pente d'environ 21 bars/°C, correspondant à la fusion des différentes chaînes moléculaires.
- une portion de droite de pente 5 bars/°C, correspondant à la phase fondue.

Les lieux de changement de pente indiquent le début et la fin de la fusion. L'extrapolation des parties rectilignes donne deux points dont les coordonnées (P;T) correspondent au début et fin de fusion. De même que la transition entre la phase para et ferroélectrique, la fusion est étalée en température et ceci, dans toute la gamme de pression étudiée.

4.3.2.3 : Diagrammes de phases (P-T)

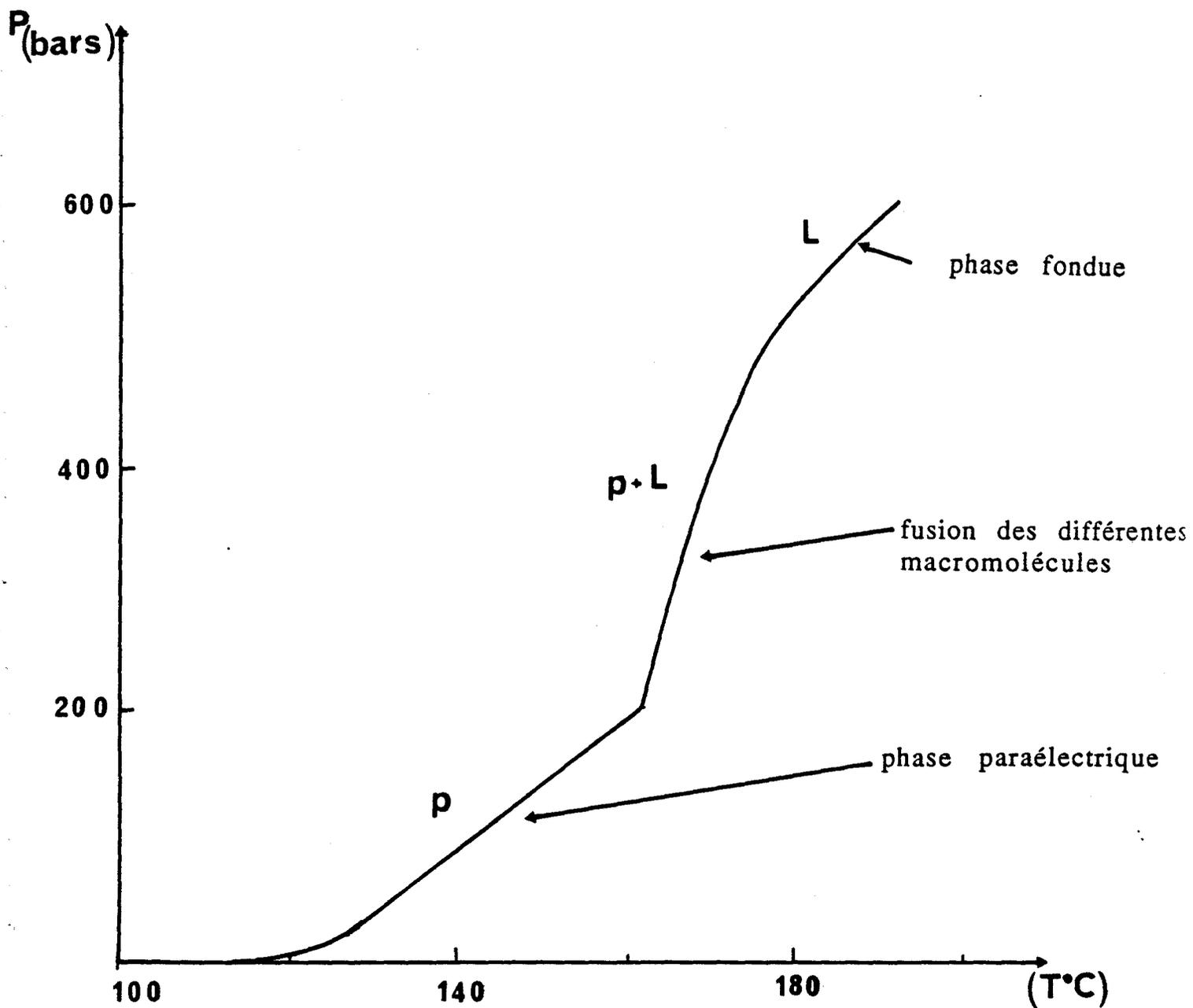


FIGURE 4.12 : Thermobarogramme montrant la fusion du copolymère $P(VF_2-F_3E)_{70/30}$ non recuit.

L'exploitation des divers réseaux de thermobarogrammes a conduit au tracé des diagrammes de phase pression-température pour les 3 échantillons de composition 70/30 (Figure 4.13.). Sur les 3 diagrammes la zone de coexistence des deux phases ferro et paraélectrique est nettement observée. Les lignes de séparation de phase avec des droites peuvent être considérées comme des droites pratiquement parallèles de pente de l'ordre de 30 bars/°C ; la largeur de cette zone de transition est donc indépendante de la pression. Les températures de début et fin de transition à la pression atmosphérique sont respectivement d'environ 73°C et 113°C pour l'échantillon recuit 70/30 ; 83°C et 118°C pour l'échantillon non-recuit 70/30 et 84°C et 127°C pour l'échantillon non-recuit (>70).

Pour ces deux derniers échantillons non-recuits la partie fusion a aussi été tracée. Elle se situe sur un intervalle de température dont la largeur dépend de la pression (les lignes de séparation de phase ne sont pas parallèles). Sous pression atmosphérique, elle est de l'ordre de 8°C autour de la température 160°C.

4.4 : DISCUSSIONS

Sur tous les thermobarogrammes enregistrés, la pente relative au domaine de coexistence des deux phases ferro et paraélectrique est de l'ordre de 18 bars/°C, c'est à dire inférieure à la pente de la droite de Clapeyron obtenue pour les transitions solide-solide des corps purs qui, dans la plupart des cas, est comprise entre 20 et 60 bars/°C [1]. D'autre part, pour les réseaux de courbes, les portions de thermobarogramme correspondant à la transformation ferro-para sont parallèles mais ne peuvent être superposées comme dans le cas des transitions du premier ordre de corps purs. Ces faits rejoignent ce qui a été dit au paragraphe 4.1.2.4., à propos de l'identification des enregistrements à des thermobarogrammes de mélange, ce qui entraîne la présence sur le diagramme de phase, d'un domaine de coexistence des deux phases séparant la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique. Cette interprétation est bien cohérente avec le fait de considérer le copolymère comme un mélange (existence de nombreuses macromolécules). Cette idée se trouve confirmée par le fait que la fusion s'étale aussi sur un intervalle de température.

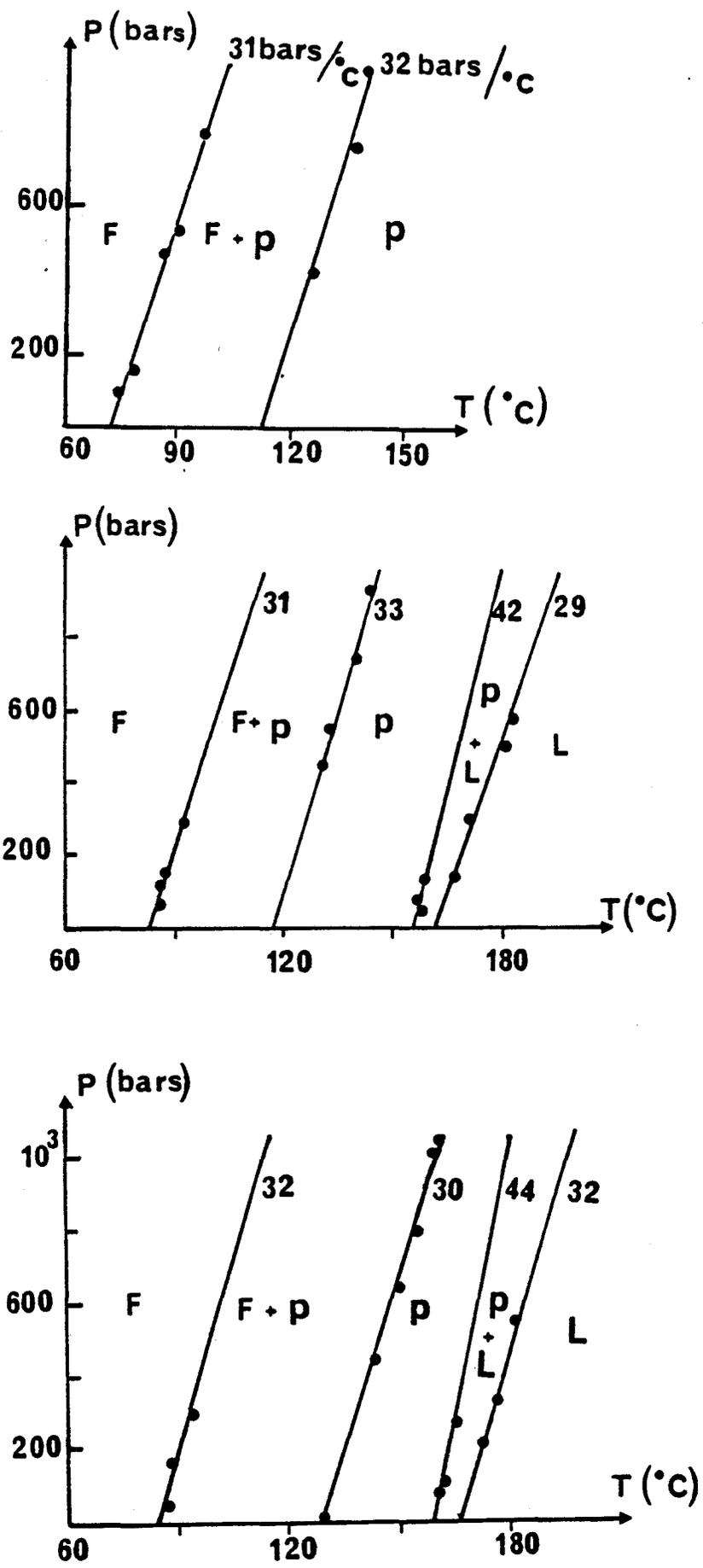


FIGURE 4.13 : Diagrammes de phases des échantillons 70/30
 a - échantillon recuit
 b - échantillon non-recuit
 c - échantillon (>70) non-recuit
 Les différentes phases sont désignées par :
 F : ferroélectrique ; P : paraélectrique ; L : liquide.

Une autre interprétation consiste à faire intervenir les effets de contraintes prenant lieu au sein du copolymère qui entraîne un étalement de la transition sur un large intervalle de température et de pression, avec un coefficient $\frac{dP}{dT} \sim 18 \text{ bars/}^\circ\text{C}$. Cette valeur est de même ordre de grandeur que le coefficient donné au paragraphe 3.3.1.2. du chapitre précédent ($\frac{dT}{dP} = 0,4 \text{ K/Mpa}$ ou $24.5 \text{ bars/}^\circ\text{C}$).

Cette interprétation sous entend que, localement, le copolymère réagit, comme un corps pur dont la température de transition est fonction de la pression (ici issue des contraintes internes). Dans ce cas pour des réseaux de thermobarogrammes, les portions de courbes relatives à la transition devrait s'aligner, ce qui n'est pas observer. Cet effet de contrainte seul n'est donc pas suffisant pour comprendre les résultats d'analyse thermobarométrique. L'hypothèse qui consiste à considérer les matériaux étudiés comme des mélanges doit donc nécessairement prise en compte.

Compte tenu des difficultés pour obtenir des expressions théoriques des pentes et des accroissements de pression (cf paragraphes 4.1.2.4), le fait de considérer le copolymère comme un mélange ne permet pas d'extraire des thermobarogrammes la variation de volume pendant la transition de façon rigoureuse. Cependant, pour avoir alors un ordre de grandeur de cette variation de volume ΔV , la relation

$$(dP/dT)_e = \Delta H/T\Delta V$$

donnant la pente de la droite de Clapeyron dans le cas d'un corps pur peut être utilisée. Cette relation est celle utilisée dans la littérature [5].

En prenant $\Delta H = 24.10^3 \text{ J/Kg}$ [5]

$dP/dT = 30 \text{ bar/}^\circ\text{C}$ ou $30.10^5 \text{ N/m}^2.\text{K}$ (pente moyenne des courbes de séparation de phase), il vient que le changement de volume molaire ΔV par unité de masse pour la transition entre les phases ferro et paraélectrique, pour la composition 75/25 recuit, non-polarisé ($T = 110^\circ\text{C}$

ou 383 K) est de l'ordre de $20 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{Kg}}$. Cette valeur rapportée au volume molaire V par unité de masse (calculé en prenant comme densité celle du PVF_2 dans la phase β ($1,97 \text{g/cm}^3$ [6]) conduit à une variation relative $\Delta V/V$, de l'ordre de 4%. cette variation de volume correspond en fait à celle de volume des deux phases : cristalline et amorphe.

Toujours en se plaçant dans l'approximation d'un corps pur, le coefficient de dilatation thermique α_F de la phase ferroélectrique peut être calculé à partir de la relation donnant l'accroissement de pression (c.f. paragraphe 4.1.2.2) :

$$\alpha_F = \frac{\Delta V}{V} \cdot \frac{1}{\Delta P \left[\frac{1}{\left(\frac{dP}{dT}\right)_e} - \left(\frac{dP}{dT}\right)_{HT} \right]}$$

soit $\alpha_F = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, pour $\Delta P = 850$ bars (mesuré sur les thermobarogrammes).

De même, le coefficient de compressibilité isotherme χ_F peut être déduit à partir de la relation : $(dP/dT)_{B.T} = \frac{\alpha_F}{\chi_F}$

Soit $\chi_F \sim 4 \cdot 10^{-8} \text{ m}^2/\text{N}$, pour $(dP/dT)_{B.T} = 8 \text{ bars } / ^\circ\text{C}$

Il est à remarquer que jusqu'alors ces coefficients sont indisponibles dans la littérature et aucune comparaison ne peut être envisagée.

Enfin, la comparaison des diagrammes de phases obtenus pour les différents échantillons, montre les effets de recuit et de concentration VF_2 . Cette dernière diminue avec le recuit et augmente avec la concentration en VF_2 , ce qui conforme avec la littérature [7] sur la température de transition à pression atmosphérique.

4.5 : CONCLUSION

En conclusion, il est à noter que par analyse thermobarométrique, il a été possible de tracer les différents domaines monophasés et diphasé des diagrammes de phase pression-température des polyfluorures de vinylidène trifluoroéthylène pour les compositions 75/25 et 70/30.

Sur ces diagrammes, une zone de coexistence des deux phases cristallines ferro et paraélectrique est clairement mise en évidence. Les deux droites (de pentes égales) limitant cette zone traduisent la possibilité de déplacer la transition vers les hautes températures lorsque le copolymère est soumis à une pression extérieure, sans que la largeur de la zone ne change.

L'hystérésis thermique, autre caractéristique de la transition, a été observé sous pression. Sa largeur est indépendante de la pression.

De même, dans certains cas, la fusion des polymères a été étudiée à l'aide de cette technique d'analyse. Cette autre transformation s'étale aussi sur un domaine donné de température mais dont la largeur augmente avec la pression.

En outre, une estimation de certaines données thermodynamiques (variation de volume absolue et relative, dilatation thermique, compressibilité isotherme), non encore disponibles dans la bibliographie, a pu être donnée. Enfin, les effets de recuit et de concentration en VF₂ sur la température de transition sont vérifiés.

Ainsi, il apparaît que l'analyse thermobarométrique est bien adaptée à l'étude des polymères, et qu'elle en permet la caractérisation sous pression par le tracé des diagrammes de phase pression-température.

REFERENCES

- [1] : J.M Buisine
Thèse Doctorat d'état (Lille I), Mai 1984

- [2] : E Clapeyron
J. Ec. Polytechn. 14, 153, (1853)

- [3] : P. Fleury, J.P Mathieu
" Chaleur, Thermodynamique et Etats de la Matière "
Eyrolles, Paris (1954)

- [4] : Notice Metabolèmètre Société M.T.M. LEADER

- [5] : N. Koizumi, N. Haikawa, H. Habuka
Ferroélectrics, vol. 57, pp 99-119, (1984)

- [6] : P. Delzenne
thèse, Université technologique scientifique et médicale de
Grenoble (France), Avril (1986)

- [7] : A.J. Lovinger, T. Furukawer, G.T. Davis, M.G. Broadhurst
Ferroélectrics, vol.50, p 553, (1983)

CONCLUSION

Dans cette première section ont été reportées des études expérimentales de la transition ferro-paraélectrique de Copolymères P(VF₂-F₃E) de composition 75/25 et 70/30 sur des échantillons différents par leur mode d'élaboration (polarisées, non polarisés, recuits). La fusion des copolymères a aussi été étudiée sur certains échantillons de la composition 70/30. Ces études ont été réalisées à l'aide de deux techniques d'analyse : la diffraction des rayons x et la thermobarométrie sous-pression.

La diffraction des rayons x nous a permis de suivre, en fonction de la température, l'évolution de la transition ferro-paraélectrique. Comparativement à la composition 70/30 (J.F. Legrand et al.), cette transition se produit à des températures encore plus hautes sur un intervalle avantageusement plus large avec un hystérésis qui lui aussi est encore plus important.

De même cette étude nous a permis de suivre, en fonction de la température, l'évolution dimensionnelle des paramètres de la maille. La transition se traduit alors, par une variation importante et anisotrope du volume de la maille, qui devrait être affectée à une profonde réorganisation de la microstructure du copolymère.

Une estimation de la taille des cristallites a été évaluée. La variation de cette taille lors du passage de la phase ferroélectrique à la phase para-électrique, est compatible avec un ordre intermoléculaire et un désordre intramoléculaire qui, d'ailleurs se trouve cohérent avec l'existence des mouvements moléculaires autour de l'axe des chaînes (mise en évidence par diffusion des neutrons sur les compositions 70/30) et l'apparition des conformations TG, T \bar{G} , T₃G, T₃ \bar{G} en phase haute température (mesures absorption infra-rouge et Raman).

Puis, a été traité l'aspect thermodynamique sous-pression à l'aide de l'analyse thermobarométrique de ces copolymères sur les deux compositions 75/25 et 70/30. Les diagrammes de phases pression-température ont été tracés. Sur ceux-ci apparaît nettement l'intervalle de coexistence des phases, il est assez important pour ces deux

compositions. la pente du thermobarogramme qui correspond à ce domaine a été trouvée d'un ordre de grandeur comparable aux données de la littérature. Elle exprime l'étalement de la transition sur une zone diphasée. Celle-ci pourrait être interprétée par l'existence d'un champ de contraintes qui se développent au sein du copolymère, comme elle pourrait être interprétée par le fait que le copolymère constitue un mélange de macromolécules de longueurs différentes.

Le cas d'un échantillon polarisé a aussi été traité. Quelques effets de polarisation électrique ont alors été notés à savoir : le décalage de la transition vers les hautes températures, la diminution du domaine de coexistence des phases, l'élargissement de la taille des cristallites suivant la direction perpendiculaire à l'axe des chaînes.

De même, des effets de concentration de VF_2 et du recuit sur la température ont été observés : l'augmentation de la teneur en VF_2 fait que la phase ferroélectrique devient plus stable ; cet effet est identique aux effets d'accroissement de pression. Par contre le recuit conduit à une destabilisation de la phase ferroélectrique.

Néanmoins, ces effets de concentration de VF_2 , de recuit ou de polarisation ne sont que des signes de l'affectation de la microstructure du copolymère par l'un de ses facteurs. Cette affectation mérite, en réalité, d'être étudiée surtout sur la composition 75/25, qui jusqu'alors est peu investie, afin d'établir une comparaison complète avec la composition 70/30.

En outre, la fusion, elle aussi a été étudiée sur des échantillons de composition 70/30 ; il s'est avéré qu'elle s'étale, elle aussi, sur un domaine donné de température, mais dont la largeur augmente avec la pression.

Enfin, une estimation de certaines données thermodynamiques telles que la variation de volume lors de la transition, dilatation thermique et compressibilité isotherme, non encore disponibles dans la bibliographie a pu être donnée.

