

Jan 2000 676

50376
1996
123

N° d'ordre : 1740

THESE

Présentée à

L'UNIVERSITE des SCIENCES et TECHNOLOGIES de LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR de L'UNIVERSITE
Spécialité "Sciences des Matériaux"

par

Aïssa AMAZZAL



**ETUDE DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES DANS UNE
FAMILLE DE LIQUIDES FRAGILES:
LA MONOMETHYLHYDRAZINE ET SES HYDRATES.**

Soutenue le 14 Mai 1996 devant la commission d'examen

J. LEFEBVRE	Professeur	Université de Lille 1	Président
M.T. COHEN-ADAD	Professeur	Université de Lyon 1	Rapporteur
H.A.J. OONK	Professeur	Université d'Utrecht	Rapporteur
K.van MILTENBURG	Professeur	Université d'Utrecht	Examineur
J.L. SAUVAJOL	Directeur de Recherche au CNRS	Université du Languedoc	Examineur
M. DESCAMPS	Professeur	Université de Lille 1	Examineur
Y. GUINET	Maître de Conférences	Université de Lille 1	Directeur de thèse
M. FOULON	Professeur	Université de Lille 1	Directeur de thèse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille dans le Laboratoire de Dynamique et Structure des Matériaux Moléculaires (URA 801) dirigé par le Professeur J. LEFEBVRE. Je le remercie des moyens matériels qu'il a mis à ma disposition pour sa réalisation.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur Y. GUINET, Maître de Conférences, pour avoir assuré la conduite de ce travail, et pour m'avoir fait profiter de son expérience. Je lui suis extrêmement redevable et je tiens à lui exprimer toute ma gratitude.

Monsieur le Professeur M. FOULON m'a fait profiter de ces compétences et a porté un intérêt constant à ce travail. Les discussions que j'ai pu avoir avec lui ont toujours été fructueuses et je tiens à le remercier et à lui exprimer ma reconnaissance.

Je remercie Monsieur le Professeur J. LEFEBVRE de l'honneur qu'il me fait en présidant le jury de cette thèse.

Je remercie Madame le Professeur M.T. COHEN ADAD de l'Université de Lyon et Monsieur le Professeur H. A. J OONK de l'Université d'Utrecht (Pays bas) de l'intérêt qu'ils ont porté à ce travail. Ils ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. J'en suis très honoré et je les prie de trouver ici l'expression de toute ma gratitude.

Que Messieurs les professeurs K. van MILTENBURG de l'Université d'Utrecht, M. DESCAMPS de l'Université de Lille et J. L SAUVAJOL Directeur de Recherche au CNRS à l'Université du Languedoc fassent partie de mon jury me fait particulièrement honneur et je les en remercie vivement.

J'adresse également un merci amical et sincère à Messieurs G. ODOU, Ingénieur CNRS et D. PREVOST, pour leur assistance technique efficace.

Un grand merci à Monsieur S. FAUQUEMBERGUE pour la reproduction de cette thèse.

SOMMAIRE

INTRODUCTION.....	1
-------------------	---

Chapitre I

RESULTATS EXPERIMENTAUX INITIAUX :

Les alkylhydrazines et leurs hydrates

I) Diagramme des équilibres solide-liquide des systèmes eau-alkylhydrazine.....	9
II) Propriétés physiques et thermodynamiques des solutions aqueuses d'alkylhydrazine	13
III) Modèle d'interactions fortes	16
IV) Rappels structuraux et transformations de phases dans les composés : hydrazine, monohydrate d'hydrazine et monométhylhydrazine	18

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET

RAPPELS THEORIQUES

I) Produits utilisés	27
II) Technique expérimentale	28
III) Rappels théoriques : la liaison hydrogène.....	44

Chapitre III
LA MONOMETHYLHYDRAZINE : ETUDE DES
TRANSITIONS DE PHASE PAR CALORIMETRIE,
DIFFRACTION X ET PAR DIFFUSION RAMAN

I) Etude par Analyse Enthalpique Différentielle	54
II) Etude par Diffraction X	60
III) Etude par Diffusion Raman	74
IV) Conclusion	92

Chapitre IV
ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES
ASSOCIATIONS MOLECULAIRES DANS LES MELANGES
(MMH)_x(H₂O)_{1-x}

I) La monométhyldiazine : Etude des liaisons hydrogène NH...N.....	97
II) Les mélanges (MMH) _x (H ₂ O) _{1-x} : Etude des liaisons hydrogène	105
III) Conclusion	122

Chapitre V
FRAGILITE DES LIQUIDES VITRIFIABLES
(MMH)_x(H₂O)_{1-x}

I) Classification des liquides vitrifiables	126
II) Les mélanges (MMH) _x (H ₂ O) _{1-x}	135
III) Conclusion	152

Chapitre VI
SPECTRE RAMAN BASSE FREQUENCE DANS LES
VERRES (MMH)_x(H₂O)_{1-x}

I) Généralités sur la notion du pic Boson	157
II) Applications aux verres (MMH) _x (H ₂ O) _{1-x}	170
III) Conclusion	186
CONCLUSION GENERALE	189

ANNEXE A

Dépendance en température de l'intensité Raman relative des raies d'élongation O-H et N-H dans les mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x}

INTRODUCTION

Du fait de l'intérêt industriel qu'ils suscitaient, l'hydrazine (N_2H_4) et ses dérivés obtenus par substitution d'un ou plusieurs hydrogènes par des groupements méthyles ont souvent reçu une attention toute particulière de la part des chercheurs. L'étude relative aux propriétés liées à la combustion de la monométhylhydrazine (CH_3NHNH_2) a, en particulier, revêtu une importance considérable dans le domaine de l'industrie spatiale où elle est utilisée très fréquemment comme carburant des moteurs de satellites et des étages supérieurs de fusées.

Mais, Les hydrazines peuvent également être utilisées dans l'industrie chimique et l'agrochimie, où elles jouent un rôle important dans la synthèse de divers produits.

Néanmoins, les propriétés physico-chimiques de ces composés étaient jusqu'à présent souvent incomplètes ou méconnues, en particulier, à l'état solide et à l'état liquide. Une collaboration étroite entre les laboratoires de physico-chimie des Matériaux Luminescents (Lyon I, Pr. M.T. Cohen Adad), de Thermodynamique d'Utrecht (Pays-bas, Pr. H.A.J. Oonk et K. van. Miltenburg) et le notre s'est donc développée afin d'approfondir nos connaissances sur ces molécules de "petite taille".

Initialement, ces travaux ont eu pour but principal de préciser, à l'aide des techniques expérimentales propres à chacun des laboratoires, certaines propriétés physiques relatives aux phases solides des deux premiers substitués d'alkylhydrazine et de leurs monohydrates : N_2H_4 , $N_2H_4 \cdot H_2O$, CH_3NHNH_2 , $CH_3NHNH_2 \cdot H_2O$. Ces études seront fréquemment évoquées (et référencées) dans les différents chapitres de ce mémoire.

Parallèlement à ces travaux, les recherches se sont orientées, dans une optique plus théorique, vers la compréhension du comportement des molécules

d'alkylhydrazine en solution aqueuse. M.T.Cohen Adad et F.W.Getzen, ont en particulier élaboré un modèle thermodynamique basé sur l'existence en solution d'interactions fortes conduisant à l'association en différentes entités (monomère, dimère, monohydrate, tri ou tétrahydrate) des molécules d'eau et d'alkylhydrazine. Ce modèle prévoit en outre l'évolution de ces entités en fonction de la concentration du mélange.

Bien que ce modèle puisse rendre compte de certaines propriétés physico-chimiques de ces composés, aucune mise en évidence expérimentale directe de l'existence de ces associations moléculaires n'existait. Afin de palier cette lacune, il nous a donc semblé intéressant d'utiliser la spectrométrie Raman, qui est une technique d'analyse vibrationnelle souvent bien adaptée à l'étude des liaisons hydrogène, qui nous paraissent a priori pouvoir être responsable de l'existence de ces différentes entités dans la solution.

Parmi les trois premiers substitués des alkylhydrazines, notre choix s'est porté sur la monométhyldiazine et ses hydrates $(\text{CH}_3\text{NHNH}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ (MMH-eau) dans la mesure où des travaux antérieurs ont montré que pour un grand nombre de compositions le processus de cristallisation est évité, même pour des vitesses lentes de refroidissement, conduisant ainsi à l'obtention d'une phase vitreuse. L'évolution des associations moléculaires peut donc être suivie dans un large domaine de températures et être comparée à certaines grandeurs physiques comme la viscosité, mesurée dans le même intervalle de températures.

Il était également intéressant de suivre pour plusieurs concentrations de ces mélanges, le comportement de ces différentes associations au voisinage de la transition vitreuse et d'essayer de relier ce comportement aux mesures de variation de capacité calorifique observée près de la température de transition vitreuse T_g .

Il nous est également apparu qu'un lien pouvait être trouvé entre les spectres Raman de basse fréquence et la "fragilité" (au sens d'Angell) des liquides étudiés.

Ces préoccupations nous ont conduit à la rédaction de ce mémoire qui s'organise de la manière suivante.

Dans le premier chapitre, nous présenterons tout d'abord les résultats antérieurs relatifs aux diagrammes binaires solide-liquide eau-alkylhydrazine des trois premiers dérivés substitués; puis le modèle d'associations moléculaires proposé par nos collègues lyonnais, qui rend compte de certaines propriétés physico-chimiques de ces composés; et enfin les transformations de phase observées dans le cas de l'hydrazine, son monohydrate et la monométhyldiazine en fonction des traitements thermiques appliqués aux différents échantillons.

Dans le deuxième chapitre, nous présenterons les différentes techniques expérimentales utilisées pour mener à bien ce travail, ainsi que les dispositifs employés dans nos expériences aux basses températures. Quelques aspects théoriques (liaisons hydrogène) indispensables pour mieux comprendre les problèmes d'associations moléculaires seront brièvement rappelés.

Dans la troisième partie, nous aborderons l'étude des différentes phases apparaissant dans la MMH par trois techniques expérimentales : analyse enthalpique différentielle (aspect thermodynamique), diffraction X (aspect structural) et diffusion Raman (aspect dynamique).

L'objectif du quatrième chapitre est de mettre en évidence expérimentalement l'existence d'interactions moléculaires dans les mélanges eau-monométhylhydrazine par analyse des spectres Raman haute fréquence (raies d'élongation N-H et O-H) en fonction de la température dans un large éventail de concentrations.

Dans le cinquième chapitre, le rôle des associations moléculaires dans le comportement des propriétés physiques (viscosité) et thermodynamiques (transition vitreuse) des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ sera abordée. La fragilité au sens d'Angell des verres obtenus pour ces mélanges sera étudiée et comparée à celle des verres de nature différente (liaisons covalentes, liaisons ioniques, liaisons hydrogène...).

Le dernier chapitre de ce mémoire sera consacré à l'analyse des spectres Raman basse fréquence de ces mélanges (pic boson) comparée aux spectres Raman obtenus pour des verres de nature et de fragilité différentes.

Chapitre I

RESULTATS EXPERIMENTAUX INITIAUX : les alkylhydrazines et leurs hydrates

Chapitre I

RESULTATS EXPERIMENTAUX INITIAUX : Les alkylhydrazines et leurs hydrates

I) Diagramme des équilibres solide-liquide des systèmes eau-alkylhydrazine

II) Propriétés physiques et thermodynamiques des solutions aqueuses d'alkylhydrazine

III) Modèle d'interactions fortes

IV) Rappels structuraux et transformations de phase dans les composés : hydrazine, monohydrate d'hydrazine et monométhylhydrazine.

IV-1) L'hydrazine N_2H_4

IV-2) Monohydrate d'hydrazine $N_2H_4 \cdot H_2O$

IV-3) La monométhylhydrazine CH_3NHNH_2

Dans cette première partie, nous présenterons les principaux résultats antérieurs obtenus sur les solutions aqueuses d'alkylhydrazine.

Nous nous intéresserons tout d'abord aux diagrammes d'équilibre solide-liquide des systèmes eau-alkylhydrazine suivants : eau-hydrazine $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$, eau-monométhylhydrazine $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ et eau-1,1-diméthylhydrazine $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$.

Puis, nous rappellerons brièvement les propriétés physico-chimiques de la phase liquide, en particulier l'évolution de la viscosité en fonction de la composition et de la température.

Nous décrirons rapidement un modèle thermodynamique qui rend compte de l'existence dans les solutions aqueuses d'alkylhydrazine d'interactions fortes permettant de représenter d'une manière satisfaisante quelques propriétés physiques de ces mélanges en fonction de la composition et de la température.

Enfin, nous rappellerons les données structurales déterminées au laboratoire sur monocristaux et relatives aux composés : hydrazine et son monohydrate (N_2H_4 , $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$) ainsi qu'au composé pur MMH. Nous préciserons en outre la nature des phases solides (cristallines ou amorphes) obtenues en fonction des différents traitements thermiques appliqués aux échantillons étudiés.

La composition du mélange sera toujours exprimée par x la teneur en mole en alkylhydrazine $(\text{R}-\text{R}'-\text{N}-\text{NH}_2)_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ avec $\text{R}, \text{R}'=\text{H}, \text{CH}_3$.

I) Diagramme des équilibres solide-liquide des systèmes eau-alkylhydrazine

Les premiers diagrammes des équilibres solide-liquide des systèmes $\text{H}_2\text{O}-\text{N}_2\text{H}_4$ (figure I-1-a), $\text{H}_2\text{O}-\text{CH}_3\text{NHNH}_2$ (figure I-1-b), $\text{H}_2\text{O}-(\text{CH}_3)_2\text{NNH}_2$ (figure I-1-c) ont été proposés par Mc-Millan et Los [1,2] et Wrobel et Grelecki [3]. Ces diagrammes comportaient néanmoins plusieurs anomalies et les études ont été reprises récemment par nos collègues Lyonnais [4].

Les diagrammes (figure I-1) présentent de grandes analogies :

- Les monohydrates sont toujours à fusion congruente. Dans le cas de la monométhylhydrazine, deux formes monohydratées stable et métastable ont été mises en évidence. La température de fusion de la forme stable s'élève régulièrement avec le degré de substitution de l'atome d'azote. Les enthalpies de fusion des formes stables des monohydrates d'hydrazine, de monométhylhydrazine et de diméthylhydrazine ont été mesurées .
- On note la présence d'hydrates d'ordre supérieur : un tétrahydrate dans le cas du système eau-hydrazine et un trihydrate pour le système eau-1,1-diméthylhydrazine (UDMH). Certains auteurs [2] envisagent la possibilité d'un tétrahydrate pour le système eau-UDMH mais son existence n'a pas été confirmée .
- Tous ces systèmes présentent une grande aptitude à donner des verres, dans un large domaine de concentrations. L'étude des équilibres s'est trouvée considérablement compliquée. Elle impose souvent des traitements thermiques complexes et de longue durée pour obtenir les phases cristallines.

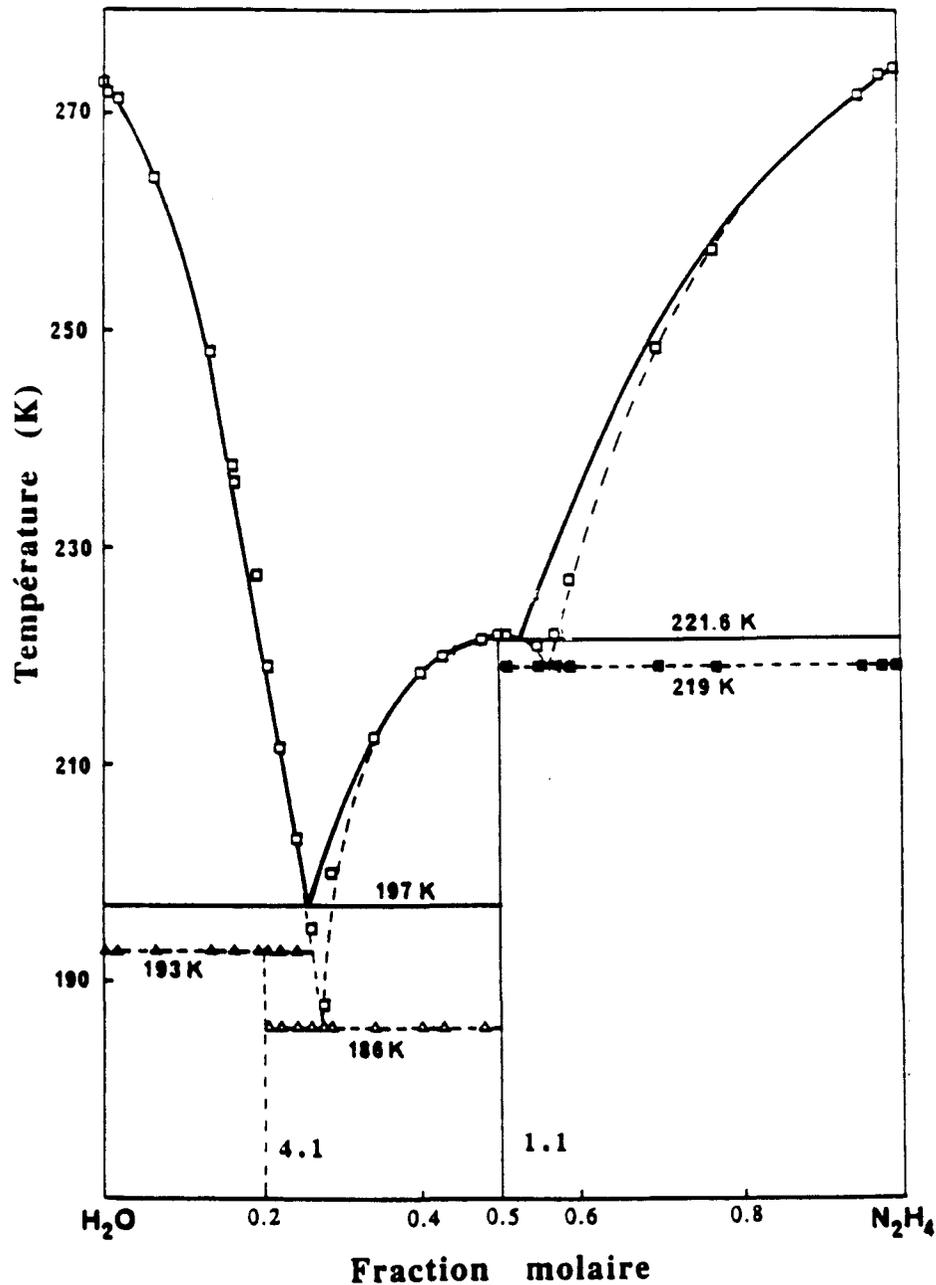


Figure I-1-a : Diagramme de phase liquide-solide du système H₂O-N₂H₄ [1].

□ points expérimentaux du liquidus

▲ , △ et ■ plateaux expérimentaux

Trait plein : courbe calculée [12]

Traits pointillés : courbe expérimentale

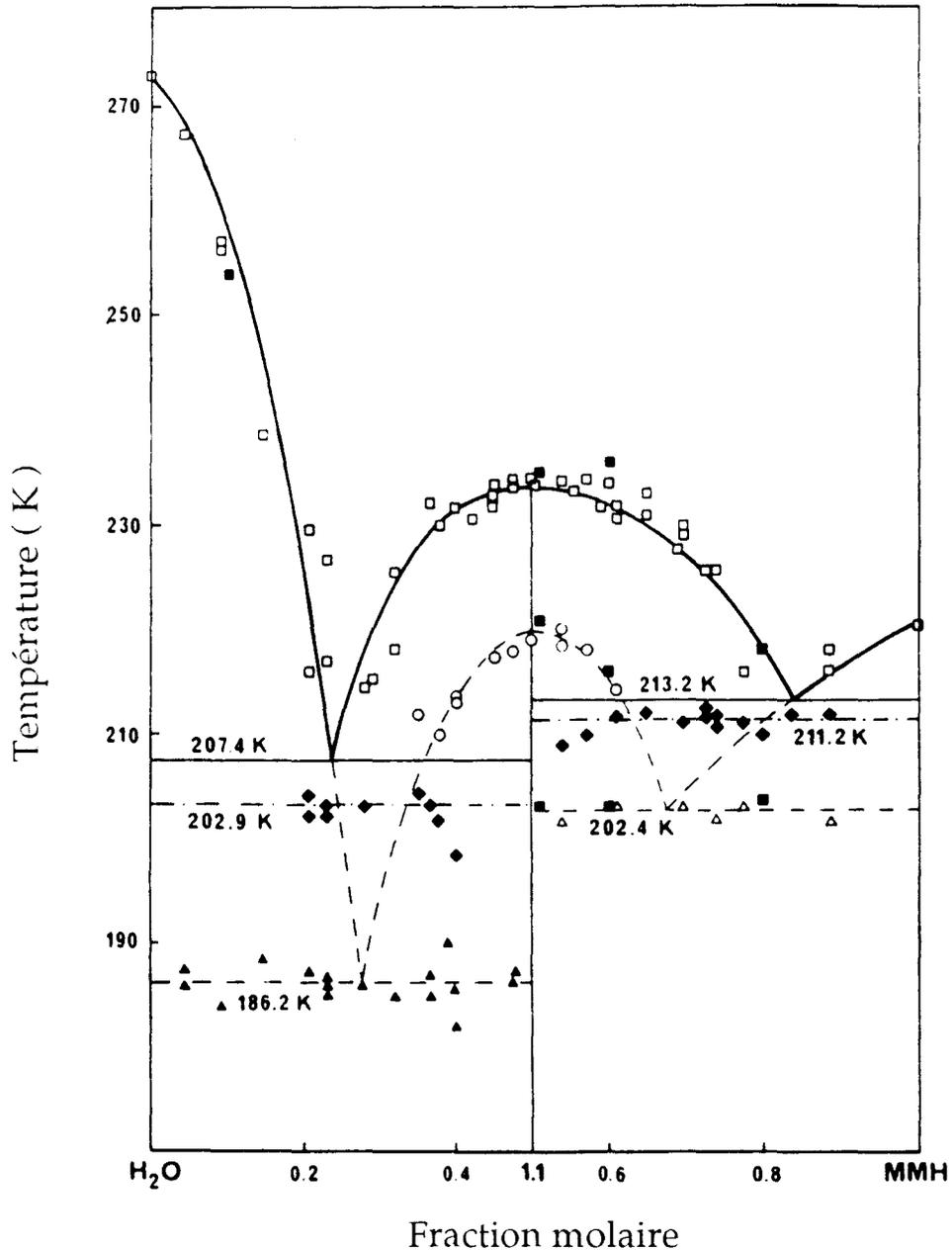


Figure I-1-b : Diagramme de phase liquide-solide du système eau-MMH [4,5,12].

- et ○ points expérimentaux des liquidus stable et métastable
- ◆ plateau eutectique stable expérimental
- ▲ eutectique expérimental métastable glace-monohydrate
- △ eutectique expérimental métastable monohydrate-MMH
- mesures de constante diélectrique

Trait plein : courbe calculée

Traits pointillés : courbe expérimentale

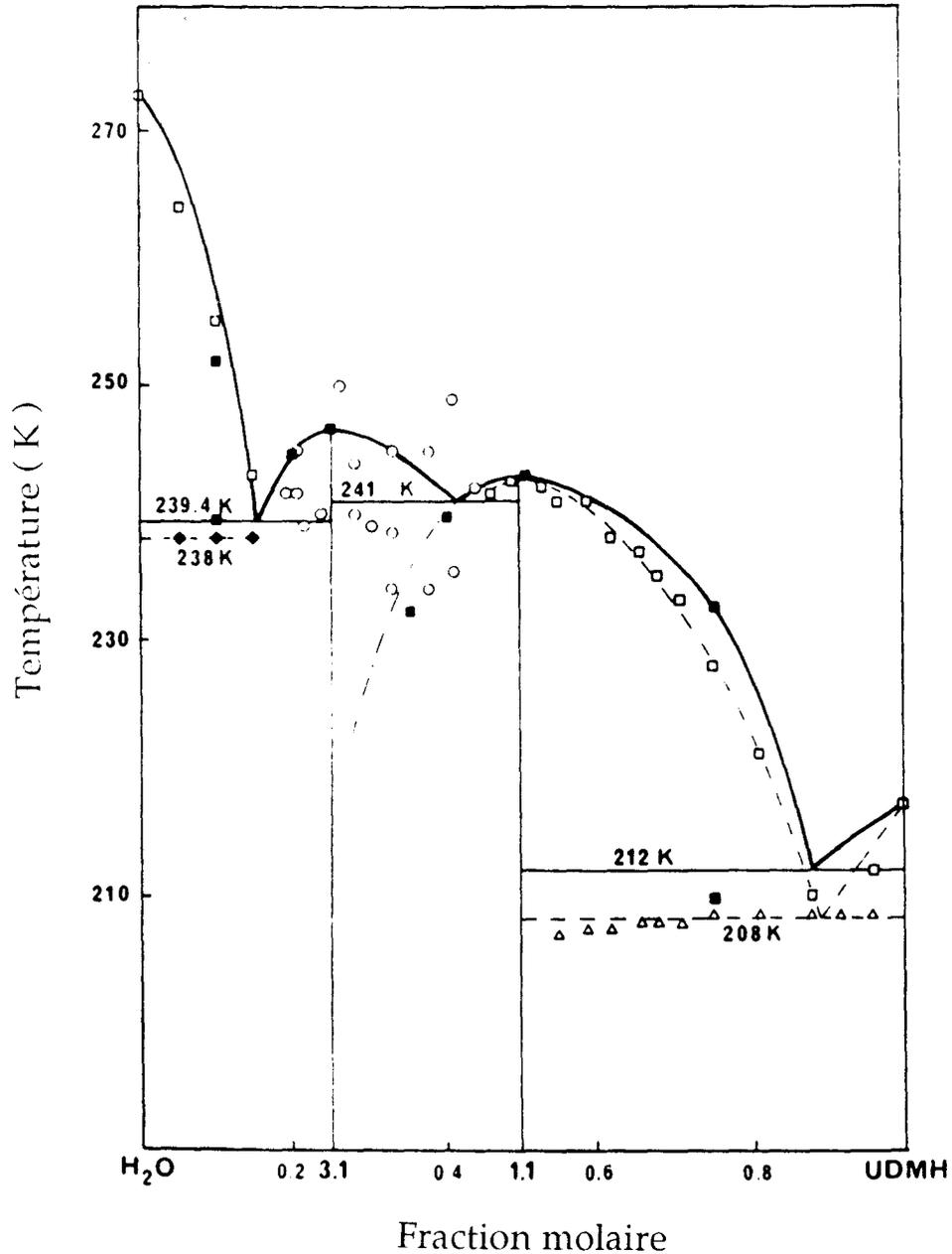


Figure I-1-c : Diagramme de phase liquide-solide du système eau-UDMH.

- et △ points expérimentaux du liquidus [2]
- ◆ plateaux expérimentaux [2]
- points non fiables [2]
- mesures de constante diélectrique.

Trait plein : courbe calculée [12]

Traits pointillés : courbe expérimentale

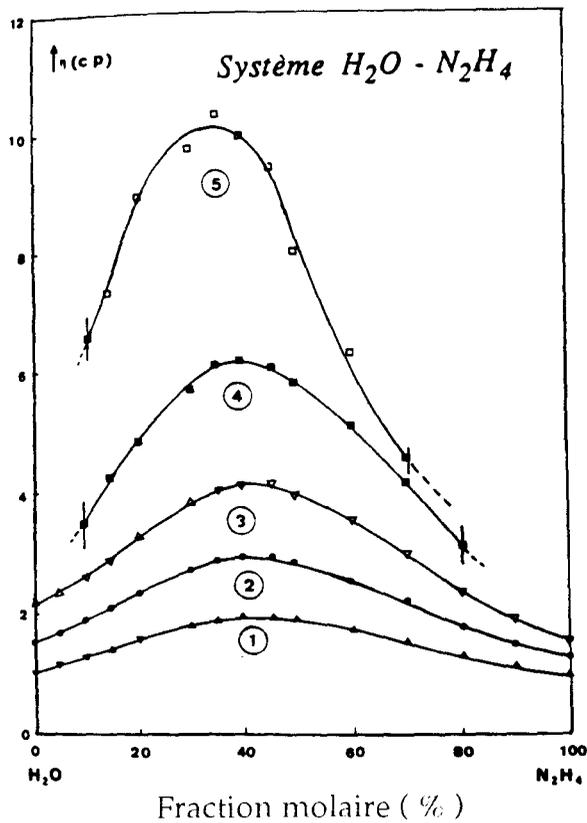
II) Propriétés physiques et thermodynamiques des solutions aqueuses d'alkylhydrazine

Une étude systématique de la viscosité, de la masse volumique et des chaleurs de mélange a été effectuée en fonction de la température et la nature de l'hydrazine par nos collègues Lyonnais [5,6].

Dans le domaine de température étudié par Laachach [5] (248-293K), les résultats représentés sur la figure I-2 montrent que la viscosité des mélanges augmente très vite à mesure que la température diminue alors que celle des corps purs varie relativement peu.

Les courbes d'évolution de la viscosité en fonction de la concentration x en alkylhydrazine dans la solution présentent toutes un maximum ($x=0.4$ pour N_2H_4) et une dissymétrie vers les hautes concentrations en alkylhydrazine. A température constante, la substitution de groupement CH_3 entraîne un déplacement de ce maximum vers les domaines des plus faibles concentrations en alkylhydrazines (MMH: $x=0.30-0.35$, UDMH: $x=0.20-0.25$).