CHAPITRE 5

EXPLOITATION DES RESULTATS

L'objet de ce chapitre est la confrontation des résultats obtenus par analyse diffractométrique et analyse thermobarométrique.

5.1 : APPORTS DES DEUX METHODES D'ANALYSE

5.1.1 : Diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a permis l'observation sous la pression atmosphérique de la transition entre la phase ferroélectrique et la phase paraélectrique ainsi que la mise en évidence de l'hystérésis thermique et la détermination du domaine de coexistence des deux phases.

L'exploitation des études structurales de diagrammes de poudre a conduit aux résultats suivant :

- détermination des paramètres de la maille, estimation de la taille des cristallites et évolution de ceux-ci lors de la transition
- mise en évidence d'une dilatation anisotrope de volume de la maille cristalline
- influence notable de l'opération de polarisation électrique du copolymère sur les caractéristiques de la transition.

5.1.2 : Analyse thermobarométrique

L'étude par analyse thermobarométrique a permis l'observation sous pression de la transition entre les phases ferro et paraélectrique. L'hystérésis thermique et la zone de coexistence des deux phases ont aussi été déterminés et se trouvent conservés même à haute pression. De plus, pour certains échantillons, il a été possible d'observer la fusion du copolymère. Des effets de concentration et de recuit sur la température de transition ont aussi été observés. Un ordre de grandeur du changement de volume molaire (des deux parties : cristalline et amorphe) lors de la transition ferro-paraélectrique a été déterminé.

5.2 : DISCUSSIONS

Les résultats obtenus par l'analyse diffractométrique sont cohérents avec les données existantes dans la bibliographie [1,2,3,4,5] pour d'autres concentrations. La transition entre les phases ferro et paraélectrique est du premier ordre de type ordre-désordre : un désordre intramoléculaire s'établit dans la phase paraélectrique, dû à un changement de conformation au sein des chaînes moléculaires. Ce changement de structure s'accompagne d'une expansion de volume anisotrope de la maille cristalline, créant un état de contraintes internes au sein du copolymère, qui se manifestent par l'existence d'une zone de coexistence des deux phases ferro et paraélectrique sur laquelle s'étale la transition.

Cette zone diphasée se trouve nettement observée par l'A.T.B. sur les thermobarogrammes ou sur les diagrammes des phases. La pente de la partie du thermobarogramme correspondant à cette zone est d'un ordre de grandeur (18 bars/°C) comparable aux données de la littérature (24,5 bars/°C) [6] relatives à la variation avec la pression, de la température de transition. Cette valeur de pente obtenue par A.T.B. est alors cohérente avec l'effet des contraintes internes créées au sein du copolymère. Néanmoins, dans le cadre de l'A.T.B., l'existence de cette zone diphasée est plus facilement interprétée par le fait que le copolymère constitue un mélange de macromolécules de longueurs différentes.

En fait, il est tout à fait possible que les deux effets (augmentation de la température de transition par l'existence de contraintes internes et étallement de la transition par existence de mélange) coexistent. Aux vues des résultats disponibles, il ne nous apparaît pas possible de donner des indications sur l'importance relative des deux effets.

Les diagrammes de phase pression température montrent que pour tous les copolymères étudiés, la température de début de transition augmente avec la pression, ce qui a pour effet de stabiliser la phase ferroélectrique. Ce comportement apparaît comme étant "classique" puisqu'à travers la transition il s'agit d'une dilatation de volume, et qu'en comprimant le copolymère il y a empêchement de cette dilatation.

Dans l'hypothèse d'un corps pur, la variation de volume molaire est estimée à $\Delta V = 20.10^{24} \text{ \AA}^3$. A ce stade il faut rappeler que cette valeur correspond à la variation de volume total : partie cristalline et partie amorphe ; en effet, c'est la variation de volume total qui est mis en jeu par l'A.T.B., tandis que la variation de volume donnée par la diffraction des rayons X correspond uniquement à l'expansion de la partie cristalline.

En faisant abstraction des différences de conditions expérimentales des deux techniques, l'utilisation des valeurs des variations de volume obtenues par les deux méthodes donne accès à la variation de volume de la partie amorphe au cours de la transformation, soit $\Delta V_{\text{am}} = 16.10^{24} \text{ \AA}^3$.

La connaissance de la forme du potentiel chimique du copolymère pourrait permettre d'une part une évaluation plus rigoureuse des variations de volume des parties amorphe et cristallisée à partir des pentes du thermobarogramme et de l'accroissement de pression lors de la transition, et d'autre part d'avoir des indications sur l'importance relative des deux effets d'étalement de la transition. Une telle étude nécessite une comparaison entre les résultats obtenus par une modélisation statistique et les résultats d'expérimentation donnant accès à la forme du potentiel chimique (mesures de C_p sous pression par exemple), ce qui pourra être envisagé ultérieurement.

Les températures des transitions ferro-para (début et fin) sous la pression atmosphérique des différents échantillons, sont résumées sur le Tableau 5.1. Ces valeurs obtenues par les deux techniques (R.X et A.T.B.) sont en bon accord (à quelques degrés près). Il faut remarquer toutefois que les valeurs trouvées par l'A.T.B. peuvent être considérées comme plus exactes ; en effet, par A.T.B. l'évolution de la transition en fonction de la température et de la pression se fait d'une façon continue (le système étant toujours à l'équilibre thermodynamique) alors que les diagrammes de poudre sont enregistrés pour des valeurs discrètes de la température.

L'examen de ce Tableau montre les effets de polarisation, de concentration de VF_2 et de recuit sur la température de transition. La

Composition	Echantillon	T (début tr.) (°C)		T (fin tr.) (°C)	
		RX	A.T.B.	RX	A.T.B.
75/25	Non-Polarisé Recuit	85	83	125	131
	Polarisé Recuit	100	-	130	-
70/30	Recuit	-	73	-	113
	Non Recuit	-	83	-	117
	Non Recuit (> 70)	-	84	-	128

TABEAU 5.1 : Comparaison des températures des transitions (début et fin) sous la pression atmosphérique obtenues par les deux techniques (R.X. et A.T.B.).

polarisation d'un copolymère ou l'augmentation de sa teneur en VF₂ déplace la transition vers les hautes températures : la phase ferroélectrique devient donc plus stable (effets identiques aux effets d'accroissements de pression). Par contre le recuit tend à diminuer la température de transition, c'est à dire la phase ferroélectrique devient moins stable.

L'examen de la Figure 4.13 (cf Chapitre précédent) montre que le changement de concentration en VF₂ ou que le recuit n'affecte pas globalement l'allure des diagrammes de phase.

En effet, les droites limitant la phase ferroélectrique et la zone diphasée, des deux échantillons (recuits) de composition 75/25 et 70/30 ont pratiquement la même pente qui est de l'ordre de 30 bars/°C. Seules les valeurs relatives de températures sont affectées. L'influence des modifications apportées aux échantillons sur la stabilité de la phase ferroélectrique est de la même manière en haute pression qu'en pression atmosphérique.

En réalité, ces facteurs (concentration, polarisation, recuit) affectent toute la microstructure du copolymère lors de la transition et non seulement la température de transition [3]. Mais pour pouvoir quantifier ces effets, donc faire une comparaison complète des différents échantillons, il faut réaliser des expériences avec un appareillage approprié tel qu'un montage de diffraction des rayons X aux petits angles par exemple, qui n'est pas encore disponible au laboratoire.

REFERENCES

- [1] : A.J. Lovinger, T. Furukawa, G.T. Davis, M.G. Broadrust
Polymer, Vol.24, p.1225, p.1233, (1983).
- [2] : K. Tashiro, K. Takaro, M. Kobayashi, Y. Chatani, H. Tadokoro
Ferroelectrics, Vol.57, p.297, (1984)
- [3] : P. Delzenne
Thèse, Université Technologique Scientifique et Médicale de
Grenoble, Avril (1986).
- [4] : K. Tashiro, K. Takamo, M. Kobayashi, Y. Chatan, H. Tadokoro
Polymer, Vol.25, p.195, (1984).
- [5] : J.F. Legrand, P.J. Schnele, V.H. Schmidt, M. Minier
Polymer, Vol.26, p.1683, (1985).
- [6] : J.F. Legrand, P. Delzenne, J. Lajzerowicz
Proc. of the International Symp. on the Appl. of Ferroelec.
(ISAF 86), Ed. by Wood. Lehigh University, Bethlehem Pa, (1986).

2ème SECTION

INTRODUCTION

Parmi les cristaux moléculaires, les cristaux plastiques [1, 2] constituent une classe particulière. Ils peuvent être considérés, au même titre que les cristaux liquides [3] ; comme étant un état de la matière intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide. En effet, pour les cristaux plastiques, si les molécules ont leurs centres de gravité bien localisés de façon périodique dans l'espace suivant un réseau cristallin, par contre l'orientation des molécules varie d'un site à un autre et se modifie au cours du temps.

Les cristaux les plus étudiés ayant ce désordre orientationnel sont ceux qui ont une haute symétrie (T_d , C_{3v} , etc...). La structure cristalline de leurs phases plastiques est souvent cubique à faces centrées (c.f.c), cubique à bases centrées (c.b.c) ou hexagonale compacte (h.c), et les éléments de symétrie de la molécule et du réseau sont souvent très semblables.

Bien qu'ayant une basse symétrie moléculaire, le norbornadiène (bicyclo (2,2,1) heptadiène 9,5) et ses composés dérivés présentent eux aussi des phases plastiques. La basse symétrie de ces cristaux associée à une forme globulaire de la molécule, font de ces composés des candidats particulièrement intéressants pour les études des mouvements moléculaires.

Récemment, la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons a été utilisée pour étudier le comportement rotationnel du norbornane (bicyclo (2,2,1) heptane) dans ses deux phases plastiques [4]. Bien que le norbornadiène diffère du norbornane seulement par l'existence de deux doubles liaisons, leurs propriétés thermodynamiques sont considérablement différentes [5,6]. A la température ambiante, le norbornadiène est liquide. Entre 202 K et 254 K il est dans sa phase plastique h.c. Au dessous de 202 K la phase basse température est ordonnée. le désordre moléculaire dans la phase plastique a été mis en évidence par la R.M.N [7,8], mais il apparaît que la relaxation est principalement influencée par l'auto-diffusion des molécules, ce qui empêche une information précise sur leur dynamique rotationnelle.

Un autre résultat important à récemment été obtenu à l'aide de nos propres mesures de diffraction des rayons x. Ces dernières ont permis de montrer pour la première fois que le norbornadiène peut également exister dans une deuxième phase plastique dont la structure est c.f.c.

Vu son grand nombre d'atomes d'hydrogène, le norbornadiène se prête bien à l'étude des mouvements de ses molécules au moyen de la diffusion incohérente des neutrons. En effet, avec cette technique les mouvements individuels des atomes d'hydrogène à l'intérieur de la molécule sont accessibles, et par suite les réorientations de la molécule entière elles-mêmes peuvent être révélées. Ainsi des études de diffusion incohérente des neutrons ont été entreprises dans les deux phases plastiques du norbornadiène.

Le but de cette deuxième section de mémoire est de reporter, après avoir mis en évidence l'existence de la nouvelle phase c.f.c, des expériences de la diffusion quasi élastique incohérente des neutrons qui ont été effectuées dans les deux phases cristallines h.c et c.f.c du norbornadiène, et de comparer le comportement dynamique des molécules dans ces deux phases plastiques.

Le premier chapitre est consacré à des généralités sur les cristaux plastiques et le norbornadiène. A la fin de ce chapitre sera exposée la mise en évidence de la nouvelle phase c.f.c du norbornadiène.

Dans le souci de faciliter la compréhension de l'interprétation des spectres observés lors des expériences, le second chapitre sera consacré à la définition des principales grandeurs mise en jeux.

Enfin, le dernier chapitre sera consacré à la présentation des résultats et leurs discussions.

REFERENCES

- [1] : J. Timmermans
J. Chim. Phys., vol 35, 331 (1938)

- [2] : J. Timmermans
J. Phys. Chem. Solids., vol.18, n°1, 1, (1961)

- [3] : G.W. Gray, P.A. Winsor
"Liquid Crystals and Plastics Crystals" Ellis Horwood. Publisher

- [4] : M. Bée, H. Jobic, C. Caucheteux
J. Chem. Phys. vol.83, 623, (1986)

- [5] : E.F. Westrum
"Molecular Dynamics and Structure of Solids"
Ed. by Carter and Rush, P459, (N.B.S. Publ. 301)

- [6] : R.L. Jackson, J.H. Strange
Acta.Cryst. B28, 1645, (1972)

- [7] : R. Folland, S.M. Ross, J.H. Strange
Mol. Phys. vol.26, 1-27, (1973b)

- [8] : R. Folland, R.L. Jackson, J.H. Strang
J. Phys. Chem.Solids, vol.34, 17-13-1726, (1973a)

CHAPITRE 1

LES CRISTAUX PLASTIQUES ET LE NORBORNADIENE

1.1 : GENERALITES SUR LES CRISTAUX PLASTIQUES

Les cristaux plastiques sont des cristaux obtenus à partir de molécules qui sont le plus souvent globulaires. Ils sont toujours de symétrie élevée cubique, parfois hexagonale. Ces cristaux possèdent tous entre l'état liquide et l'état solide ordonné une phase "plastique" où les molécules, bien que situées aux noeuds d'un réseau cristallin, présentent un certain désordre d'orientation.

Leurs propriétés caractéristiques principales peuvent être résumées par les points suivants [1,2,3] :

- la température de fusion d'un cristal plastique est généralement plus élevée que celle d'autres corps de structure moléculaire voisine mais non plastiques,

- l'entropie de fusion ΔS_f est particulièrement faible, inférieure à 5 cal/deg.mole hors mis de très rares exceptions,

- le désordre d'orientation apparaît lors d'une transition solide-solide qui, généralement, est du premier ordre, avec une entropie de transformation ΔS_t assez importante, souvent supérieure à ΔS_f ,

- les valeurs de la plupart des constantes physiques, telles que les constantes élastiques, la constante diélectrique, la chaleur spécifique, ou encore la vitesse de propagation des ondes élastiques, sont proches de celles des liquides.

1.2. LE NORBORNADIENE

1.2.1 : Structure moléculaire et séquence de phases

Le norbornadiène, ou le bicyclo (2,2,1) heptadiène 9,5 est un cristal plastique ayant une molécule de forme globulaire bicyclique, possédant deux doubles liaisons carbon-carbon et huit atomes d'hydrogène. Elle est présentée schématiquement sur la Figure 1.1 dans un repère constitué par les axes principaux d'inertie de la molécule [1].

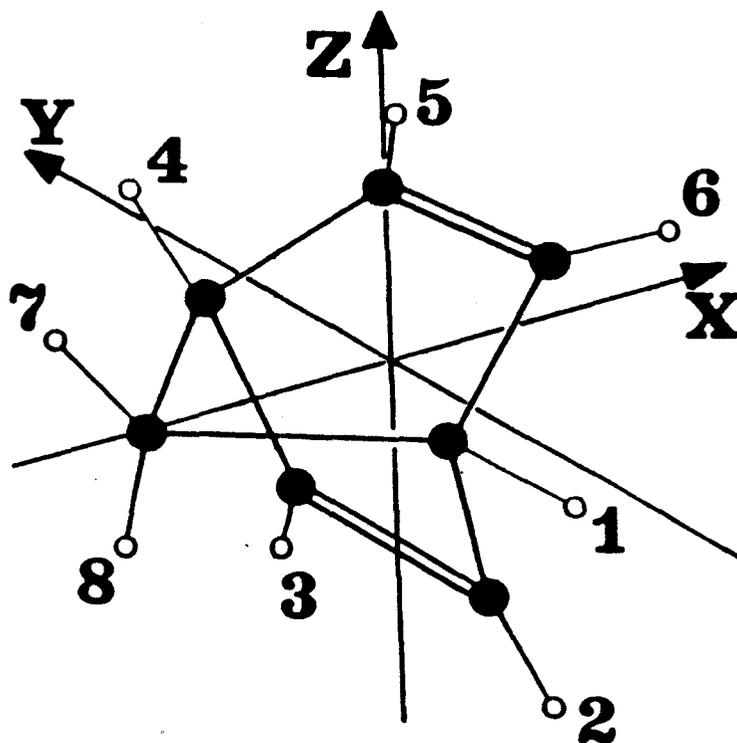


FIGURE 1.1 : Schéma de la molécule du norbornadiène :
 ○ = atome d'hydrogène
 ● = atome du carbone
 Les axes du repère sont les axes principaux d'inertie de la molécule, l'origine du repère est le centre de masse de la molécule.

A la température 202 K le norbornadiène transite de la phase cristalline ordonnée à la phase cristalline plastique désordonnée orientationnellement. Le réseau de cette dernière phase est h.c les paramètres de la maille sont $a = 5,89 \text{ \AA}$ (côtés de l'hexagone) et $C = 9,51 \text{ \AA}$ (direction perpendiculaire au plan de l'hexagone), [2]. Quant à la fusion, elle se produit à la température de 254 K avec une entropie ΔS_f de 6,656 J/mol K [2].

1.2.2 : Mise en évidence de la phase plastique cubique à faces centrées

Cette mise en évidence a été réalisée à partir, d'expériences de diffraction des rayons x. Le dispositif diffractométrique utilisé est celui décrit au troisième chapitre de la première section. Les transformations ayant lieu à des températures inférieures à la température ambiante, une chambre basse température a été utilisée.

La Figure 1.2 montre les diagrammes (intensité diffractée en fonction du module du vecteur de diffusion Q) obtenus pour trois températures différentes : $T = 300, 200$ et 230 K . La courbe obtenue à haute température correspond à la phase liquide du norbornadiène. Le point remarquable sur cette courbe est l'existence d'une large raie qui correspond à une distance réticulaire d'environ $4,86 \text{ \AA}$. Ceci indique qu'il y a un certain ordre local dans cette phase liquide. Le diagramme obtenu à $T = 200 \text{ K}$, correspond à la phase plastique h.c. En fait sur ce diagramme on distingue une série de trois pics de Bragg fins, correspondant aux distances réticulaires d_{100} , d_{002} et d_{101} du réseau hexagonal. Par contre, lorsque l'échantillon est refroidi très lentement à partir de son état liquide, seuls deux pics sont observés (pics enregistrés à $T = 230 \text{ K}$). Les distances correspondantes $5,07$ et $4,48 \text{ \AA}$ sont dans le rapport $2/\sqrt{3}$ qui est caractéristique d'un réseau c.f.c.

1.3 : CONCLUSION

Ainsi les mesures de diffraction des rayons x montrent que le norbornadiène peut également exister dans une deuxième phase

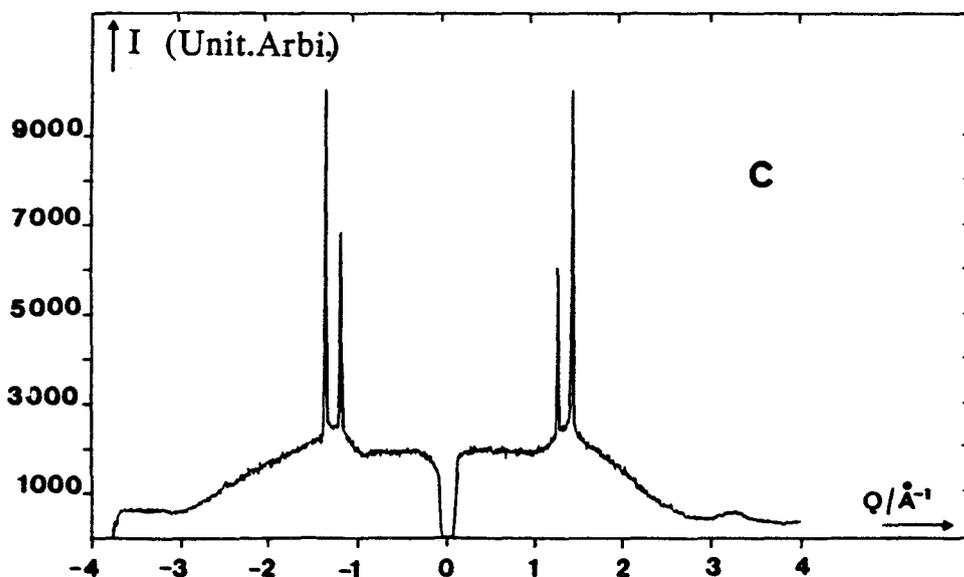
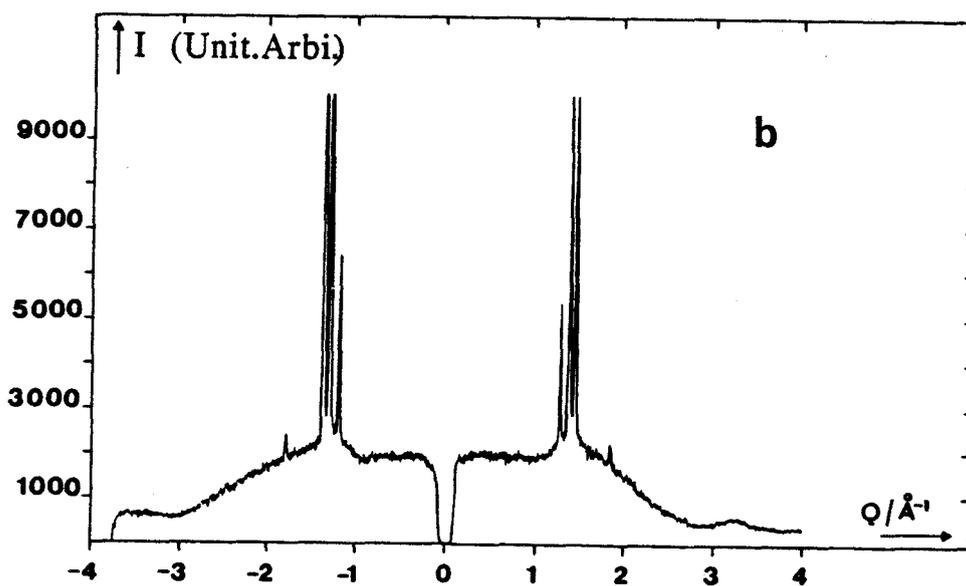
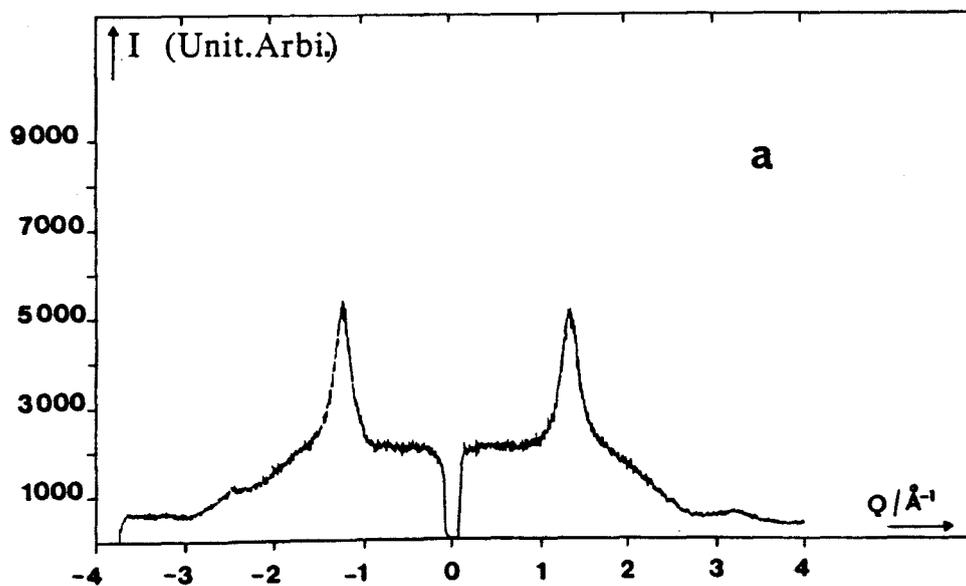


FIGURE 1.2 : Intensité diffractée en fonction du vecteur de diffusion Q pour le norbornadiène
 a) phase liquide ($T = 300$ K)
 b) phase h, c ($T = 200$ K)
 c) phase c.f.c. ($T = 230$ K).

plastique, c.f.c., et par suite deux séquences de phases peuvent être obtenues

Liquide - Cristal plastique h.c - cristal ordonné

et

Liquide - Cristal plastique c.f.c - cristal ordonné

selon le mode de refroidissement

Des mesures de diffusion neutroniques ont permis de confirmer l'existence de cette phase plastique. Nous avons alors essayé d'acquérir une meilleure connaissance des mouvements moléculaires, des deux phases plastiques du norbornadiène.

REFERENCES

- [1] : J. Timmermans
J. Chim. Phy, vol 35, 331, (1938)

- [2] : A. Michils
Bull. soc. Chim. Belg., 57, 575, (1949)

- [3] : H. Fontaine, C. Moriamez
J. de Chim. Phys. vol.65, 969, (1968)

- [4] : M. Bée, J. El Khamkhami, H. Jobic
J. Phys. : Condens. Matter. 2 (1990) 1945-1962. Printed in the UK.

- [5] : E.F. Westrum
"Molecular Dynamics and Structure of Solids"
Ed. by Carter and Rush, P459, (N.B.S. Publ.301)

CHAPITRE 2

DIFFUSION QUASIELASTIQUE INCOHERENTE DES NEUTRONS

L'objet de ce chapitre est de rappeler les grandeurs fondamentales qui interviendront dans la théorie de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons, tels que la fonction de diffusion et les modèles mathématiques qui peuvent décrire les mouvements moléculaires du norbornadiène. l'appareillage utilisé sera décrit à la fin de ce chapitre.

2.1 : LA DIFFUSION DES NEUTRONS

Les neutrons sont des particules qui peuvent interagir avec la matière par des interactions nucléaires avec les noyaux atomiques. Les neutrons incidents, comme les neutrons diffusés, peuvent être représentés par des ondes planes de la forme $\exp [i(\vec{k} \cdot \vec{r} - \omega t)]$, où \vec{k} et \vec{r} sont respectivement le vecteur d'onde et le vecteur position du neutron. Les neutrons incidents de vecteur d'onde \vec{k}_0 (faisceau monochromatique collimaté) sont diffusés par la matière dans diverses directions avec divers vecteurs d'ondes \vec{k}_1 . Les énergies des neutrons

$$\hbar k_0^2 \quad \hbar k_1^2$$

incidents et diffusés sont respectivement $E_0 = \frac{\hbar^2 k_0^2}{2m}$, $E_1 = \frac{\hbar^2 k_1^2}{2m}$, où m est la masse du neutron ($1,6 \cdot 10^{-27}$ kg) et $\hbar = h/2\pi$ avec $h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.S.

Si les neutrons diffusés sont détectés sans prêter attention à leur énergie, les méthodes d'analyse sont tout à fait analogues à celles des rayons x (expérience de diffraction).

Des exemples d'enregistrement donnant la variation de l'intensité élastique en fonction du module de diffusion Q pour la phase cristalline ordonnée, les deux phases plastiques (à la même température), et la phase liquide du norbornadiène sont données Figure 2-1. Des pics de Bragg, caractéristiques des différentes phases, sont alors mis en évidence.

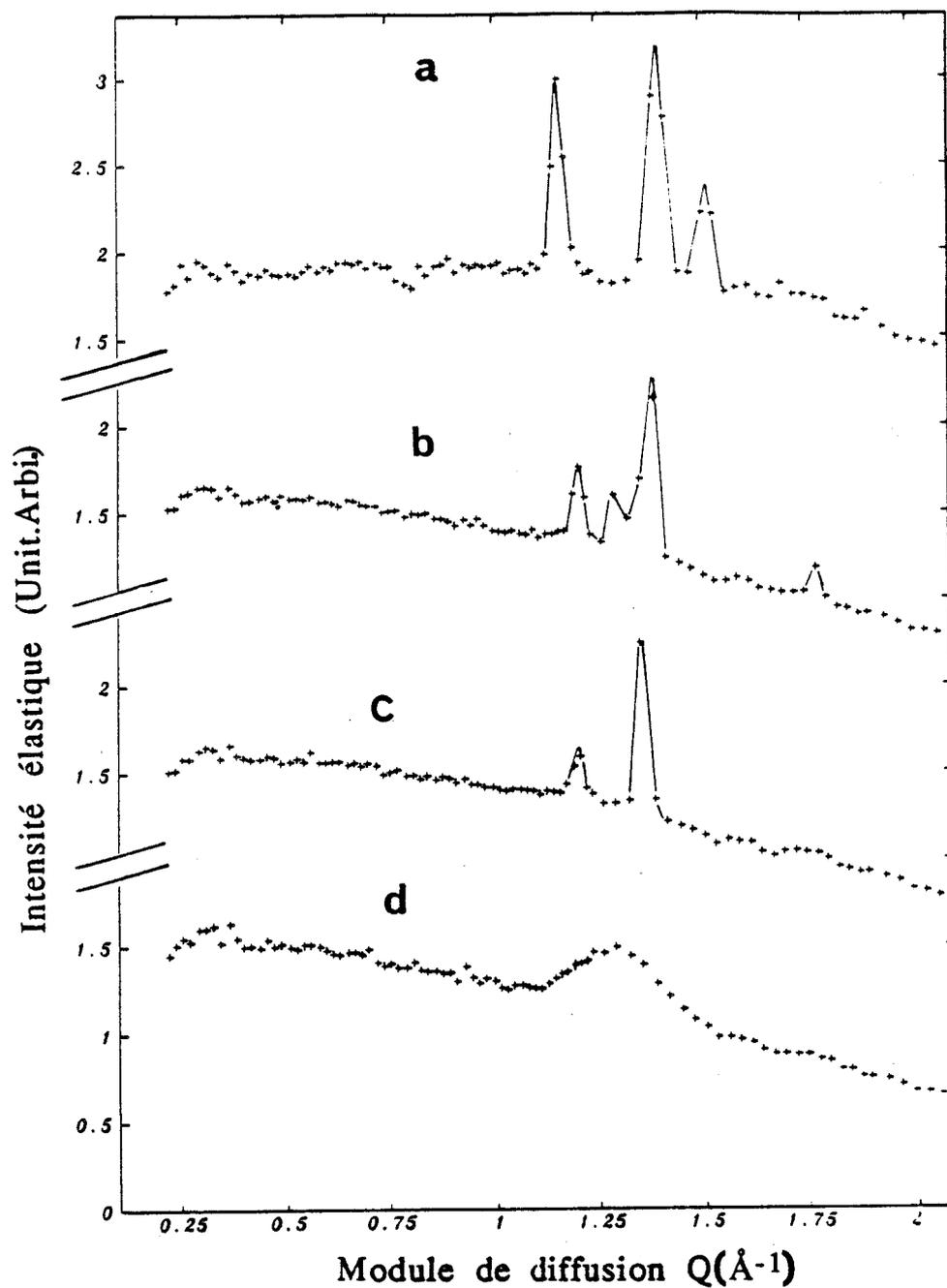


Figure 2.1 : Diagramme obtenu par diffraction des neutrons d'un échantillon de Norbornadiène, donnant la variation de l'intensité élastique en fonction du module de diffusion Q : a) la phase ordonnée ($T=190$ K), b), c) les deux phases plastiques h.c et c.f.c à la même température ($T=232$ K), d) la phase liquide ($T=268$ K) [1]

Il est aussi possible de s'intéresser aux changements d'énergie apportés aux neutrons lors de la diffusion. Par le fait que les neutrons ont une énergie faible (quelques meV), et du même ordre de grandeur que l'énergie des mouvements rotationnels moléculaires [1], les transferts d'énergie seront plus facilement accessibles qu'avec les rayons x qui ont des énergies plus grandes (de l'ordre de 12 kev). Cette diffusion inélastique des neutrons peut donc être utilisée comme une méthode permettant d'analyser la dynamique moléculaire. Une caractéristique fondamentale de la diffusion neutronique est sa dépendance en vecteur de diffusion \vec{Q} ($\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0$) [2]. Cette propriété peut être mise à profit pour décrire géométriquement le mouvement des atomes qui est responsable du transfert d'énergie observé.

2.2 : FONCTION DE DIFFUSION

Dans ce paragraphe nous décrivons la forme générale de la fonction de diffusion.

2.2.1 : Diffusion cohérente et diffusion incohérente

Dans le cas d'un échantillon où les atomes sont tous identiques, le nombre de neutrons ayant pour vecteur d'onde \vec{k}_0 , et diffusés à l'intérieur d'un élément d'angle solide $d\Omega$ autour de la direction du vecteur d'onde \vec{k}_1 avec un échange d'énergie compris entre $\hbar\omega$ et $\hbar(\omega + d\omega)$ est donné par la section différentielle efficace [3, 4, 5] :

$$\frac{d^2\sigma(\vec{k}_1, \vec{k}_0)}{d\omega d\Omega} = \frac{k_1}{k_0} [\sigma_{inc} S_{inc}(\vec{Q}, \omega) + \sigma_{coh} S_{coh}(\vec{Q}, \omega)] \quad (2.1)$$

où σ_{inc} et σ_{coh} sont respectivement les sections efficaces de diffusion incohérente et cohérente, et $S_{inc}(\vec{Q}, \omega)$ et $S_{coh}(\vec{Q}, \omega)$ sont appelés les fonctions de diffusion incohérente et cohérente.

Le premier terme dans le second membre de la relation (2.1) correspond à une diffusion où il n'y a aucune relation de phase entre la diffusion de chaque noyau (chaque noyau intervient indépendamment).

Par contre le second terme correspond à une diffusion dans laquelle il existe des relations de phase entre la diffusion des noyaux (interférence des ondes diffusées par plusieurs noyaux).

Dans le cas de neutrons de faible énergie (neutrons lents), la diffusion par les composés organiques hydrogénés, tel que le norbanadiène, est essentiellement de nature incohérente ($\sigma_{inc} (H) = 79,9$ barns, $\sigma_{coh} (H) = 1,8$ barns) sauf aux valeurs particulières de \vec{Q} correspondant à des réflexions de Bragg [6]. Par conséquent le second terme (diffusion cohérente), du membre de droite de l'expression (2.1) pourra être négligé ; le terme intéressant pour l'étude des mouvements moléculaires est donc le terme "incohérent" $S_{inc} (\vec{Q}, \omega)$.

2.2.2 : Fonction de diffusion incohérente

Pour un proton (c'est à dire un noyau de l'atome d'hydrogène), la fonction de diffusion incohérente $S_{inc} (\vec{Q}, \omega)$ est égale à la transformée de Fourier temporelle de la fonction de diffusion intermédiaire :

$$S_{inc} (\vec{Q}, \omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} I(\vec{Q}, t) e^{-i\omega t} dt \quad (2.2)$$

$I(\vec{Q}, t)$ est la moyenne thermique $\langle e^{i\vec{Q} \cdot \vec{r}(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}(0)} \rangle$, où $\vec{r}(t)$ et $\vec{r}(0)$ sont les vecteurs position du proton considéré à l'instant t et à l'instant 0 .

Le mouvement du proton résulte de trois types de mouvement : vibrations du réseau cristallin $\vec{m}(t)$, vibrations intramolécualires $\vec{u}(t)$, et mouvements de rotation de la molécule autour de son centre de gravité $\vec{R}(t)$; ces quantités sont reliées par la relation

$$\vec{r}(t) = \vec{m}(t) + \vec{u}(t) + \vec{R}(t) \quad (2.3)$$

En considérant qu'il n'y a pas de couplage entre les trois mouvements ci-dessus, les calculs aboutissent en première

approximation à l'expression suivante de la fonction diffusion incohérente [7] :

$$S_{inc}(\vec{Q}, \omega) = e^{-2W} [S_{inc}^R(\vec{Q}, \omega) + S_{inc}^I(\vec{Q}, \omega)] \quad (2.4)$$

Le facteur multiplicatif e^{-2W} est un facteur de Debye-Waller qui tient compte à la fois des vibrations du réseau et des vibrations moléculaires. Le premier terme S_{inc}^R dans le crochet est relié à la diffusion quasiélastique et contient les effets résultants des mouvements de rotation de la molécule autour de son centre de gravité ; le second terme S_{inc}^I correspond à la distribution des fréquences de toutes les vibrations de la molécule.

Les spectres observés par la technique du temps de vol (voir ultérieurement) montrent souvent une séparation nette entre un pic quasiélastique centré sur $\hbar\omega = 0$ correspondant au terme S_{inc}^R et une partie inélastique correspondant au terme S_{inc}^I .

Pour étudier la dynamique des réorientations moléculaires le terme qui apparaît intéressant est alors le terme qui correspond à la partie quasiélastique du spectre et on peut écrire :

$$S_{inc}(\vec{Q}; \omega) = e^{-2W} S_{inc}^P(\vec{Q}, \omega) \quad (2.5)$$

De même il faut remarquer que dans la région quasiélastique il existe une contribution parfois significative (pour les grandes valeurs de Q, proportionnelle à Q^2) liée aux phonons Acoustiques de basse fréquence (terme de diffusion S_{inc}^A) et l'expression (2.5) doit être plutôt écrite comme suit :

$$S_{inc}(\vec{Q}; \omega) = e^{-2W} [S_{inc}^R(\vec{Q}, \omega) + S_{inc}^A(\vec{Q}, \omega)] \quad (2.6)$$

Il est possible d'expliciter la fonction de diffusion rotationnelle S_{inc}^R en considérant des cas particuliers de mouvements réorientationnels de la molécule. En outre, compte tenu des spectres observés lors de l'expérience d'une part, et de types de mouvements rencontrés dans le cas du norbornane [8] d'autre part, il apparaît que les cas intéressants sont les cas d'un mouvement de sauts réorientationnels (sauts entre des positions équidistantes) et d'un mouvement de diffusion rotationnelle isotrope.

L'objet des deux paragraphes suivants est la présentation explicite de la fonction de diffusion rotationnelle dans le cas des deux types de mouvements ci-dessus.

2.3 : MODELE DE SAUTS REORIENTATIONNELS

2.3.1 : Hypothèses

Pour les expériences où le mouvement moyen d'une molécule est observé, le potentiel qui intervient a une symétrie qui reflète à la fois celle de la molécule elle même et celle du site du réseau. Les minima de ce potentiel déterminent généralement plusieurs orientations d'équilibre possibles. Lorsque la température est telle que l'énergie $K_B T$ (K_B constante de Boltzman) est comparable aux barrières de potentiel, le modèle de sauts de Frenkel est généralement utilisé [9]. Ce modèle suppose pour les molécules un ensemble d'orientations préférentielles autour desquelles elles effectuent un mouvement de libration (petites oscillations de fréquence élevée). A cause de l'agitation thermique, des réorientations se produisent entre positions privilégiées [10, 11]. les sauts sont supposés instantanés et on ne cherche pas à décrire le mouvement de la molécule lorsqu'elle passe d'une orientation à une autre.

Le calcul de la fonction de diffusion rotationnelle intermédiaire $(I(\vec{Q}, t))$ fait intervenir des probabilités conditionnelles de trouver la molécule au temps t dans l'orientation Ω si elle était dans l'orientation Ω_0 en temps $t = 0$.

Dans un modèle de sauts de réorientations entre un certain nombre de positions d'équilibre bien définies, le calcul de ces probabilités conditionnelles suppose que la densité de probabilité d'orientation d'une molécule se résume à un nombre fini d'orientation bien précises se déduisant souvent les unes des autres par symétrie (la molécule est supposée se réorienter sous l'effet des rotations de son propre groupe de symétrie). Ce calcul suppose aussi que la molécule effectue des mouvements de libration autour de sa position d'équilibre temporaire, passant parfois à une autre position d'équilibre en un temps suffisamment court (comparativement au temps de sa résidence dans son puits de potentiel) pour pouvoir être considéré comme instantané. Un tel modèle ne s'intéresse pas aux causes qui induisent les mouvements de réorientation et on introduit une probabilité de saut par unité de temps $\frac{1}{\tau}$ définie comme l'inverse du temps de résidence.