Très récemment, Palumbo [6] a repris l'étude et mesuré la viscosité du mélange $x=0.5$ mole en MMH depuis la température ambiante jusqu'à une température proche de la transition vitreuse T_g . Un des intérêts de ces mesures réside dans le fait que l'évolution de la viscosité en fonction de la température réduite T_g/T (détaillée au chapitre V) permet de déterminer le caractère "fort" ou "fragile" des liquides étudiés. La détermination de la viscosité dans un large domaine de températures (en particulier au voisinage de T_g) nous permettra donc une comparaison précise du comportement du mélange $(MMH)_{0.5}(H_2O)_{0.5}$ par rapport à celui d'autres liquides déjà répertoriés dans la littérature. Il est également



1. $T = 293,15 \text{ K}$
2. $T = 278,15 \text{ K}$
3. $T = 268,15 \text{ K}$
4. $T = 258,15 \text{ K}$
5. $T = 248,15 \text{ K}$

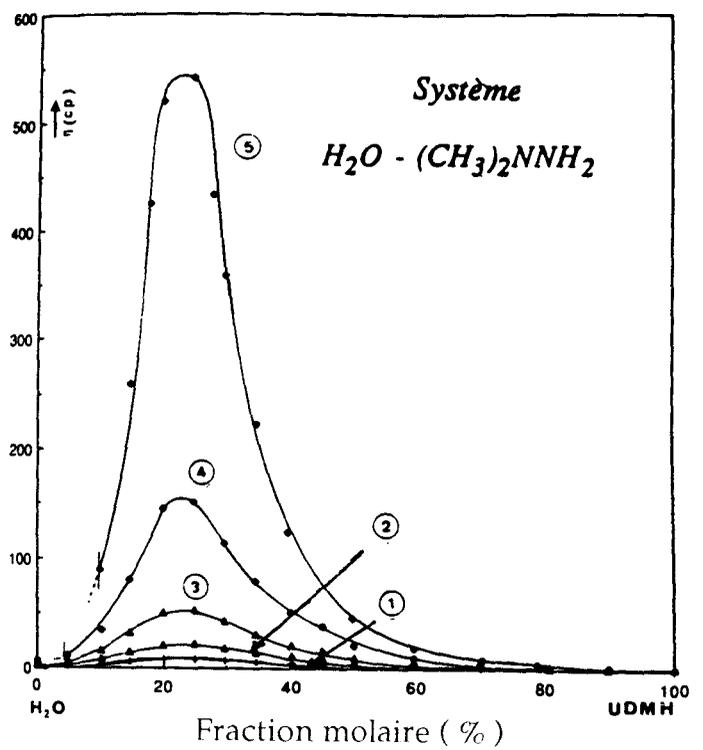
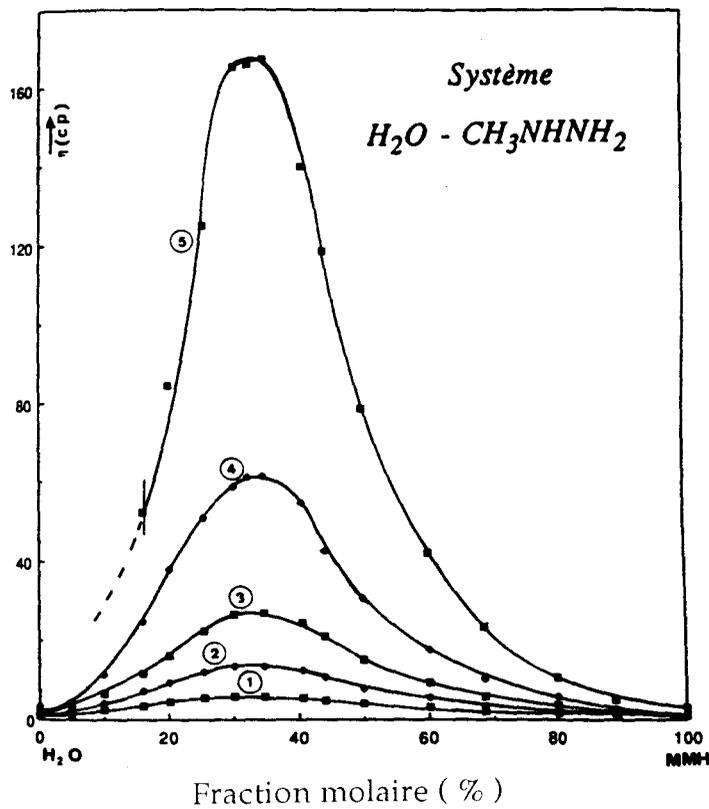


Figure I-2 : Evolution de la viscosité avec la composition et la température [5].

évident que le fait de disposer d'un grand nombre de points expérimentaux nous facilitera la détermination précise des paramètres de la loi de Vogel-Tammann-Fulcher utilisée pour représenter cette évolution de la viscosité en fonction de la température (chapitre V). Ces paramètres nous serviront également à caractériser le degré de fragilité des différents mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$. L'évolution de la viscosité (en échelle logarithmique) en fonction de la température (T) est représentée sur la figure I-3 pour le mélange $x=0.5$ mole.

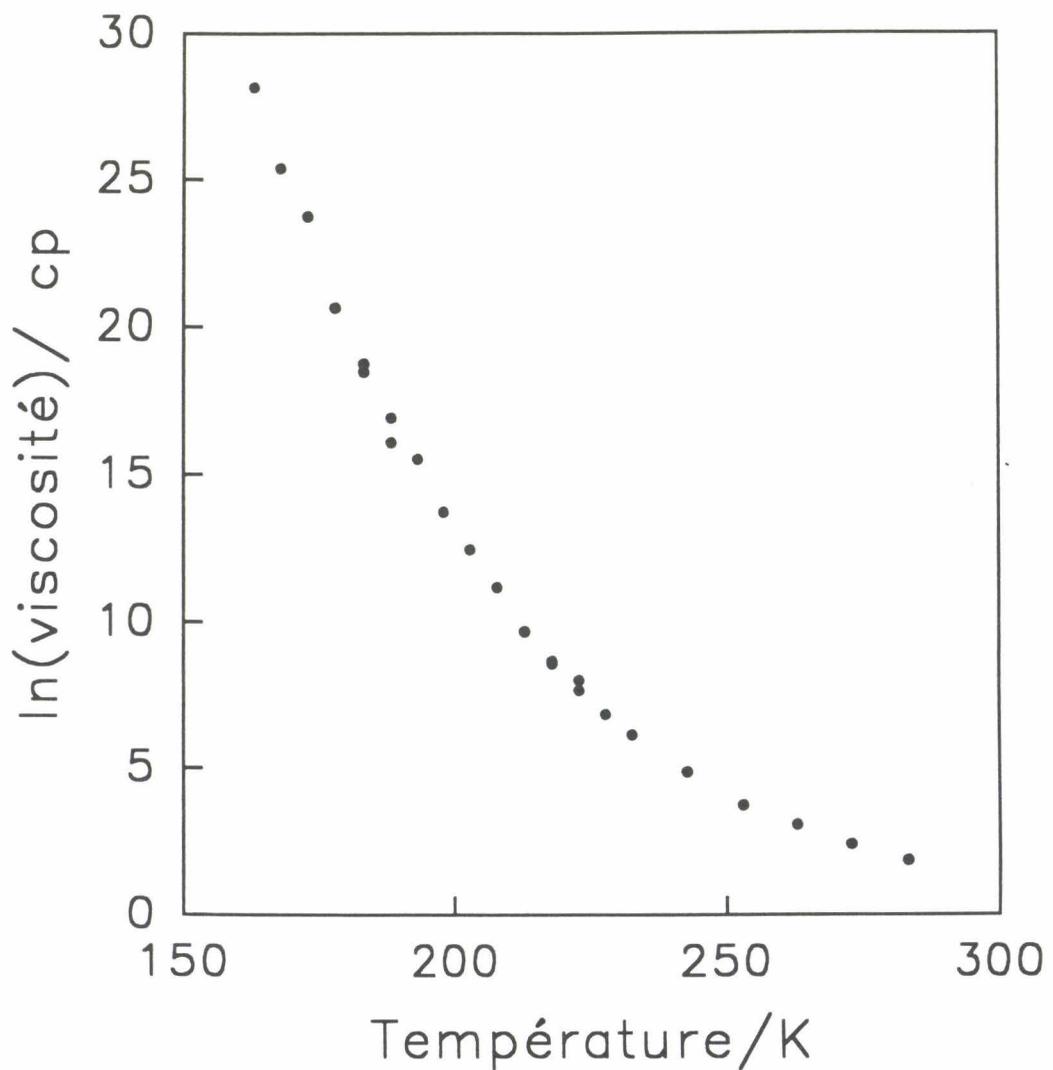
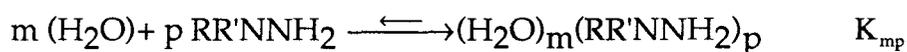


Figure I-3 : Evolution de $\ln\eta$ en fonction de la température pour la concentration 0.5mole en MMH [6].

III) Modèle d'interactions fortes [5,7]

Les diagrammes des équilibres liquide-vapeur des systèmes eau-alkylhydrazine déterminés antérieurement [8,9] ont également fait l'objet d'investigations fines de la part de nos collègues Lyonnais [5]. Ces diagrammes de phase à maximum montrent l'existence d'un azéotrope correspondant à une fraction molaire x (eau- N_2H_4 $x=0.5$, eau-MMH $x=0.25-0.30$) pour se réduire à une limite d'azéotropie dans le cas du système eau-UDMH .

L'existence de ces azéotropes traduit un écart important par rapport à l'idéalité qui peut être expliqué en considérant l'existence dans la phase liquide d'interactions chimiques du type :



Le nombre, la stoechiométrie et la teneur de ces associations ont été déterminés à partir de l'enthalpie libre de mélange (ou des constantes d'équilibre K_{mp}) de la solution déduite des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur.

La figure I-4 donne l'évolution des fractions molaires de chaque espèce présente en fonction de la fraction molaire globale en N_2H_4 , MMH, et UDMH dans la solution.

Plusieurs types d'associations ont été introduites pour rendre compte des mélanges eau-alkylhydrazine : monohydrate ($p=1, m=1$), tri ou tétrahydrate ($m=3$ ou $4, p=1$) et les associations en dimères ($m=0, p=2$) présentes en grande proportion dans les alkylhydrazines purs quelque soit le degré de substitution de l'atome d'azote.

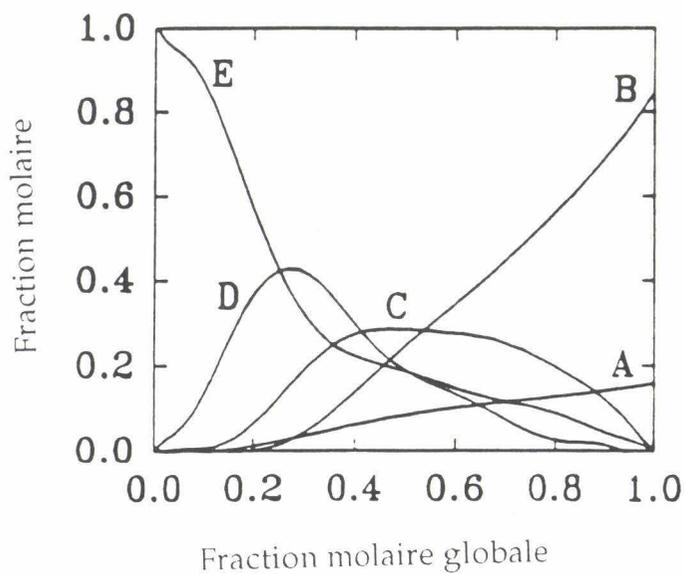
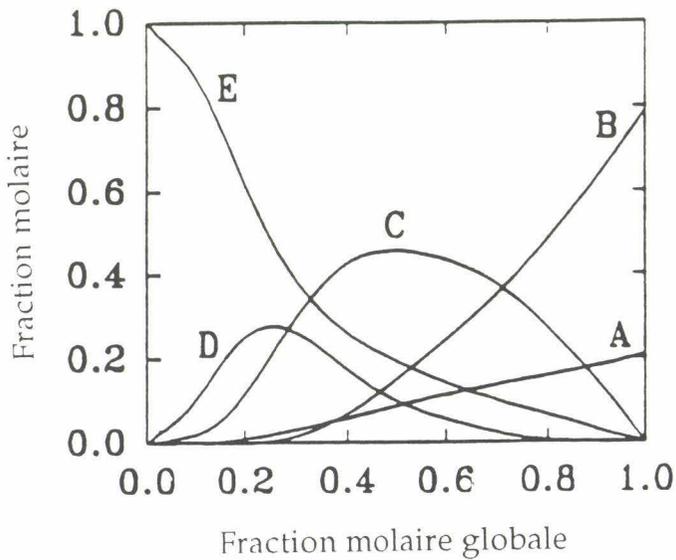
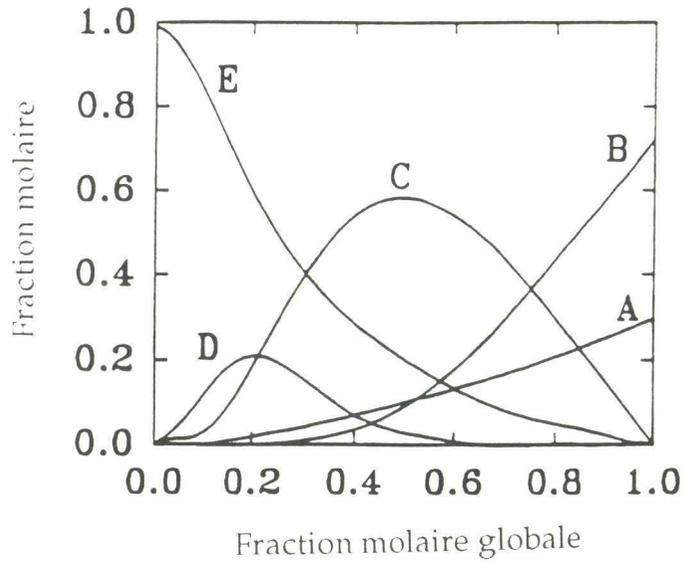


Figure I-4 : Evolution des fractions molaires de chaque espèce présente en fonction de la fraction molaire globale.

Pour un mélange 0.5 mole en alkyldiazine, la quantité d'entités monohydratées diminue avec le degré de substitution de l'atome d'azote. La proportion d'entités tri ou tétra-hydratées devient non négligeable dans les domaines de grande dilution en alkyldiazine ($x=0.20$ mole pour eau- N_2H_4 , $x=0.25$ mole pour eau-MMH et $x=0.25-0.30$ mole pour eau-UDMH).

Ce modèle thermodynamique a permis de représenter quelques propriétés physiques et thermodynamiques de la phase liquide : volume molaire, viscosité, temps de relaxation diélectrique et permittivité statique [10,11].

Appliqué aux équilibres liquide-solide, le modèle a conduit à une représentation satisfaisante des courbes de liquidus et des plateaux eutectiques [12]. Ceci est illustré dans les figures I-1. Néanmoins, certaines divergences entre les courbes expérimentales et calculées du liquidus des systèmes eau- N_2H_4 et eau-UDMH sont observées.

IV) Rappels structuraux et transformations de phase dans les composés : hydrazine, monohydrate d'hydrazine et monométhyldiazine.

L'étude structurale sur monocristaux fabriqués in situ sur le diffractomètre du laboratoire a pu être réalisée à ce jour sur l'hydrazine N_2H_4 [13-15], le monohydrate d'hydrazine [15-17] et la monométhyldiazine [18] qui présente une grande similitude de structure avec l'hydrazine.

IV-1) L'Hydrazine N_2H_4 [13-15]

La structure préalablement déterminée [14] a été précisée à $T=150$ et $250K$ [15]. N_2H_4 cristallise dans le groupe d'espace $P2_1/a$ ($Z=4$). Dans cette structure, les molécules sont liées par des liaisons hydrogène relativement faibles (figure I-5).

A plus haute température des expériences de diffraction X et de spectroscopie Raman mettent en évidence des anomalies qui pourraient être attribuées à une transformation dans une phase haute température désordonnée [13].

Aucune phase vitreuse n'a été observée même par trempe rapide à partir du liquide.

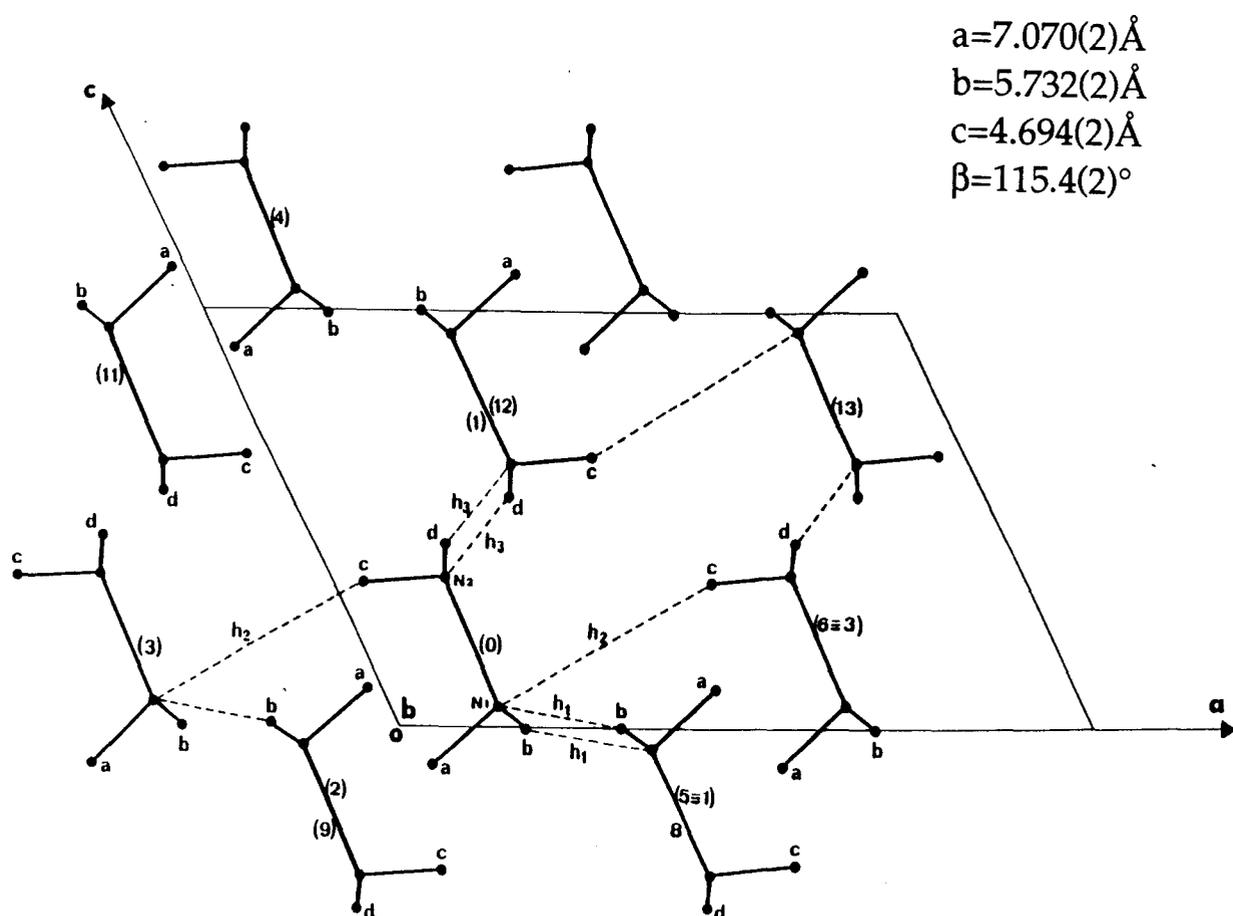


Figure I-5 : Système de liaisons hydrogène engagées par la molécule d'hydrazine [13].

$$h_1 = 2.31\text{\AA}, h_2 = 2.34\text{\AA} \text{ et } h_3 = 2.19\text{\AA}.$$

IV-2) Monohydrate d'Hydrazine $N_2H_4 \cdot H_2O$ [15-17]

En fonction des traitements thermiques, différentes phases peuvent être observées.

- Une phase monotrope cubique ($Fm\bar{3}m$, $Z=4$) à faces centrées et désordonnée de type NaCl.
- La phase stable est trigonale ($P\bar{3}_121$, $Z=3$). Les molécules d'hydrazine et d'eau s'enroulent alternativement le long d'hélices par l'intermédiaire de liaisons hydrogène $OH \dots N$ ($d_{H \dots N} = 1.972 \text{ \AA}$) très fortes rappelant ainsi une organisation polymérique. Les contacts entre les hélices se font par l'intermédiaire de liaisons hydrogène $NH \dots O$ plus faibles que les précédentes (figure I-6).
- Un "cristal vitreux" obtenu par trempe rapide de la phase cubique ($dT/dt > 50 \text{ K/mn}$)
- Un verre peut être obtenu par trempe extrêmement rapide du liquide ($dT/dt > 200 \text{ K/mn}$).
- Des phases intermédiaires sont observées au réchauffement à partir du verre et du "cristal vitreux".

L'ensemble de ces résultats peut être résumé sur la figure I-7.

IV-3) La monométhyldiazine [18]

Un monocristal a été obtenu par cristallisation in situ à basse température. La structure est monoclinique ($P2_1/c$, $Z=4$). Elle peut être décrite par des plans de molécules. Dans chacun de ces plans, une molécule de MMH est liée à quatre voisines par des liaisons hydrogène relativement faibles. La liaison entre les plans étant assurée par des contacts de type Van Der Waals (figure I-8).

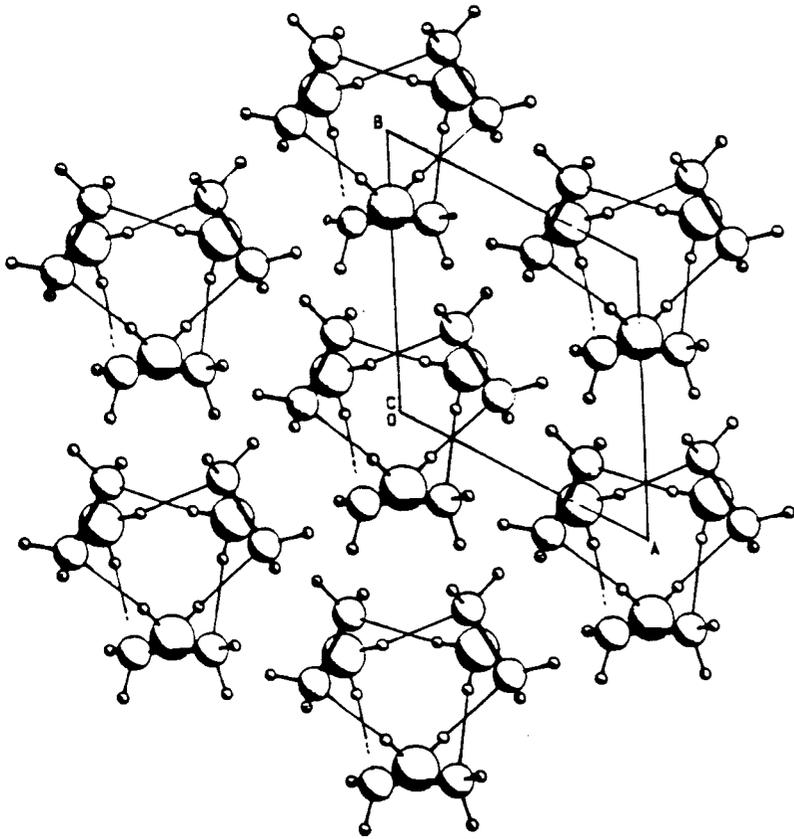


Figure I-6-a : Disposition des différentes hélices dans le solide [13].

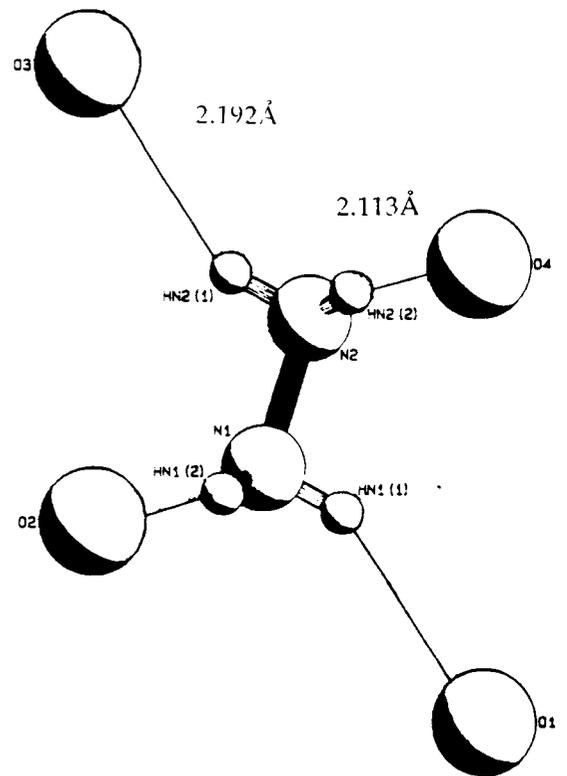


Figure I-6-c : Liaisons hydrogène engagées par la molécule d'hydrazine avec les molécules d'eau des hélices voisines [13].

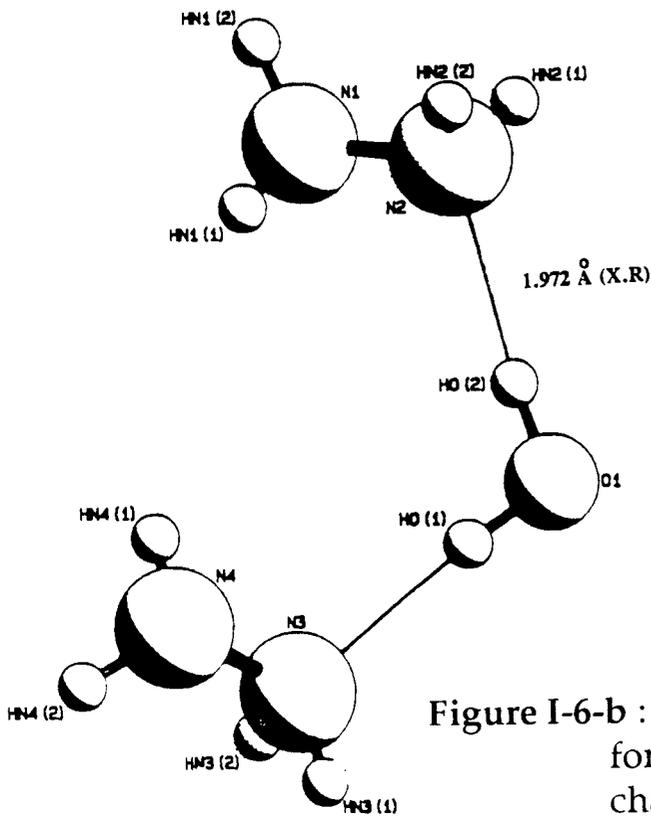
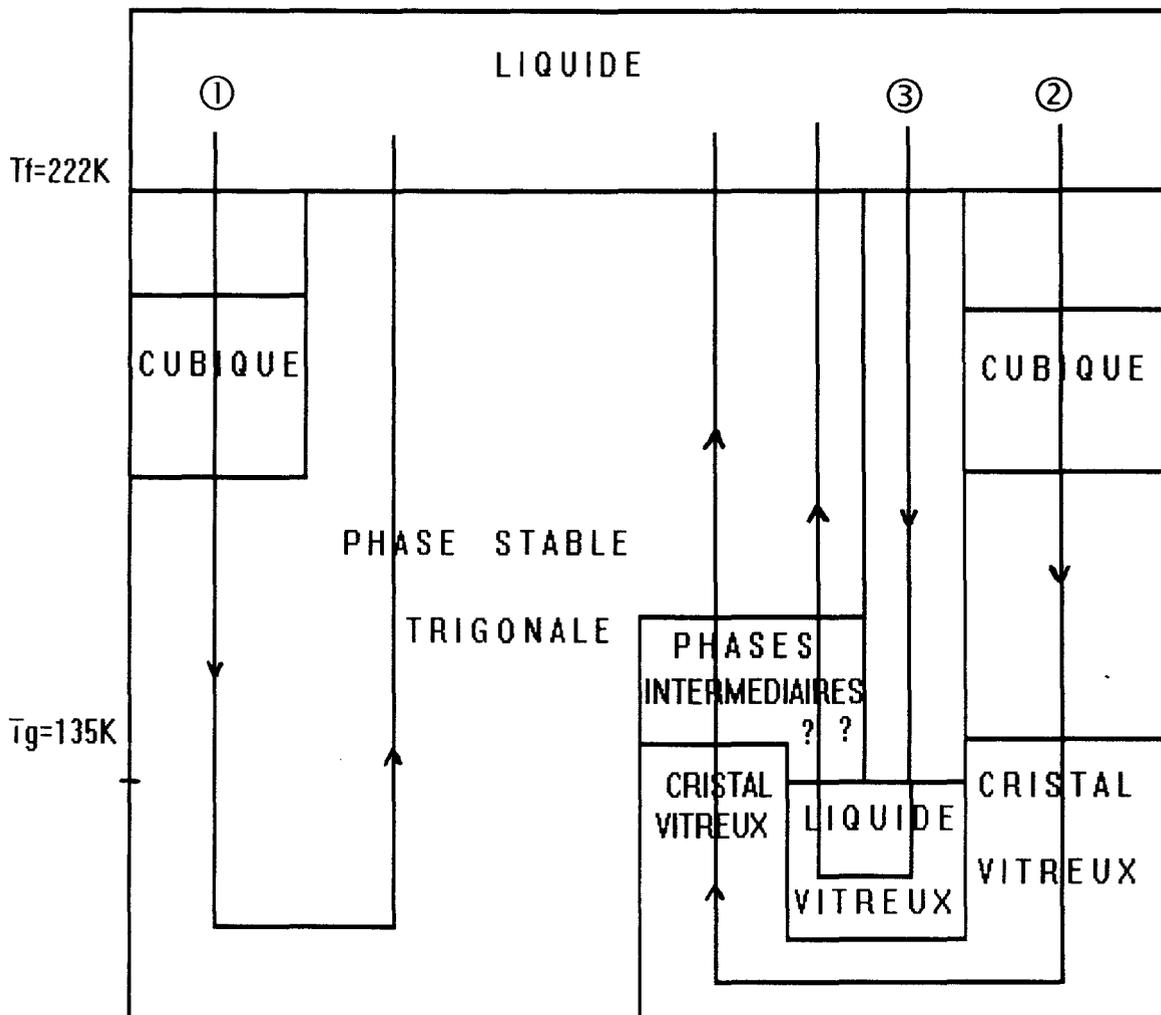


Figure I-6-b : Liaisons hydrogène fortes engagées par chaque molécule d'eau le long de chaque hélice [13].

Figure I-7 : Diagramme schématique des transitions de phases observées dans le monohydrate d'hydrazine en fonction des différents traitements thermiques.



① Refroidissement lent ($0.1 < dT/dt < 50\text{K/mn}$)

② Refroidissement rapide ($50 < dT/dt < 120\text{K/mn}$)

③ Trempe quasi-instantanée

Dans tous les cas, le réchauffement est relativement lent.

A partir du système cristallin de la phase stable, une phase de plus haute symétrie a été simulée et pourrait correspondre à la phase métastable mise en évidence par calorimétrie différentielle à la descente en température [18]. Aucune étude structurale n'a cependant pu confirmer son existence. Cette phase pourrait être analogue à celle de plus haute symétrie désordonnée existant dans le cas de l'hydrazine.

Un verre peut être obtenu après une trempe rapide du liquide ($dT/dt > 80K/mn$).