2.3.2 : Modèle de sauts entre six positions équidistantes sur un cercle

Dans ce modèle, la molécule est supposée effectuer des sauts de réorientation entre six positions équidistantes sur un cercle de rayon r (Figure 2.2). Les distances de sauts sont :

$$d_n = 2 r \sin \left(\frac{\pi n}{6} \right) \quad (2.7) \quad \text{avec } n = 1, 2, \dots, 6.$$

Pour ce modèle de mouvement, l'expression finale de la fonction de diffusion rotationnelle relative à un proton est la somme d'un pic de Dirac $\delta(\omega)$ et de cinq lorentziennes $\mathcal{L}(\omega)$ normalisées à l'unité [10, 11, 12] :

$$S_{inc}^R(Q, \omega) = a_0 \delta(\omega) + \sum_{\ell=1}^5 a_{\ell} (Q) \mathcal{L}(\omega) \quad (2.8)$$

avec $\mathcal{L}(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_{\ell}}{1 + \omega^2 \tau_{\ell}^2} \quad , \quad (2.9)$

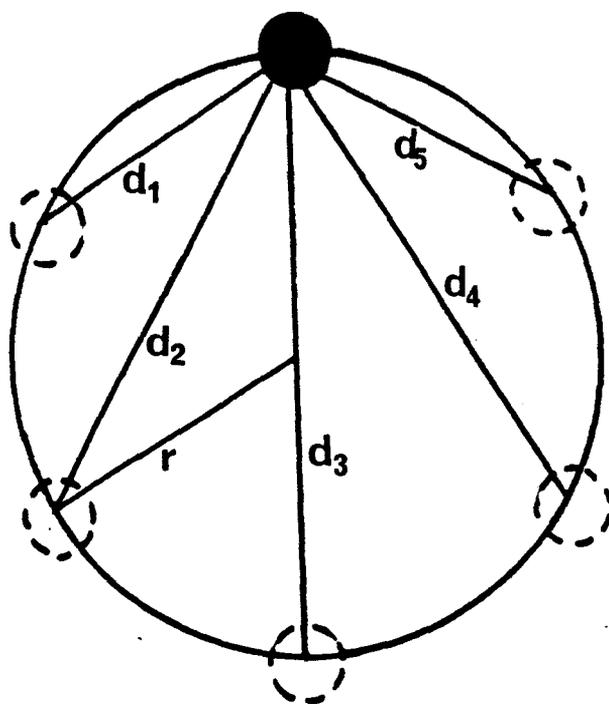


FIGURE 2.2 : Modèle de sauts entre six positions équidistantes sur un cercle de rayon r .

Les distances de sauts sont $d_n = 2r \sin\left(\frac{\pi n}{6}\right)$
 $n = 1, 2, \dots, 6, d_6 = 0$.

$$a_{\ell} (Q) = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 j_0 (Q d_n) \cos \left(\frac{2\pi n}{6} \right) \quad (2.10)$$

et $\tau_{\ell}^{-1} = 2 \tau^{-1} \sin^2 \left(\frac{\pi \ell}{6} \right)$, (2.11)

τ_{ℓ}^{-1} est la demi-largeur à mi-hauteur de la lorentzienne $\mathcal{L}(\omega)$, $j_0(x)$ est la fonction sphérique de Bessel d'ordre zéro, τ est le temps de résidence, c'est à dire le temps moyen qui s'écoule entre deux sauts successifs du proton.

Les coefficients $a_{\ell}(a)$ ($\ell=1, 2, \dots, 5$) sont les facteurs de structure quasiélastiques incohérents. Ils sont reliés entre eux et au facteur de structure élastique incohérent (F.S.E.I) $a_0(Q)$ par la relation :

$$a_0(Q) + \sum_{l=1}^5 a_l(Q) = 1 \quad (2.12)$$

Le terme $a_0(Q) \cdot \delta(\omega)$ correspond à une diffusion élastique. Le coefficient $a_0(Q)$ contient des informations sur la géométrie des mouvements de réorientations moléculaires car il dépend essentiellement de la fonction de distribution moyenne (par rapport au temps) du proton dans l'espace.

Le second terme de (2.8) correspond à une diffusion quasiélastique. C'est une sommation des lorentziennes normalisées à l'unité, dont le nombre dépend du modèle considéré. Elles contiennent toute l'information en ce qui concerne l'évolution dans le temps de la position du proton.

2.3.3 : Cas du norbornadiène

Les huit atomes d'hydrogène de la molécule du norbornadiène, dans leur réorientation autour de l'un des trois axes moléculaires, décrivent des cercles dont les rayons ne sont pas tous égaux.

Le Tableau 2.1 [13] donnant les distances des atomes d'hydrogène par rapport aux trois axes moléculaires montre qu'il y a trois rayons r_k ($k=1,2,3$) différents, c'est à dire que les huit atomes d'hydrogène sont répartis en trois groupes. Ainsi les facteurs de structure doivent être exprimés comme des moyennes pondérées sur les proportions des atomes de chaque groupe :

$$a_{\ell}(Q) = \frac{1}{8} [2 a_{\ell}^1(Q) + 4 a_{\ell}^2(Q) + 2 a_{\ell}^3(Q)]$$

ou

$$a_{\ell}(Q) = \frac{1}{4} [a_{\ell}^1(Q) + 2 a_{\ell}^2(Q) + a_{\ell}^3(Q)] \quad (2.13)$$

où

$$a_{\ell}^k(Q) = \frac{1}{6} \sum_{n=1}^6 j_0 [2Qr_k \sin(\frac{\pi n}{6})] \cos(\frac{2\pi \ell n}{6}) \quad (2.14)$$

avec $k = 1, 2, 3$.

Le calcul des demi-largeurs à mi-hauteur des lorentziennes, τ_{ℓ}^{-1} , à partie de la relation (2.11) montre que seules trois, d'entre elles, i.e. τ_1^{-1} , τ_2^{-1} , τ_3^{-1} sont différentes :

$$1/\tau_1 = 1/\tau_5 = 0,5/\tau \quad (2.15 \text{ a})$$

$$1/\tau_2 = 1/\tau_4 = 1,5/\tau \quad (2.15 \text{ b})$$

$$1/\tau_3 = 2/\tau \quad (2.15.c).$$

La relation (2.8) donnant l'expression de la fonction de diffusion rotationnelle devient alors :

$$S_{\text{inc}}^R(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{j=1}^3 A_j(Q) \mathcal{L}_j(\omega) \quad (2.16)$$

Atome	Ox	Oy	Oz	
1	2.139	0.690	2.247	2.247
2	2.408	1.854	1.963	2.545
3	2.408	1.854	1.963	2.545
4	2.139	0.690	2.247	2.247
5	2.408	1.854	1.963	2.545
6	2.408	1.854	1.963	2.545
7	0.904	2.214	2.020	2.214
8	0.904	2.214	2.020	2.214

TABLEAU 2.1 : Rayons de rotation (en Å) des atomes d'hydrogène de la molécule du norbornadiène autour des trois axes moléculaires et autour du centre de masse.

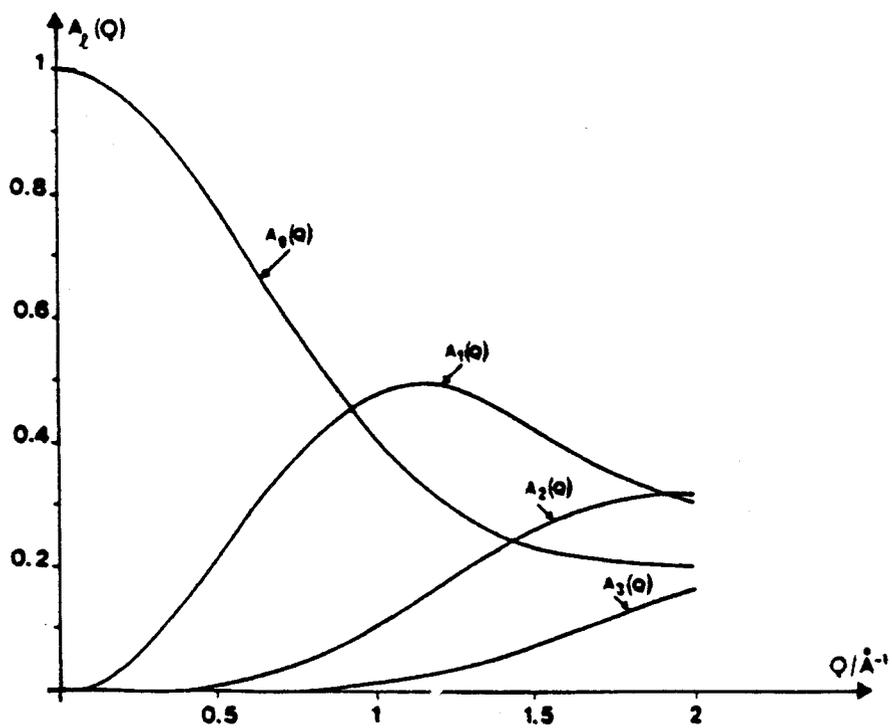
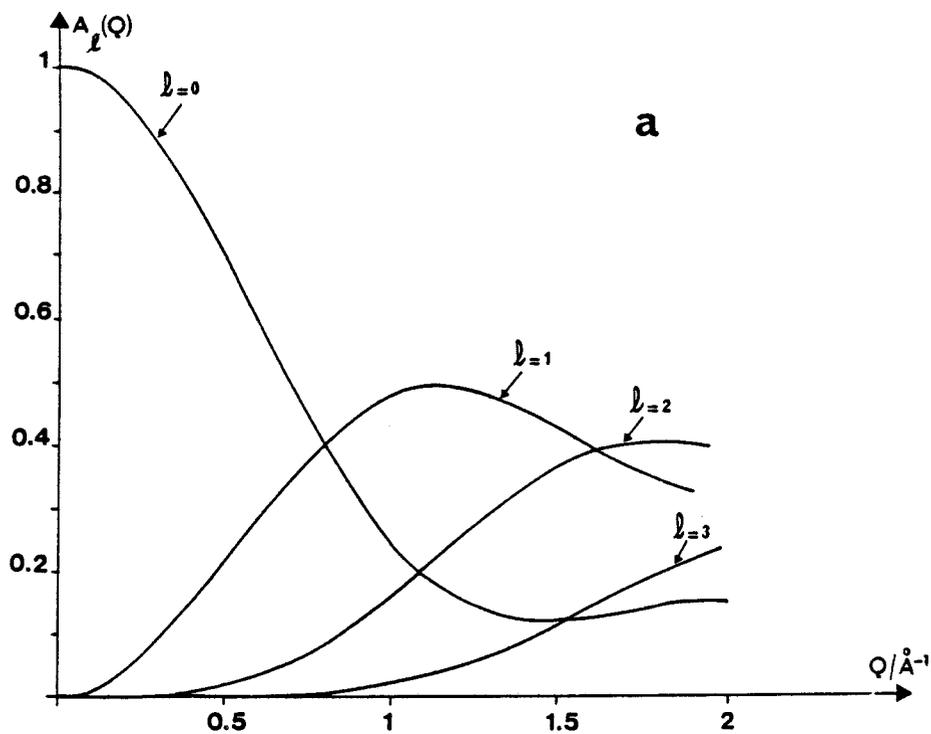


FIGURE 2.3: Variation en fonction du module du vecteur de diffusion des facteurs de structure élastique et quasiélastique pour un modèle de sauts entre six positions équidistantes sur un cercle.
 a) rotation autour de l'axe oz
 b) rotation autour de l'axe oy.

avec $\mathcal{L}_j(\omega) = \frac{1}{\pi} \frac{\tau_j}{1 + \omega^2 \tau_j^2}$

et $A_0(Q) = a_0(Q)$

$$A_1(Q) = a_1(Q) + a_5(Q)$$

$$A_2(Q) = a_2(Q) + a_4(Q)$$

$$A_3(Q) = a_3(Q).$$

La figure 2.3 montre les variations de ces nouveaux facteurs de structure $A_j(Q)$, en fonction du module du vecteur de diffusion Q .

2.4 : Modèle de diffusion rotationnelle isotrope

Dans ce modèle les molécules sont considérées effectuer, plus ou moins continuellement, des rotations de petit angle, au hasard.

Ainsi, en moyenne dans le temps, aucune orientation dans l'espace n'est privilégiée. Dans cette hypothèse la fonction de diffusion rotationnelle incohérente pour un proton se déplaçant sur une sphère de rayon R est donnée par [14, 15] :

$$s_{\text{inc}}^R(Q, \omega) = A_0(Q) \delta(\omega) + \sum_{\ell=1}^{\infty} A_{\ell}(Q) \frac{1}{\pi} \frac{\tau_{\ell}^2}{1 + \omega^2 \tau_{\ell}^2} \quad (2.17)$$

Les facteurs de structure élastique et quasiélastiques incohérents sont des fonctions sphériques de Bessel :

$$A_0(Q) = j_0^2(QR) \quad (2.18 \text{ a})$$

$$A_{\ell}(Q) = (2\ell + 1) j_{\ell}^2(QR) \quad (2.18. \text{b})$$

Le temps de corrélation τ_{ℓ} associé à la lorentzienne est tel que

$$\tau_{\ell}^{-1} = \ell(\ell+1) D_R \quad (2.19)$$

où D_R est la constante de diffusion isotrope.

Là aussi, dans leur rotation autour du centre de masse de la molécule, les atomes d'hydrogène se déplacent sur des sphères dont les rayons ne sont pas tous égaux. La dernière colonne, du Tableau 2.1, donnant les rayons de rotation des atomes d'hydrogène autour du centre de masse de la molécule montre qu'il y a effectivement trois rayons différents : il y a quatre atomes d'hydrogène qui se déplacent sur une sphère de rayon $R_1 = 2,545 \text{ \AA}$, deux autres sur une sphère de rayon $R_2 = 2,305 \text{ \AA}$ et les deux derniers sur une sphère de rayon $R_3 = 2,21 \text{ \AA}$.

En tenant compte de cette remarque, l'expression finale des facteurs de structure est :

$$A_{\ell}(Q) = \frac{2\ell + 1}{4} [2j_{\ell}^2(QR_1) + j_{\ell}^2(QR_2) + j_{\ell}^2(QR_3)] \quad (2.20).$$

Les premiers facteurs de structure $A_{\ell}(Q)$ ($\ell \leq 4$) sont illustrés sur la Figure 2.4. Puisque ceux-ci deviennent très faibles à partir de $\ell = 4$, il est possible de limiter la sommation dans l'expression (2.17) à des petites valeurs de ℓ .

2.5 : APPAREILLAGE ET PROCEDURE EXPERIMENTALE

2.5.1 : Appareillage

2.5.1.1 : Chaîne de mesure

Les expériences ont été réalisées à l'aide du spectromètre à temps de vol IN6 au réacteur de l'Institut Laue-Langevin (I.L.L.) de Grenoble. La chaîne de mesure comporte trois éléments principaux :

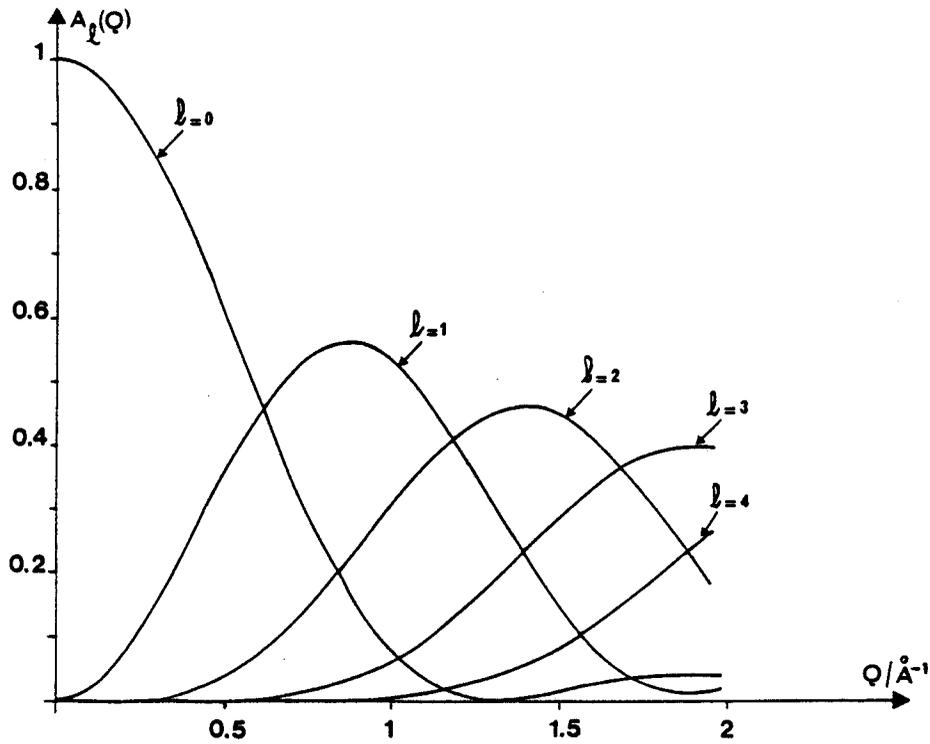


FIGURE 2.4 : Variation des facteurs de structure élastique et quasiélastique en fonction du module du vecteur de diffusion pour un modèle de diffusion rotationnelle isotrope.

- Un guide permettant le transport du faisceau de neutrons à partir du réacteur,
- le spectromètre IN6 à l'aide duquel sont réalisées les expériences,
- un équipement électronique et informatique permettant l'automatisation complète des expériences (réglage et saisie de données).

La longueur d'onde des neutrons incidents (prélevés dans le guide) est de 5,1 Å correspondant à une énergie $E_0 = 3,15$ meV, avec une largeur à mi-hauteur ΔE de la distribution spectrale de 0,085 meV.

2.5.1.2 : Le spectromètre à temps de vol

* Caractéristiques générales

Le spectromètre à temps de vol IN6 est destiné à des expériences de diffusion quasiélastique des neutrons ayant une longueur d'onde incidente comprise entre 4 et 6 Å. Il permet, à partir d'un faisceau de neutrons monochromatiques collimaté, l'analyse en énergie ($\hbar\omega = E_1 - E_0$) de l'intensité diffusée dans les différentes directions de l'espace. Cette détermination des énergies finales des neutrons diffusés se fait par une mesure directe de leurs vitesses.

La gamme accessible du module de vecteur de diffusion Q varie entre 0,1 et 2,1 Å⁻¹ ; la résolution en énergie est d'environ 10⁻⁴ eV (en fait, 0,5 10⁻⁴ à 1,7 10⁻⁴ eV selon la valeur de λ) et le flux de neutrons est de 3,3.10⁷/s. cm² (sans chopper).

Le spectromètre à temps de vol IN6 est constitué d'un spectromètre primaire, qui fournit un faisceau incident monochromatique pulsé, et d'un spectromètre secondaire (la chambre de diffusion), qui permet de détecter les neutrons diffusés par l'échantillon (Figure 2.5).

* Spectromètre primaire

Un intense faisceau de neutrons est extrait du guide (1) par un monochromateur (2). Ce dernier est constitué de trois groupes de monocristaux monochromateurs en graphite. Il permet la sélection de la longueur d'onde choisie.