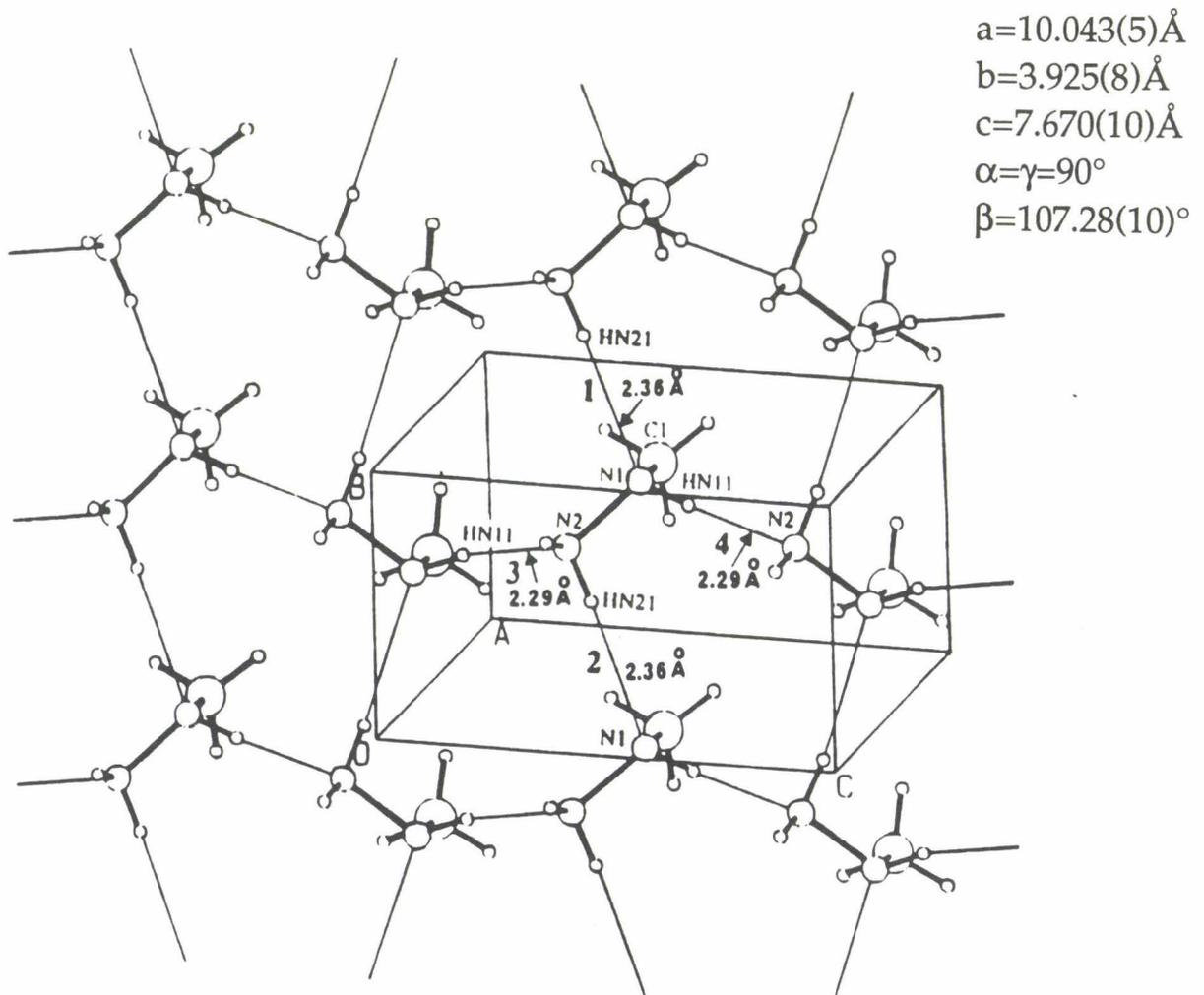


Figure I-8 : Structure cristalline de la MMH pure à $T=179K$. Liaisons hydrogène engagées par les molécules dans un seul plan [18].

Références

- [1] J.A Mc Millan et S.C. Los, *J.Chem phys*, 42, 1, 160 (1965).
- [2] J.A Mc Millan et S.C. Los, *J.Chem phys*, 71, 2132 (1967).
- [3] J.R.Wrobel et ch. Grelecki, *J.Spacecraft*, vol.4, n°3 (1967).
- [4] M. Guidice, Thèse de Doctorat d'Université, Lyon, n° 54-89 (1989).
- [5] A. Laachach, Thèse de Doctorat d'Université de Lyon, n°1277 (1994).
- [6] V. Palumbo, Thèse de Doctorat d'Université de Lyon, (1995)
- [7] M.T. Cohen Adad, S. ElAllali et F.W Getzen, *J. Solution chem.* 16:659 (1987).
- [8] J.G. Burtle, *Industrial and Engineering chemistry*, vol.44, n°7, 1675-76 (1952).
- [9] L.T.Carlton, Aerojet General Corporation, *Chem. and Eng. Data series*, 1, 21 (1950).
- [10] A. Laachach, M. Ferriol, M.T. Cohen-Adad, J. Huck, L. Jorat, G. Noyel, F.W. Getzen and J.C. Bureau, *Fluid Phase Equilibria*, 71 (1992) 301-312.
- [11] M. Ferriol, M.Th. Cohen-Adad, L. Jorat, G. Noyel and J. Huck, *Fluid Phase Equilibria*, 85 (1993) 239-255.
- [12] M. Ferriol, M. Guidice, M.T. Cohen-Adad, M. Foulon, Y. Guinet, N. Lebrun, M.Muller, J.C. Bureau and T. El Widadi, *Fluid Phase Equilibria*, 86 (1993) 187-200.
- [13] M.H. Lahlaoui, Thèse de Doctorat d'Université de Lille I, n°652 (1990).
- [14] R.L. Collin et W.N. Lipscomb, *Acta Cryst.*, 4, 10 (1951).
- [15] M. Foulon, M. Muller, J.C. Damien et Y. Guinet, *Proceedings of XVth Congress and General Assembly : International Union of Crystallography, Bordeaux (France), 19 au 28 juillet (1990).*
- [16] M. Zocchi, W.R. Busing, R.D. Ellision et H.A. Levy, *Acta Cryst*, 15, 803 (1962).
- [17] M. Foulon, M. Muller, Y. Guinet, M.H. Lahlaoui, H.A.J Oonk and J.C.Van Miltenburg, *Proceeding of CALPHAD XIX Noordwijkerout (Pays Bas), 18 au 22 juin (1990).*
- [18] M.Foulon, N.Lebrun, M.Muller, A.Amazzal et M.T.Cohen Adad, *Acta Cryst.* (1994) B50, 472-47

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RAPPELS THEORIQUES

Chapitre II

TECHNIQUES EXPERIMENTALES ET RAPPELS THEORIQUES

I) Produits utilisés

I-1) Préparation des produits

I-2) Qualité des produits

II) Technique expérimentale

II-1) Diffusion et Diffraction des rayons X : Le détecteur courbe

II-1-a) Le diffractomètre rayon X

II-1-b) Le cryostat

II-1-c) L'échantillon

II-2) Calorimétrie différentielle à balayage

II-2-a) Montage expérimental

II-2-b) Système de refroidissement

II-2-c) L'échantillon

II-2-d) Réglage et étalonnage

II-3) Diffusion Raman

II-3-a) Le spectromètre Raman

II-3-b) Environnement échantillon

II-3-c) L'échantillon

III) Rappels théoriques : La liaison hydrogène

III-1) Définition

III-2) Classification des liaisons hydrogène

III-3) Vibrations concernées par la liaison hydrogène

III-4) Mesure des grandeurs thermodynamiques

Nous décrirons ici les techniques expérimentales employées qui ont permis la réalisation de ce travail.

Nous présenterons également dans cette partie quelques rappels théoriques relatifs à la notion de liaison hydrogène qui sont indispensables pour mieux comprendre les problèmes d'associations moléculaires dans les mélanges aqueux d'alkylhydrazine détaillés au chapitre IV.

Dans un premier temps, nous allons insister sur la préparation des produits et la qualité des échantillons utilisés pour mener à bien l'ensemble de ce travail.

I) PRODUITS UTILISES

I-1) Préparation des produits

Les produits purifiés nécessaires à nos études ont été obtenus par l'intermédiaire de nos collaborateurs physico-chimistes du laboratoire de Lyon que nous tenons à remercier ici.

La monométhylhydrazine est distillée et conservée sous azote. Son titre est de 99.5% en masse. Les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ sont préparés par pesée en atmosphère inerte. L'eau utilisée est déionisée et dégazée par ultrasons.

I-2) Qualité des produits

Initialement, les produits utilisés ont été analysés par des méthodes de dosage chimique et spectrophotométrique.

La synthèse chimique de la MMH détaillée dans la thèse de doctorat de Guidice est complexe [1]. Les impuretés résiduelles sont en majorité des composés intermédiaires apparaissant lors des diverses étapes de la synthèse. On note en particulier la présence de la monométhylamine (MMA) en fin de réaction. La présence d'un azéotrope à maximum rend délicate l'élimination de l'eau.

Il est également possible qu'au cours du temps le produit puisse subir une dégradation (par oxydation) si les conditions de conservation ne sont pas favorables. Les alkyldiazines s'oxydent très facilement et prennent une couleur jaunâtre. Les produits doivent être conservés en atmosphère inerte.

La présence accidentelle d'une quantité même faible d'eau peut entraîner un comportement différent en ce qui concerne les processus de transformation de phase. La pureté des produits de base et les concentrations en eau des mélanges aqueux sont donc des paramètres très importants à connaître pour une meilleure cohérence et une meilleure analyse des résultats obtenus.

II) TECHNIQUE EXPERIMENTALE

II-1) Diffusion et Diffraction des rayons X : le détecteur courbe

I-1-a) Le diffractomètre rayon X

Un faisceau de rayons X est produit par l'intermédiaire d'un générateur (40kV,20mA) Philips PW1010 qui alimente un tube à anticathode de cuivre. Le faisceau de RX ainsi produit est ensuite rendu quasi-monochromatique ($\lambda=1.5418\text{\AA}$) par une lame de graphite (réflexion 200). La divergence du faisceau est réduite par un collimateur de diamètre 0.8mm.

Une platine goniométrique porte l'échantillon et permet, grâce à un système de rotations et de translations, de centrer celui-ci dans le faisceau incident. La platine est reliée à un moteur qui permet sa rotation (1tour/mn) autour d'un axe vertical passant par son centre.

Le diagramme de diffraction est mesuré dans le plan équatorial à l'aide d'un détecteur courbe (INEL CPS 120) qui comporte 4096 canaux (figure II-1).

Un analyseur multicanal INEL (cato-silena) détermine le nombre de photons reçu par chaque canal. On mesure alors l'intensité diffusée ou diffractée dans un grand domaine angulaire.

Le diagramme est mesuré entre les angles de diffraction $2\theta=4^\circ$ et $2\theta=121^\circ$. Le détecteur est placé de telle sorte que le faisceau direct passe au voisinage du canal 0. L'angle de diffraction est une fonction pratiquement linéaire du numéro du canal C, $2\theta=aC+b$. Les valeurs de a et b sont obtenues à partir de la comparaison des angles de diffraction théoriques d'un échantillon étalon, généralement du silicium, et des positions des raies expérimentales données par le numéro du canal C. La résolution instrumentale est de l'ordre de 0.15° en 2θ .

Les données expérimentales sont transférées directement sur un micro ordinateur (PC) pour un traitement ultérieur.

Le logiciel "INEL" a été utilisé pour analyser les raies de diffraction (ajustement par des gaussiennes), déterminer les positions et les largeurs à mi-hauteurs des pics dans chaque phase et étudier l'évolution de l'intensité intégrée de ces pics en fonction de la température et/ou du temps.

- 1: Monochromateur plan
- 2: Collimateur cylindrique
- 3: Puits en Plomb
- 4: Détecteur courbe
- 5: Contrôle de la haute tension
- 6: Contrôle du gaz de balayage
- 7: Contrôle de l'intensité
- 8: Contrôle de la ligne à retard
- 9: Analyseur multicanal CATO:
 - de visualisation
 - d'acquisition
 - de transfert des données

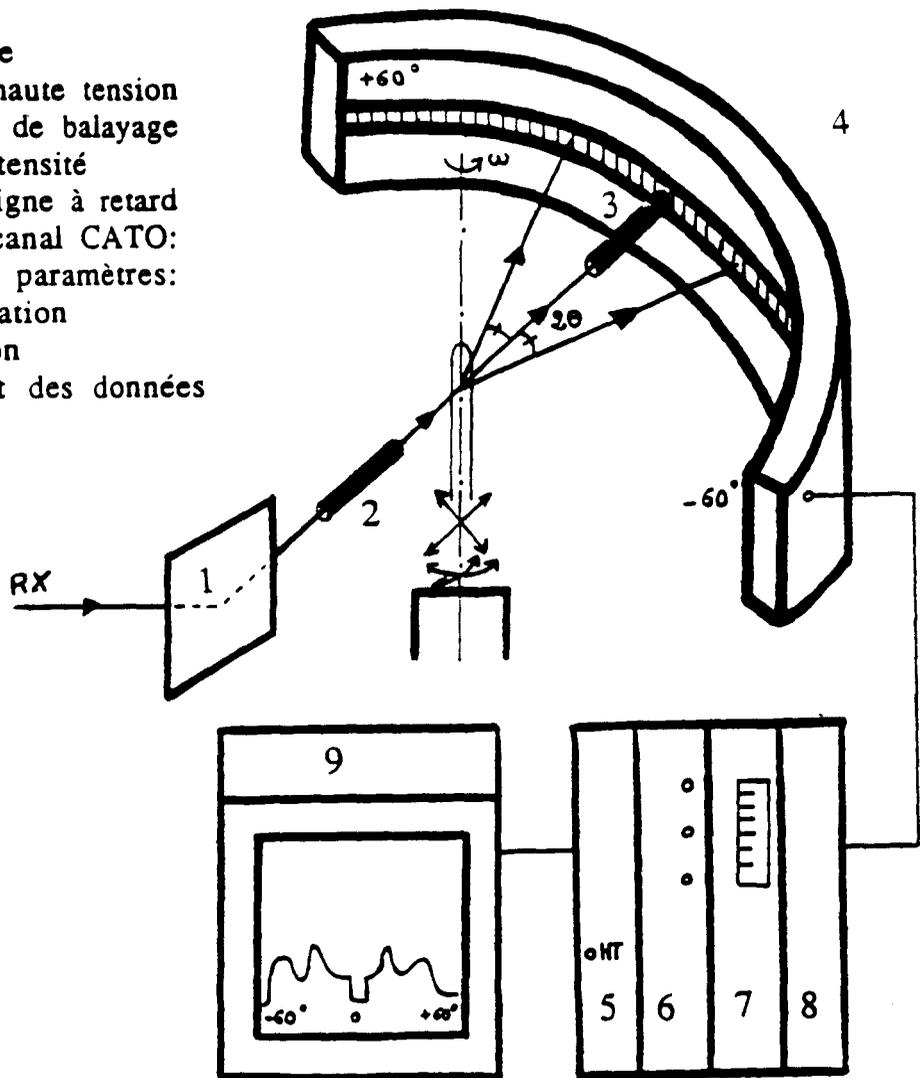


Figure II-1 : Dispositif expérimental du détecteur courbe en position symétrique ($-60^\circ < 2\theta < +60^\circ$).

II-1-b) Le cryostat

Nous avons utilisé un cryostat à circulation continue de fluide cryogénique (azote 70-300K; Hélium 4-300K) de fabrication INEL pour refroidir nos échantillons étudiés en diffraction X.

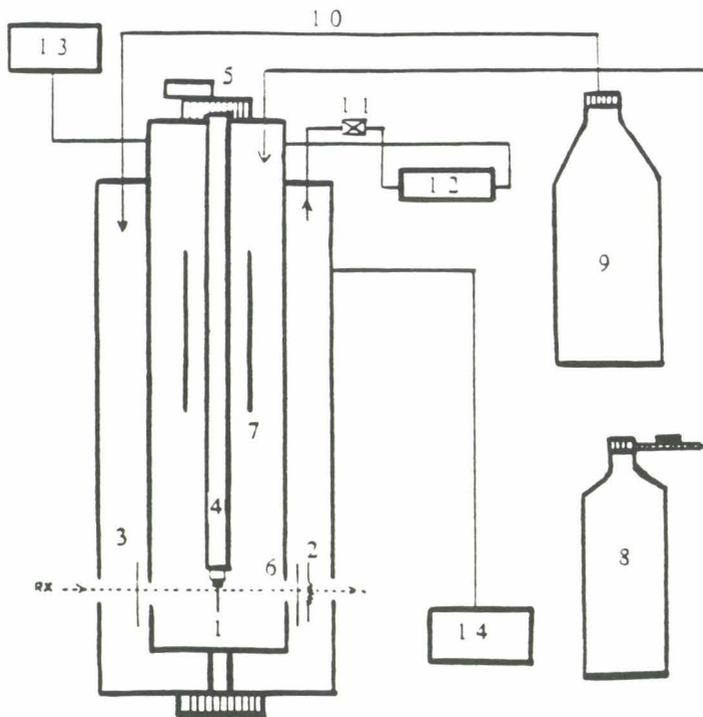
Le gaz réfrigérant, provenant du réservoir d'azote liquide par l'intermédiaire d'une canne de transfert, circule à travers les échangeurs thermiques (protection antirayonnement) avant de sortir vers la pompe de contrôle de débit (figure II-2).

Le cryostat est équipé de fenêtres de Mylar; trois écrans en plomb éliminent la diffusion par l'hélium et diminuent celle provenant des fenêtres. Le porte échantillon est constitué d'une tête goniométrique animée d'un mouvement rotatoire autour de son axe (1tour/mn).

Dans nos expériences, le cryostat est positionné dans une configuration antisymétrique pour l'observation du diagramme de diffraction entre 0 et 120° en 2θ .

Un micro ordinateur (PC) pilote la régulation et les variations de la température du cryostat. Ce dernier, permet d'atteindre des températures voisines de 80K avec une vitesse maximale de descente de 3.5K/mn. Au réchauffement la vitesse maximale est de 6K/mn.

Les "trempes rapides " sont obtenues en introduisant rapidement l'échantillon dans le cryostat porté préalablement à basse température. A cause des fluctuations thermiques avec l'extérieur lors de l'introduction de l'échantillon dans le cryostat, la température de celui-ci peut s'accroître considérablement (de 50 K environ) par rapport à la température de consigne initiale : $T=80K$.



- 1: Echantillon sur tête goniométrique
- 2: Résistance chauffante
- 3: Parois de l'échangeur
- 4: Porte-échantillon pour capillaire
- 5: Moteur assurant la rotation de l'échantillon
- 6: Echangeur A
- 7: Echangeur B
- 8: Bouteille d'hélium gazeux
- 9: Réservoir d'azote liquide
- 10: Ligne de transfert d'azote gazeux
- 11: Microvanne: réglages de débit de fluide cryogénique (hélium ou azote)
- 12: Pompe de circulation
- 13: Débitmètre contrôlant le débit du fluide cryogénique (hélium ou azote)
- 14: Banc de pompage pour assurer l'isolement du cryostat

Figure II-2 : Vue schématique du cryostat.

Dans nos conditions expérimentales, une descente à 2 K/mn suffit pour vitrifier la phase liquide dans le cas de la MMH.

II-1-c) L'échantillon

L'une des extrémités du tube lindeman (0.5-0.7 mm) est fermée à la flamme. Le produit est introduit par l'autre extrémité du tube à l'aide d'une seringue puis rassemblé au bout de celui ci en le plongeant dans l'azote liquide afin de diminuer sa tension de vapeur.

Enfin, l'ouverture du tube est rigoureusement scellée à la flamme afin d'éviter la moindre fuite du produit ou sa pollution éventuelle.

II-2) Calorimétrie différentielle à balayage [2]

La calorimétrie à balayage (DSC) constitue une technique expérimentale bien adaptée pour mesurer les différentes caractéristiques thermodynamiques associées aux transitions de phases : La température, la variation d'enthalpie et la variation de la capacité calorifique .

Le laboratoire de dynamique et structure des matériaux moléculaires dispose actuellement d'un calorimètre à balayage DSC7 Perkin-Elmer.

II-2-a) Montage expérimental (figure II-3)

Contrairement aux appareils d'analyse Thermique Différentielle (ATD), où les cellules porte-échantillon et de référence sont chauffées par une même source de

chaleur, et qui mesurent une différence de température, le calorimètre à Balayage DSC7 Perkin-Elmer est conçu de telle sorte que les deux cellules soient pourvues d'éléments chauffants spécifiques, permettant de les maintenir à la même température. L'appareil mesure alors la différence de puissance électrique nécessaire pour maintenir cette égalité .

Les températures sont mesurées par des thermocouples placés en dessous des deux cellules contenant l'échantillon et la référence (figure II-4).

II-2-b) Système de refroidissement

Le système de refroidissement récemment amélioré par G.Oudou et M.Foulon permet d'atteindre des températures de l'ordre de 95K-100K.

Le contrôle de la température lors de refroidissement rapide est possible, mais les limites de vitesse (50K/mn) dépendent de la "profondeur" de la trempe.

Les vitesses théoriques maximale et minimale de chauffe ou de refroidissement sont respectivement 200K/mn et 0.1K/mn.

II-2-c) L' échantillon

L'échantillon est introduit dans une capsule constituée d'une coupelle en aluminium sur laquelle est serti un couvercle à l'aide d'une presse. Cette opération est délicate. La masse du produit introduite est vérifiée périodiquement pour contrôler l'étanchéité de la capsule.

Pour nos expériences, la quantité du produit mise en capsule était située entre 10 et 15mg.

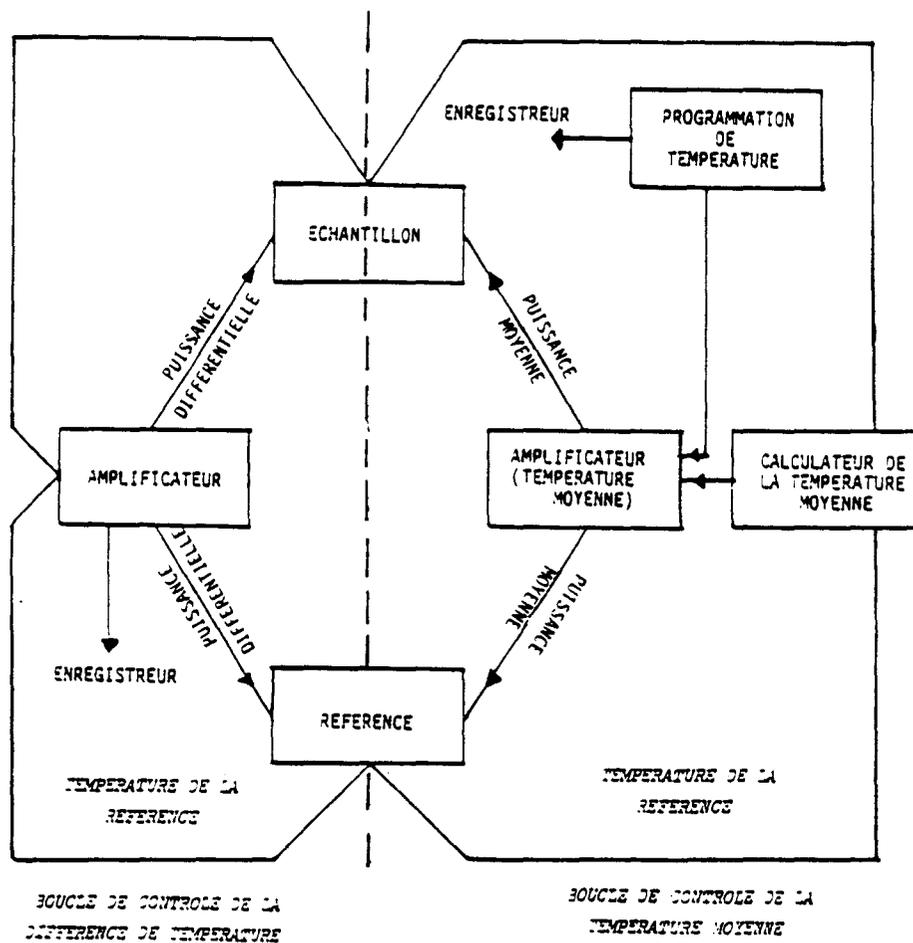


Figure II-3 : Boucles de mesure : chauffage et température [2].

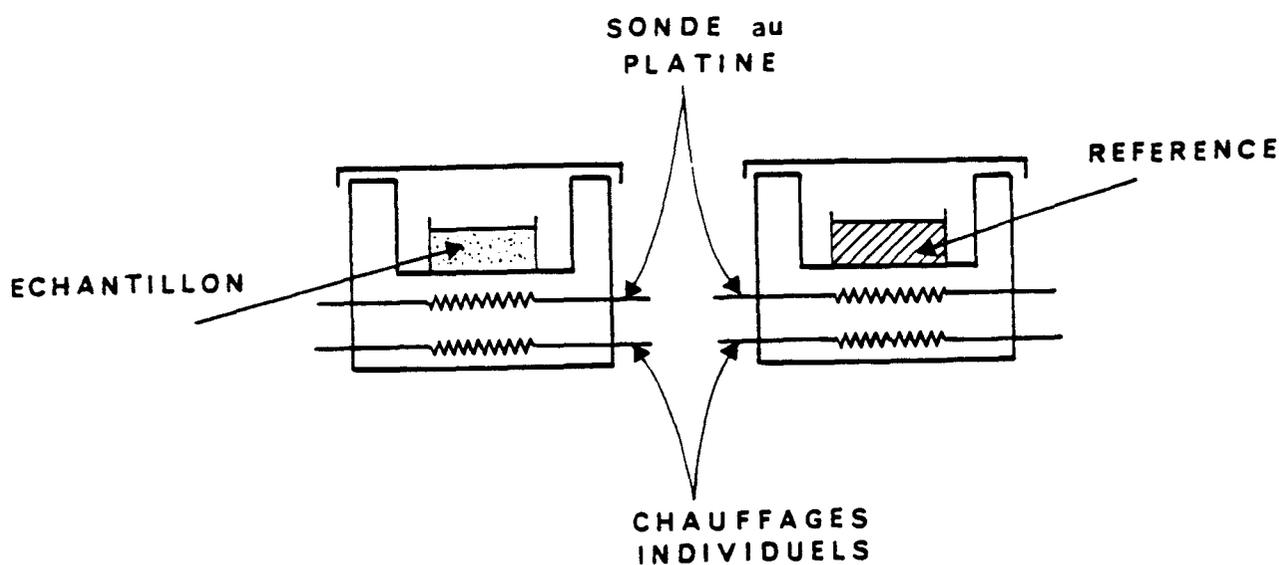


Figure II-4 : Vue schématique des fours [2].

II-2-d) Réglage et Etalonnage

Le réglage de la ligne de base (thermogramme obtenu avec les deux fours contenant deux capsules vides) consiste à rendre celle-ci linéaire sans aucune pente et avec le minimum de courbure pour obtenir des résultats précis même sur des événements thermodynamiques faibles. Ceci est d'autant plus vrai dans le cas où l'on mesure des variations très faibles de capacité calorifique par exemple près de T_g .

L'adamantane dont la température de transition de phase ($T=208.6$ K) est proche des événements thermodynamiques observés a été choisi comme étalon afin de corriger les températures et enthalpies mesurées.

II-3) Diffusion Raman

Lorsqu'un matériau est soumis à une onde lumineuse incidente de fréquence ω_1 , on observe, en plus de la réflexion et de la transmission, des phénomènes de diffusion, soit à la même fréquence ω_1 (diffusion Rayleigh), soit à des fréquences $\omega_r = \omega_1 \pm \omega$ (diffusion Raman). Les fréquences $\omega_r^S = \omega_1 - \omega$ sont appelées Stokes et $\omega_r^{as} = \omega_1 + \omega$ anti-Stokes. Les écarts de fréquence ω sont indépendants du choix de la radiation incidente. Le phénomène de diffusion Raman est lié aux variations de polarisabilité électronique.

Sous l'effet du champ électrique $\vec{E}_i(t) = \vec{E}_{0i} \cdot \exp(i \cdot \omega_1 \cdot t)$ associée à l'onde incidente, le nuage électronique des atomes ou des molécules de l'échantillon va être déplacé, créant ainsi un moment dipolaire induit \vec{p} , tel que :

$$\vec{p} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E}$$

où $\bar{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité pour l'ensemble moléculaire considéré. Physiquement, le moment dipolaire induit résulte du déplacement du nuage électronique par rapport aux noyaux qui, en première approximation, restent immobiles; dans ce cas, le tenseur $\bar{\alpha}$ a ses éléments α_{ij} constants. Si l'on tient compte, maintenant, qu'il existe des forces d'interactions entre noyaux et électrons, les noyaux seront légèrement entraînés par le mouvement des électrons, de telle sorte qu'ils vont également osciller autour de leur position d'équilibre sous l'action du champ électrique incident \vec{E}_i (figure II-5). La polarisabilité électronique va donc également varier avec la configuration des noyaux. On peut exprimer cet effet en admettant que la polarisabilité est fonction des vibrations des noyaux du motif et l'on peut rendre compte de ceci en disant que la polarisabilité $\bar{\alpha}$ est fonction des coordonnées normales $Q(\bar{q}_j)$.

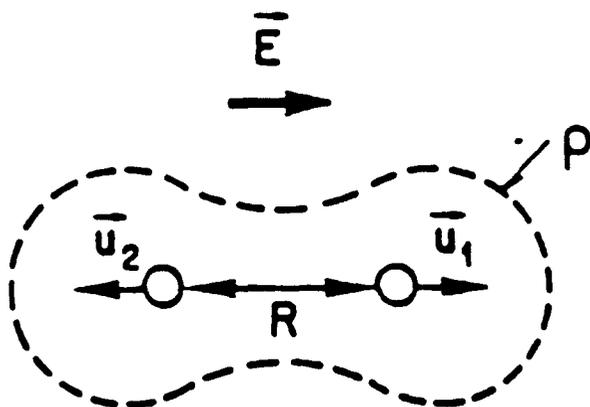


Figure II-5 : Pour une vibration, la densité de charge ρ varie, ce qui entraîne une variation de la polarisabilité α .

On peut alors montrer [3] à partir du calcul du rayonnement diffusé par le dipôle induit que les intensités des différentes composantes de diffusion peuvent être exprimées par les expressions suivantes :

- Pour la composante sans changement de fréquence $Q(\vec{q}_j)$

$$I(\omega_1) = \frac{\omega_1^4}{32 \cdot \pi^2 \cdot \epsilon_f \cdot v_f^3} \cdot (\vec{e}_f \cdot \vec{\alpha}_0 \cdot \vec{E}_{0i})^2 \quad (1)$$

$\vec{E}_{0i} = E_{0i} \cdot \vec{e}_i$, \vec{e}_i est le vecteur unitaire dans la direction du champ électrique incident.

ϵ_f est la constante diélectrique du milieu.

v_f est la vitesse de propagation de l'onde.

- Pour l'intensité de la raie Stokes:

$$\bar{I}(\omega_1 - \omega) = A \cdot (\omega_1 - \omega)^4 \cdot \left[\vec{e}_f \cdot \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 \cdot \vec{e}_i \right]^2 \cdot (\bar{n}(\omega, T) + 1) \quad (2)$$

- Pour l'intensité de la raie Anti-Stokes

$$\bar{I}(\omega_1 + \omega) = A \cdot (\omega_1 + \omega)^4 \cdot \left[\vec{e}_f \cdot \left(\frac{\partial \vec{\alpha}}{\partial Q} \right)_0 \cdot \vec{e}_i \right]^2 \cdot \bar{n}(\omega, T) \quad (3)$$

où \vec{e}_i et \vec{e}_f sont les vecteurs unitaires sur les directions des faisceaux incident et diffusé.

$\bar{\alpha}$ est le tenseur de polarisabilité du 1^{er} ordre. Il est responsable, entre autre de la diffusion Raman.

ω étant la fréquence caractéristique de la coordonnée normale Q.

A est une constante.

$\bar{n}(\omega, T) = \frac{1}{\exp(\beta \cdot \hbar \cdot \omega) - 1}$ est le facteur de population thermique de Bose.

$\beta = 1/kT$, k est la constante de Boltzmann.

La lumière diffusée est composée de toutes les raies actives caractéristiques de l'échantillon étudié.

Compte tenu des expressions (1), (2) et (3), on peut remarquer que si la diffusion Rayleigh a lieu dans tous les cas, la diffusion Raman ne se produit que si le tenseur de polarisabilité dérivé est non nul.

Dans un monocristal, pour une polarisation convenablement choisie du faisceau incident et diffusé, l'une des composantes de ce tenseur est sélectionnée et seul le mode correspondant est excité. Dans un échantillon polycristallin par contre, tous les modes actifs peuvent apparaître dans une polarisation donnée.

La détermination du rapport de dépolarisation $\rho = \frac{I_{VH}}{I_{VV}}$ constitue une aide importante pour l'attribution des raies Raman à certaines vibrations.

I_{VH} est l'intensité de la composante perpendiculaire au plan d'observation (qui lui-même est perpendiculaire à la direction de propagation du faisceau incident exciteur).

I_{VV} est l'intensité de la composante parallèle.

Les vibrations totalement symétriques (tenseur de polarisabilité diagonal) donnent des raies Raman polarisées ($\rho < \frac{6}{7}$) et les vibrations totalement non symétriques

(composantes de la diagonale du tenseur de polarisabilité sont toutes nulles) donnent des raies Raman dépolarisées ($\rho = \frac{6}{7}$) [4].

II-3-a) Le spectromètre Raman

Le spectromètre que nous avons utilisé est un "T800 Goderg" à triple monochromateur dont le schéma optique est représenté sur la figure suivante (figure II-6).

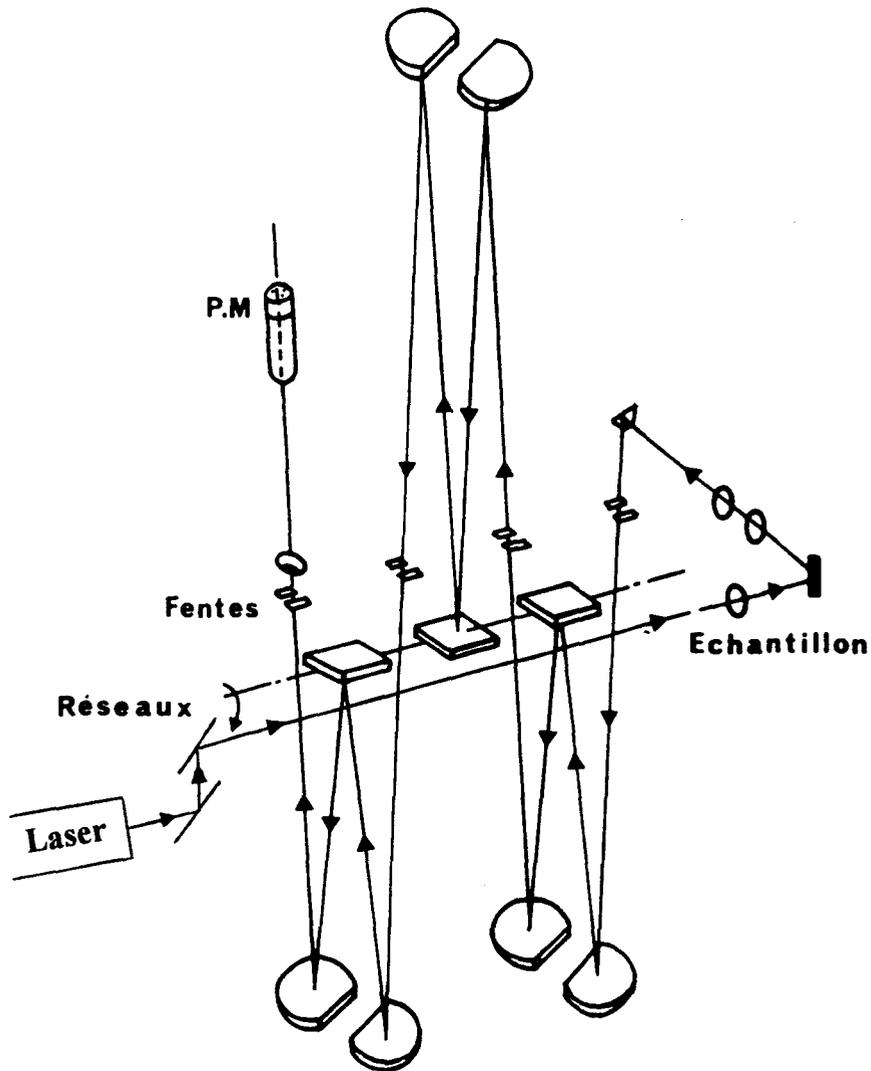


Figure II-6 : Schéma optique du spectromètre Raman.

Le montage des trois monochromateurs est additif, ce qui multiplie par trois la dispersion de cet appareil par rapport à un monochromateur simple et autorise ainsi l'enregistrement des spectres de basse fréquence dans de bonnes conditions. La réjection de la lumière parasite provenant de la radiation incidente étant alors grandement améliorée. Les trois réseaux qui analysent la lumière diffusée par l'échantillon sont des réseaux gravés possédant 1800 traits/mm.

Parmi les caractéristiques et performances de l'appareil, on peut citer la résolution qui sera typiquement de l'ordre de 1cm^{-1} pour les expériences que nous avons réalisées et un taux de lumière parasite très faible. Les ouvertures des diverses fentes de ce spectromètre peuvent être modifiées de façon continue, ce qui permet d'adapter le réglage (choix du temps de comptage) pour chaque raie étudiée en fonction de l'intensité diffusée que l'on recueille au niveau du système détecteur (photomultiplicateur) et de la résolution avec laquelle on souhaite analyser son profil.

La radiation monochromatique incidente utilisée dans nos expériences est la radiation de longueur d'onde $\lambda=4880\text{\AA}$ issue d'un LASER à Argon ionisé. La puissance utilisée du laser est relativement faible (100-150mW) de façon à éviter la surchauffe locale de l'échantillon étudié.

II-3-b) Environnement Echantillon

Les expériences réalisées successivement dans les phases solides cristallines, dans la phase vitreuse et dans la phase liquide des différents composés étudiés ont nécessité l'emploi de quatre dispositifs différents pour réguler la température de l'échantillon considéré, chacun de ces appareils étant opérationnel dans un domaine de température limité.

Dans la gamme 15K-273K, nous avons utilisé un cryostat fabriqué au laboratoire par G.ODOU [5] à partir d'un cryogénérateur CTI à circulation d'Hélium en circuit fermé. Ce cryostat ne permet que des refroidissements relativement lents (2h pour atteindre 15K à partir de la température ambiante). Un schéma de ce cryostat est présenté sur la figure II-7. Nous avons également utilisé une "chambre" à flux gazeux de fabrication Leybold Heraeus (110-270K) qui présente l'avantage de pouvoir réaliser des trempes rapides en plongeant brutalement l'échantillon sous le flux d'azote froid régulé à la température voulue avec une précision supérieure au degré. Pour les températures comprises entre 270K et 310K, nous avons utilisé un jet d'air sec à débit constant issue d'une soufflette à effet Pelletier régulée par un frigatron.

Les températures supérieures à 310K sont obtenues grâce à un jet d'air circulant autour d'une résistance chauffante alimentée par un régulateur de tension.

Pour ces différentes "soufflettes" (haute et basse température), les températures sont mesurées à l'aide d'un thermocouple cuivre-constantan situé à proximité de l'échantillon. Il existe cependant un écart entre la température mesurée par le thermocouple et celle effective au niveau de l'échantillon. Dans le cryostat, le refroidissement de l'échantillon placé sous vide s'effectue par simple conduction thermique. La détermination de la température s'effectue par la lecture de la tension aux bornes d'une diode au silicium placée à proximité de l'échantillon.

II-3-c) L'échantillon

Les échantillons sont préparés de la même façon qu'en diffraction RX. Dans le cas du cryostat, le volume de l'échantillon étudié est limité (verre de lindeman, $\phi=0.5\text{mm}$) et le signal Raman diffusé est faible. Un temps d'acquisition important est donc nécessaire pour l'obtention d'un spectre de bonne qualité.

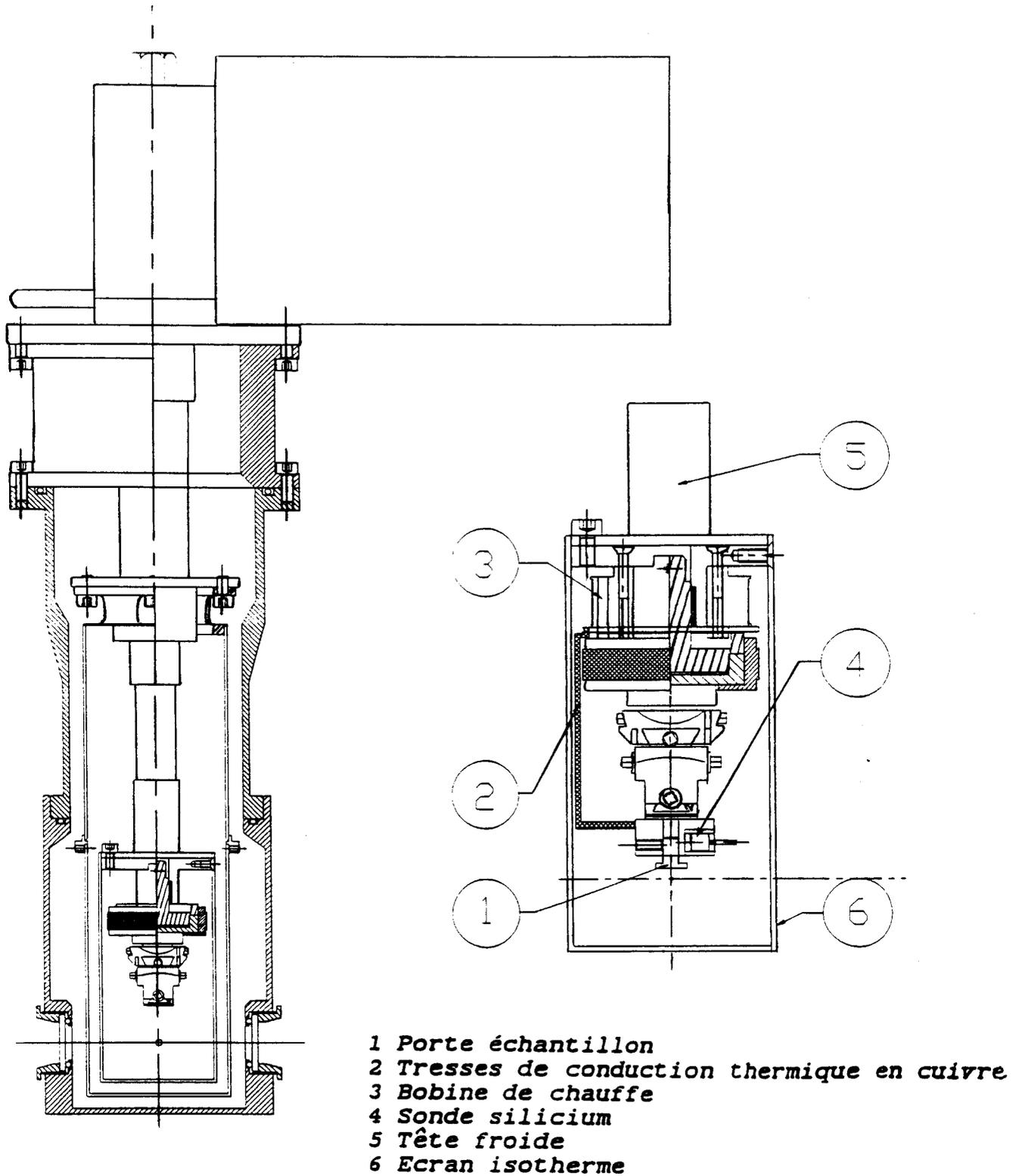


Figure II-7 : Coupe schématique du cryostat utilisé en diffusion Raman.

La possibilité d'utilisation d'échantillons sphériques de volume relativement grand (50mm^3), dans le cas des autres dispositifs de régulation de température ("chambre" à basse température, "chambre" à haute température), contribue à l'obtention d'un signal Raman diffusé important et un rapport signal sur bruit accru.

III) RAPPELS THEORIQUES : LA LIAISON HYDROGENE [6]

La liaison hydrogène joue un rôle très important aussi bien dans le comportement des solutions aqueuses que dans la structure des composés organiques en particulier d'intérêt biologiques (protéines, acides nucléiques).

La spectroscopie de vibration, par ses deux méthodes complémentaires, absorption infrarouge et diffusion Raman, constitue une technique de choix pour l'identification de la liaison hydrogène, car la plus sensible et la plus caractéristique. Ceci est due à la présence d'un atome léger, l'hydrogène, qui donne naissance à des vibrations de fréquences élevées et d'amplitude forte donc a priori d'observation aisée. De plus ces vibrations sont très sensibles aux effets d'environnement.

III-1) Définition

La liaison hydrogène est une interaction spécifique qui unit deux molécules (ou ions) l'une AH acide (ou donneur de proton) comporte un hydrogène porté par un atome électronégatif en formant une liaison polaire, l'autre B basique (ou donneur d'électrons) possède une ou plusieurs paires électroniques libres ou bien un nuage d'électrons π .

C'est une liaison intermoléculaire à "moyenne distance" de type $A^{\delta-}H^{\delta+} \dots B^{\delta-}$. Elle met en jeu des énergies généralement faibles par rapport à celles des liaisons covalentes intramoléculaires, mais fortes par rapport aux interactions de Van Der

Waals. La distance des atomes considérés est plus petite que la somme des rayons de Van Der Waals mais plus grande que celle d'une liaison covalente.

On distingue deux théories (la théorie électrostatique [7] et la théorie quantique [8]) permettant de mieux comprendre la formation de liaisons hydrogène.

III-2) Classification des liaisons hydrogène

L'énergie potentielle U d'un vibreur isolé A-H est bien représentée par le potentiel de Lippincott [9] :

$$U = D \cdot \left[1 - \exp \frac{-k \cdot r^2 + \Delta x^2}{2D \cdot (1 + \Delta x)} \right]$$

avec k : constante de force

D : énergie de dissociation

r : distance AH à l'équilibre

$\Delta x = \Delta r / r$: allongement relatif au cours de la vibration.

En adoptant un modèle linéaire A-H...B, l'addition de deux courbes U_{AH} et U_{HB} donne une image des différents types de liaisons hydrogène que l'on peut rencontrer (figure II-8).

La courbe de potentiel comprend donc en général deux minimums et est fortement anharmonique (figure II-8-c). Suivant la profondeur relative des deux puits de potentiel, il y a compétition entre deux phénomènes : d'une part formation d'une liaison hydrogène (figure II-8-b), d'autre part transfert du proton (figure II-8-d) avec formation d'une liaison hydrogène en retour superposée à la liaison ionique. La barrière de potentiel entre les deux minimums s'abaisse d'autant plus que la liaison

est forte (figure II-8-c et figure II-8-f) et peut aller jusqu'à la liaison hydrogène symétrique (figure II-8-g).

On peut classer qualitativement les liaisons hydrogène en différentes catégories :

- Les liaisons hydrogène très faibles : Les atomes A et B sont à des distances de l'ordre de la somme des rayons de Van Der Waals.
- Les liaisons hydrogène faibles : L'énergie ΔH de la liaison est faible par rapport à l'énergie de dissociation de la liaison AH isolée.
- Les liaisons hydrogène fortes : La barrière de potentiel entre les deux minimums qui était infranchissable dans les deux premiers cas devient faible et peut même complètement disparaître comme dans le cas de la liaison hydrogène symétrique.

III-3) Vibrations concernées par la liaison hydrogène

Les vibrations affectées par la liaison hydrogène se divisent en deux groupes:

- D'une part, les trois mouvements du groupement diatomique A-H
 - ν : vibration d'élongation.
 - δ : déformation dans le plan défini par les atomes proches voisins.
 - γ : déformation hors du plan.
- D'autres part, Les nouvelles vibrations créées par la liaison hydrogène. Elles sont généralement de basse fréquence.

La liaison hydrogène est très sensible à l'environnement. Elle manifeste en particulier un effet coopératif important et les vibrations correspondantes sont souvent susceptibles d'être couplées.

L'attribution des vibrations mettant en jeu principalement la vibration d'élongation ν :A-H...B peut se faire selon les critères suivants :

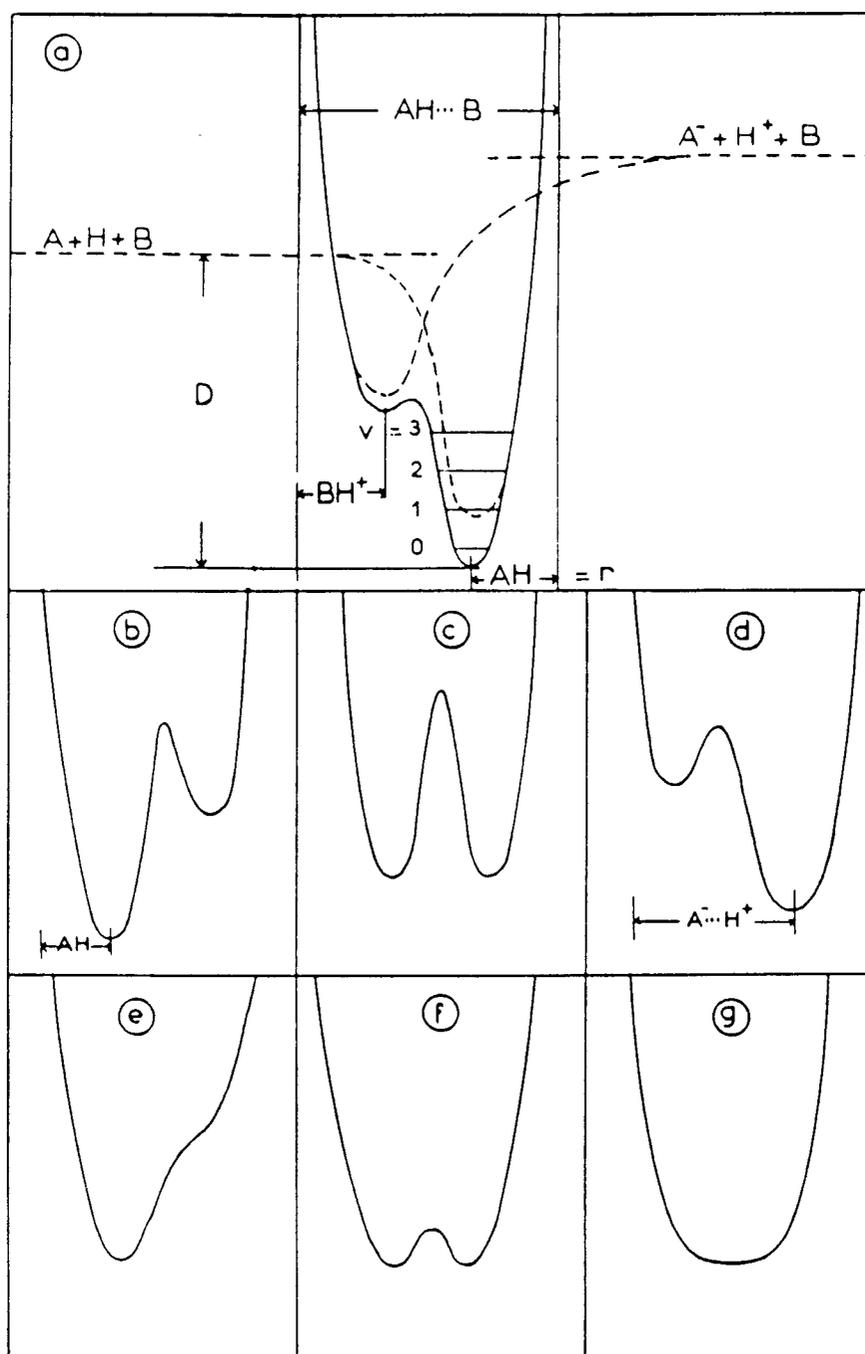


Figure II-8 : a) courbe de potentiel formée de deux potentiels de Lippincott; b) liaison hydrogène $A-H \cdots B$; c) liaison hydrogène $A-H \cdots A$ à potentiel symétrique; d) liaison hydrogène $A^- \cdots H-B^+$ à transfert de proton; e) liaison hydrogène forte dissymétrique; f) liaison hydrogène forte avec faible barrière de potentiel; g) liaison hydrogène symétrique.

- Les bandes disparaissent si la liaison hydrogène disparaît dans une famille de composés voisins (ex: substitution de -OH par -OCH₃).
- Elles sont d'intensités faibles en diffusion Raman car l'hydrogène est peu polarisable.
- Elles sont généralement larges et dissymétriques.

III-4) Mesure des grandeurs thermodynamiques

L'intensité de la raie d'élongation AH...B associée à la liaison hydrogène dépend fortement de la température ou de la concentration de la solution. Un abaissement de la température doit provoquer une augmentation notable de l'intensité de la raie d'élongation AH...B.

L'effet des liaisons hydrogène sur la fréquence ν des vibrations d'élongation A-H est bien connu. Elles provoquent l'affaiblissement considérable de la liaison A-H, donc l'abaissement de la fréquence ν du mode d'élongation AH...B

La spectroscopie Raman se prête donc facilement aux études de la liaison hydrogène si la raie correspondante au mode d'élongation associée à la liaison hydrogène (A-H...B) est bien séparée des raies correspondant aux vibrations d'élongation A-H non engagées dans une liaison hydrogène.

Dans le cas où deux molécules identiques peuvent s'associer par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène, on peut désigner respectivement par I_D et I_M les intensités des raies Raman d'élongation A-H relatives au dimère et au monomère (limitons nous à la seule formation de dimère). Nous avons alors la relation :

$$RT \ln \frac{I_m}{I_d} = \Delta H - T\Delta S,$$

où :

ΔH représente l'enthalpie de formation de la liaison hydrogène.

ΔS l'entropie de la liaison hydrogène.

Une étude de l'évolution des rapports d'intensités Raman I_m/I_d en fonction de la température permet donc de déterminer l'enthalpie de formation de la liaison hydrogène en traçant la courbe : $\ln\left(\frac{I_m}{I_d}\right) = f(1/T)$.

Cette technique sera en particulier utilisée pour l'analyse des liaisons hydrogène de type NH...N et OH...N apparaissant dans les différents mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ et sera détaillée au chapitre IV.

Références

- [1] M.Guidice, Thèse de Doctorat d'Université, Lyon, n°54-89 (1989).
- [2] M.Foulon, "Calorimétrie différentielle à balayage", Cours de DESS Sciences des matériaux, Lille I (1991).
- [3] J.Lefebvre, "Spectroscopie des solides", Cours de DEA Sciences des matériaux,(1991).
- [4] B.C.Norman, L.H.Daly, S.E.Wiberley, Introduction to infrared and Raman Spectroscopy, Academic Press, New York 1975.
- [5] A .Hedoux, I. Noiret, Y. Guinet, G. Odou et J. Lefebvre, J. Chem. Phys. 97, n°9, (1992) 6181-6186.
- [6] Spectroscopie infrarouge et Raman, Monographie du centre d'actualisation scientifique et technique de l'INSA de Lyon.
- [7] L. Pauling, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S., 14, 359, (1928).
- [8] N. D. Sokolov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 58, 611, (1947).
- [9] E. R. Lippincott et R. J. Schroeder, J. Chem. Phys., 23, 1131, (1955).

Chapitre III

**LA MONOMETHYLHYDRAZINE :
ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE
PAR CALORIMETRIE, DIFFRACTION X
ET DIFFUSION RAMAN**

Chapitre III

LA MONOMETHYLHYDRAZINE : ETUDE DES TRANSITIONS DE PHASE PAR CALORIMETRIE, DIFFRACTION X ET DIFFUSION RAMAN

I) Etude par Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D)

I-1) Au refroidissement

I-2) Au réchauffement à 10K/mn

I-3) Remarque

I-4) Bilan énergétique

I-5) Conclusion

II) Etude par Diffraction X

II-1) Phases liquide, métastable et vitreuse de MMH

II-2) Phase stable de MMH

II-2-a) Cristallisation à la descente en température (expérience n°1)

II-2-b) Attribution des raies supplémentaires (expérience n°2)

II-2-c) Remarque

II-3) Mécanisme de croissance de la phase stable de MMH

II-3-a) Isotherme à T=160K (expérience n°3)

II-3-b) Analyse et discussion

II-4) Conclusion

III) Etude par Diffusion Raman

III-1) Phase liquide

III-1-a) Dénombrement des modes

III-1-b) Attribution des modes

III-1-c) Présence d'impuretés

III-1-d) Associations moléculaires

III-1-e) Conclusion

III-2) Phase solide

III-2-a) Spectre Raman basse fréquence : étude des modes externes

III-2-a-1) Dénombrement et symétrie des modes externes

III-2-a-2) Résultats expérimentaux

III-2-a-2-a) Présentation des résultats

III-2-a-2-b) Discussion et conclusion

III-2-b) Spectre Raman haute fréquence : étude des modes internes

III-3) Cinétique de transformation de phase près de $T_g=140K$

III-3-a) Mode opératoire

III-3-b) Résultats

III-3-c) Remarque

III-4) Conclusion

IV) Conclusion générale

Avant d'aborder une étude relative aux hydrates de MMH, il nous a semblé utile de caractériser la MMH pure.

La MMH présente des cinétiques de transformation relativement rapide par rapport aux autres mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ (en particulier le monohydrate de MMH [1]), ce qui facilite l'obtention des différentes phases solides à étudier.

De plus la structure de la phase stable basse température de la MMH pure a été déterminée au laboratoire [2] (chapitre I), et constitue une base de données importante dans l'interprétation de l'ensemble des résultats obtenus.

Ce chapitre sera consacré en particulier à la caractérisation des différentes phases obtenues dans la MMH " pure " à l'aide de trois techniques expérimentales : DSC (aspect thermodynamique), diffraction X (aspect structural) et diffusion Raman (aspect dynamique). On se limitera à une analyse qualitative de ces phases dans la mesure où les expériences sont difficilement reproductibles à cause de plusieurs facteurs :

- Les conditions de cristallisation de la MMH dépendent fortement du volume et de la forme de l'échantillon (selon qu'on utilise un tube de Lindemann, une sphère ou une capsule).
- Difficultés à travailler dans les mêmes conditions thermiques suivant la technique expérimentale employée.
- L'histoire thermique de l'échantillon peut être liée aux modifications des associations moléculaires dans le liquide au cours des cycles de température.

I) ETUDE PAR ANALYSE ENTHALPIQUE DIFFERENTIELLE

Les expériences préliminaires d'Analyse Enthalpique Différentielle (A.E.D.) sur la MMH ont été réalisées afin de déterminer les domaines de température dans

lesquels les différentes phases solides peuvent être obtenues et de compléter les résultats obtenus antérieurement [1]. Ces informations sont nécessaires pour servir de base à une étude plus approfondie par A.E.D (en fonction des différents traitements thermiques) et pour interpréter les expériences de diffraction X et de diffusion Raman que nous avons réalisées.

La plupart des informations importantes ont été obtenues à partir des expériences suivantes. La température a d'abord été abaissée à différentes vitesses entre 0.5 et 80K/mn à partir de 273K jusqu'à 123K (au dessous de la température de transition vitreuse T_g). La température a ensuite été élevée à 10K/mn jusqu'à 273K.

I-1) Au refroidissement

Pour des vitesses de refroidissements inférieures à 80K/mn, on observe un pic exothermique correspondant à la transformation du liquide dans la phase cristalline stable de MMH (figure III-1). Lors d'un refroidissement lent ($dT/dt=0.5K/mn$), la transformation se produit avec un retard de l'ordre de 20K et une enthalpie (ΔH_c) proche de celle de la fusion de la phase stable. Plus la vitesse de refroidissement est rapide, plus l'enthalpie de transformation de la phase stable est faible.

Par refroidissement brutal ($dT/dt>80K/mn$) de 273K à 123K, aucun pic n'a été observé, et on peut estimer que l'on a réalisé une trempe complète du liquide.