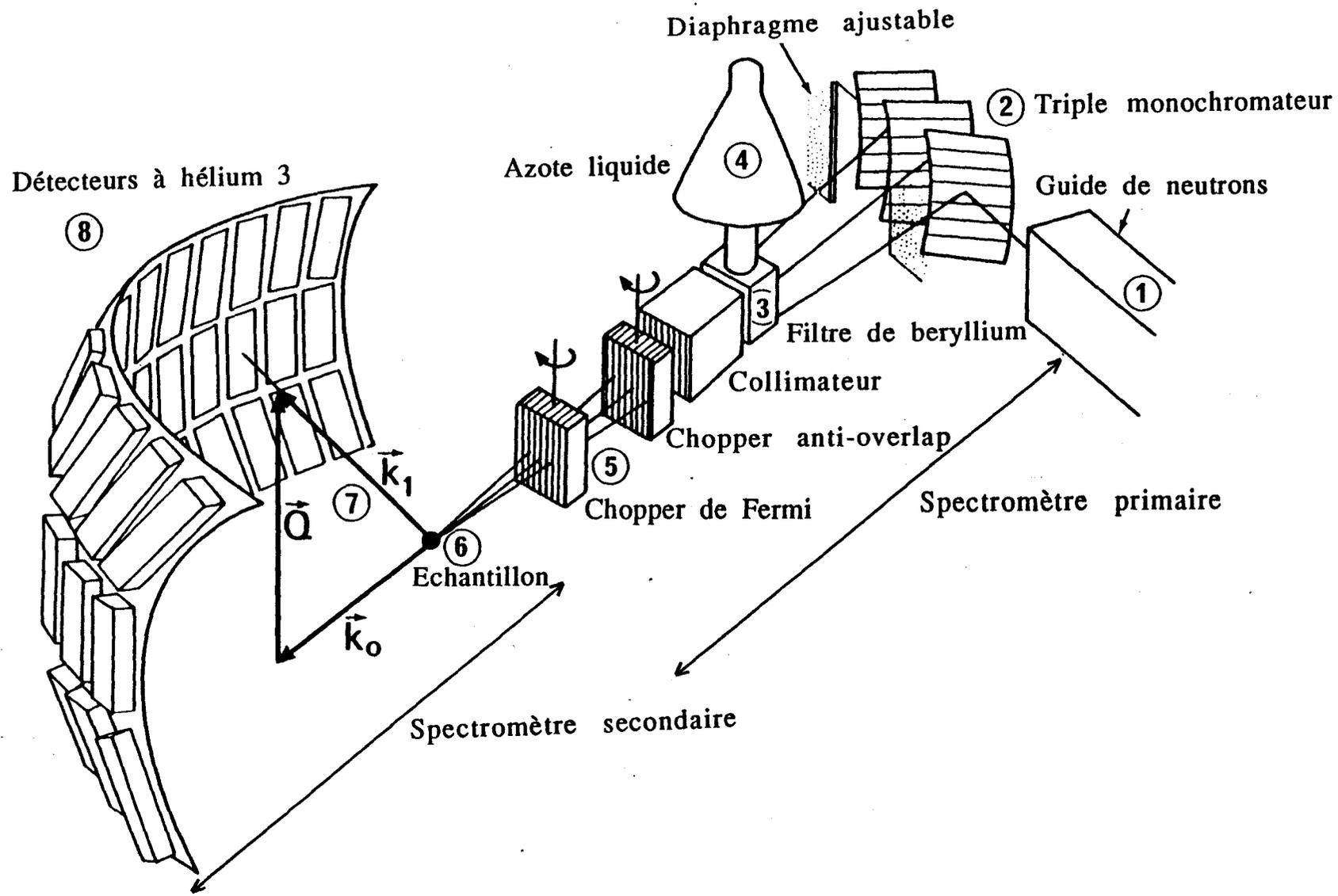


FIGURE 2.5 : Schéma du spectromètre à temps de Vol IN6.

Les autres éléments du spectromètre sont situés le long du chemin du faisceau sur une plate-forme mobile et centrée sur le monochromateur. La réflexion d'ordre deux est éliminée par un filtre de béryllium (3) refroidi par de l'azote liquide (4). Un chopper de Fermi (5) sert à une bonne focalisation du faisceau ; ce dernier est alors découpé dans le temps avec une période de 4950 μ s ce qui permet l'analyse ultérieure du temps de vol des neutrons diffusés.

* *Spectromètre secondaire*

Le spectromètre secondaire est constitué de la cellule-porte échantillon (6) (équipée d'un cryostat ou d'un four permettant le contrôle de la température de l'échantillon), et les détecteurs (7) (helium 3).

La position angulaire des détecteurs varie de 10 à 115° horizontalement et de $\pm 15^\circ$ verticalement. Le chemin de vol (8) entre l'échantillon et les détecteurs est de l'ordre de 2,5 mètres.

La mesure de la position angulaire des détecteurs recevant les neutrons diffusés et la mesure du temps de vol des neutrons diffusés permet la détermination du transfert d'énergie $\hbar\omega$ et du vecteur de diffusion \vec{Q} . De plus, deux détecteurs particuliers (i.e. moniteurs, non indiqués sur la Figure 2.5) placés de part et d'autre de l'échantillon sur le trajet du faisceau permettent la mesure du flux incident et de l'intensité transmise par l'échantillon.

2.5.2 : Enregistrement

La méthode du temps de vol consiste, simultanément, à compter le nombre de neutrons diffusés par l'échantillon pour différentes positions angulaires, et à mesurer leur temps de vol. Ainsi l'enregistrement de l'intensité des neutrons diffusés en fonction de leur temps de vol donne le spectre en temps de vol. Ce dernier permet, à l'aide des relations existantes entre le temps de vol, le transfert d'énergie $\hbar\omega$ et le vecteur de diffusion \vec{Q} , d'accéder au spectre en

énergie $S(\vec{Q}, \omega)$. Ces déterminations sont effectuées à l'I.L.L. par traitement numérique à l'aide de programmes informatiques.

A partir de l'étude quantitative, du facteur de structure quasiélastique incohérent, la comparaison du spectre $S(\vec{Q}, \omega)$ expérimental au spectre théorique qui suppose les différents modèles de mouvements moléculaires permet de connaître effectivement la géométrie des mouvements moléculaires de l'échantillon étudié.

2.5.3 : Conclusion

Ainsi, la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons associée à la technique expérimentale de la mesure du temps de vol des neutrons diffusés permet la détermination du comportement dynamique des cristaux moléculaires. Les résultats obtenus pour le norbornadiène sont présentés au chapitre suivant.

REFERENCES

- [1] : M. Bée
"Quasiélastic Neutron Scattering : Principles and Applications to solid chemistry, Biology and Material Science" chap 1,2. (Bristol-Adam Hilger), (1988).
- [2] : "Thermal Neutron Scattering"
Ed. P.A. EGELSTAFF, Academic Press, (1965)
- [3] : W. Marshall, S.W. Lovesey
"Theory of Thermal Neutron Scattering" (O.U.P. (1971))
- [4] : T. Springer
"Quasiélastic Neutron Scattering For the Investigation of Diffusion Motions in solids and Liquids"
Springer tracts in Modern Physics, 64, (1972)
- [5] : J.P. Amoureux, M. Bée
Acta. Cryst. B35, 2957-2962, (1979)
- [6] : M. Bée, H. Jobic, C. Caucheteux
J. Chem. Phys., Vol. 83 623, (1986)
- [7] : M. Bée, J.P Amoureux, R.E. Lechner
Mol. Phys. vol. 39, 4, 945, (1980)
- [8] : K. Skold,
J. Chem. Phys., vol. 49, 2443, (1968)
- [9] : H. Hervet, F. Volino, A.J. Dianoux, R.E. Lechner
J. Physique Lett. vol 35, 151, (1974)
- [10] : A.J Dianoux, F. Volino, H. Hervet
Mol. Phys. vol. 30, 1181, (1975)
- [11] : A.J. Leadbetter, R.E. Lechnner
"The Plasticly Cristalline States"

ED. J.N. Sherwood (Chichester : Wiley), 285-320, (1979)

[12] : M. Bée, J. Elkhamkhami, H. Jobic
J. Phys : Condens. Matter 2 (1990), 1945-1962 Printed in the UK

[13] : V.F. Sears
Can. J. Phys. vol.44, 1299, (1966)

[14] : V.F. Sears
Can. J. Phys. Vol.45.234, (1967)

CHAPITRE 3

COMPORTEMENT DYNAMIQUE DU NORBORNADIENE

L'objet de ce chapitre est la présentation et l'interprétation des expériences en temps de vol effectuées sur le norbornadiène afin de tirer des informations quant au comportement dynamique de ce dernier dans les deux phases plastiques h.c et c.f.c.

3.1: MESURES ET CORRECTION DE DONNEES

Quatre séries de mesures ont été entreprises correspondant à chacune des quatre phases du norbornadiène. Ainsi des mesures ont été effectuées à 190 K et à 265 K, correspondant respectivement à la phase ordonnée et à la phase liquide. Une troisième série de mesures a été effectuée dans la phase plastique hexagonale obtenue en refroidissant l'échantillon à partir de son état liquide pour des températures de 245, 235, 220 et 210 K. Finalement, une dernière série de mesures a été réalisée dans la phase plastique métastable c.f.c, obtenue par un refroidissement lent à partir du liquide aux températures 232, 277, 220, et 210 K.

L'échantillon (transmission : 0,89) a été placé dans une cellule circulaire ($0,3 \times 50 \text{ mm}^2$) avec des minces parois en aluminium. Le boîtier contenant l'échantillon était disposé dans un cryostat fonctionnant à l'hélium liquide. Dans tous les cas, la stabilité de la température était meilleure que 0,2 K.

Pour chaque température, 89 spectres en temps de vol ont été enregistrés sur un intervalle angulaire $10,3^\circ$ à 114° correspondant à Q variant entre 0,2 et $2,1 \text{ \AA}^{-1}$. Ces spectres ont été additionnés par groupe de 4 ou 7 afin d'améliorer la statistique de comptage des neutrons diffusés. Au total 15 spectres ont finalement été obtenus, correspondant à une résolution de Q égale à $0,12 \text{ \AA}^{-1}$. La diffusion cohérente due aux réflexions de Bragg a été évitée par élimination des détecteurs correspondants dans la procédure de groupement pour l'analyse quasiélastique. Par cette méthode il était possible de contrôler la phase dans laquelle était le matériau. En effet, les figures de diffraction ont été obtenues (cf. chapitre 2 Fig 2.1) à partir de la variation de l'intensité purement élastique intégrée en fonction de l'angle de diffusion.

A l'aide des programmes de service informatique de l'I.L.L, les spectres obtenus en temps de vol ont été d'abord corrigés de l'absorption, de l'auto-atténuation du faisceau de neutrons, de la diffusion du cryostat et de l'efficacité des détecteurs. La résolution instrumentale a été déterminée à partir d'une mesure effectuée sur un étalon de vanadium. Ces spectres expérimentaux ont été ensuite transformés en spectres en énergie $S(Q, \omega)$ à angle constant. Pour minimiser les effets de diffusion multiple, l'épaisseur de l'échantillon a été réduite le plus possible.

3.2 : ETUDE QUALITATIVE DES SPECTRES A TEMPS DE VOL

Une observation simple et directe des spectres à temps de vol enregistrés pour les différentes phases conduit à tirer quelques renseignements importants.

3.2.1 : Phases plastiques

Pour les spectres correspondant aux deux phases plastiques (Figure 3.1. a et b) le point le plus remarquable est certainement la présence d'une grande bande de diffusion quasiélastique. L'existence de mouvements moléculaires rapides est clairement mise en évidence sur ces spectres. De plus, la partie relative à l'intensité purement élastique de la diffusion (la hauteur du pic de Dirac) décroît énormément avec Q . Ceci traduit l'existence d'un grand nombre de positions d'équilibre accessibles par chaque proton de la molécule. Un autre point remarquable est la contribution significative dans la région quasiélastique de la partie de la diffusion relative aux vibrations du réseau (diffusion inélastique). En conséquence, le terme $S_{inc}^I(Q, \omega)$ ne devrait pas être négligé et il faudrait en tenir compte dans toutes les analyses de données sous la forme $C_1 + C_2 Q^2$ (où C_1 et C_2 sont des constantes ajustables).

D'autre part, un point d'une importance majeure est la grande similitude entre les spectres obtenus dans les deux phases plastiques pour la même température. Ces spectres ne permettent pas la mise

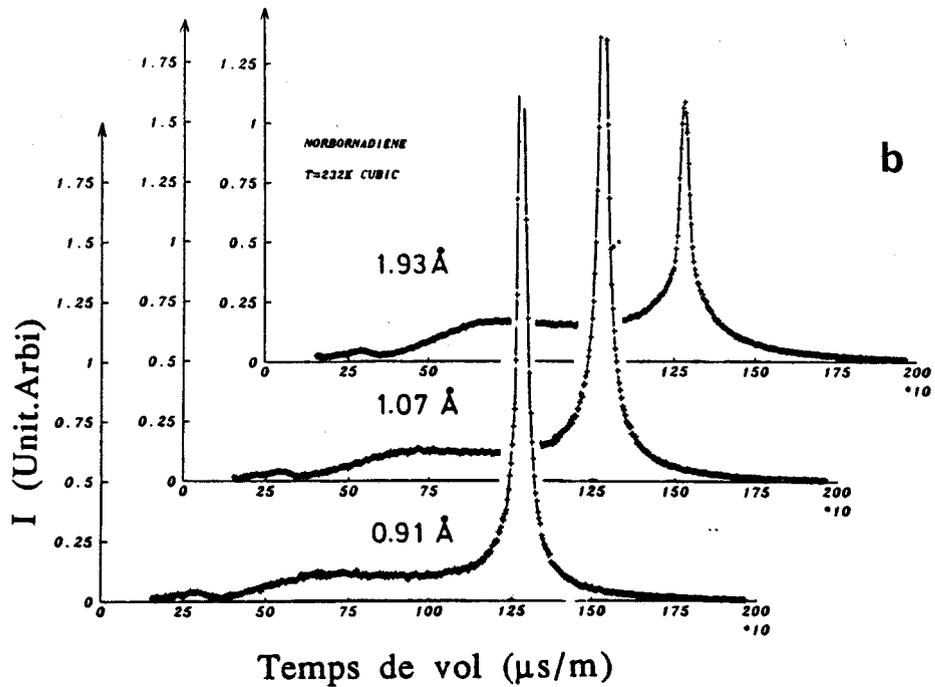
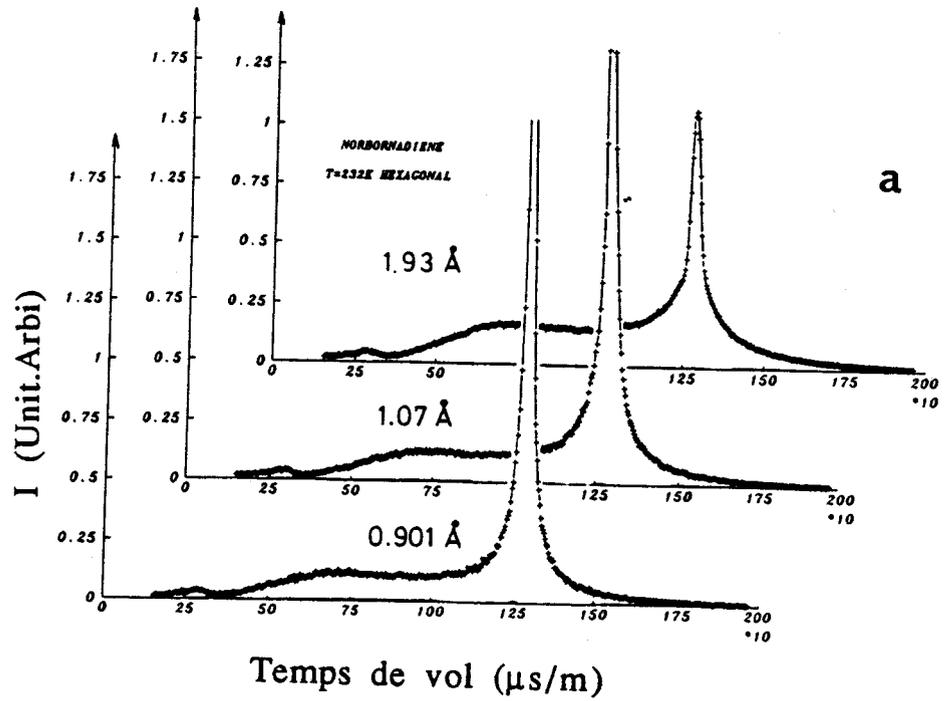


FIGURE 3.1 : Exemples de spectres en temps de vol enregistrés dans les deux phases plastiques du norbornadiène :
 a) h.c à $T = 232 \text{ K}$
 b) c.f.c. à $T = 232 \text{ K}$
 Les valeurs du module de vecteur de diffusion correspondant sont $0,91 ; 1,07$ et $1,93 \text{ \AA}^{-1}$.

évidente d'une différence vis à vis du comportement dynamique des molécules dans les deux phases ; une analyse quantitative plus poussée des spectres est alors nécessaire.

3.2.2 : Phase liquide

Dans l'état liquide, une diffusion translationnelle des molécules à longue-portée est attendue. Ce mouvement entraîne l'absence d'une intensité élastique dans le spectre de diffusion ; dans ce cas, tous les spectres d'énergie sont élargis selon la loi bien connue DQ^2 [1]. Pour $T = 265$ K la Figure 3.2 montre, grossièrement, la séparation graphique de la diffusion purement élastique dans le spectre enregistré à $Q = 1,63 \text{ \AA}^{-1}$, basée sur la largeur de la résolution instrumentale. A cette position dans l'espace réciproque, les effets de la diffusion cohérente (la large bande au voisinage de $1,3 \text{ \AA}^{-1}$ sur le diagramme de diffraction) n'ont pas d'influence. Il est clair que la grande contribution quasiélastique au-dessous du spectre est due aux rotations des molécules qui ont déjà eu lieu dans la phase plastique ; il n'y a pas de changement important dans l'échelle du temps de ces mouvements, au point de fusion.

Il apparaît que le spectre enregistré à l'état liquide est similaire aux spectres enregistrés dans les phases plastiques, avec, apparemment, une quantité notable de l'intensité de la diffusion purement élastique. Il est bien connu, strictement parlant, que la diffusion purement élastique n'existe pas dans les liquides. Expérimentalement, la distinction entre diffusion élastique et quasiélastique est essentiellement gouvernée par la résolution instrumentale en énergie. La présence d'une composante élastique dans le "spectre IN6" provient simplement du fait que, sur l'échelle de temps 10^{-11} - 10^{-12} s, les centres de masse des molécules, dans l'état liquide ne peuvent pas accéder à tout l'espace. Une expérience avec une meilleure résolution temporelle (un spectromètre à retrodiffusion à haute résolution comme IN10 [2] qui est accessible à l'échelle du temps 10^{-9} - 10^{-10} s) résoudrait cette diffusion. Volino et Dianoux [3] ont montré qu'une restriction dans le volume de l'espace accessible aux diffuseurs produit une contribution élastique à la diffusion. Ils en ont tiré la fonction de diffusion correspondante. Une telle conclusion sur la région limitée de l'espace explorée par les molécules (dans les limites de l'échelle du temps caractéristique de la

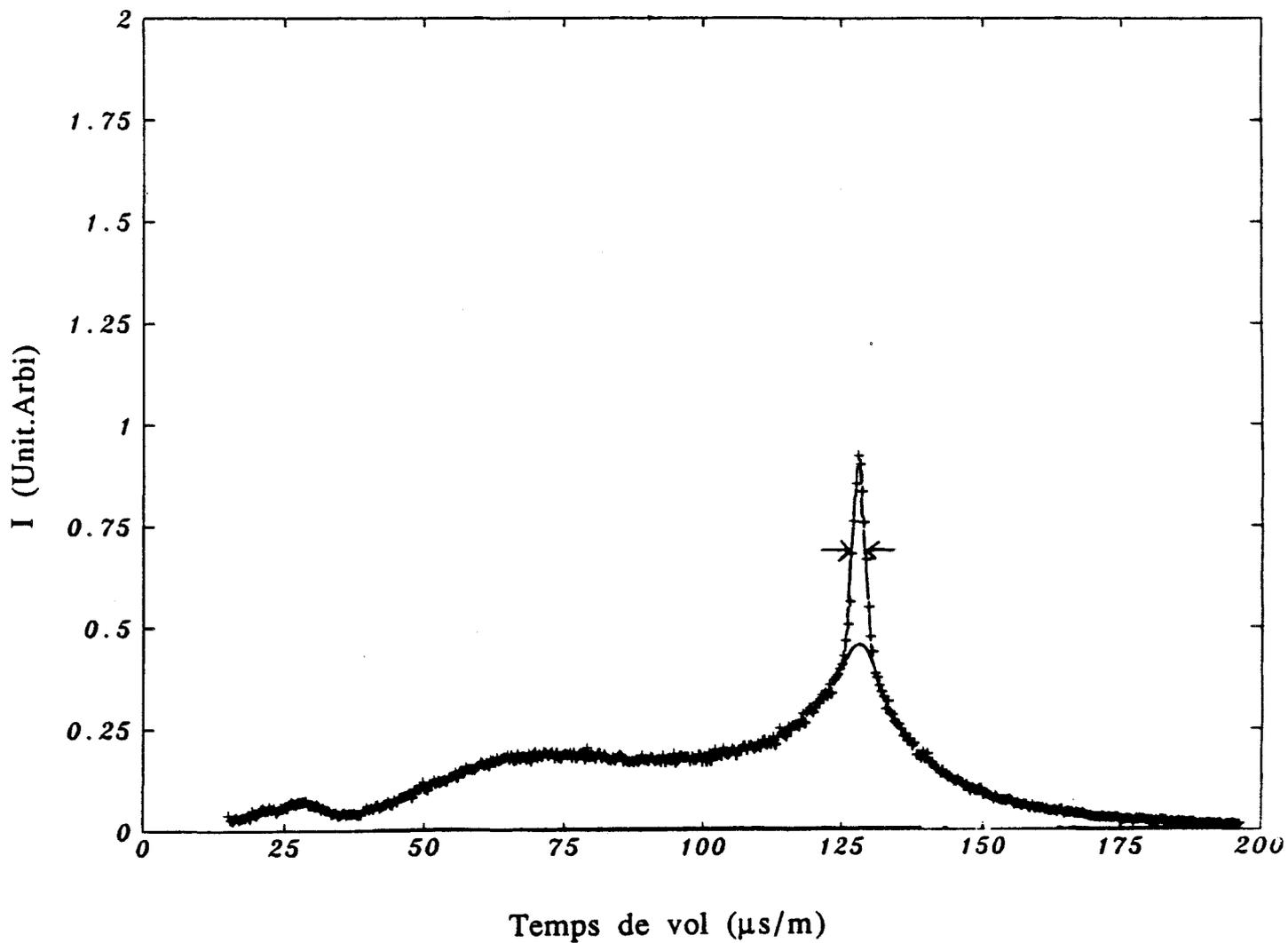


FIGURE 3.2 : Exemple de spectre en temps de vol enregistré dans la phase liquide du norbornadière à $T = 265$ K. L'angle de diffusion et $2\theta = 84,6^\circ$ correspondant à $Q = 1,63 \text{ \AA}^{-1}$. Une séparation grossière de la diffusion purement élastique est indiquée.

présente expérience) est tout à fait en accord avec la présence de la diffusion cohérente à l'état liquide à $Q = 1,3 \text{ \AA}^{-1}$, c'est à dire dans (la région où les pics de Bragg intenses avaient lieu dans les deux phases plastiques, dûs au petit ordre (ordre à court-portée) qui reste généralement observé dans les liquides.

A ce stade des analyses de données, il apparaît qu'il est trop tôt pour écarter la possibilité d'avoir une diffusion à longue-portée dans la phase liquide, une analyse plus détaillée est exigée, elle sera donnée ultérieurement.

3.2.3 : Phase basse température

Dans la phase basse température ($T=190\text{K}$), la largeur quasiélastique des spectres à temps de vol n'est pas visible (Figure 3.3). L'étude des mouvements possibles dans cette phase exige une résolution meilleure que celle du spectromètre IN6.

3.2.4 : Comparaison avec le norbornane

Il est intéressant de comparer les spectres obtenus pour le norbornadiène à ceux obtenus pour le norbornane dans des expériences antérieures [4].

A haute température ($245 < T < 314\text{K}$), les mouvements moléculaires dans le norbornane pouvaient être décrits comme une diffusion rotationnelle isotrope des molécules autour de leur centre de masse. Une observation attentive montre qu'aux grandes valeurs de Q , la quantité de l'intensité purement élastique dans les spectres à temps de vol pour le norbornadiène, même si elle est petite, est quand même plus grande que dans le cas du norbornane. Il apparaît alors que les mouvements des molécules du nordornadiène se trouvent moins isotropes. Une autre différence entre les comportements de ces deux composés se manifeste dans l'évolution des spectres avec la température. L'observation des spectres correspondant à la même valeur de Q , aux différentes températures, monte que la quantité relative à l'intensité élastique dans le spectre du norbornane croit nettement quand la température décroît ; par contre une variation aussi prononcée n'est pas mise en évidence

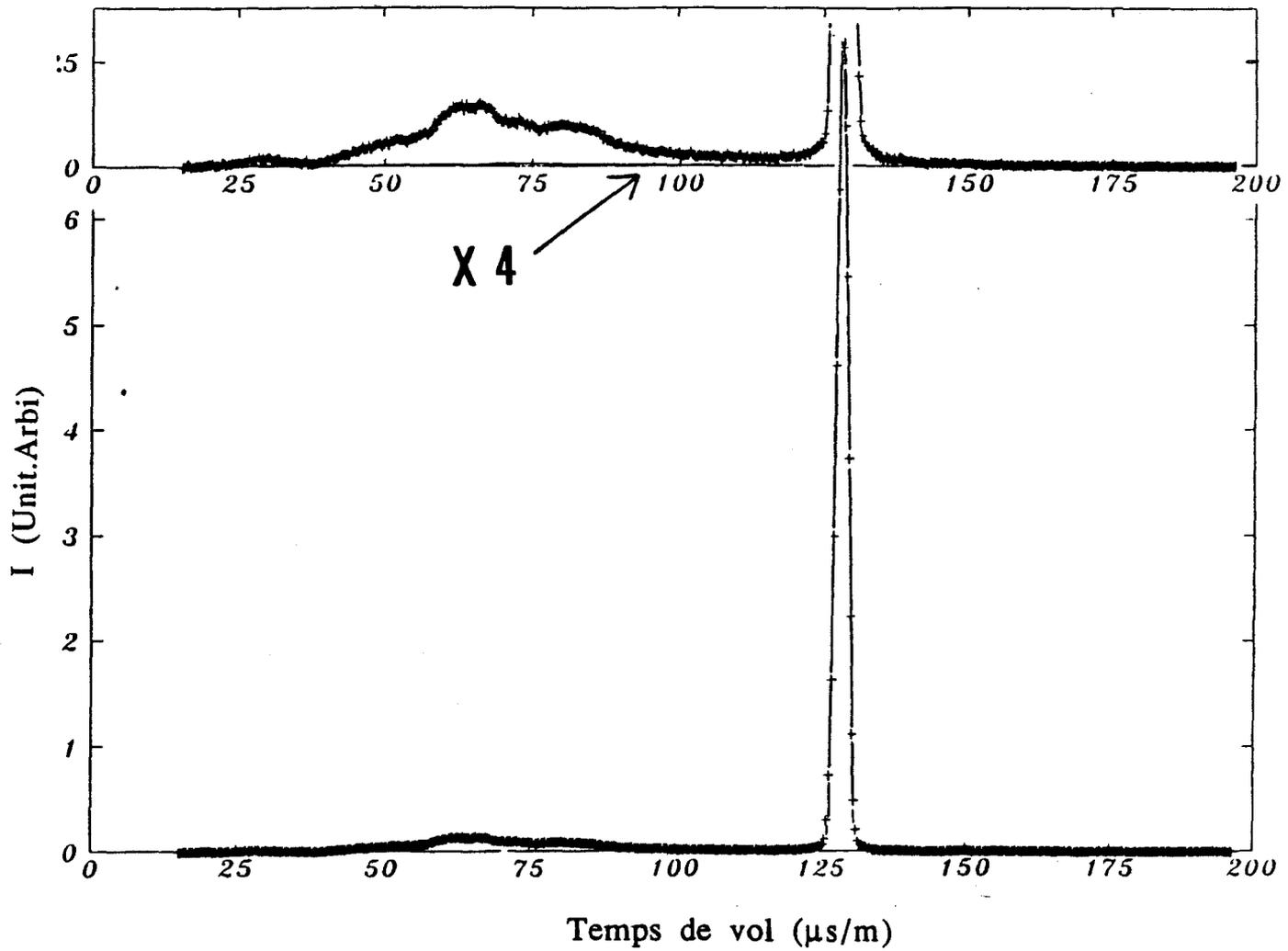


FIGURE 3.3 : Exemple de spectre en temps de vol enregistré dans la phase basse température à $T = 190 \text{ K}$. $Q = 1,63 \text{ \AA}^{-1}$. En haut de la figure l'échelle est multipliée par 4.

dans le cas du norbornadiène (Figure 3.4.). La décroissance de température a plus d'influence sur le temps des mouvements moléculaires (variation de l'étendu quasiélastique) que sur la géométrie.

Cette analyse de données préliminaire conduit à des conclusions qui seront confirmées à l'aide d'une analyse beaucoup plus quantitative, surtout, à partir de la détermination du facteur de structure élastique incohérent $a_0(Q)$, qui pourra nous donner une grande information sur la géométrie des mouvements des molécules.

3.3 : DETERMINATION DU FACTEUR DE STRUCTURE ELASTIQUE - INCOHERENT EXPERIMENTAL

3.3.1 : Procédure d'affinement par moindres carrés

Une séparation des deux parties élastique et quasiélastique du spectre d'énergie peut fournir une information détaillée sur la géométrie des mouvements responsables de la largeur quasiélastique [2]. Pour éviter les incertitudes liées à une séparation graphique brute, une procédure systématique a été développée (procédure d'affinement par moindres carrés) [5]. Elle consiste dans un affinement à partir d'une fonction de diffusion approximative, mais suffisamment réaliste, des spectres expérimentaux. Cette méthode introduit un paramètre contrôlant la quantité respective des intensités purement élastique et quasiélastique. Le spectre réel et le spectre correspondant à un modèle mathématique diffèrent par la quantité d'intensité élastique qui dépend de la trajectoire des protons dans les réorientations. Un des avantages de cette méthode est qu'elle tient compte de la variation du vecteur de diffusion dans le spectre d'énergie à angle de diffusion constant.

Ainsi la méthode consiste à affiner sur les spectres expérimentaux une expression de la forme :

$$S_{fit}(Q, \omega) = e^{-2w} \left[f(Q) a_0(Q) \delta(\omega) + \frac{1-f(Q)a_0(Q)}{1-a_0(Q)} S^R(Q, \omega) \right] \quad (3.1)$$

où $f(Q)$ est le paramètre permettant de faire varier la quantité d'intensité élastique diffusée ; la fonction $S_{fit}(Q, \omega)$ vérifie trois conditions :

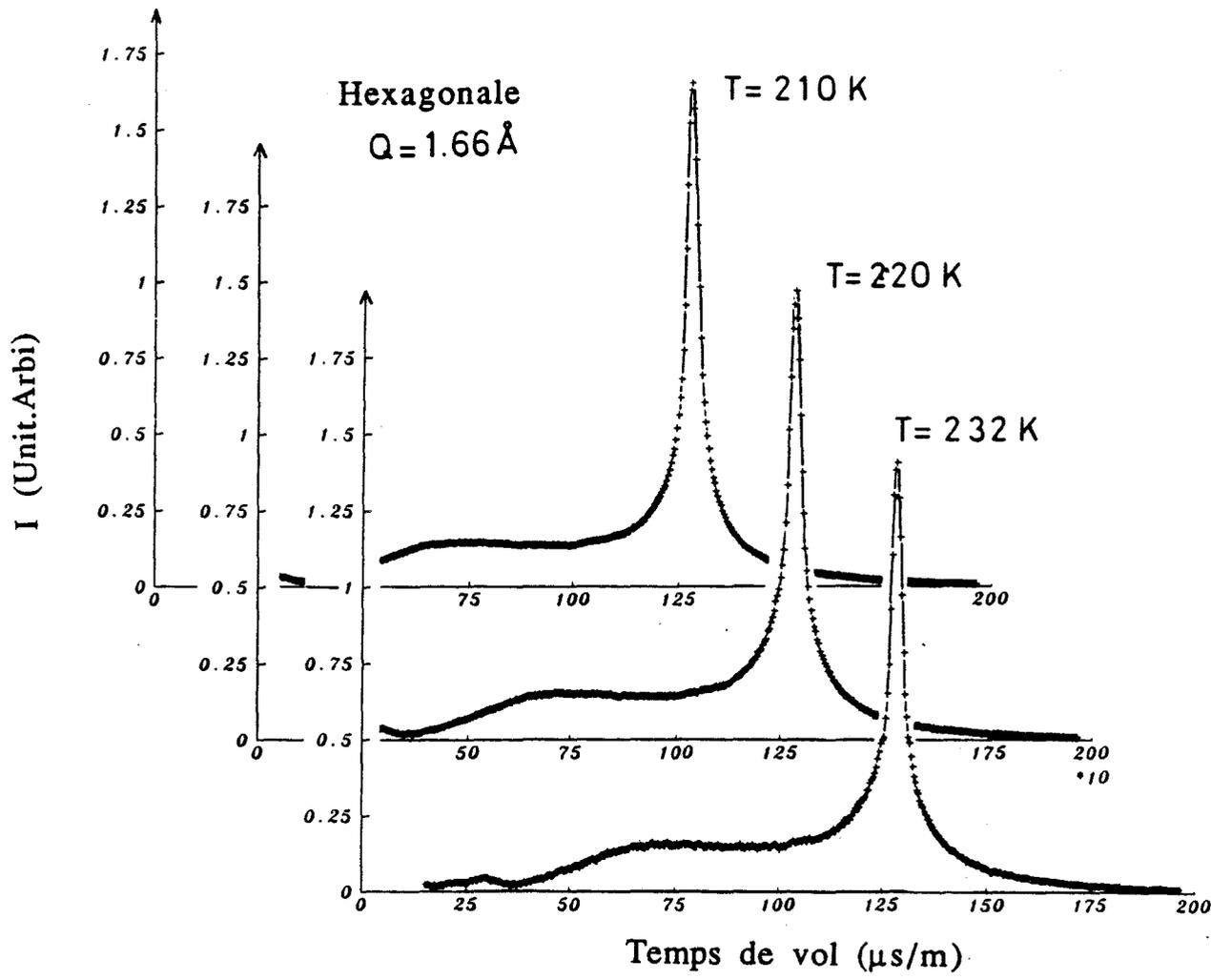


FIGURE 3.4 : Evolution en fonction de la température du spectre en temps de vol enregistré dans la phase hexagonale.

a) Son intégrale en énergie vaut 1, du fait que les lorentziennes apparaissant dans la somme $S^R(Q, \omega)$ sont normées à l'unité et que la somme de tous les facteurs de structure élastique et quasiélastiques est égale à 1.

b) Si $f(Q) = 1$, alors $S_{\text{fit}}(Q, \omega) = S_{\text{inc}}^R(Q, \omega)$

c) Si $f(Q) \neq 1$, alors seul le rapport de l'intensité élastique à l'intensité quasiélastique est modifié, tandis que la forme générale du terme quasiélastique reste inchangé.

3.3.2 : Facteur de structure élastique incohérent du norbornadiène

Comme dans le cas du norbornane [4], l'absence d'informations précises sur la structure cristalline empêche l'établissement d'un modèle dynamique détaillée. Par ailleurs, l'importante décroissance de l'intensité élastique dans les deux phases plastiques suggérait l'utilisation du modèle de diffusion rotationnelle isotrope, dans la procédure d'extraction du F.S.E.I. Cette description se trouvait en accord avec les données expérimentales à température ambiante. Mais, en considérant les conclusions d'analyses des spectres à temps de vol concernant la petite isotropie des mouvements dans le norbornadiène, ce modèle s'est trouvé en désaccord. Pour donner un aperçu sur le F.S.E.I et ensuite sur la région de l'espace accessible aux protons à l'intérieur de la molécule du norbornadiène, la partie quasiélastique des spectres a été prise comme une somme simple de deux lorentziennes superposées à la résolution instrumentale.

La variation du F.S.E.I obtenu en fonction de Q était en accord avec les prédictions du modèle de rotation uniaxiale autour de l'axe d'ordre deux de la molécule. Ce modèle a été introduit dans la procédure d'extraction du F.S.E.I et une nouvelle série de valeurs a été obtenue. Elle sont peu différentes des valeurs précédentes. Elles sont illustrées sur la Figure 3.5, où elles sont comparées aux prédictions théoriques de ce modèle appliqué aux rotations autour des axes OX, OY et OZ définis

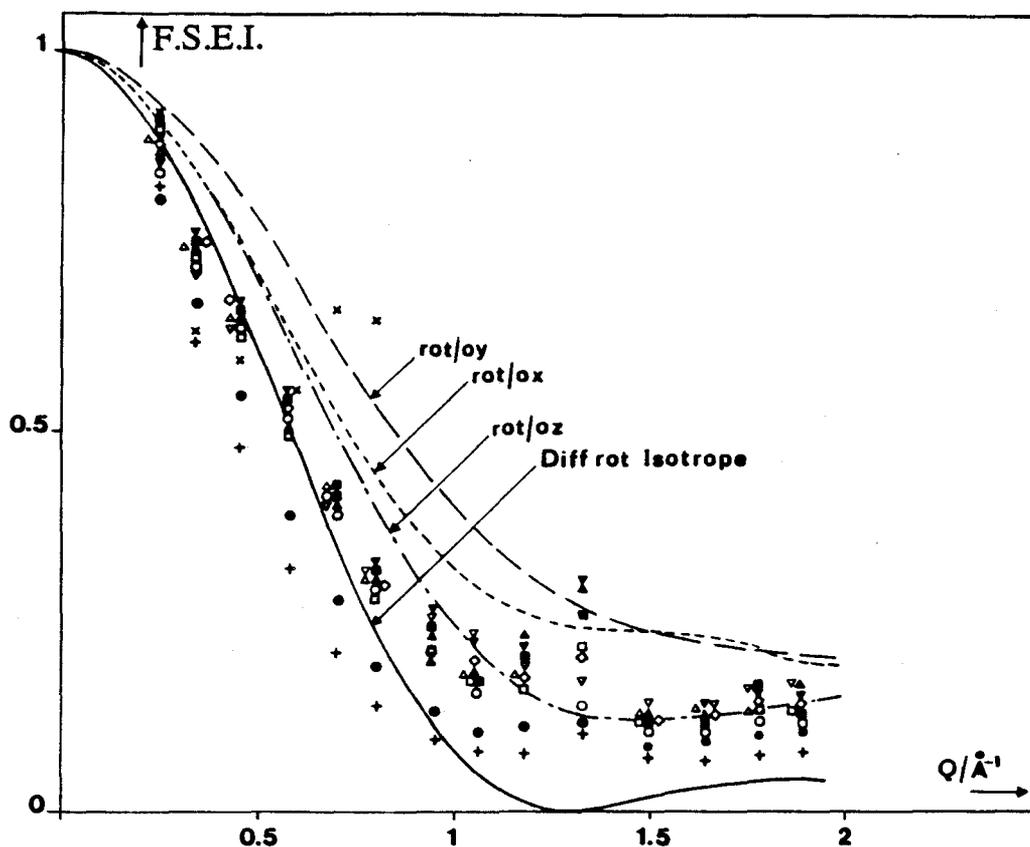


FIGURE 3.5 : Comparaison du F.S.E.I. expérimental (symboles) aux F.S.E.I. théoriques relatifs aux différents modèles (courbes). Les symboles pleins correspondent à la phase h.c., les symboles vides correspondent à la phase c.f.c., (+) phase liquide et (X) phase ordonnée.

dans la Figure 1.1, ainsi qu'au modèle de la diffusion rotationnelle isotrope.

3.3.3 : Discussions

Les points obtenus à $T = 265$ K correspondent à la phase liquide, juste au-dessus du point de fusion ($T_f = 254$ K). Il est bien clair qu'aux petites valeurs de Q , les points expérimentaux sont au-dessous de la courbe théorique relative à la diffusion rotationnelle isotrope sur une sphère. Ceci indique que la région de l'espace accessible à chaque atome d'hydrogène est plus grande que la simple surface d'une sphère.

Il est bien connu que dans le cas d'une diffusion à long-portée les spectres quasiélastiques ont l'allure d'une lorentzienne dont la largeur suit la loi DQ^2 [1]. A l'exception de $Q = 0$, où cette largeur disparaît, il n'y a pas de contribution élastique à l'intensité diffusée. Ceci est en contradiction avec les valeurs expérimentales ; mais il est possible que les résultats soient façonnés par la procédure de détermination du F.S.E.I.

En fait la présence de la composante purement élastique dans les spectres obtenus dans la phase liquide est réelle sauf si, dans la gamme du temps de l'investigation accessible à l'instrument, les molécules ne peuvent pas accéder à toutes les positions dans l'espace et se meuvent à l'intérieur d'un volume restreint.