I-2) Au réchauffement à 10 K/mn

Après un refroidissement rapide ($dT/dt=40K/mn$), on observe au réchauffement une transition vitreuse à $T_g = 140K$, caractérisée par un saut de capacité calorifique $\Delta C_p \sim 1.7J/g.K$ qui est significatif d'un déblocage des

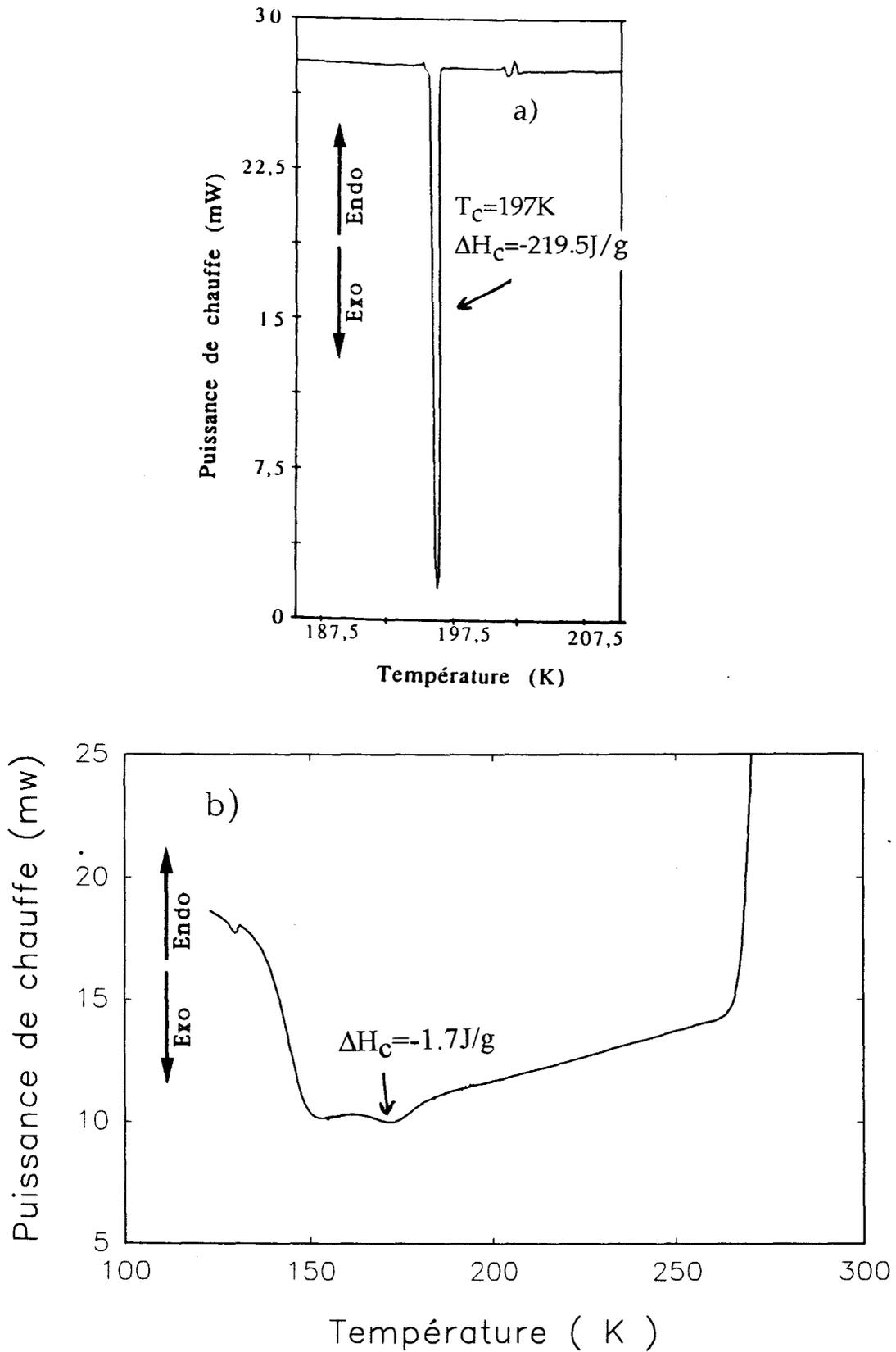


Figure III-1 : Thermogrammes d'A.E.D. enregistrés au cours des refroidissements a) 0.5 K/mn et b) 40K/mn.

mouvements moléculaires au cours du passage du liquide vitreux vers le liquide métastable (figure III-2).

T_g varie légèrement en fonction de la vitesse de chauffe [1].

Cette transition vitreuse est suivie d'un seul pic exothermique significatif de la cristallisation. La température de début de cristallisation augmente avec la vitesse de réchauffement et varie entre 160K et 175K [1]. L'enthalpie de cristallisation est d'autant plus grande que la vitesse de refroidissement est élevée. Ce qui confirme la difficulté à vitrifier tout le produit à des vitesses faibles. La fusion de la phase stable est observée à 217K avec une enthalpie de fusion égale à 220J/g.

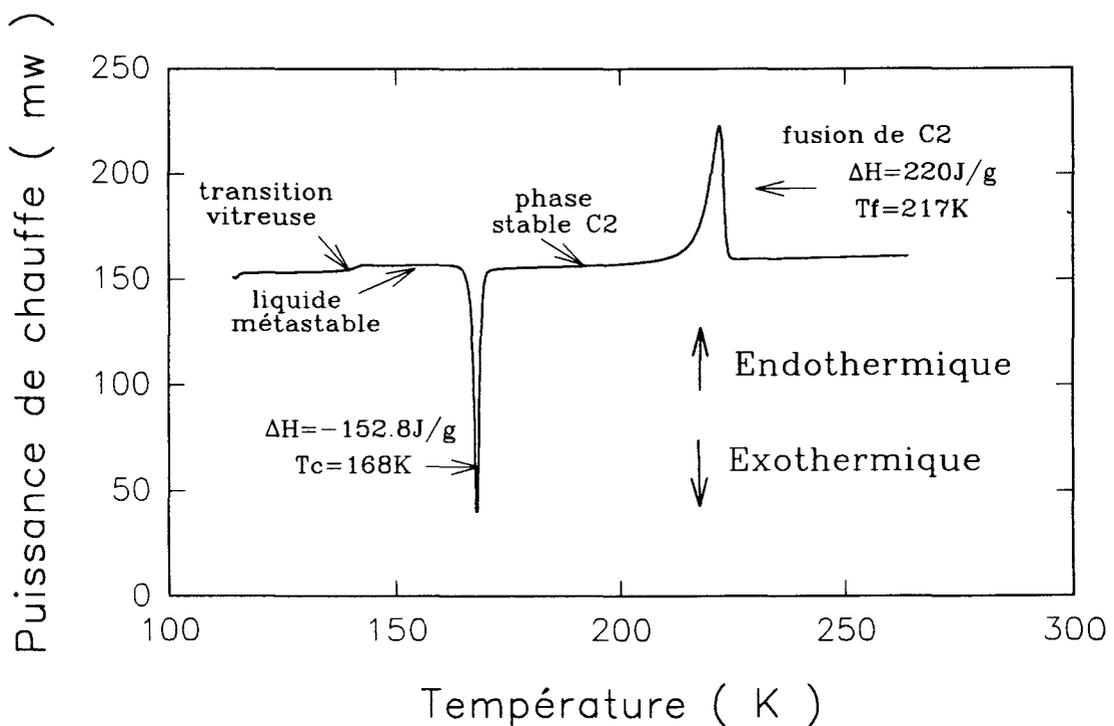


Figure III-2 : Exemple de thermogramme d'A.E.D. enregistré en remontée à 10 K/mn après un refroidissement à 40 K/mn.

I-3) Remarques

1- Les valeurs que nous avons mesurées pour la température et l'enthalpie de fusion de la phase stable sont légèrement inférieures de celles trouvées par Laachach ($T_f = 220\text{K}$, $\Delta H_f = 226\text{J/g}$ [3]).

Cette différence semble être due à la présence d'une faible proportion d'eau dans le produit (la MMH est hygroscopique), entraînant ainsi une diminution effective de la température de fusion de la phase stable (conformément au diagramme de phase; § I). L'étude de la MMH par diffraction X confirmera cette hypothèse.

2- Une phase métastable de MMH a été antérieurement mise en évidence par N.Lebrun [1]. Nous n'avons jamais observé cette phase quelque soit le traitement thermique appliqué à l'échantillon. Il est probable que la présence accidentelle d'eau dans notre échantillon soit responsable de cette différence de comportement.

I-4) Bilan énergétique

Une vue dilatée (figure III-3) d'un thermogramme d'A.E.D obtenu au réchauffement (figure III-2) met en évidence un pic de cristallisation accompagné d'une variation de la chaleur spécifique de l'échantillon $\Delta C_p = C_{p\text{liquide}} - C_{p\text{solide}} = 1.4\text{J/g.K}$. L'enthalpie du pic de cristallisation est de -153J/g . L'énergie mise en jeu lors de la variation de C_p a été estimée à -70J/g . L'énergie totale de cristallisation est donc -223J/g . De plus, le refroidissement préalable à 40K/mn , conduit à une enthalpie de cristallisation difficile de mesurer de -2J/g . Par conséquent, l'énergie exothermique totale mise en jeu est de -225J/g , valeur proche de l'enthalpie de fusion mesurée au réchauffement (220J/g).

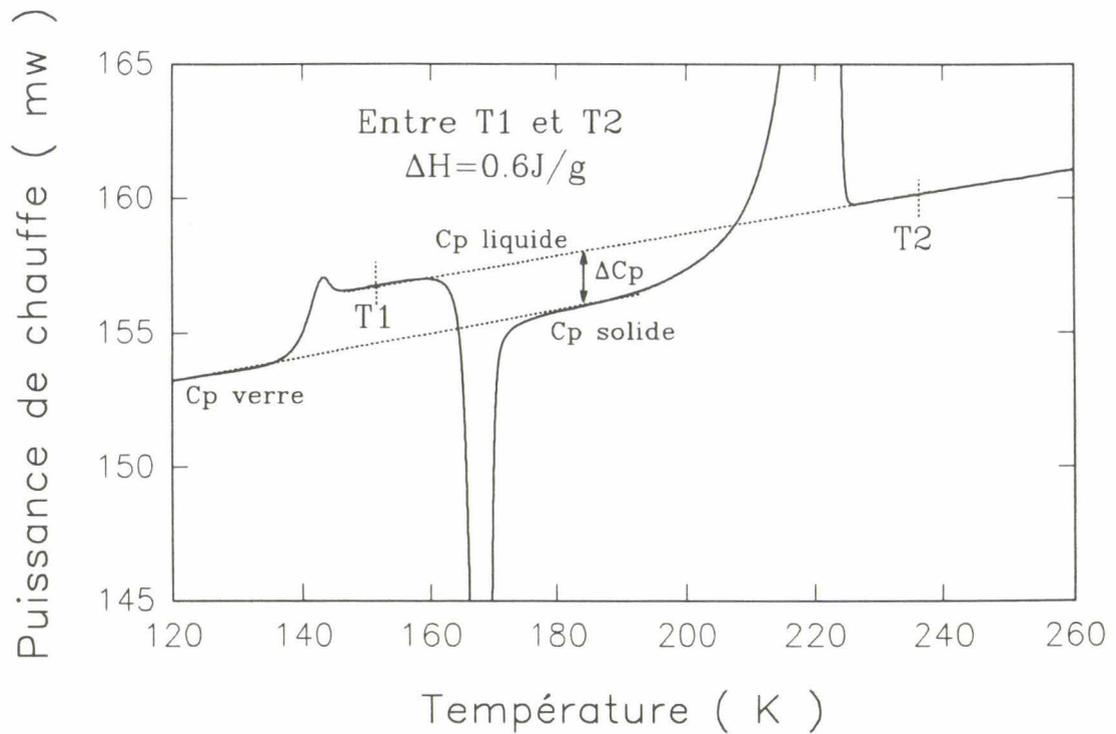


Figure III-3 : Vue éclatée d'un thermogramme d'A.E.D. obtenu au réchauffement (10 K/mn) après une descente à 40 K/mn.

I-5) Conclusion

La MMH présente une phase "liquide vitreux" ($T_g = 140$ K) obtenue par trempe rapide ($dT/dt > 10$ K/mn) et une phase solide stable ($T_f = 217$ K, $\Delta H_f = 220$ J/g).

II) ETUDE PAR DIFFRACTION X

L'aspect macroscopique des transitions de phases dans la MMH vu à travers l'AED est ici complété par la diffraction X qui offre une vue plus microscopique et structurale.

II-1) Phases liquide, métastable et vitreuse de MMH

L'échantillon de MMH liquide est introduit dans un tube de Lindemann de diamètre $\phi=0.7\text{mm}$, lui-même introduit dans le cryostat décrit au chapitre II.

Dans les expériences de diffraction X que nous avons réalisées, l'échantillon utilisé de MMH ne cristallise jamais au refroidissement et se vitrifie complètement même pour des vitesses faibles ($<1\text{K/mn}$).

Le diagramme RX de la MMH à la température ambiante, représenté sur la figure III-4 comporte un anneau de diffusion caractéristique de la phase liquide. Il est significatif de la distribution large des distances intermoléculaires. L'angle de diffraction au maximum d'intensité de l'anneau donne une estimation de la distance de corrélation entre les molécules ($\sim 5\text{\AA}$).

Quand on abaisse la température, la contraction du réseau lié à une agitation thermique plus faible entraîne le déplacement de l'anneau de diffusion vers les grands angles de diffraction (figure III-5). A basse température, l'anneau de diffusion se "structure" et fait apparaître deux contributions plus nettement.

Au dessous de $T_g=140\text{K}$, le diagramme de diffraction est pratiquement indépendant de la température et présente une allure similaire à celle obtenue à

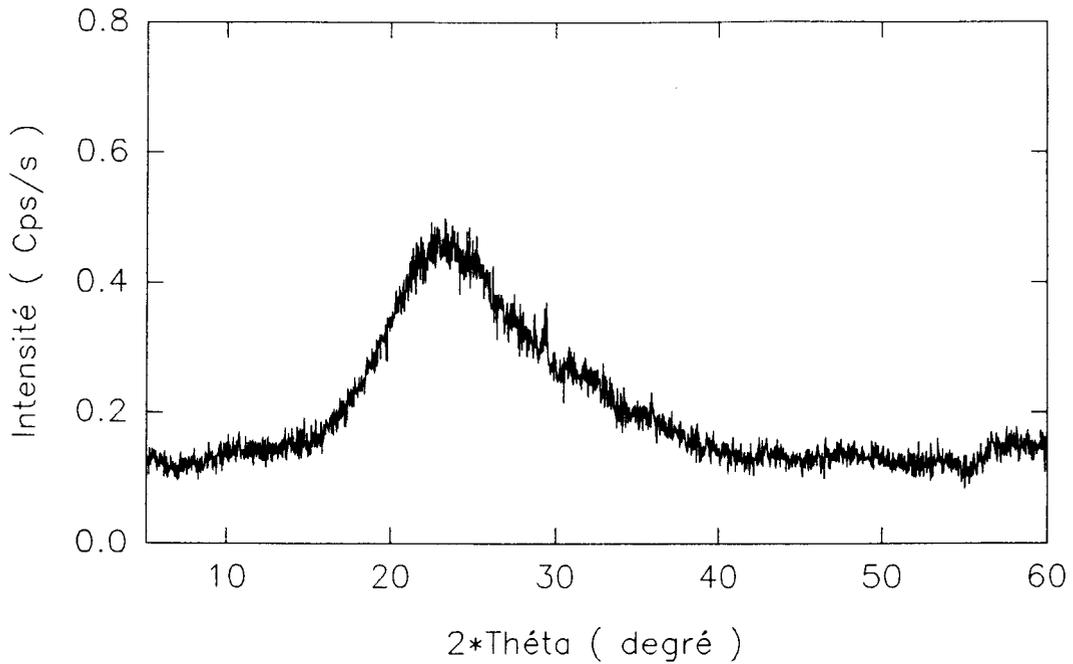


Figure III-4 : Diagramme de diffusion X enregistré pour la phase liquide de MMH à température ambiante.

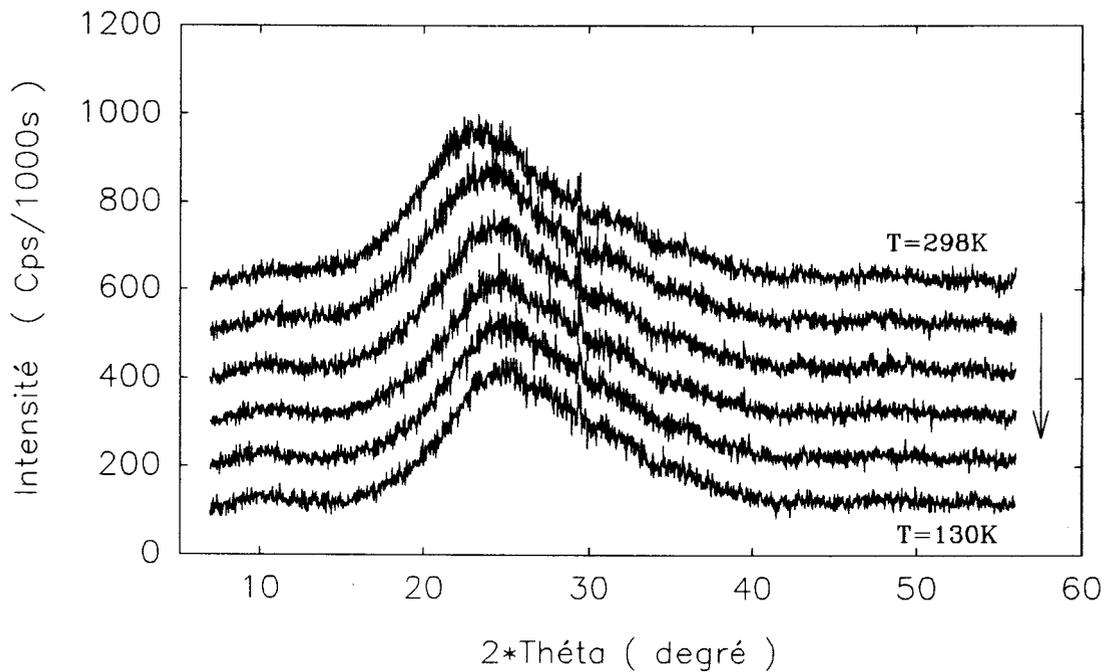


Figure III-5 : Evolution du diagramme de diffraction X de la phase liquide de MMH au cours d'une descente lente en température (0.2K/mn) de 298K à 130K.

température ambiante. Ceci montre qu'en première approximation la phase vitreuse est une " image" de la phase liquide, gelée aux basses températures.

II-2) Phase stable de MMH

Compte tenu de la difficulté à cristalliser l'échantillon de MMH utilisé, différents cycles thermiques ont été envisagés afin d'étudier les différentes phases solides susceptibles d'apparaître.

II-2-a) Cristallisation à la descente en température (expérience n°1)

Le traitement thermique employé est décrit sur la figure III-6. L'évolution du diagramme de diffraction a été observé au détecteur courbe.

Après un refroidissement très lent jusqu'à 190K, des raies de diffraction caractéristiques d'une phase cristalline apparaissent au bout de 11 heures environ pendant l'isotherme à cette température.

Le diagramme de diffraction de cette phase cristalline est représenté sur la figure III-7. Les intensités relatives des raies et leurs positions (angles 2θ) dans le diagramme de diffraction sont représentées dans les tableaux III-1 et III-2 .

On distingue deux catégories de raies de diffraction qui coexistent à cette température de 190K.

- Celles qui sont indexables dans le groupe spatial $P2_1/c$ correspondant à la phase stable de MMH (résultat établi sur un monocristal à l'aide du diffractomètre automatique PW1100 du laboratoire [2]), tableau III-1.
- Celles (marquées d'une flèche sur la figure III-7) qui ne sont pas indexables dans $P2_1/c$ (tableau III-2) dont on discutera l'origine ultérieurement.

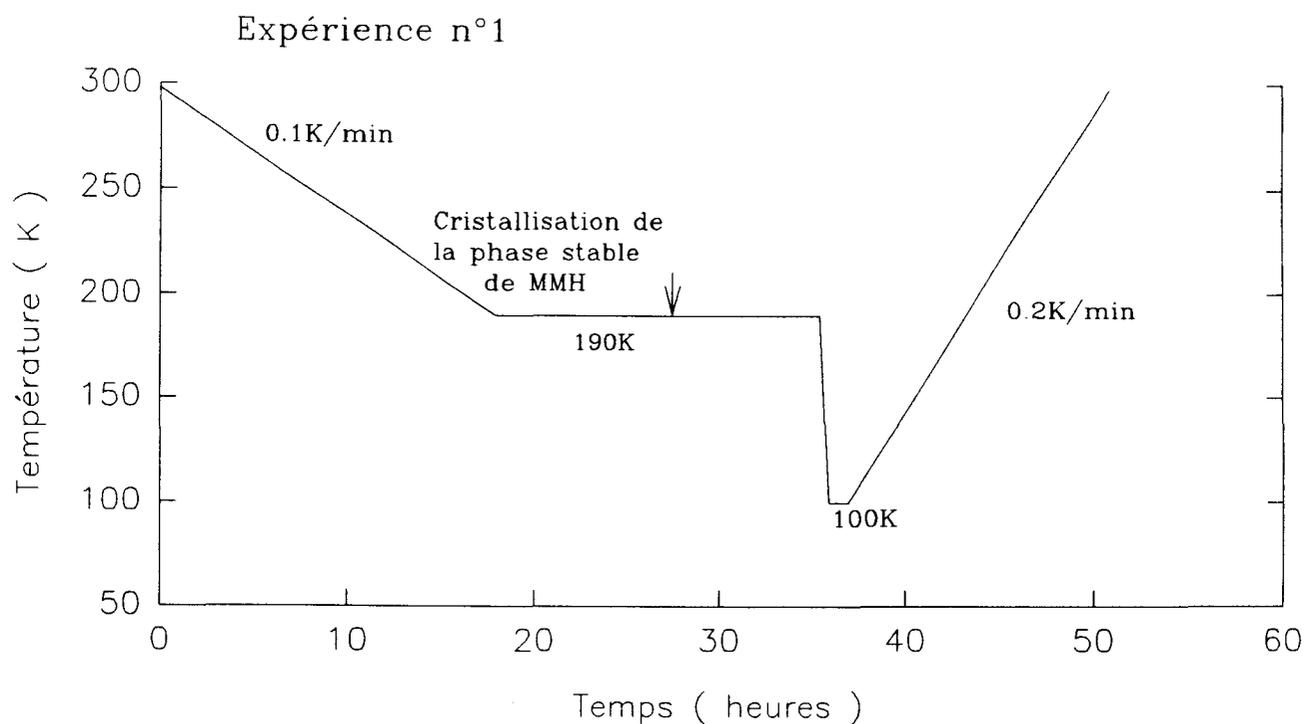


Figure III-6 : Schéma simplifié des traitements thermiques effectués pour caractériser la phase stable de MMH.

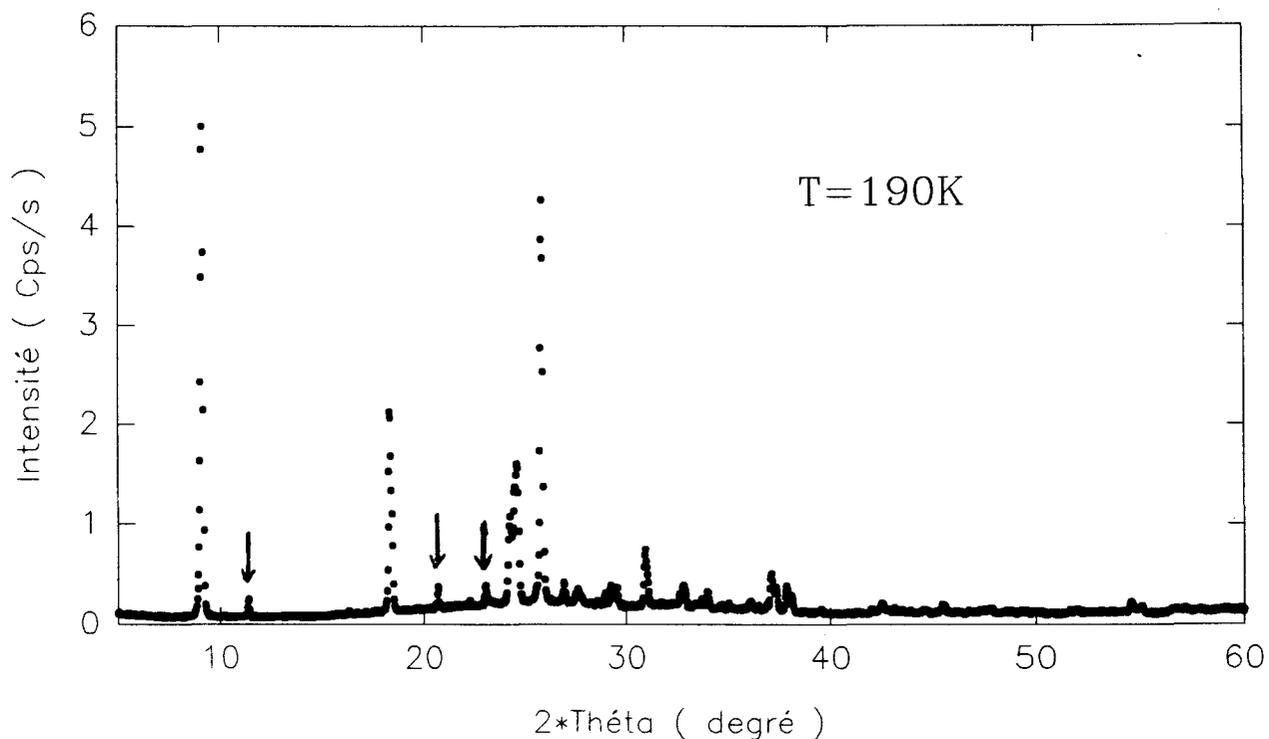


Figure III-7 : Diagramme de diffraction X de la phase stable de MMH après 17h30mn à 190K (expérience n°1).

Les raies de diffraction marquées d'une flèche appartiennent à la première série des raies supplémentaires (phase C'1).

Après refroidissement jusqu'à 100K, et au cours d'une remontée linéaire en température, ces raies supplémentaires (série 1) disparaissent complètement au voisinage de $T=203\text{K}$. Par contre, d'autres raies (marquées d'une flèche dans la figure III-9, non indexables dans $P2_1/c$) de faible intensité (série 2) apparaissent alors. Celles-ci disparaissent à leur tour au voisinage de $T=214\text{K}$, bien avant la fusion complète de la phase stable de MMH ($T_f=219\text{K}$).

La disparition des raies supplémentaires des deux séries 1 et 2 coïncide avec les températures d'eutexie des phases métastable ($T_f=202.4\text{K}$) et stable ($T_f=213.2\text{K}$) déduite du diagramme de phase MMH-eau pour une composition proche de la MMH (chapitre I, figure I-1-b). Des lors, l'hypothèse de la présence d'eau en faible concentration pouvait être émise.

II-2-b) Attribution des raies supplémentaires (expérience n°2)

Une deuxième expérience en isotherme à $T=205\text{K}$, a permis de mieux mettre en évidence les raies correspondant à la deuxième série des raies supplémentaires. Le traitement thermique employé est représenté sur la figure III-8.

Le diagramme de diffraction de la phase stable de MMH enregistré à $T=205\text{K}$ est représenté sur la figure III-9. Le tableau III-1 donne les angles de diffraction et l'indexation des raies de la phase stable de MMH pur. Le tableau III-2 donne les angles de diffraction des raies supplémentaires de la série 2 et de la série 1 qui sont comparés à ceux obtenus par N.Lebrun [1] et P.Van der Hofstad [4] des phases stable et métastable du monohydrate de MMH.

A la vue de ces tableaux, il est évident que :

- Les raies supplémentaires de la série 2 apparaissent clairement comme dues à la présence d'une faible proportion de phase stable du monohydrate de MMH (C'2).

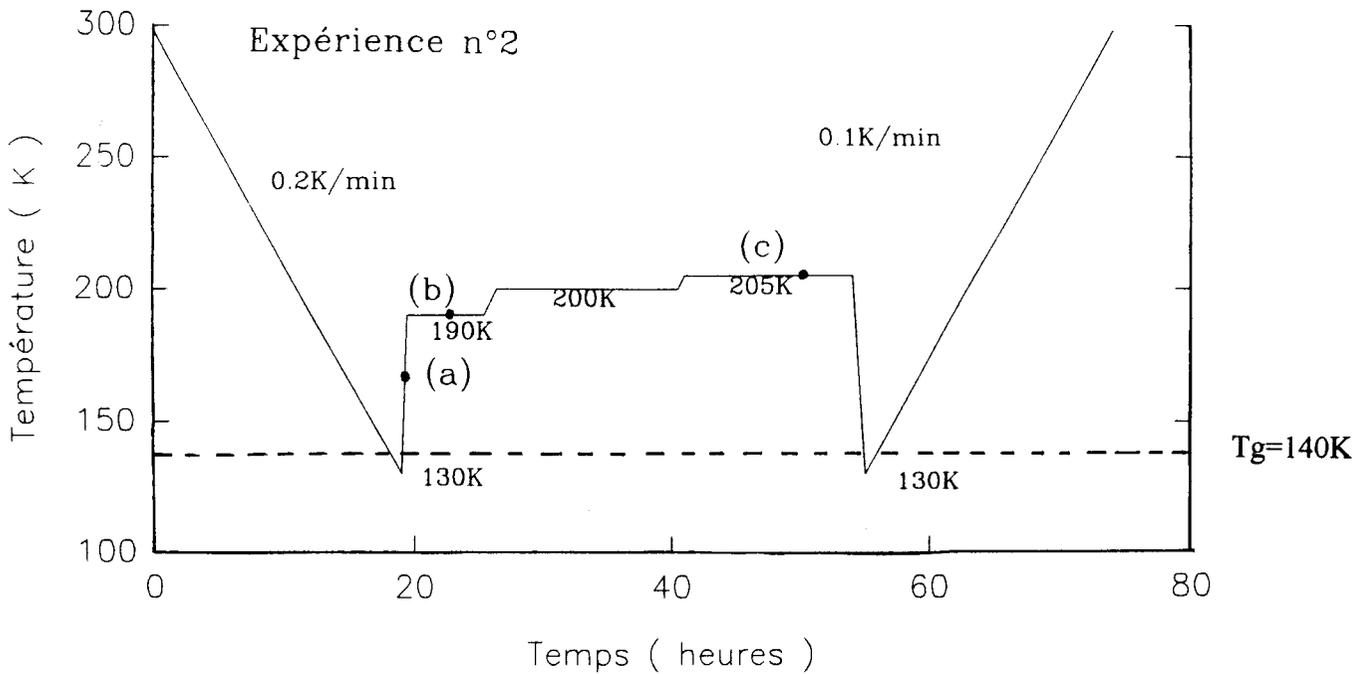


Figure III-8 : Schéma simplifié des traitements thermiques effectués pour caractériser la phase stable de MMH et les transformations liées à la présence d'une faible quantité d'eau dans le produit.

- (a) cristallisation de la phase stable de MMH.
- (b) formation de C₁
- (c) formation de C₂

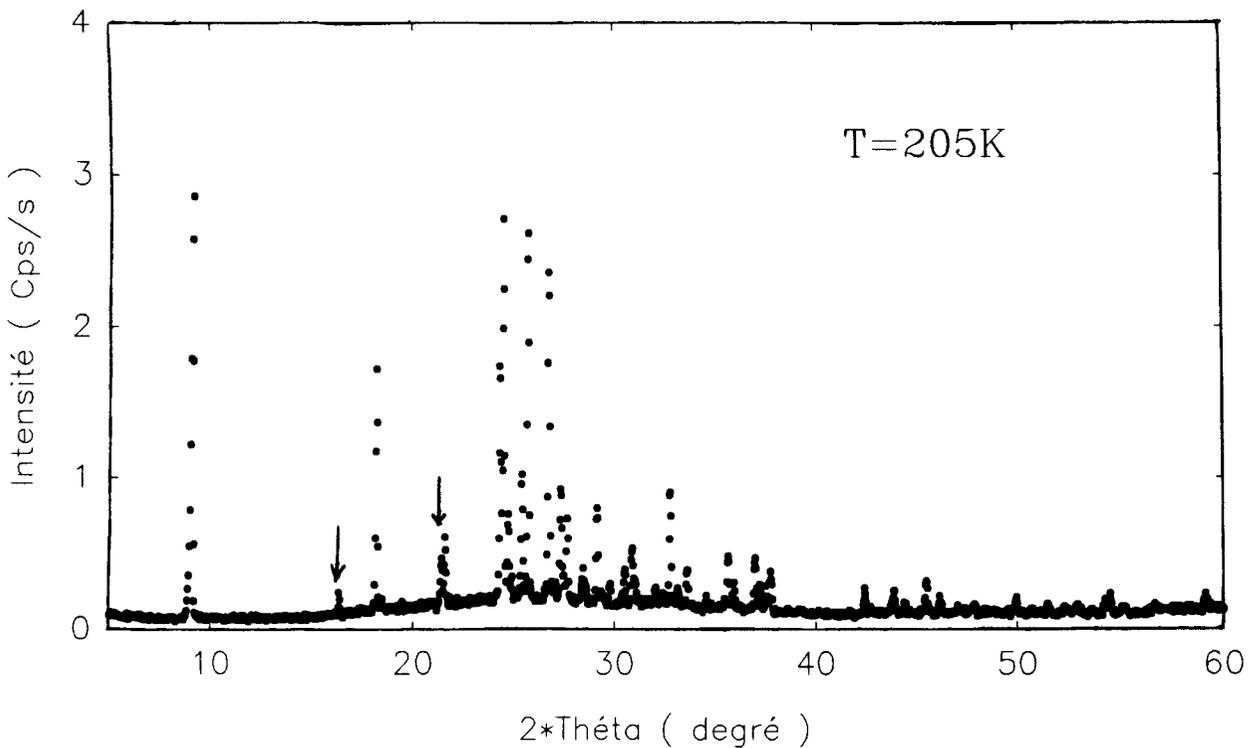


Figure III-9 : Diagramme de diffraction X de la phase stable de MMH après 3 heures à 205K (expérience n°2).

Les raies de diffraction marquées d'une flèche appartiennent à la deuxième série des raies supplémentaires (phase C₂).

Tableau III-1 : Indexation des raies de diffraction X ($2\theta < 40^\circ$) de la phase stable de MMH dans deux expériences différentes à l'aide du groupe d'espace $P2_1/c$.

(a) groupe d'espace $P2_1/c$, $T = 180$ K [2]

(b) Expérience n°1, $T = 190$ K

(c) Expérience n°2, $T = 205$ K

hkl	2θ Intensité relative (a)	2θ Intensité relative (b)	2θ Intensité relative (c)
100	9.22 ?	9.26 100	9.22 100
*001	12.08 0.02		
*-101	12.85 0.01		
*101	17.28 0		
200	18.50 38.32	18.36 48.33	18.29 47.04
*-201	18.87 0.01		
*010	22.66 0.02		
-102	23.28 2.74	-	-
002	24.30 100	24.20 18.55	24.37 50.28
110	24.51 36.01	24.48 42.94	24.55 82.06
*201	25.03 0.03		
011	25.76 58.11	?	25.47 27.54
-202	25.86 97.01	25.77 83.52	25.77 77.40
-111	26.13 1.77	26.87 3.61	26.82 76.80
*301	33.76 0.01		
300	27.91 7.25	27.60 2.85	27.72 18.21
102	28.55 0.04	28.55 0.47	28.49 6.93

suite

111	28.64 1.33	?	28.64 3.14
210	29.41 22.35	29.30 5.20	29.20 22.28
-211	29.65 17.12	29.56 3.90	-
-302	31.20 25.80	31.02 13.82	30.94 15.19
-112	32.72 34.32	32.82 5.11	32.81 27.79
012	33.47 8.26	33.66 1.01	33.18 4.14
*301	33.76 0.02		
211	34.02 25.83	33.93 2.59	33.64 9.07
-212	34.65 5.78	34.59 0.92	34.59 1.85
202	34.96 0.42	34.96 0.85	-
*-103	35.13 0.02		
-311	35.47 0.42	?	35.67 11.87
*-401	35.78 0.02		
*-203	35.98 0.02		
310	36.25 8.41	36.42 0.55	-
112	36.76 0.75	37.10 8.13	37.01 14.56
003	36.81 0.02	37.32 5.08	37.26 6.77
400	37.51 51.48	37.87 5.52	37.56 5.30
-402	38.28 25.71	38.11 3.48	37.77 10.32
-312	38.91 0.65	39.59 0.74	-

Les symboles suivants signifient :

* la raie correspond à une extinction systématique du groupe spatial P₂₁/c

- la valeur est difficile à déterminer

? la valeur est inexistante

Tableau III-2 : Indexation des raies supplémentaires (séries 1 et 2).**Série 1**

(a) phase métastable du monohydrate de MMH (C'1) [1,4]

(b) expérience n°1, T = 190 K

2 θ (a)	2 θ Intensité relative (b)
11.46	11.61 2.2
16.33	16.35 0.4
18.23	?
20.81	20.77 2.7
22.36	22.31 0.6
23.00	23.08 2.7
23.12	?
25.91	?
28.98	28.96 1.8
29.54	?
31.66	31.77 0.42
32.32	?

Série 2

(c) phase stable du monohydrate de MMH (C'2) [1,4]

(d) expérience n°2, T = 205 K

2 θ (c)	2 θ Intensité relative (d)
16.44	16.48 3.45
18.56	?
21.65	21.63 13.78
24.96	24.98 2.59
27.75	27.41 27.19
28.55	?
29.82	29.82 4.65
30.53	30.53 8.79
32.36	32.41 3.07

? signifie que la valeur est inexistante

- Les raies supplémentaires de la série 1 quant à elles résultent de la présence d'une faible proportion de la phase métastable du monohydrate de MMH (C'1).

Ce résultat confirme donc bien la présence accidentelle d'une faible quantité d'eau dans la MMH déjà diagnostiquée lors de l'étude en analyse enthalpique différentielle.

II-2-c) Remarque

En dehors d'un déplacement faible et normal des raies, les diagrammes de diffraction obtenus pour la phase stable de MMH aux deux températures d'étude 190K et 205K présentent de grandes différences quant aux intensités relatives qui conduisent parfois à l'absence de certaines raies. Ces anomalies proviennent probablement d'une croissance en gros domaines monocristallins. Les raies de diffraction sont alors très localisées dans l'espace et ne sont plus analysées par le détecteur qui mesure l'intensité uniquement dans le plan équatorial.

II-3) Mécanisme de croissance de la phase stable de MMH

II-3-a) Isotherme à 160K (expérience n°3)

L'échantillon est d'abord amené à basse température $T=120\text{K}$ ($<T_g$) à partir de la température ambiante. Il est ensuite réchauffé pour une étude en isotherme à $T=160\text{K}$.

Le traitement thermique employé est résumé sur la figure III-10.

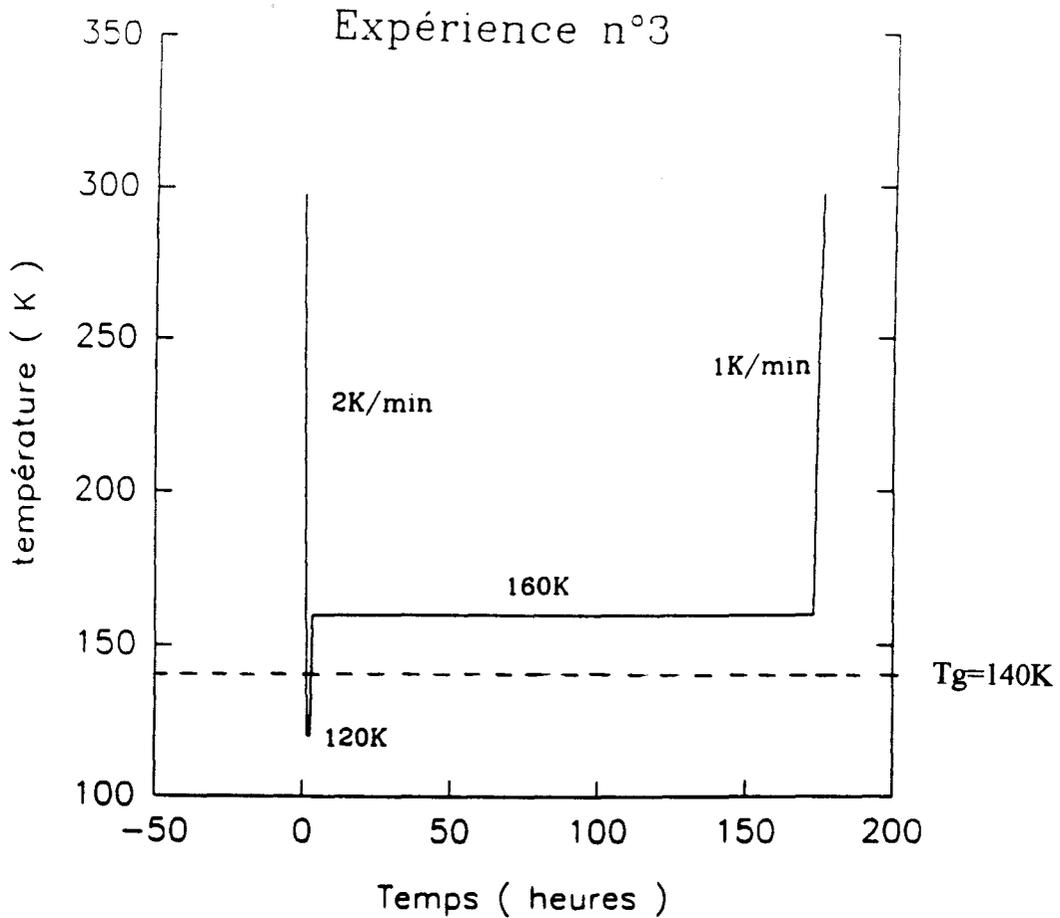


Figure III-10 : Schéma simplifié des traitements thermiques effectués pour l'étude de la cinétique de transformation de la phase stable de MMH à 160K.

L'évolution du diagramme de diffraction X est suivie en temps réel. Les observations expérimentales peuvent se résumer de la manière suivante :

- A $T=120K$, on observe aucune modification évidente du diagramme de diffraction X par rapport au diagramme réalisé à température ambiante. Le produit a été vitrifié au dessous de T_g .
- A $T=160K$, les raies caractéristiques de la phase stable de MMH apparaissent avec un retard de plusieurs heures. La figure III-11 donne l'évolution de l'intensité intégrée (renormée à 1) des raies à $2\theta=9.1^\circ$ (100) et $2\theta=18.4^\circ$ (200) en fonction du

temps. La somme de l'intensité de ces deux raies (renormée à 1) est représentée sur la figure III-12, et montre que la cinétique d'évolution est lente. La transformation est complète après près de 120 heures.

- Après l'isotherme à $T=160\text{K}$, et au réchauffement jusqu'à la température de fusion, le diagramme de diffraction ne subit pas de modifications anormales prouvant qu'aucune autre transformation ne se produit.

II-3-b) Analyse et discussion

La fraction transformée $X(t)$ dans la phase stable a été classiquement calculée à partir de l'intensité intégrée de deux raies rapportée à celle obtenue après saturation et ajustée sur une loi de type Avrami-Kolmogorov [5,6,7,8].

$$X(t) = \frac{I(t)}{I_0} = 1 - \exp \left\{ -\ln 2 \cdot \left(\frac{t - \tau}{t_{1/2} - \tau} \right)^n \right\} \quad (1)$$

où:

τ : temps d'incubation

$t_{1/2}$: temps de demi transformation

n : représente l'exposant caractéristique du type de développement spatial des noyaux.

L'allure de ces courbes est sigmoïdale, d'autant plus symétrique par rapport au point de demi-transformation que l'exposant est élevé.

De telles loi sont attendues, quand on a affaire à un mécanisme de nucléation-croissance ou de croissance seule à partir de germes préexistants.

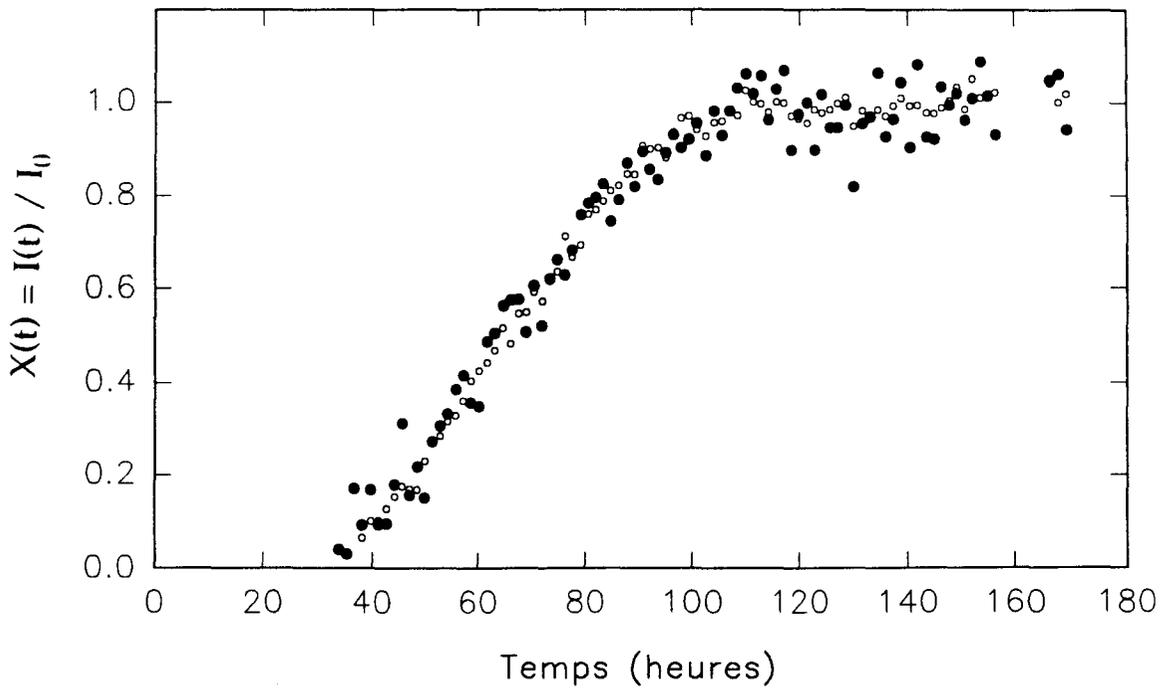


Figure III-11 : Evolution en fonction du temps de l'intensité intégrée des raies de diffraction de la phase stable de MMH (○) $2\theta = 9.1^\circ$, (●) $2\theta = 18.4^\circ$; rapportée à celle obtenue à saturation (I_0), $T=160$ K.

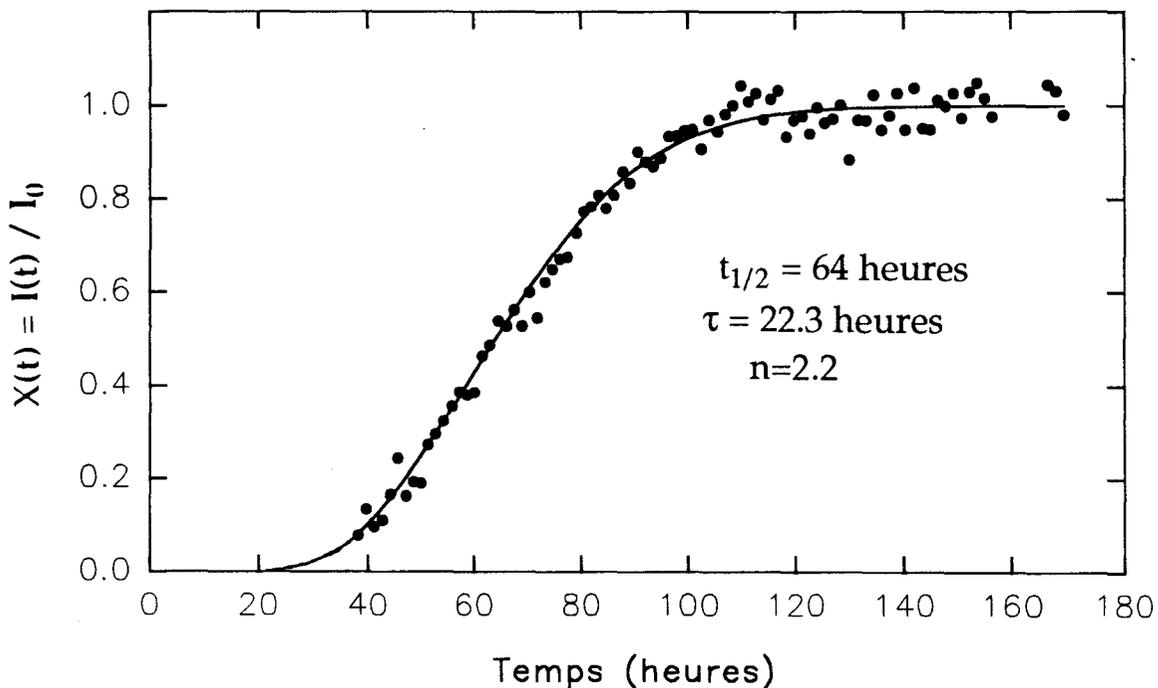


Figure III-12 : Phase stable de MMH. Ajustement de $X(t)$ selon la loi d'Avrami du type $X(t) = \frac{I(t)}{I_0} = 1 - \exp\left(-\ln 2 \cdot \left(\frac{t-\tau}{t_{1/2}-\tau}\right)^n\right)$.

Toutefois, on doit se placer dans des conditions d'analyse telles que l'échantillon étudié doit contenir un nombre important de grains en transformation.

Dans notre cas, le temps de demi transformation $t_{1/2}$ déterminée à partir de la figure III-12 a été évalué à 64 heures. L'accord entre l'expérience et le modèle est très satisfaisant.

II-4) Conclusion

L'analyse des diagrammes de diffraction X de la MMH a permis de mettre en évidence :

- L'existence des phases suivantes : liquide vitreux, une phase stable. La phase métastable mise en évidence au cours des refroidissements rapides par A.E.D n'a jamais été observée par diffraction X dans nos conditions expérimentales.
- La phase stable cristallise certainement en gros domaines ce qui explique les anomalies observées sur les intensités relatives des raies.
- La présence de molécules d'eau en faible quantité dans le produit de MMH. Cette présence de molécules d'eau explique sans doute la relative facilité à obtenir un verre même pour des descentes très lentes en température ($<1\text{K}/\text{mn}$).

III) ETUDE PAR DIFFUSION RAMAN

Cette étude concerne les phases liquide et cristalline stable de la monométhyldiazine. L'étude de la phase vitreuse fera quant à elle, l'objet d'un chapitre spécifique (chapitre VI).

Nous effectuerons dans un premier temps l'attribution des modes de vibrations dans la phase liquide et comparerons nos résultats avec ceux issus d'études antérieures. Nous analyserons ensuite le spectre Raman basse fréquence de la phase stable de MMH.

III-1) Phase liquide

III-1-a) Dénombrement et symétrie des modes

Dans un liquide où les molécules sont indépendantes, le nombre de modes de vibration visible en Raman se rapporte à celui d'une molécule libre. La molécule de MMH est constituée de $N=9$ atomes et 27 ($3N$) modes de vibrations peuvent donc exister. En éliminant 3 modes de rotation et 3 modes de translation d'ensemble, on aboutit enfin à l'observation possible de 21 ($3N-6$) modes internes. La molécule de MMH ne comporte aucun élément de symétrie autre que l'identité, le groupe moléculaire est donc le groupe C_1 [9], ces 21 modes sont par conséquent tous de symétrie A.

III-1-b) Attribution des modes

La détermination du spectre Raman complet en phase liquide de la MMH ainsi que l'identification des modes de vibrations de la molécule à partir des raies observées a fait l'objet de nombreuses études expérimentales [10-12].

L'enregistrement du spectre Raman complet de la MMH a permis de compléter les travaux expérimentaux antérieurs [10-13] et d'effectuer une comparaison de nos résultats à ceux prévus par la théorie des groupes.

Bien qu'un certain nombre d'ambiguïtés subsiste, nous avons tenté d'effectuer l'attribution des 21 vibrations fondamentales. Ces travaux qui nous ont servi de référence ont été réalisés sur les produits hydrogénés, partiellement deutérés (ND_2NDCH_3) et complètement deutérés (ND_2NDCD_3) afin de caractériser le plus précisément possible les mouvements relatifs à chacun des groupements atomiques intervenant dans ces différentes molécules.

Pour attribuer nos fréquences expérimentales, nous avons également effectué une comparaison avec les résultats obtenus sur une molécule voisine déjà étudiée au laboratoire : l'hydrazine N_2H_4 [14].

Nous avons également calculé le rapport de dépolarisation $\rho = \frac{I_{vh}}{I_{vv}}$ pour chacune des raies observables afin de déterminer le caractère symétrique ($\rho < 6/7$) ou antisymétrique ($\rho \sim 6/7$) des vibrations qui leur est associé. On remarque que ces différents rapports expérimentaux (tableau III-3) sont légèrement différents de ceux trouvés dans la littérature. Ces désaccords peuvent être liés soit à une légère rotation du polariseur placé devant le spectromètre, soit à la manière dont le profil des différentes raies obtenues est ajusté, surtout lorsque celles-ci se chevauchent.

On constate que le nombre de raies actives (29) en Raman est supérieur à celui prévu par un dénombrement en théorie des groupes.

A titre d'exemple, la figure III-13, montre le domaine spectral des trois raies d'élongation fondamentales N-H ($3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$) et des trois raies d'élongation fondamentales C-H ($2600\text{-}3000\text{cm}^{-1}$) prévues par la théorie des groupes.

Tableau III-3 : Spectre Raman de la MMH* Fréquences déterminées à partir du spectre Raman polarisé I_{VV}

R.F : résonance de Fermi [11]

NH...N : Liaison hydrogène

	Attribution (description approximative)	Fréquences Raman (cm-1) T=298K (nos mesures)	rapport de dépolarisation (nos mesures)	Fréquences Raman (cm-1) [12]	rapport de dépolarisation [12]	Fréquences ND ₂ ND ₂ CD ₃ [12]
1	N-H élongation	3338	0.76	3316	0.54	2462
2	N-H élongation	3316	0.68	3304	0.65	2435
3	N-H élongation	3261	0.36	3258	0.39	2377
4	R.F	3235	0.60	-	-	-
5	NH...N	3179	0.23	3182	-	-
6	C-H élongation	2970	1.27 !	2962	0.72	2231
7	C-H élongation	2938	0.32	2938	0.40	2192
8	$2\nu_{15}$	2891	0.61	-	-	-
9	$\nu_{15} + \nu_{16}$	2859	0.22	2852	0.30	-
10	?	2838	0.35	-	-	-
11	C-H élongation	2782	0.16	2782	0.20	2051
12	NH ₂ cisaillement	1621*	0.71	1622	0.76	1202
13	?	1480*	0.81	-	-	-
14	CH ₃ déformation	1461*	0.68	1469	0.85	1058
15	CH ₃ déformation	1445*	0.78	1445	0.88	1047
16	CH ₃ déformation	1413*	0.79	1412	0.88	1006
17	NH ₂ oscillation	1302*	0.74	1305	0.79	976
18	CH ₃ oscillation	1203*	0.26	1200	0.43	864
19	CH ₃ balancement	1141*	0.44	1137	0.73	788
20	N-H déformation	1120*	0.60	1122	0.84	799
21	élong.antisy.du squelette	1101*	0.84	1104	0.88	869
22	élong.symét.du squelette	1003*	0.63	992	0.44	781
23	?	975*	0.67	-	-	-
24	NH ₂ balancement	939*	0.44	930	0.40	719
25	N-H déformation	828*	0.48	821	0.64	667
26	?	809*	0.45	-	-	-
27	déformation du squelette	448	0.41	447	0.57	384
28	NH ₂ torsion	369	0.87	363	0.88	219
29	CH ₃ torsion	274	0.97	259	0.88	199

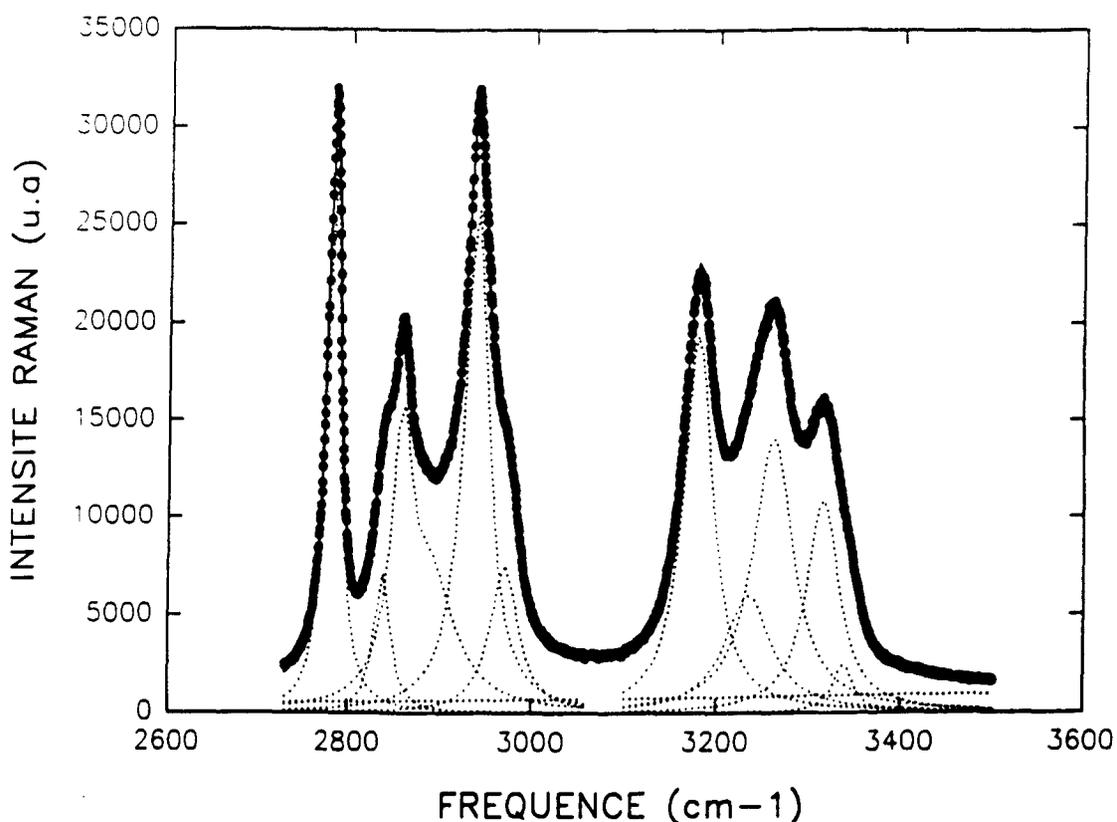


Figure III-13 : Raies d'élongation C-H et N-H du spectre Raman du liquide MMH à $T=298\text{K}$.

Expérimentalement, on dénombre 5 raies de vibrations centrées sur les fréquences : $3179, 3235, 3261, 3316$ et 3338cm^{-1} dans la région des vibrations N-H et 6 raies localisées en $2782, 2838, 2859, 2891, 2938$ et 2970cm^{-1} dans la région des vibrations C-H. Ces raies "supplémentaires" non fondamentales apparaissent également dans d'autres régions spectrales et plus particulièrement au niveau des mouvements de vibrations relatifs aux déformations du squelette.

On observe également un écart de fréquences significatif entre nos données expérimentales et les valeurs trouvées dans la littérature [10-12] en particulier pour les mouvements relatifs aux groupements N-H (tableau III-3).

Plusieurs explications peuvent être données à ces anomalies expérimentales.

III-1-c) Présence d'impuretés - Combinaison des raies - traitement mathématique

Les raies "supplémentaires" peuvent provenir de la présence d'impuretés ajoutant leurs contributions propres au spectre Raman de la MMH.

Différentes sources de "pollution" de la MMH peuvent être envisagées:

- Présence d'impuretés résiduelles après élaboration du produit (§I-2, Chapitre II).
- Dégradation due à une mauvaise conservation du produit (par oxydation, l'atome d'hydrogène peut être substitué par un atome d'oxygène).
- Présence d'eau dans le produit "pur" déjà mise en évidence par DSC et diffraction des rayons X.

Il est à noter également que les raies "supplémentaires" observées peuvent aussi résulter de la diffusion Raman du second ordre (ex. : raie n°8 du tableau III-3), ou être dues à la combinaison de vibrations fondamentales (ex. : raie n°9 du tableau III-3).

Lorsqu'on est en présence de raies imbriquées, le traitement mathématique des spectres constitue une aide indéniable pour extraire avec précision les composantes (fréquence, largeur, intensité) de chacune d'elles. Il n'est donc pas anormal qu'une différence puisse être observée sur les fréquences que nous avons déterminées et celles de la littérature [12] qui sont plus délicates à mesurer directement à partir de spectres non numérisés.

III-1-d) Associations moléculaires

Le modèle d'associations moléculaires [3,15] propose l'existence de monomères et de "dimères" dans la MMH à l'état liquide. De plus, les résultats structuraux obtenus par diffraction des rayons X [2] montre l'existence de liaisons

hydrogène dans la phase stable. Il est donc probable que des liaisons hydrogène soient responsables des associations dimères également dans la phase liquide.

Durig [12] a montré que la raie centrée sur la fréquence 3179cm^{-1} (tableau III-3) peut être attribuée à une liaison $\text{NH}\dots\text{N}$. En effet, l'étude du produit hydrogéné montre une augmentation de l'intensité de cette raie à 3179cm^{-1} par rapport aux autres raies d'élongation N-H lorsqu'on abaisse la température. Afin de suivre les changements éventuels dans le processus de formation des associations moléculaires, il fallait élargir cette étude à un domaine de température beaucoup plus large. Les résultats seront présentés au chapitre IV.