La fonction de diffusion correspondante trouvée par Volino et Dianoux [1] est composée d'une contribution élastique dont l'amplitude dépend des dimensions de ce volume, superposée à une composante quasiélastique dont la forme est celle d'une lorentzienne. Sa largeur reste pratiquement constante aux petites valeurs de Q et, tend asymptotiquement vers la loi DQ^2 pour les grandes valeurs de Q .

Quant aux deux phases plastiques, les points expérimentaux sont nettement au-dessus de la courbe théorique correspondant au modèle de diffusion rotationnelle isotrope. Le point remarquable est le défaut du modèle basé sur la rotation uniaxiale autour des axes OX, OY ou OZ (Figure 3.5.). Le modèle correspondant à la rotation autour de l'axe OZ

est d'ailleurs, certainement, celui qui coïncide le mieux avec les points expérimentaux pour les grandes valeurs de Q . Cependant, la courbe se trouve au-dessus des points expérimentaux pour Q inférieur à 1\AA^{-1} . Ceci indique qu'il est possible que les atomes d'hydrogène effectuent des déplacements plus grands que les distances maximales permises dans ce modèle.

3.4 : AFFINEMENT DE DONNES EXPERIMENTALES

3.4.1 : Choix d'un nouveau modèle "rotation-déplacement"

Jusqu'ici aucun modèle, pour lequel les réorientations des molécules ont lieu autour de leur centre de masse ou autour d'un axe passant par leurs centres de masse, ne convient. Ainsi, tant que seuls des modèles purement rotationnels seront considérés, les spectres observés ne pourront être parfaitement décrits.

Il apparait alors que l'introduction d'une autre composante dans le mouvement est exigée, un déplacement du centre de masse à la suite du passage de la molécule d'une orientation à une autre a été imaginé ; l'idée provient du fait que dans un réseau de très haute symétrie (h.c ou c.f.c) il est difficilement envisageable d'avoir des positions d'équilibre équivalentes pour des molécules ayant une faible symétrie. Cette hypothèse de déplacement du centre de masse est appuyée par l'existence de l'auto-diffusion à longue distance des molécules, mise en évidence par des études R.M.N. [6, 7].

La délocalisation des molécules pourrait aussi expliquer la possibilité qu'à le norbornadiène de cristalliser à la même température soit en h.c soit en c.f.c qui sont deux réseaux très semblables. Ainsi un modèle de rotation de la molécule autour de l'axe OZ (Figure 3.6.a) suivie d'un déplacement de son centre de gravité perpendiculairement à cet axe (Figure 3.6.b) a été imaginé ; la combinaison de ces deux mouvements est schématisée sur la Figure 3.6.c. La rotation a été considérée comme une rotation de 60° autour de OZ. En effet, si le nombre de sauts est suffisamment grand, le F.S.E.I prédit pour les modèles de sauts coïncide avec le F.S.E.I pour une rotation uniaxiale continue [8, 9]. L'axe OZ a été choisi parce qu'il est bien en accord avec

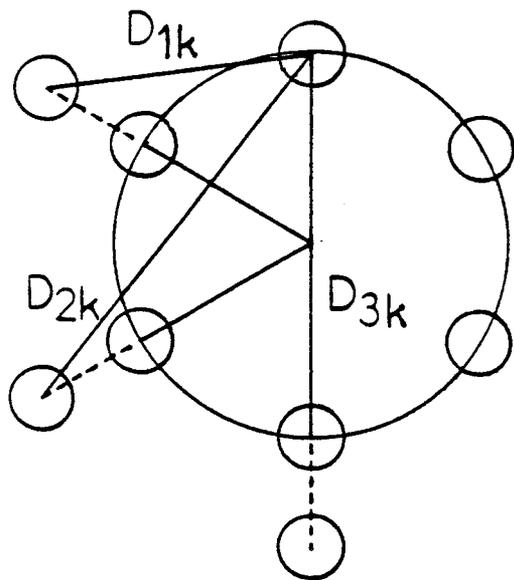
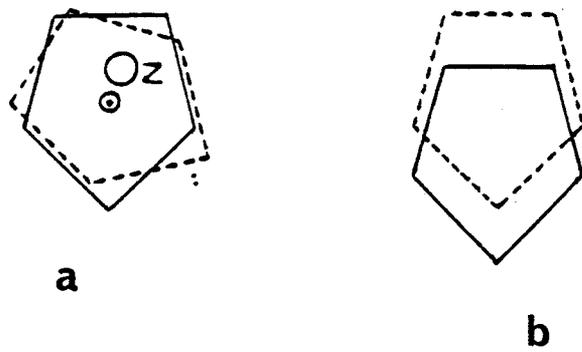


FIGURE 3.6 : Illustration du modèle combinant une rotation de la molécule et un déplacement translationnel de son centre de gravité.
 a) Rotation de 60° a autour de l'axe Oz
 b) Déplacement du centre de gravité
 c) Combinaison a) et b).

les points expérimentaux aux grandes valeurs de Q. Le choix de ces paramètres est certainement un peu arbitraire, mais le but est simplement d'étudier les effets de la combinaison des mouvements de rotation et de translation des molécules.

3.4.2 : Facteur de structure du modèle "rotation-déplacement"

Pour le modèle de "rotation-déplacement" l'expression du F.S.E.I. est de la même forme que celui du modèle de sauts simples, mais avec un changement dans les distances de sauts d_{nk} ($=2r_k \sin(\frac{\pi n}{6})$) dans l'expression (2.14) du deuxième chapitre.

Les nouvelles distances D_{nk} (relatives au cercle de rayon r_k) sont calculées à partir de la Figure 3-6-c

$$D_{1k} = D_{5k} = [r_k^2 + (r_k + x)^2 - r_k (r_k + x)]^{1/2} \quad (3-2-a)$$

$$D_{2k} = D_{4k} = [r_k^2 + (r_k + x)^2 + r_k (r_k + x)]^{1/2} \quad (3-2-b)$$

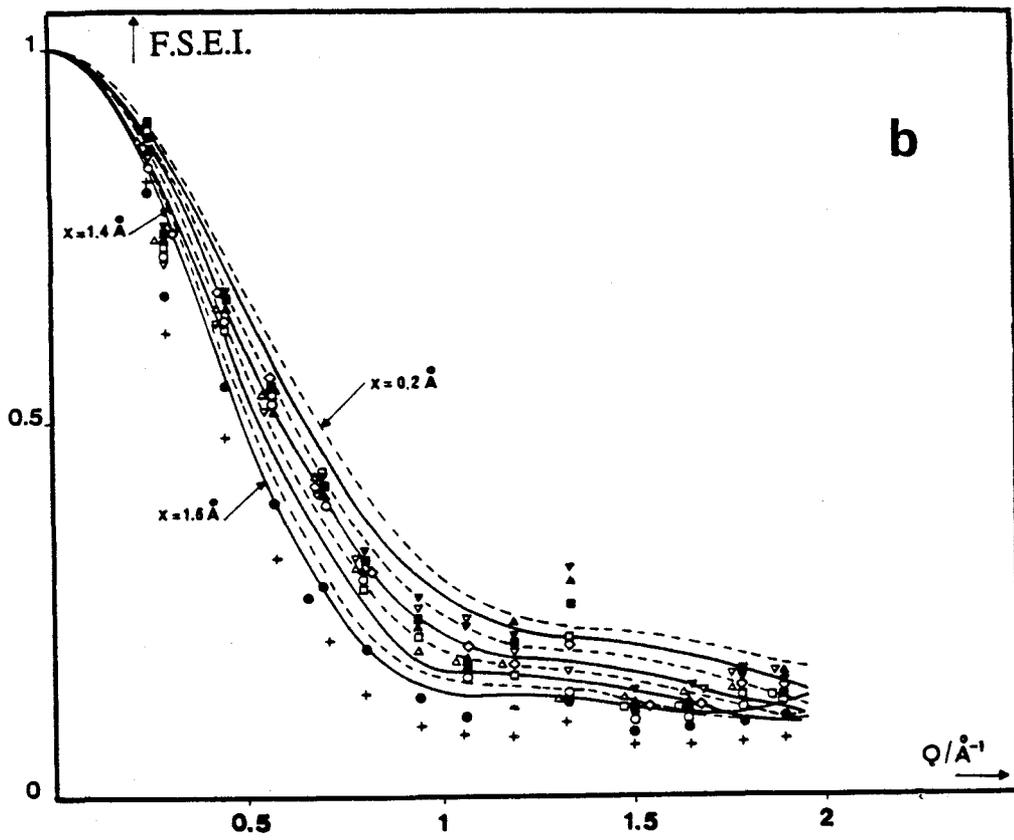
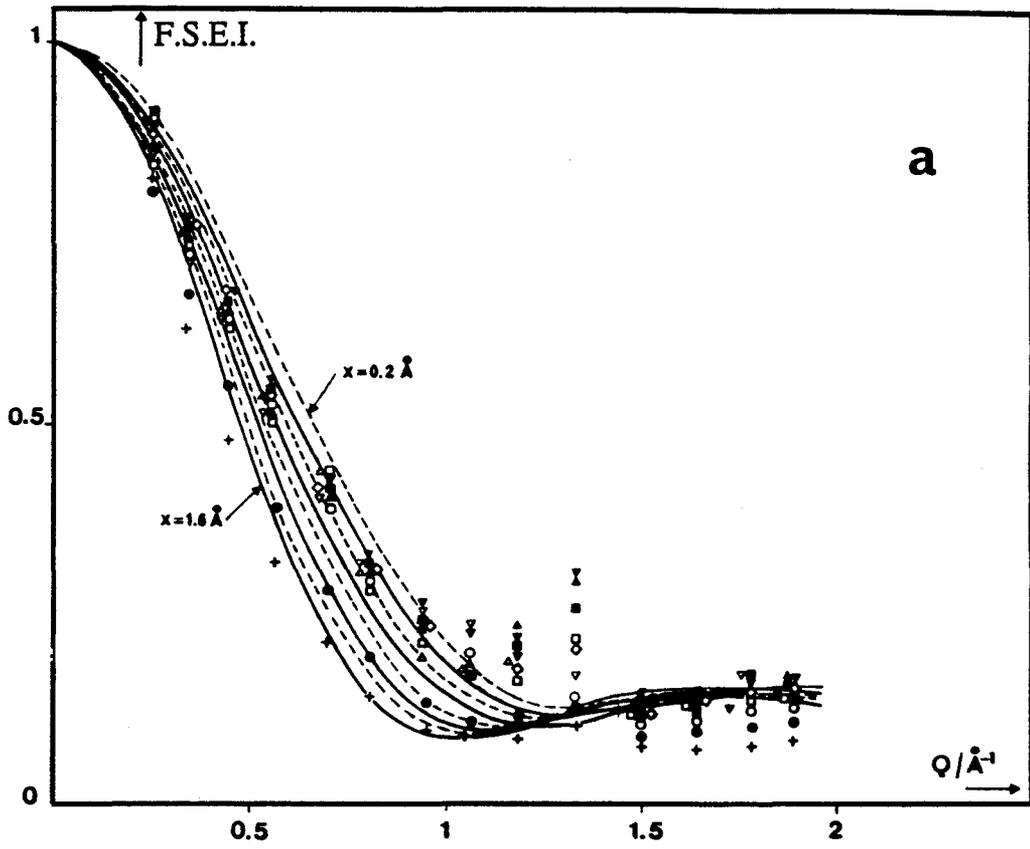
$$D_{3k} = 2r_k + x \quad (3-2-c)$$

$$D_{6k} = x \quad (3-2-d)$$

où x est la distance avec laquelle la molécule se déplace après rotation.

Sur la Figure 3.7.a, est tracée une série de courbes des F.S.E.I. correspondantes aux différentes valeurs de x allant de 0,2 à 1,6 Å. Il apparaît qu'un déplacement de 0,6 Å couplé avec une rotation d'ordre six conduit à une courbe théorique en bon accord avec les données expérimentales dans les deux phases plastiques.

Des courbes similaires ont été tracées (Figures 3-7- b et c) pour les rotations autour des deux autres axes OX et OY. Pour ces axes un accord raisonnable avec les points expérimentaux (h.c et c.f.c) est aussi observable, mais ceci est vrai pour des grands déplacements du centre de gravité ($x = 0,8$ Å pour l'axe OX et 1,2 Å pour l'axe OY).



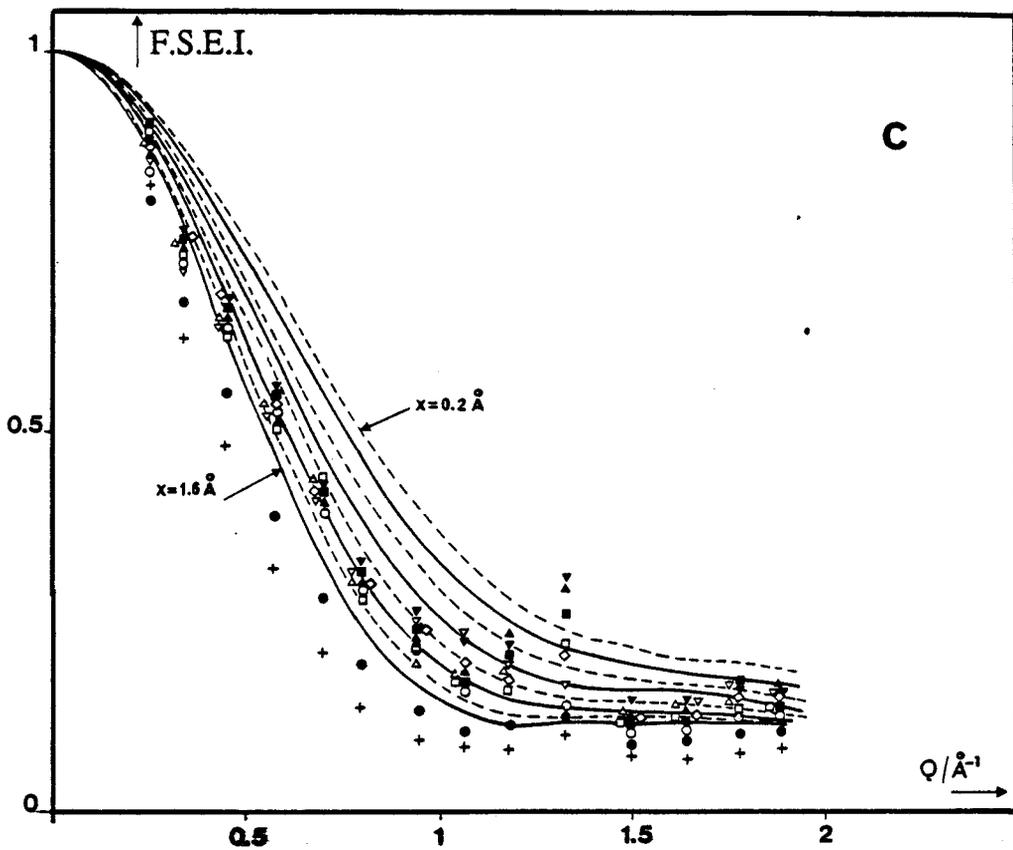


FIGURE 3.7 : Comparaison du FSEI expérimental (symboles) au modèle de sauts réorientationnels combinés à un déplacement x du centre de gravité ($x = 0,2 ; 0,4 ; \dots ; 1,6 \text{ \AA}$)
 a) par rapport à Oz
 b) par rapport à Ox
 c) par rapport à Oy
 Dans le souci de clarté les courbes sont alternativement pleines et en pointillés.

3.4.3 : Affinements en phases plastiques

Pour les expériences faites dans les deux phases plastiques, des affinements ont été entrepris pour toutes les températures étudiées en utilisant le modèle de rotation d'ordre six couplée à une translation. De bons affinements ont été obtenus pour toutes les températures (Figure 3.8). Ces affinements ont été effectués avec un seul paramètre ajustable, τ , temps de corrélation ou temps de résidence. La valeur du déplacement du centre de gravité a été déterminée à partir des courbes du F.S.E.I et était tenu fixe durant les affinements. Des séries différentes d'affinements correspondant à des rotations autour de OX, OY et OZ ont été effectuées. La différence entre les valeurs finales de τ n'était pas significative. Une estimation de la déviation maximale de ce paramètre était prévue en affinant séparément les spectres enregistrés aux différents angles de diffusion. Les barres d'erreur correspondantes sont reportées sur la Figure 3-9. Le temps de corrélation obéit à la loi d'Arrhenius :

$$\tau = (2,5 \pm 0,1) 10^{-12} \exp (-\Delta H/RT) \quad (s)$$

avec une énergie d'activation $\Delta H = 4,62 \pm 0,15$ KJ.mol⁻¹

De plus les points relatifs aux deux phases h.c et c.f.c sont très voisins, ce qui indique que les mouvements moléculaires sont similaires dans les deux phases. En effet, la structure c.f.c peut être représentée par un empilement de plan compacts {111} selon la séquence ..ABCABC...(où les trois lettres A, B, C représentent les projections sur les plans {111} des positons atomiques), tandis que la structure h.c est un empilement de plans A et B (...ABAB...). Pour des molécules d'un même plan, les mouvements de rotation par rapport à un axe perpendiculaire à ce plan, ne sont gênés que par les molécules voisines ; étant donné que les plans sont les mêmes dans les deux phases, il ne devrait pas exister de différence sensible entre les mouvements moléculaires dans les deux phases.

3.4.4 : Affinements en phase liquide

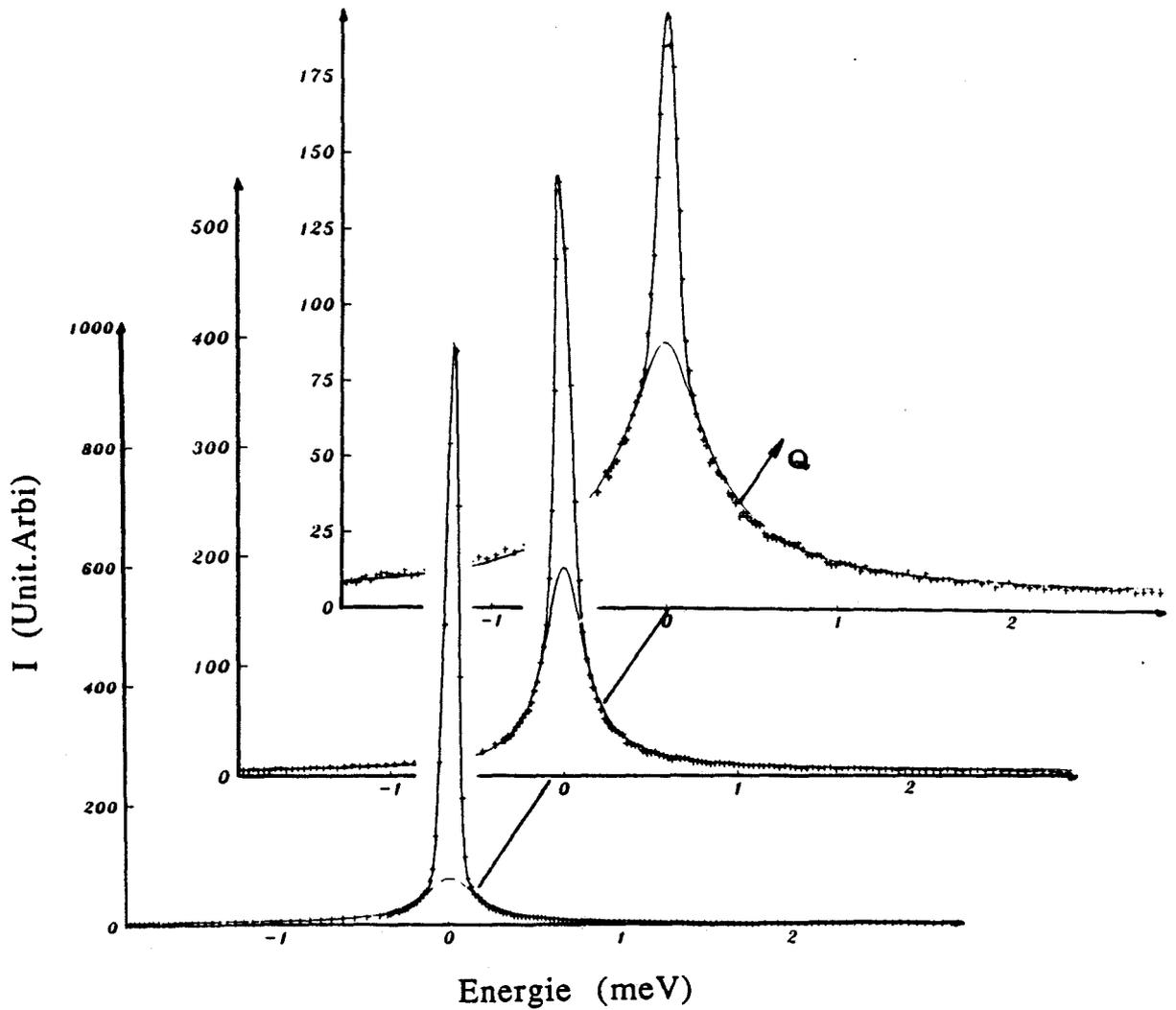


FIGURE 3.8 : Exemples d'affinement des spectres d'énergie. La séparation entre la partie purement élastique et la partie quasiélastique est indiquée. Les valeurs de Q sont respectivement $0,46$; $0,93$ et $1,57 \text{ \AA}^{-1}$. Les spectres correspondent à la phase c.f.c. à $T = 232 \text{ K}$.