Il est évident que si la présence de ces liaisons hydrogène augmente le nombre de vibrations dans la région des raies d'élongation N-H, elles peuvent également influencer sur le nombre de raies observables dans d'autres régions du spectre. Il semble en effet fort probable que l'existence des liaisons hydrogène induise la présence en phase liquide de molécules de MMH associées entre elles par l'intermédiaire de ces liaisons hydrogène sous forme de dimères. Les raies Raman dues aux mouvements de vibrations propres à ces dimères peuvent donc s'ajouter aux raies correspondant aux modes de vibration de la molécule isolée.

III-1-e) Conclusion

L'analyse des raies non fondamentales observées dans le spectre Raman de la MMH en phase liquide est difficile. Les hypothèses les plus probables pour expliquer leur présence sont liées à la présence d'impuretés (eau) et à l'association en dimères par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

Pour aller plus loin, il faut effectuer une étude comparative avec des composés deutérés et partiellement deutérés (étude de l'influence des liaisons hydrogène) et

par des analyses en chromatographie et en spectrométrie de masse (pureté du produit).

III-2) Phase solide

III-2-a) Spectre Raman basse fréquence : étude des modes externes

III-2-a-1) Dénombrement et symétrie des modes externes

La phase stable de la MMH cristallise dans un réseau monoclinique de groupe spatial $P2_1/c$ (isomorphe au groupe ponctuel C_{2h}) avec quatre molécules par maille élémentaire.

Les opérations de symétrie correspondantes sont :

$$(E,0), (C_{2\bar{b}}, \frac{\bar{b} + \bar{c}}{2}), (m_{\bar{b}}, \frac{\bar{b} + \bar{c}}{2}) \text{ et } (i,0).$$

La méthode du site (tableau III-4) prévoit la séparation en quatre modes de symétries A_g , B_g , A_u et B_u dans le groupe ponctuel (C_{2h}) à partir d'un seul mode de symétrie A dans le groupe moléculaire (C_1).

Ainsi, la décomposition en représentations irréductibles du groupe ponctuel C_{2h} des modes externes (translations (t) + rotations (r) + acoustiques (a)) du réseau s'écrit :

$$\text{- modes de rotations : } \Gamma^r = 3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u$$

$$\text{- modes de translations : } \Gamma^t = 3A_g \oplus 3B_g \oplus 3A_u \oplus 3B_u$$

$$\text{- modes acoustiques : } \Gamma^a = 2B_u \oplus 1A_u$$

Seuls sont actifs en Raman, les modes de vibrations A_g et B_g et on distingue finalement $3A_g \oplus 3B_g$ modes de librations et $3A_g \oplus 3B_g$ modes de translations.

Le couplage des deux mouvements est prévisible du fait du caractère mixte translation-rotation de ces modes.

le caractère polycristallin des échantillons étudiés, ne permet pas d'obtenir séparément les modes de symétrie A_g et B_g par polarisation de la lumière, ce qui compliquera l'analyse des spectres obtenus.

Modes	groupe moléculaire C_1	groupe de site C_1	groupe ponctuel C_{2h}
Translation	3	3	12
Rotation	3	3	12
internes	21	21	84
			A_g B_g A_u B_u

Tableau III-4 : Détermination des modes de vibrations par la méthode du site.

III-2-a-2) Résultats expérimentaux

III-2-a-2-a) Présentation des résultats

Nous avons utilisé un échantillon de MMH introduit dans une sphère de pyrex et plongée dans le flux d'azote régulé de la chambre basse température,

Leybold-Heraeus. La descente en température s'est effectuée par paliers successifs (10K) afin d'éviter toute trempe du liquide. Le solide s'est alors formé rapidement lorsque la température de 170K a été atteinte. L'échantillon a alors été réchauffé et maintenu à une température de 210K pendant plusieurs heures avant d'être refroidi à 100K pour son étude par diffusion Raman.

Nous avons suivi l'évolution du spectre Raman en fonction de la température pour les fréquences comprises entre 15 et 350 cm^{-1} . La forme du spectre Raman ne subit aucune modification en fonction de la température.

A plus basse température (100K), 12 modes sont clairement observables comme prévu par la théorie des groupes (figure III-14).

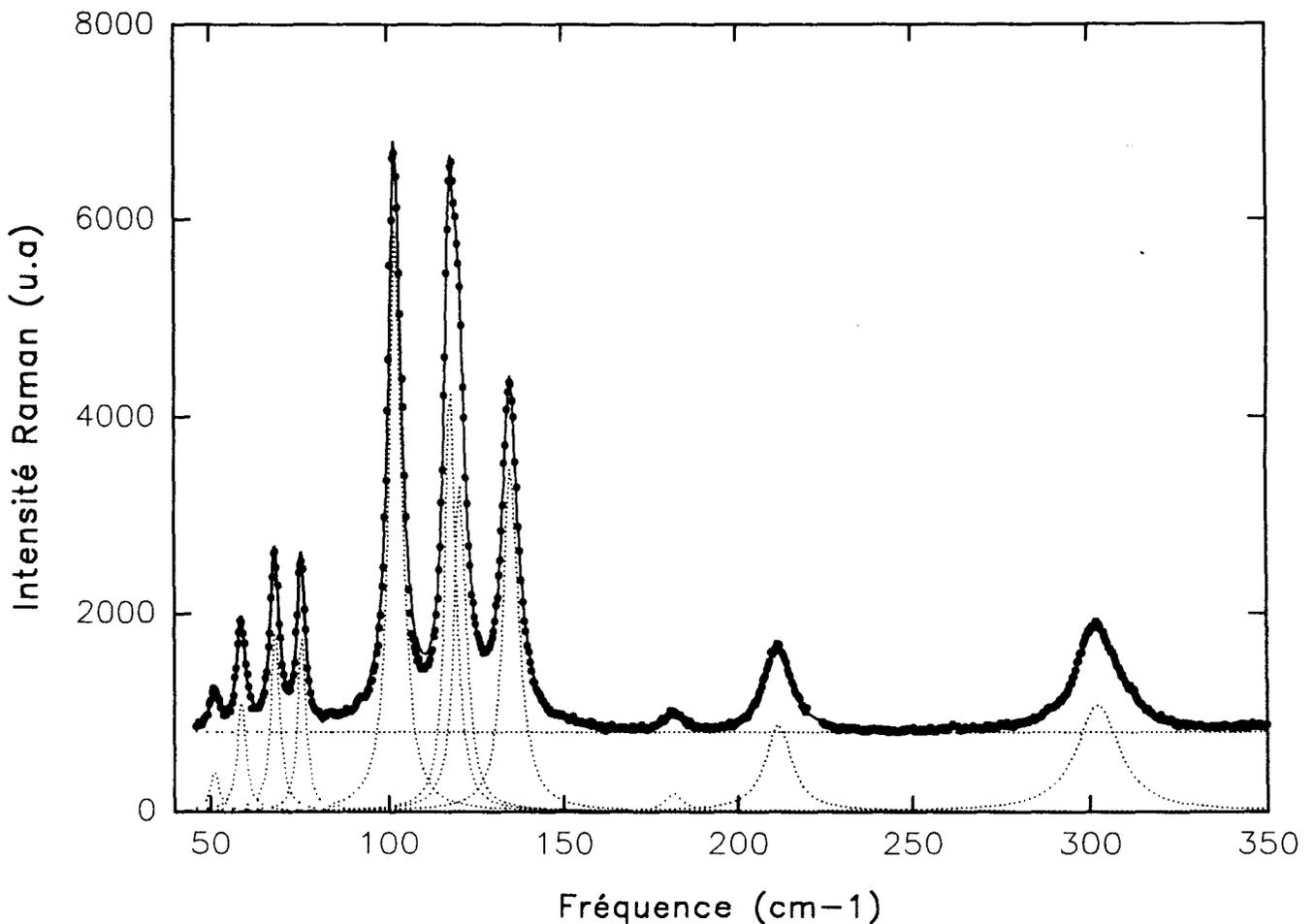


Figure III-14 : Spectre Raman basse fréquence de la phase stable de MMH à $T=100\text{K}$.

Cette distinction de l'ensemble des modes externes de vibration devient plus difficile à mesure que l'on augmente la température de l'échantillon du fait de leurs élargissements et de la diminution de leurs intensités.

L'évolution des fréquences des raies Raman (bien définies) présente une décroissance linéaire en fonction de la température alors que les largeurs augmentent quasi-linéairement (figure III-15). Une superposition d'une partie des spectres Raman basse fréquence illustre l'évolution d'un certain nombre de ces modes avec la température (figure III-16).

Les pentes des droites représentant les évolutions thermiques des fréquences des modes Raman observables sont reportées dans le tableau III-5.

III-2-a-2-b) Discussion et conclusion

Le fait de travailler avec un échantillon de volume relativement important ($\sim 50\text{mm}^3$) nous a permis d'augmenter la résolution du spectromètre (en diminuant la largeur des fentes, $150\mu\text{m}$) tout en gardant un rapport signal sur bruit tout à fait convenable. Nous avons ainsi pu mettre en évidence 12 raies actives en diffusion Raman dans l'intervalle de fréquence $15\text{-}350\text{cm}^{-1}$ (tableau III-5). Ce nombre de modes externes observables est tout à fait en accord avec la théorie des groupes, mais l'attribution de ces raies est délicate à partir de l'étude que nous avons réalisée.

En effet, le fait de travailler sur un polycristal ne permet pas de différencier les modes A_g et B_g par polarisation de la lumière incidente et diffusée. Le caractère mixte (translation-rotation) de chacun de ces modes contribue également à la difficulté de classification de ces modes. S'il est évident que les modes de réseau de plus basse fréquence sont associés à un caractère translationnel, et les modes des fréquences les plus élevées du domaine $15\text{-}350\text{cm}^{-1}$ à un caractère librationnel, il est

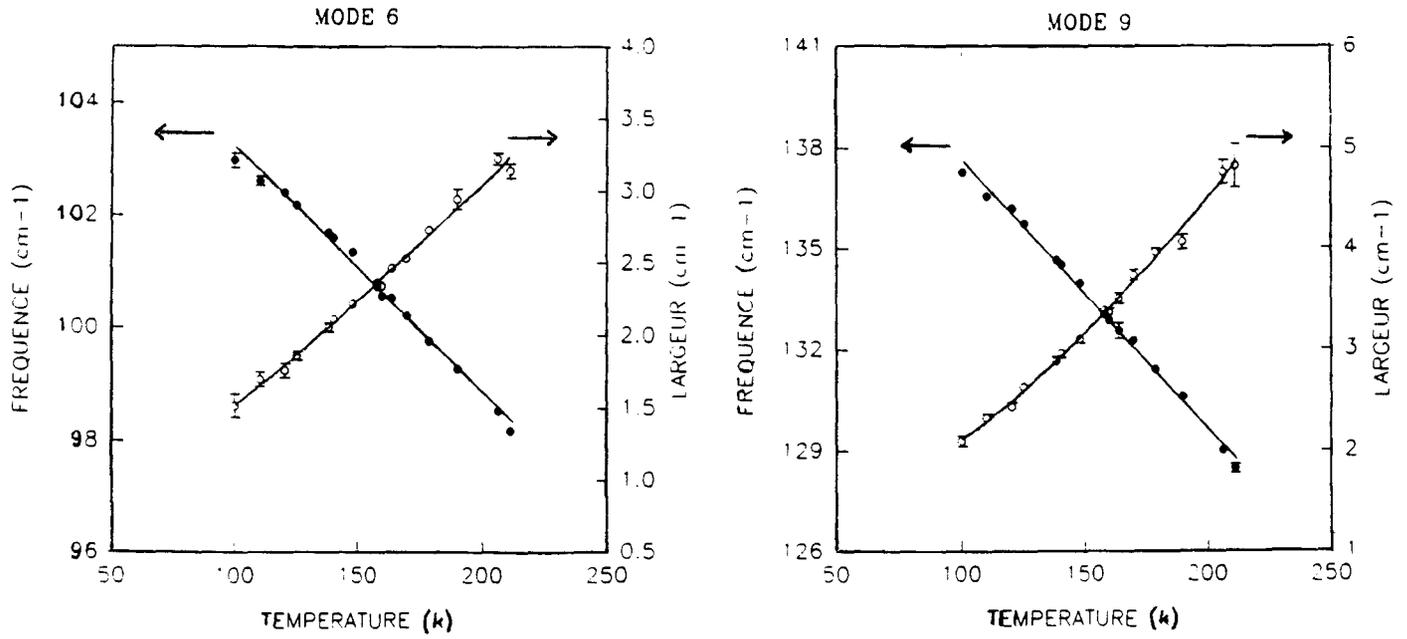


Figure III-15 : Exemple d'évolution des fréquences (●) et largeurs (○) des modes 6 et 9 du spectre Raman basse fréquence de la phase stable de MMH.

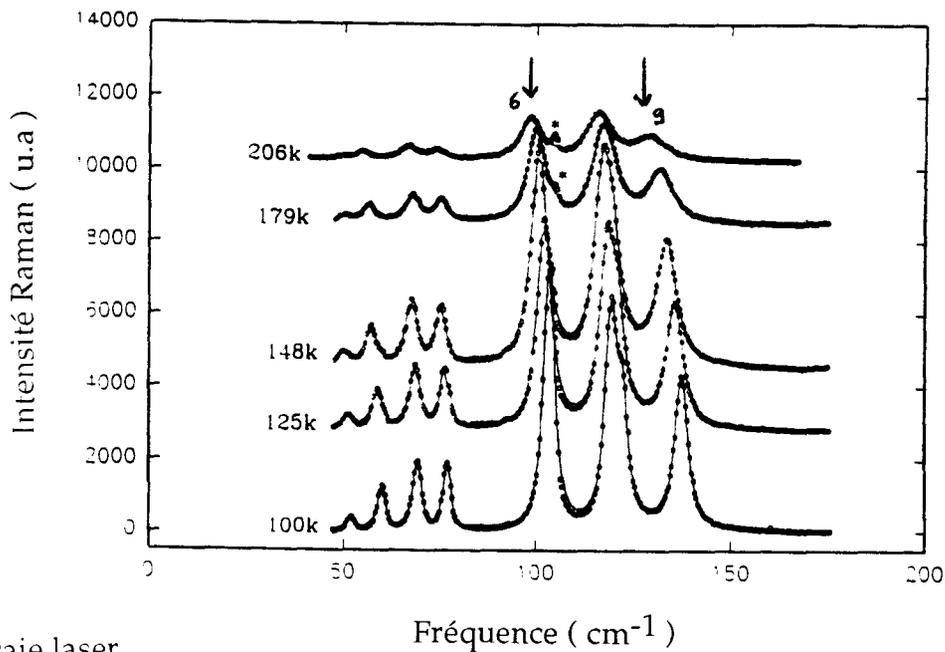


Figure III-16 : Evolution en fonction de la température du spectre Raman de basse fréquence de la phase stable de MMH.

difficile de caractériser les modes de vibrations correspondants aux fréquences intermédiaires. Pour faciliter cette attribution, une étude sur les composés MMH partiellement deutérés et MMH complètement deutérés s'avère nécessaire. Le rapport des fréquences Raman des modes obtenus pour le produit deutéré (ou partiellement deutéré) et hydrogéné est en effet égal au rapport des moments d'inertie ou au rapport des masses suivant que le caractère des vibrations considérées est librationnel ou translationnel. On note également que les pentes les plus importantes de l'évolution des fréquences en fonction de la température apparaissent pour les modes ayant un caractère librationnel important (modes de fréquences les plus élevées du domaine 15-350cm⁻¹), voir tableau III-5.

Modes	Fréquences (cm ⁻¹) T = 100 K	Pentes/ $\frac{\partial \nu}{\partial T}$ (cm ⁻¹ /K)
1	52	-0.03
2	60	-0.05
3	69	-0.02
4	77	-0.03
5	86	*
6	103	-0.04
7	119	-0.04
8	122	-0.05
9	137	-0.08
10	185	-0.1
11	214	-0.1
12	304	-0.08

Tableau III-5 : Spectre Raman basse fréquence de MMH.

* signifie que la valeur est difficile à déterminer du fait de la faible intensité de cette raie.

Les raies Raman correspondants aux modes de fréquence les plus élevées du domaine 15-350cm⁻¹ (figure III-14) sont plus larges que celles correspondants aux modes de plus basse fréquence. Certains modes internes (en particulier de torsion, tableau III-3) peuvent en effet avoir des fréquences de vibrations voisines à celles des modes de réseau ayant un caractère librationnel. On ne voit en quelque sorte que l'enveloppe globale des contributions relatives à chacun de ces deux types de modes. Ainsi, la variation de la fréquence en fonction de la température des modes de fréquences les plus élevées du domaine 15-350cm⁻¹ reste faible par rapport à celle des modes de plus basse fréquence (tableau III-5).

Dans les conditions thermiques où nous avons réalisé notre étude, aucune anomalie de l'évolution des fréquences en fonction de la température n'est apparue. Nous pouvons donc considérer que la phase cristalline que nous avons étudiée est la phase stable de la MMH. La température de fusion observée (211K) est proche de celle déterminée expérimentalement par analyse enthalpique différentielle (220K).

III-2-b) Spectre Raman haute fréquence : étude des modes internes

Compte tenu du diagramme de corrélation entre groupe moléculaire, groupe de site et groupe cristallin (tableau III-4), chacune des vibrations fondamentales observées dans la phase liquide doit donner naissance à deux modes observables en diffusion Raman : l'un de symétrie A_g , l'autre de symétrie B_g dans la phase solide stable. Nous avons donc tenté de vérifier expérimentalement ce dédoublement de modes en enregistrant le spectre complet (350-3700cm⁻¹) de MMH dans la phase solide stable à la température de 100K.

La figure III-17 montre parfaitement le cas particulier de la raie d'élongation symétrique du squelette dans la phase liquide (centrée sur 448cm⁻¹) qui se dédouble en deux raies dans la phase stable (centrées sur 443 et 517cm⁻¹ à T=100K).

Malheureusement, certaines parties du spectre obtenu sont difficilement exploitables de manière fiable. On constate expérimentalement un accroissement du nombre de raies dans la phase solide stable, mais leur dénombrement exact est délicat du fait de la faible intensité de certains modes et du recouvrement des raies.

A titre d'exemple, la figure III-18 montre le spectre obtenu dans la phase solide pour la région de fréquences comprises entre 2700 et 3050 cm^{-1} correspondant aux raies d'élongation C-H. Les trois modes d'élongation de la phase liquide doivent se dédoubler dans la phase solide. Or, nous constatons dans cette région la présence de 11 raies. Les différentes hypothèses évoquées aux paragraphes III-1-c et III-1-d lors de l'étude de la phase liquide sont encore à envisager pour expliquer cet "excédent" de modes.

Certaines raies "supplémentaires" peuvent être des raies de combinaison de vibrations fondamentales ou résulter de la diffusion Raman du second ordre. Mais la présence possible d'impuretés, dont le spectre viendrait se superposer à celui de la MMH, est aussi à envisager.

Il n'est pas non plus à exclure que la présence d'une faible quantité d'eau dans la MMH provoque l'apparition dans le spectre Raman de raies correspondant alors à l'existence en phase solide de monohydrate de MMH sous forme métastable ou stable.

III-3) Cinétique de transformation de phase près de $T_g = 140$ K.

III-3-a) Mode opératoire

A partir de la température ambiante, l'échantillon sphérique de MMH a été refroidi rapidement en le plongeant brutalement sous un flux d'azote gazeux régulé à $T=120\text{K}$ (chambre basse température).

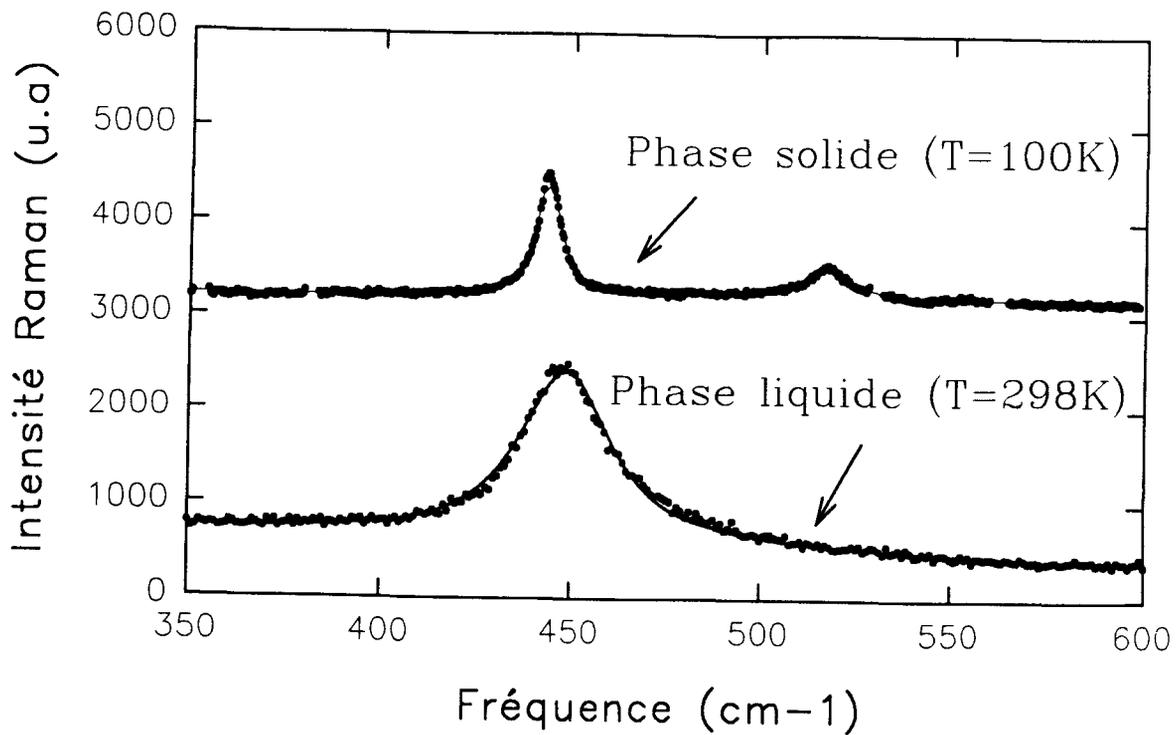


Figure III-17 : Raies de déformation du squelette dans les phases liquide et solide de la MMH.

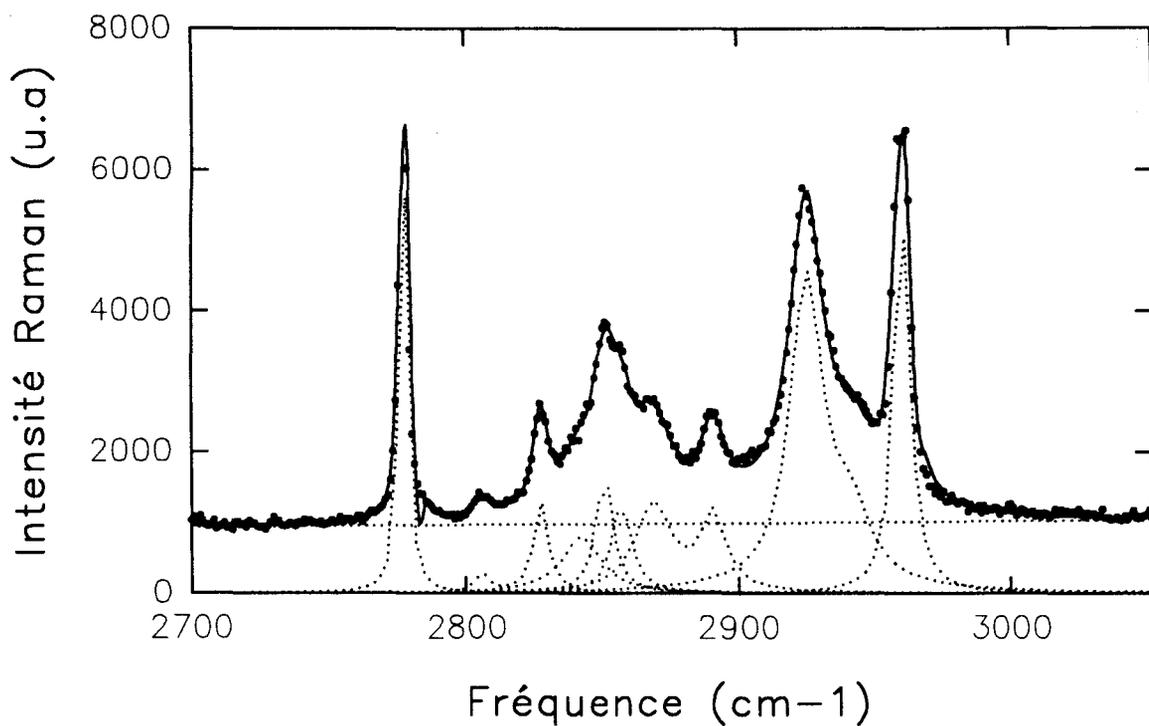


Figure III-18 : Région 2700-3050 cm⁻¹ des raies d'élongation C-H de la phase stable de MMH à T=100K.

La transparence du produit à 120K n'indiquant aucun signe de cristallisation notable, l'échantillon a été réchauffé et maintenu à une température près de $T_g=140K$ où une cristallisation est apparue après plusieurs heures.

III-3-b) Résultats

Le spectre Raman des raies d'élongation N-H a été particulièrement suivi en fonction du temps au cours de l'isotherme près de $T_g=140K$.

La cinétique de transformation est très lente près de T_g , puisqu'il faut 100 heures environ pour cristalliser complètement le liquide vitreux dans la phase probablement stable de MMH.

La forme du spectre Raman change considérablement au cours de l'isotherme, comme le montre la figure III-19. Au cours de l'isotherme, l'intensité des raies larges caractéristiques du liquide vitreux diminue, tandis que celle des raies caractéristiques de la phase stable (moins larges et bien définies) devient de plus en plus importante au cours du temps. L'intensité Raman réduite (I/I_{max}) de 3 raies caractéristiques de la phase stable en fonction du temps, au cours de l'isotherme près de T_g , est représentée sur la figure III-20.

Les évolutions légèrement différentes de l'intensité réduite des raies représentées sur la figure III-20 peuvent être expliquées par différentes possibilités :

- Apparition de domaines monocristallins de la phase stable. Néanmoins, le fait d'avoir utilisé un échantillon de gros volume et de forme sphérique n'est pas en faveur de cette hypothèse.
- Influence des liaisons hydrogène qui ont été mises en évidence par diffraction X lors de l'étude de la structure sur monocristal [2].

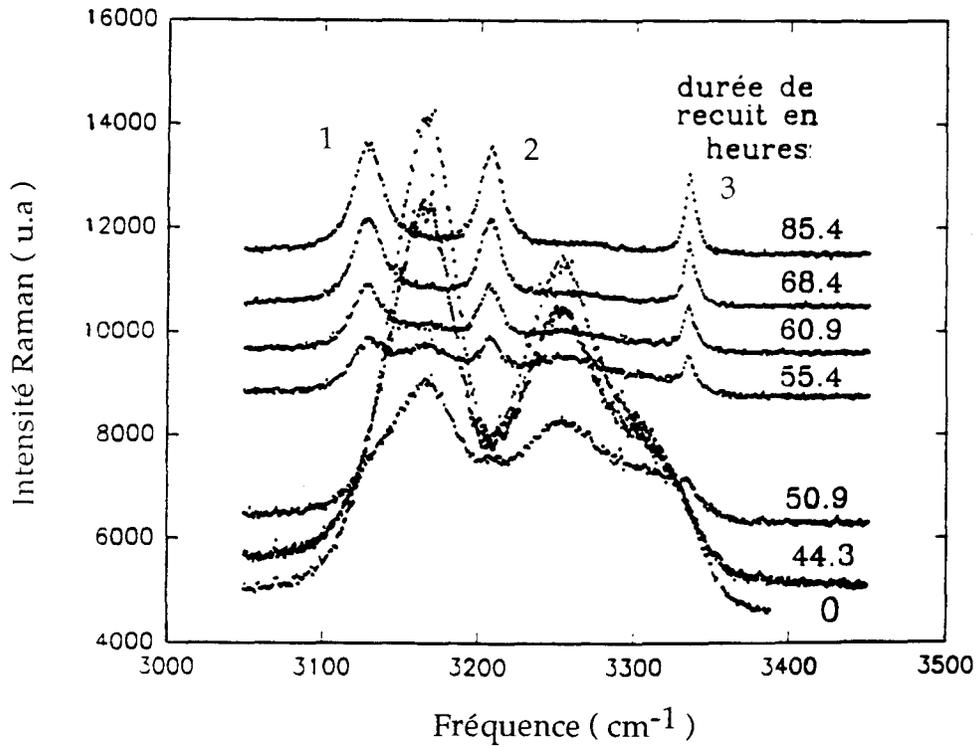


Figure III-19 : Evolution des raies d'élongation N-H pendant la formation de la phase stable de MMH près de $T_g=140$ K.

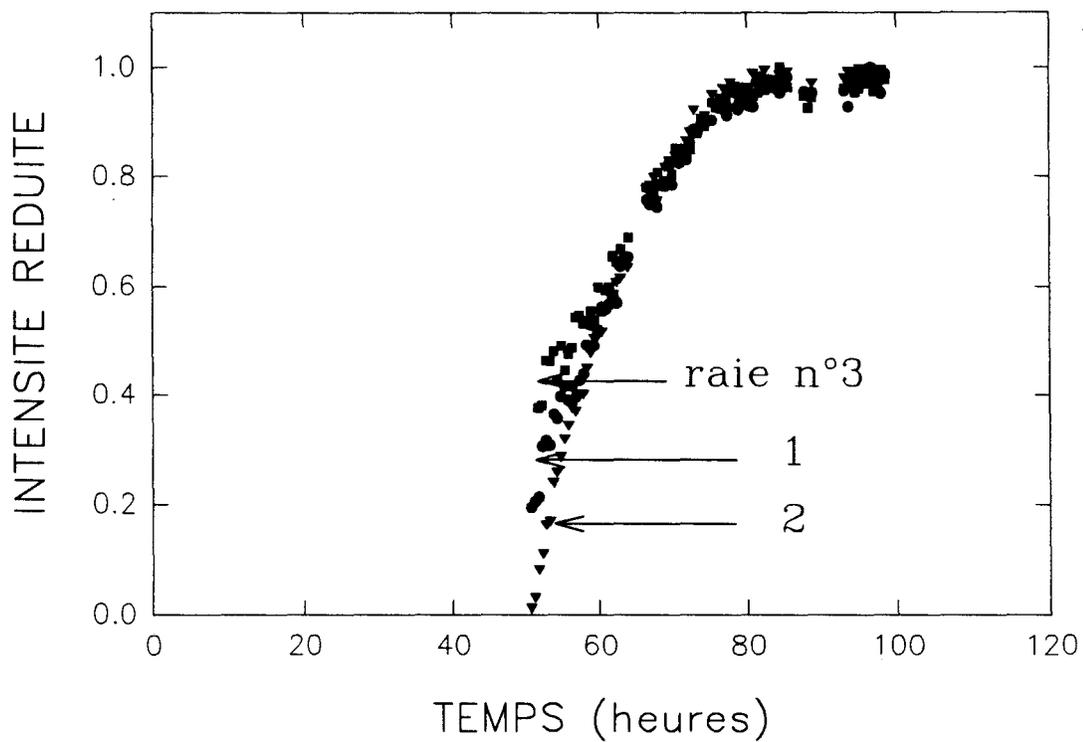


Figure III-20 : Intensité Raman réduite des raies caractéristiques de la phase stable de MMH pendant l'isotherme près de T_g .