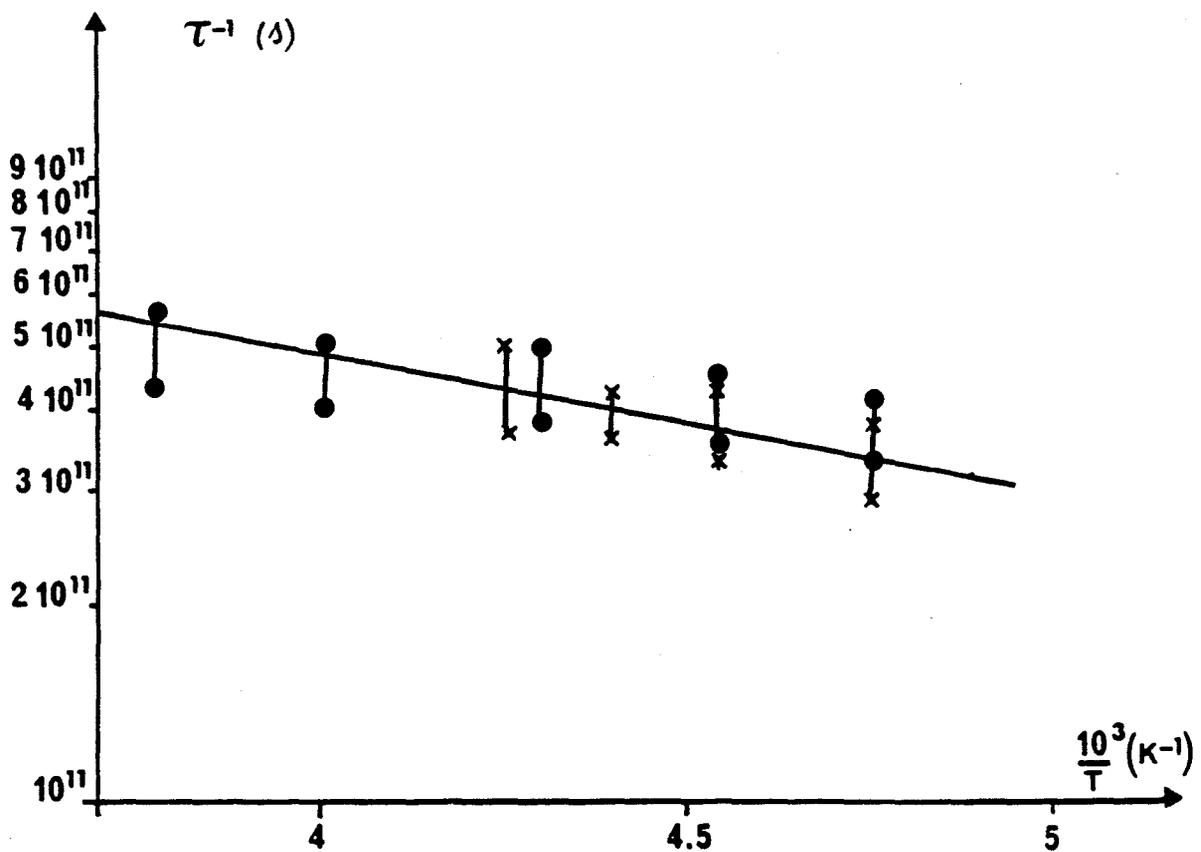


FIGURE 3.9 : Evolution de la probabilité de saut (ou l'inverse du temps de corrélation) en fonction de l'inverse de température.

Les spectres obtenus dans la phase liquide ont été affinés en utilisant le même modèle de mouvement rotationnel, mais en admettant une faible largeur de son intensité élastique à cause de la diffusion à longue distance des molécules. Cette largeur a été introduite comme un paramètre ajustable dans les affinements. Les valeurs finales pour chaque angle sont tracées sur la Figure 3.10. Une déviation systématique à partir de la loi DQ^2 est observée aux petites valeurs de Q . Les points expérimentaux conduisent à un maximum au voisinage de $Q=1\text{\AA}^{-1}$, puis décroissent quand Q augmentent. Un tel comportement est caractéristique d'un mouvement de diffusion à long-distance avec des sauts successifs. Le modèle proposé par Chudley et Elliot (1961) [1] pour décrire les liquides suppose un ordre appréciable à courte-portée. La courbe de la loi de diffusion a une forme d'une lorentzienne avec une largeur à mi-hauteur :

$$\Delta \omega (Q) = \frac{1}{\tau_0} \left[1 - \frac{\sin(Q\ell)}{Q\ell} \right] \quad (3.3)$$

où ℓ est la distance de saut et τ_0 le temps moyen entre deux sauts successifs ($\frac{1}{\tau_0}$ est la probabilité de saut). Selon cette expression, cette largeur à mi-hauteur présente un maximum à $Q\ell = \frac{3\pi}{2}$; à partir de l'affinement de l'expression (3.3), une longueur moyenne de saut de $4,57 \text{ \AA}$ est obtenue à partir de données expérimentales. Ces valeurs sont en accord avec la distance réticulaire des phases plastiques. Aux petites valeurs de Q , un développement de l'expression (3.3) en $Q\ell$ à l'ordre 3, donne :

$$\Delta \omega (Q) = Q^2 \ell^2 / 6\tau_0 \quad (3.4)$$

Une variation en DQ^2 est alors obtenue pour $\Delta \omega$, avec une constante de diffusion $D = \ell^2 / 6\tau_0$ égale à $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$ et un temps de corrélation τ_0 égal à $2,32 \cdot 10^{-11} \text{ s}$. Une telle valeur de D est tout à fait en accord avec les valeurs ordinaires trouvées pour les liquides moléculaires (cyclohexane : $1,4 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$, benzène : $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{s}$) [10].

3.5 : CONCLUSION

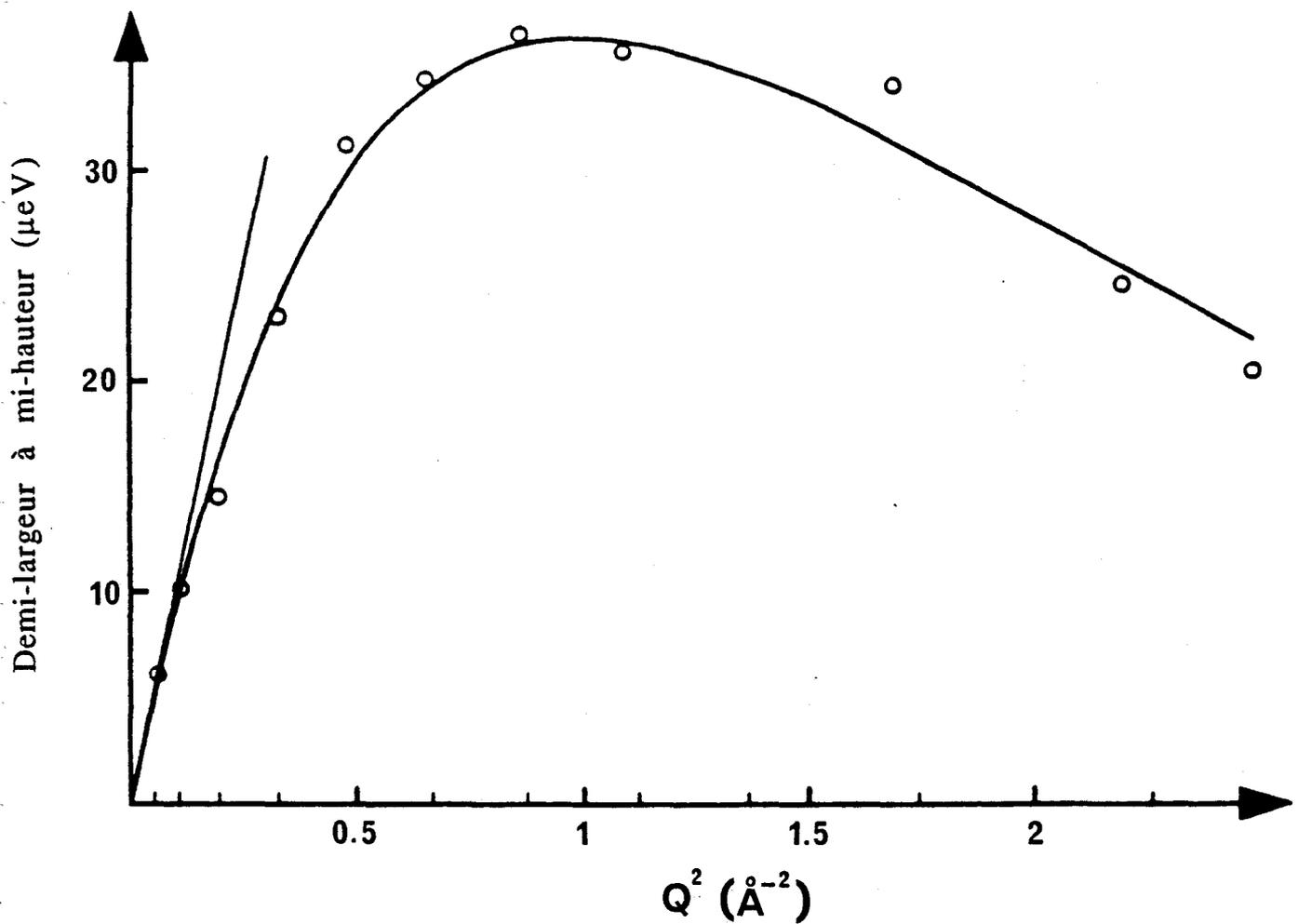


FIGURE 3.10 : Demi-largeur à mi-hauteur de l'intensité diffusée correspondant à une diffusion à longue-portée des molécules du norbornadiène dans la phase liquide.

L'analyse des spectres en temps de vol enregistrés dans les différentes phases du norbornadiène, a donné à l'aide de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons un aperçu sur le comportement dynamique de la molécule du norbornadiène.

Dans la phase basse température ordonnée, les réorientations des molécules ne sont pas directement évidentes. Leur étude demandent une résolution expérimentale meilleure.

Dans les deux phases plastiques, l'existence de mouvements rapide a été observée. Mais ni un modèle de diffusion rotationnelle isotrope ni un modèle de sauts reorientationnels n'ont pu décrire ces mouvements. Par contre un modèle de déplacement translationnel du centre de gravité de la molécule couplé à des réorientations s'est avéré en meilleure cohérence avec les données expérimentales. En outre aucune différence sensible entre les mouvements des molécules dans les deux phases plastiques n'est décelable. Enfin, dans la phase liquide, il était possible de mettre en évidence des petits mouvements.

D'autre part, la comparaison de ces résultats avec le cas du norbornane peut être résumée en deux points principaux :

- les mouvements moléculaires apparaissent beaucoup moins isotropes à haute température dans les phases plastiques dans le cas du norbornadiène que dans le cas du norbornane ; pour ce dernier, au-dessus de la température 131 K(h.c) les molécules effectuent des mouvements rapides, de plus au-dessus de 254 K (c.f.c), une diffusion rotationnelle isotrope des molécules autour de leurs centres de gravité a été observée. Cependant, les réorientations apparaissent moins gênées dans le cas du norbornadiène (l'énergie d'activation $\Delta H = 4,62 \text{ KJ. mol}^{-1}$) que dans le cas du norbornane dont l'énergie d'activation vaut 6,14 KJ. mol⁻¹(D.Q.I.N) et 5,17 KJ. mol⁻¹ (R.N.M).

- lorsque la température décroît, le F.S.E.I ne varie pratiquement pas pour le norbornadiène, alors qu'il varie progressivement dans le cas du norbornane ; pour ce dernier, l'interprétation des données expérimentales était possible en considérant que seule une fraction des

molécules, est immobile ; l'existence d'un tel groupement de molécules immobiles n' a pas été observée dans le cas du norbornadiène.

REFERENCES

- [1] : G.T Chudley, R.J. Elliott
Proc. Phys. Soc. 77, 353, (1961)

- [2] : M. Bée
Quasiélastic Neutron Scattering : Principles and Applications to
Solid State Chemistry, Biology and Material Science (Bristol :
Adam Hilger), (1988)

- [3] : F. Volino, A.J. Dianoux
Mol. Phys. vol. LM, 271, (1980)

- [4] : M. Bée, H. Jobic, C. Caucheteux
J. Chim. Phys, vol 83, 623, (1986)

- [5] : M. Bée. J.L. Sauvajol, J.P. Amoureux
J. Phys., vol 43, 1757-1808, (1982)

- [6] : R. Folland, S.M. Ross, J.H. Strange
J. Phys. Chem. Sohials, vol.34, 1713, (1973 a)
M. Phys. vol 26, 27, (1973 b)

- [7] : A.W. Chadwik, J.W. Forrest
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I74, 2560, (1978)

- [8] : A.J. Leadbetter, R.E Lechner
"the plastic Cristalline State" Ed. JN. Sherwood, John Wiley and
Sons (1979)

- [9] : A.J. Dianoux, F. Volino, H. Hervet
Mol. Phys. vol30, 1181, (1975)

- [10] : D.W. Mc Call, D.C. Douglass, E.W. Anderson
J. Chem. Phys., vol.31, 155, (1959)

CONCLUSION

Bien qu'ayant une molécule de basse symétrie, le norbornadiène peut exister, entre 202 et 254 K, dans deux phases plastiques : l'une, hexagonale compacte, comme dans la littérature, l'autre cubique à faces centrées mise en évidence pour la première fois à l'aide de diffraction des rayons x et confirmée par des mesures neutroniques et présentées dans ce travail.

Des mesures de diffusion quasiélastique incohérente des neutrons effectuées dans ces deux phases plastiques ainsi que dans la phase basse température ordonnée et la phase liquide ont donné accès à des informations sur les mouvements moléculaires du norbornadiène.

Dans la phase basse température ($T < 202\text{K}$), les mouvements de la molécule ne sont pas directement évidents. Mais au-dessus de 202K, la largeur des spectres en temps de vol indique l'existence des mouvements rapides dans les deux phases plastiques h.c et c.f.c ; les mouvements moléculaires sont similaires dans les deux phases, avec une faible énergie d'activation $\Delta H = 4,62 \text{ KJ. mol}^{-1}$ indiquant un petit empêchement stérique. La distance entre les voisins est la même dans les deux phases.

La forme globulaire de la molécule n'a pas un effet appréciable sur sa rotation. Ces mouvements rapides n'ont pas pu être décrits par une diffusion rotationnelle isotrope. Un modèle de sauts réorientationnels n'a pas non plus pu décrire le F.S.E.I. expérimental. Par contre la combinaison d'un déplacement translationnel du centre de gravité de la molécule et de ses sauts de réorientation s'est avéré en meilleure cohérence avec les données expérimentales. Le passage de la molécule d'une orientation d'équilibre à une autre s'effectue à l'aide d'une rotation de 60° suivie d'un petit déplacement de son centre de gravité. Malgré le caractère arbitraire de ce modèle, ce résultat peut être considéré comme important.

Dans la phase liquide, il était possible de mettre en évidence des petits mouvements des molécules : (10^{-10}s), qui correspondent à une diffusion à longue distance. L'analyse de la largeur de la partie des spectres sensible à ce mouvement a permis de conclure que cette

diffusion se fait par un mécanisme de diffusion par sauts suivant le modèle de Chudley-Elliot. La distance des sauts a été trouvée conforme aux distances intermoléculaires dans les phases plastiques ainsi qu'aux distances réticulaires qui peuvent être déduites du pic cohérent sur la figure de diffraction. Entre deux sauts successifs, les molécules restent au voisinage immédiat les unes des autres et, les mouvements rotationnels couplés aux petits déplacements des centres de masse se font encore comme dans les phases plastiques.

De temps en temps, des molécules effectuent un saut rapide, d'une longueur de $4,6\text{\AA}$, vers un autre état où elles s'arrêtent de tourner pendant un temps moyen τ_0 .

Dans cette gamme de température, il serait possible d'obtenir plus d'informations sur le norbornadiène, en effectuant d'autres expériences avec une meilleure résolution. Aussi, afin de voir l'influence de la symétrie moléculaire sur l'isotropie des mouvements, il pourrait être intéressant d'effectuer d'autres expériences de diffusion quasiélastique incohérente des neutrons avec un composé intermédiaire entre le norbornadiène et le norbornane, c'est à dire avec le norbornène, dont la molécule n'a qu'une double liaison.

***CONCLUSION
GENERALE***

L'étude de deux matériaux moléculaires à désordre orientationnel a été présentée dans ce mémoire. Il s'agit d'un copolymère semi-cristallin ferroélectrique : le polyfluorure de vinylidène-trifluoroéthylène, et d'un cristal plastique : le norbornadiène.

L'étude du premier matériau, d'intérêt industriel important, a eu pour objectif la caractérisation structurale et thermodynamique sous pression de la transition que présentent certaines compositions de ce matériau dans l'état solide. Il a été établi alors, à l'aide de la diffraction des rayons X, pour la composition P(VF₂-F₃E)75/25, que cette transition du premier ordre de type ordre-désordre existant entre la phase ferroélectrique basse température et la phase paraélectrique haute température, possède deux propriétés caractéristiques : un cycle d'hystérésis, de largeur importante et un domaine de coexistence de phases important lui aussi. De même, il a été établi que cette transition s'accompagne d'un changement de volume anisotrope de la maille cristalline de l'ordre de 7,6 %. Ces effets témoignent d'un changement profond de la microstructure du matériau. Par ailleurs, à l'aide de l'analyse thermobarométrique, les diagrammes de phases (pression-température) ont été tracés pour cette même composition ainsi que pour la composition 70/30. Les deux caractéristiques, i.e. hystérésis thermique important et domaine de coexistence important, sont nettement observables même sous pression. La variation de volume total (partie cristalline et partie amorphe) donnée par cette technique est de l'ordre de 4 %. La zone diphasée interprétée par l'existence des contraintes internes créées au sein du copolymère, a aussi pu être expliquée par le fait que le copolymère constitue un mélange de macromolécules de longueurs différentes.

L'étude du deuxième matériau, "candidat" particulièrement intéressant pour l'étude des mouvements moléculaires, a eu pour objectif la compréhension du comportement dynamique de ses molécules dans sa phase plastique hexagonale compacte, ainsi que dans sa seconde phase plastique cubique à faces centrées mise en évidence pour la première fois lors de cette étude. Il a été établi alors, à l'aide de la diffusion quasiélastique incohérente des neutrons, que les mouvements moléculaires du norbornadiène sont similaires dans les deux phases. Un modèle combinant des sauts de rotation de 60° avec un

déplacement du centre de masse de la molécule a pu expliquer ces mouvements. L'inverse de la probabilité de ces sauts suit la loi d'Arrhénius avec une faible énergie d'activation de l'ordre de 4,62 kJ.mol⁻¹. Cette deuxième étude a déjà été publiée dans le "J.Phys. : Condens.Matter 2 (1990) 1945-1962".