III-3-c) Remarque

La spectroscopie Raman n'est pas forcément bien adaptée à l'étude des cinétiques de transformation de phase pour deux raisons essentielles :

1 - Il n'existe pas de relation directe entre l'intensité d'une raie de vibration et la quantité de matière transformée. De ce fait, l'analyse à partir de loi phénoménologique (type Avrami-Kolmogorov) n'est pas possible.

2 - Les raies d'élongation N-H caractéristiques de la phase stable apparaissent à des fréquences très voisines des raies d'élongation N-H caractéristique de la phase liquide de MMH. Ainsi, il est difficile d'extraire d'une manière fiable l'intensité des raies caractéristiques de la phase stable au début de la cinétique.

III-4) Conclusion

Cette étude par diffusion Raman de la monométhyldiazine nous a permis d'établir un certain nombre de résultats expérimentaux caractérisant la phase liquide et la phase solide stable de ce composé. Nous avons montré l'existence de liaisons hydrogène de type NH...N aussi bien à l'état liquide qu'à l'état solide.

Afin de confirmer la présence d'une faible quantité d'eau dans le produit que nous avons étudié par diffusion Raman, il sera intéressant d'enregistrer le spectre Raman complet de (s) phase (s) solide (s) du monohydrate de MMH et de les comparer à celui de la phase stable de MMH (étude analogue à celle faite par diffraction X).

IV) CONCLUSION GENERALE

Des études calorimétrique, structurale et dynamique ont permis de mettre en évidence une phase solide stable et une phase vitreuse dans la MMH. L'étude par diffraction X et par diffusion Raman de la phase stable a permis de mettre en évidence les principaux résultats suivants :

- La présence de molécules d'eau en faible quantité dans le produit de MMH (diffraction X).
- La présence des associations de molécules aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide. L'étude de ces associations moléculaires dans la phase liquide des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$, et leurs influence sur les propriétés physiques et thermodynamiques de ces mélanges, fera l'objet des chapitres suivants.

Références

- [1] N. Lebrun, Thèse de Doctorat d'Université, Lille I, n°1277 (1994)
- [2] M.Foulon, N.Lebrun, M.Muller, A.Amazzal et M.T.Cohen Adad, Acta Cryst (1994) B50, 472-47
- [3] A. Laachach, Thèse de Doctorat d'Etat es sciences, Lyon, n°54-89 (1989)
- [4] P.Van der Hofstad, rapport de recherche (1992).
- [5] M. Avrami, J.Chem.Phys. 7, 1103 (1939)
- [6] M. Avrami, J.Chem.Phys 8, 212 (1940)
- [7] M. Avrami, J.Chem.Phys. 9, 177 (1941)
- [8] A.N.Kolmogorov, Bull.Acad.Sci.USSR, Phys.Ser, 3, 355 (1938).
- [9] H.Poulet et J.P. Mathieu, "Spectres de vibration et Symétrie des cristaux", (1970), Gordon et Breach.
- [10] D.W.E. Axford, G.J. Janz et K.E. Russel, J.Chem.phys, V19, n°6 (1951).
- [11] U. Antoni, C. Larsen et P.H. Nielsen, Acta.Chem.Scand.22, n°3, 1025-35 (1968).
- [12] J.R. Durig et al, J.Chem.phys, V50, n°3, (1969).
- [13] M. Ferriol, Y.Guinet, M.Muller et al, J.Cannadien de chimie, (1991).
- [14] M.H.Lahlaouti, Thèse de Doctorat d'Université , Lille I, (1990).
- [15] M.TCohen Adad, S.ElAllali et F.W.Getzen, J.Solution Chem.16:659(1987)

Chapitre IV

**ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN
DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES
DANS LES MELANGES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$**

Chapitre IV

ETUDE PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DES ASSOCIATIONS MOLECULAIRES DANS LES MELANGES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

I) La monométhylhydrazine : Etude des liaisons hydrogène NH...N

I-1) Intensité Raman

I-1-a) Enthalpie de formation des liaisons hydrogène NH...N

I-1-b) Remarques

I-2) Fréquences et largeurs

II) Les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$: Etude des liaisons hydrogène

II-1) Liaisons hydrogène NH...N

II-1-a) Intensité Raman

II-1-b) Remarques

II-2) Liaisons hydrogène OH...N

II-2-a) Intensité Raman

II-2-b) Remarques

II-3) Fréquences et largeurs

III) Conclusion

C'est à partir d'un modèle thermodynamique que M.T. Cohen-Adad et ses collaborateurs ont introduit les associations moléculaires pour rendre compte de certaines propriétés physico-chimique des alkylhydrazines et de leurs hydrates (voir chapitre I).

Pour le système MMH-H₂O, le modèle prévoit la présence du monomère MMH, du "dimère" (MMH)₂, d'eau, des monohydrate et trihydrate, et décrit les évolutions de leur taux respectif en fonction de la concentration du mélange dans la phase liquide.

Notre objectif est ici de mettre en évidence expérimentalement l'existence d'interaction fortes entre ces molécules et de confirmer la validité de ce modèle grâce à une analyse du spectre Raman des raies d'élongation N-H et O-H (3000-3500 cm⁻¹) en fonction de la température dans un large éventail de concentrations.

Dans cette optique, notre travail a donc consisté à suivre l'évolution relative de l'intensité de raies associées aux différentes liaisons hydrogène (NH...N, OH...N), qui sembleraient à priori être responsables de l'existence en solution des associations moléculaires décrites par le modèle.

A partir de ces résultats, l'évolution de l'enthalpie de formation de ces liaisons en fonction de la concentration a pu être déterminée et comparée aux évolutions des taux de "dimères" de MMH et de monohydrate de MMH prévues par le modèle. Cette confrontation des résultats théoriques et expérimentaux nous a permis de mieux cerner l'intérêt mais aussi les difficultés inhérentes à ce type d'étude.

I) LA MONOMETHYLHYDRAZINE : ETUDE DES LIAISONS HYDROGENE NH...N

I-1) Intensité Raman

Dans le chapitre précédent, nous avons déjà évoqué l'existence de liaisons hydrogène NH...N lors de l'attribution des raies internes observables dans le spectre Raman de la phase liquide de la MMH (paragraphe III-1-d).

I-1-a) Enthalpie de formation des liaisons hydrogène NH...N

Durig [1] a étudié le comportement des vibrations d'élongation N-H dans la phase liquide en fonction de la température dans la gamme 210-303K.

Il a attribué la raie de vibration correspondant à la fréquence 3179cm^{-1} à la présence de liaisons hydrogène NH...N. En effet, cette raie apparaît à une fréquence plus faible que celles correspondant aux trois raies d'élongations fondamentales N-H. Ce phénomène a été également observé dans le spectre des produits deutérés et partiellement deutérés [1]. De plus, lorsque la température de l'échantillon diminue, l'intensité de cette raie NH...N, mesurée par rapport à celle d'une raie de référence choisie dans un intervalle de fréquence voisin (ici la raie centrée sur 3316cm^{-1}), augmente.

Le choix de la raie de référence $\nu=3316\text{cm}^{-1}$ a été fait ici en se basant sur les travaux réalisés par Durig [1] dans la mesure où cette raie présente une dépendance en température de son intensité beaucoup plus faible que celle de la raie associée à la liaison hydrogène ($\nu=3179\text{cm}^{-1}$). Ce mode opératoire présente en outre l'avantage de comparer des raies apparaissant à des fréquences voisines et qui sont donc enregistrées simultanément dans un même spectre ($3000\text{-}3500\text{cm}^{-1}$). Nous pouvons de plus comparer directement nos résultats expérimentaux avec ceux obtenus par Durig.

Il est toutefois à noter que ce choix n'est peut être pas le plus judicieux dans la mesure où cette raie de référence est elle même certainement affectée par l'existence des liaisons hydrogène. Il aurait sans doute été préférable de choisir une raie de référence où des atomes autres que les atomes d'hydrogène soient impliqués. Les raies d'élongation C-H sembleraient donc constituer un meilleur choix pour cette étude. Ce travail est actuellement en cours de réalisation afin de compléter les résultats présentés dans ce chapitre.

La figure IV-1 montre l'évolution des spectres Raman que nous avons enregistrés à différentes températures.

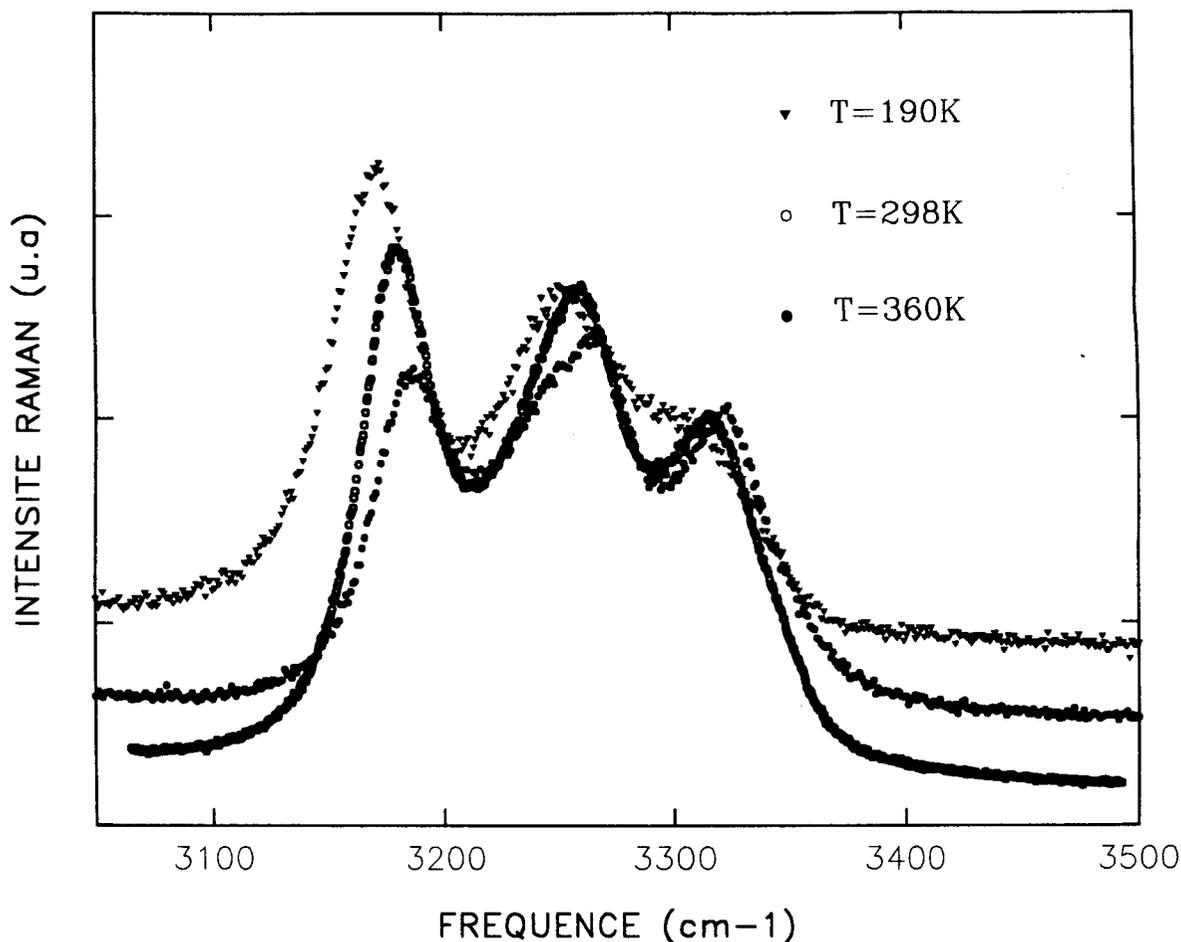


Figure IV-1 : Evolution de l'intensité de la raie NH...N en fonction de la température pour la MMH.

Ce comportement est certainement la signature de l'existence, dans la phase liquide, d'associations moléculaires par l'intermédiaire des liaisons hydrogène NH...N en nombre d'autant moins important que la température augmente.

Toutefois, le fait que le domaine de températures analysé par Durig soit relativement restreint et que les données expérimentales soient anciennes et non numérisées, donc difficilement ajustables par un programme de traitement mathématique, nous a incité à reprendre cette analyse.

Nous avons donc suivi l'évolution des raies d'élongation N-H dans une gamme de températures plus large, dans la phase liquide et liquide sous refroidi 185-363K, et dans la phase vitreuse 75-140K, afin de pouvoir déterminer l'enthalpie de formation ΔH° de ces liaisons hydrogène en fonction de la température.

ΔH° peut être estimée à partir de l'évolution en fonction de la température du rapport de l'intensité d'une raie de référence (ici $I_{\text{ref}} = I_{3316}$) à celle de la raie associée aux liaisons hydrogène ($I_{\text{NH...N}}$) en exprimant ce rapport sous la forme $\frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{NH...N}}} = K \cdot \exp \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}$ (chapitre II). ΔH° est déduite de la pente de la courbe représentant $\ln \left(\frac{I_{\text{ref}}}{I_{\text{NH...N}}} \right)$ en fonction de $(1/T)$ représentée sur la figure IV-2.

On remarque que le rapport d'intensité $\frac{I_{\text{NH...N}}}{I_{\text{ref}}}$ varie d'un facteur 4 dans toute la gamme de température étudiée.

Contrairement aux résultats obtenus par Durig [1] dans la phase liquide de la MMH, nous observons deux comportements linéaires différents en fonction de la température avec des pentes respectives ΔH°_1 et ΔH°_2 ($|\Delta H^\circ_1| > |\Delta H^\circ_2|$).

$$|\Delta H^\circ_1| = 1566 \text{ cal/mol} \quad [263-363\text{K}]$$

$$|\Delta H^\circ_2| = 600 \text{ cal/mol} \quad [185-263\text{K}]$$

Cependant, la valeur de ΔH°_2 que nous avons calculée est voisine de celle déterminée antérieurement par Durig ($|\Delta H^{\circ}| \sim 418 \text{ cal/mol}$) dans le domaine plus restreint de température [210-303K].

La figure IV-2 montre que la proportion de "dimères" MMH qui peuvent être formés par abaissement de la température est plus importante ($|\Delta H^{\circ}_1| > |\Delta H^{\circ}_2|$) dans le domaine 363-263K que dans l'intervalle 263-185K. Le changement de pente observé vers 263K correspond certainement à un changement de régime pour la formation des "dimères". En dessous de 263K, la viscosité deviendrait suffisamment importante (figure IV-3) pour "ralentir" le processus jusqu'à son blocage près de T_g où on observe un effet de saturation correspondant à un taux de dimère constant et où les mouvements moléculaires deviennent "infiniment" lents.

I-1-b) Remarque

1- Un retard important à la cristallisation (40K environ) a été noté au refroidissement. La vitesse de descente en température est ici très faible puisque chaque point expérimental de la figure IV-2 correspond en réalité à une durée de quelques heures nécessaire au temps d'enregistrement du spectre Raman à une température donnée.

Par contre, les points expérimentaux correspondant aux températures inférieures à T_g ont été obtenus pour une vitesse de descente en température de 3K/mn qui a été largement suffisante pour vitrifier complètement le liquide et éviter le processus de cristallisation dans la phase stable.

2- Il est difficile de déterminer actuellement par diffusion Raman dans la MMH pure les taux de chaque espèce : soit de dimère soit de monomère présents dans la solution à une température donnée. En effet plusieurs problèmes se posent :

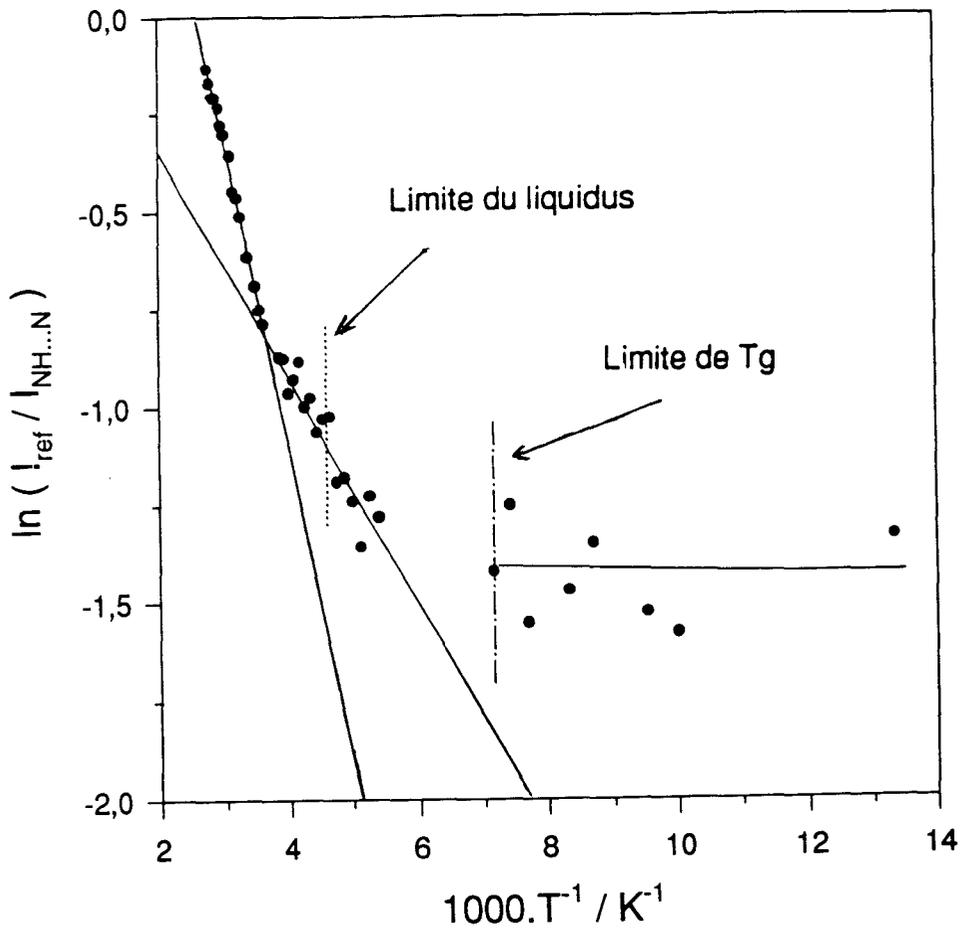


Figure IV-2 : Dépendance en température de l'intensité Raman relative des raies d'élongation N-H.

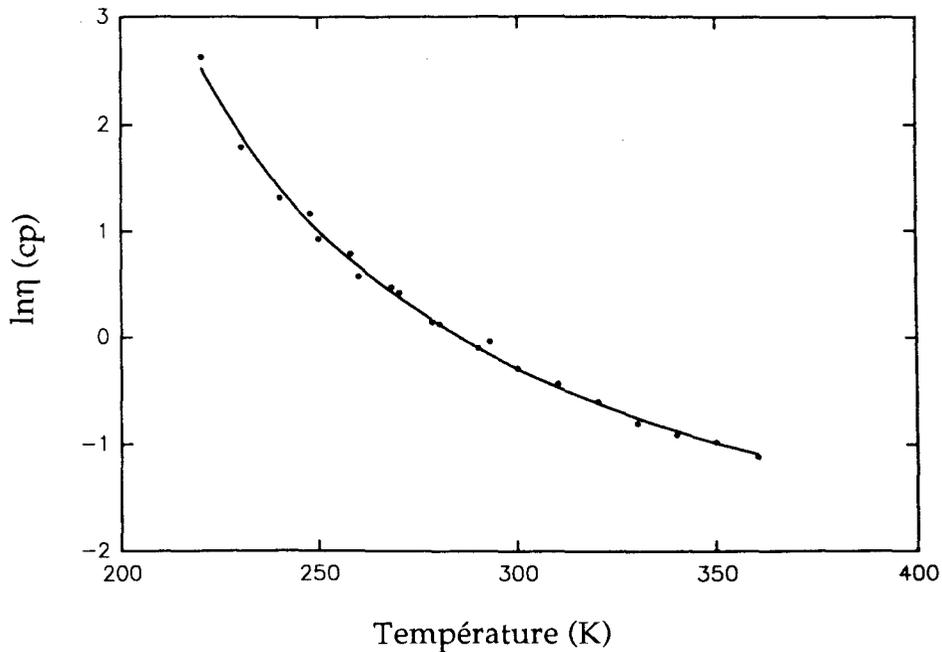


Figure IV-3 : Evolution de la viscosité en fonction de la température dans la MMH.
 • points expérimentaux [2].
 — courbe calculée à partir d'une fonction de Vogel-Fulcher-Tammann

$$\ln \eta = A + \frac{B}{T - T_0}$$
 (avec $A = -8.1$, $B = 563$ et $T_0 = 125.1$).

- D'une part, si dans le spectre Raman, il existe bien une raie caractéristique des "dimères" de MMH ($\nu=3179\text{cm}^{-1}$), il n'existe pas à priori de raie caractéristique du monomère seul.

- D'autre part, il est très difficile de déterminer directement par diffusion Raman le coefficient de proportionnalité entre l'intensité d'une raie caractérisant une entité donnée et le taux de matière qui lui correspond.

Nos résultats ne pourront donc malheureusement pas permettre de déterminer quantitativement le taux de chacune des deux entités : monomère et dimère en présence dans la solution à une température donnée. Nous avons simplement accès ici à l'évolution relative du taux de dimère par rapport à un état donnée de la solution correspondant à une température donnée.

I-2) Fréquences et largeurs

La figure IV-4 présente l'évolution des fréquences et des largeurs des vibrations NH...N (associées aux liaisons hydrogène) et de référence N-H en fonction de la température dans la phase liquide.

Lorsque la température diminue, l'intensité de la raie NH...N croît rapidement et sa fréquence décroît de manière linéaire. Entre 360K et 140K, la variation de la fréquence est égale à $\Delta\nu=22\text{ cm}^{-1}$ (soit 0.7%) (figure IV-4-a). A titre de comparaison une diminution de fréquence des liaisons hydrogène de l'ordre 1% a été observé par Finch et Lippincott dans le cas du méthanol, de l'éthanol, du phénol et de l'o-chlorophénol dans la gamme de températures 150-335K en Infrarouge [3].

Ce comportement est une caractéristique des liaisons hydrogène [3].

Deux hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce comportement :

- En fait la description de la phase liquide en terme d'association de molécules de MMH sous forme de dimères n'est qu'une hypothèse simplificatrice pour le modèle.

On ne peut écarter la possibilité d'une "structure" plus complexe liée à l'existence d'associations de plusieurs "monomères" conduisant à des chaînes de longueur et de géométrie variable. Chacune de ces chaînes a sa fréquence propre d'élongation NH...N qui est d'autant plus faible que la longueur de chaîne est importante [3].

L'évolution de fréquence de la raie NH...N reportée sur la figure IV-4-a montre que plus la température est faible plus la longueur moyenne des chaînes devient importante.

- Il existe une corrélation entre la fréquence des vibrations d'élongation NH...N et la distance ($R_{N...N}$) entre les atomes d'azote engagés dans la liaison hydrogène [3]. La fréquence des vibrations d'élongation NH...N est d'autant plus faible que la distance $R_{N...N}$ est faible. Lorsque la température diminue, la distance moyenne ($\bar{R}_{N...N}$) devient faible, ce qui entraîne une diminution de la fréquence de vibration d'élongation NH...N (figure IV-4-a).

La figure IV-4-a montre également que la variation de fréquence des raies de référence et NH...N en fonction de la température est identique $\frac{\Delta\nu}{\Delta T} \sim 0.1 \text{ cm}^{-1}/\text{K}$.

On constate donc que si l'intensité de la raie de référence est peu sensible aux effets de température, sa fréquence est elle affectée par la présence des liaisons hydrogène NH...N (effet de couplage).

On peut noter que la raie NH centrée sur 3316cm^{-1} ne subit pas de modification de largeur notable dans toute la gamme de température étudiée alors que la raie relative aux vibrations NH...N s'élargit fortement aux basses températures. A mi hauteur, la largeur de la raie N-H...N s'accroît de 10cm^{-1} entre 360K et 140K soit de 50% de sa largeur à 360K (figure IV-4-b). De plus l'évolution de cette largeur dépend de la température. Dans l'intervalle [360-260K], la largeur de cette raie est indépendante de la température. Par contre, elle subit une forte augmentation dans l'intervalle [260-140K]. Ce résultat est à rapprocher de celui obtenu pour l'étude de l'enthalpie de formation des liaisons hydrogène calculée à partir des intensités Raman (figure IV-2), où un changement de comportement dans le processus de

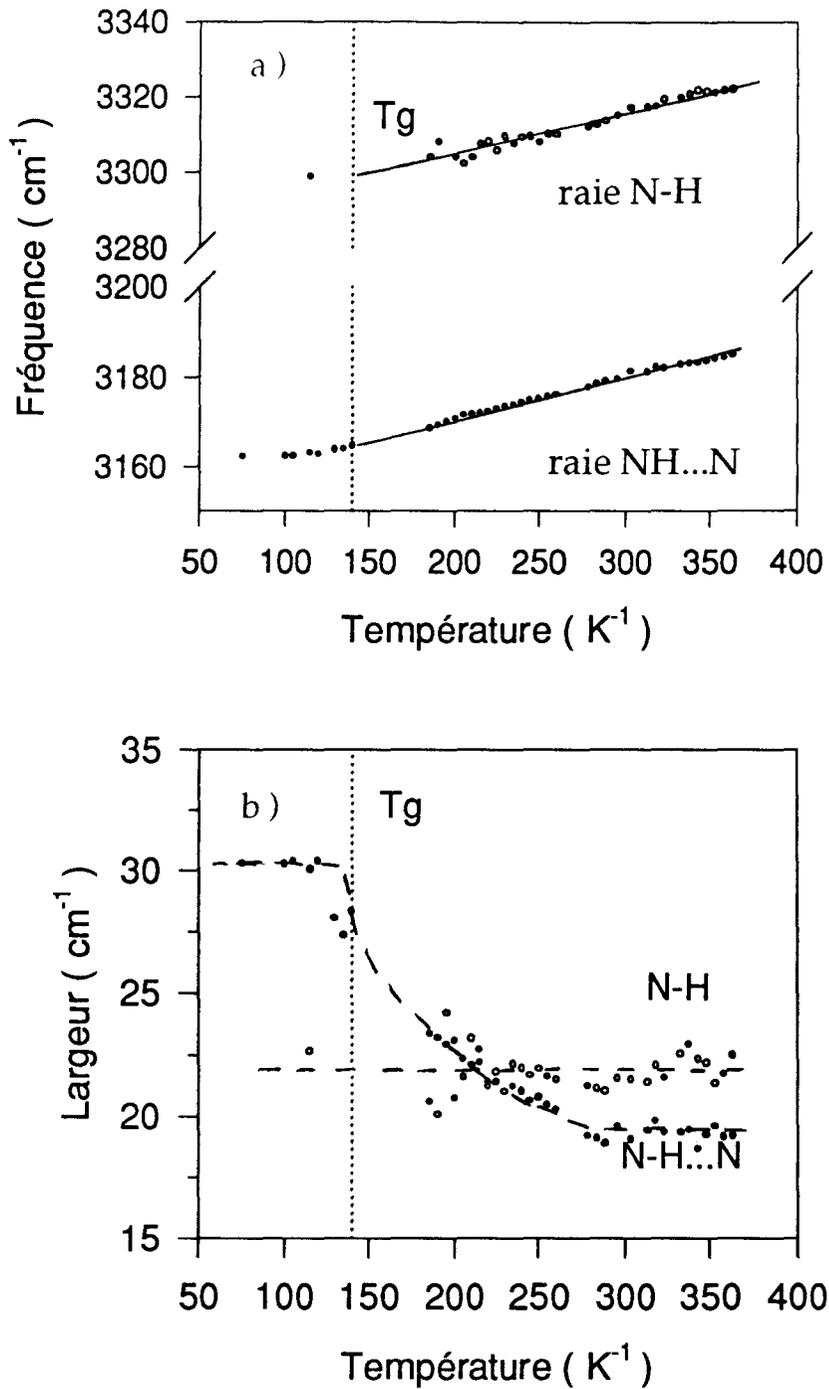


Figure IV-4 : Fréquences a) et largeurs b) des raies NH...N (liaisons hydrogène) et NH en fonction de la température.

----- : guide pour l'oeil.

- : N-H
- : N-H...N

dimérisation apparaît vers 260K. L'augmentation du nombre de liaisons hydrogène déjà formées, associée à une augmentation de la viscosité du liquide à mesure que la température diminue fait que l'on a de plus en plus de difficulté à créer de nouvelles liaisons hydrogène à basse température.

En dessous de 140K, la largeur de cette raie reste constante.

L'élargissement de cette raie peut être interprété comme résultant d'une:

- Distribution de tailles de plus en plus importante des chaînes de molécules de MMH autour d'une longueur moyenne. L'abaissement de température provoque la formation de nouvelles liaisons hydrogène qui peut s'effectuer soit entre un monomère MMH et une chaîne déjà existante, augmentant ainsi sa longueur, soit entre deux (ou plusieurs) monomères, créant ainsi de nouvelles chaînes de faibles longueurs. Ces deux processus sont certainement en compétition, ce qui conduirait donc globalement à une augmentation de la longueur moyenne des chaînes (diminution de la fréquence moyenne) et à une distribution importante de la taille de ces chaînes (augmentation de la largeur de la raie NH...N).
- Ou d'une distribution importante de la distance ($R_{N...N}$) entre les atomes d'azote engagés dans la liaison hydrogène.

La dernière hypothèse semble être la plus plausible dans la mesure où la raie NH...N est symétrique. En effet, la distribution de la distance $R_{N...N}$ autour d'une distance moyenne est certainement plus homogène que la distribution de longueur des chaînes de molécules de MMH autour d'une longueur moyenne.

II) LES MELANGES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$: ETUDE DES LIAISONS HYDROGENE

Le spectre Raman enregistré dans la phase liquide entre $2600-3800\text{cm}^{-1}$ pour les mélanges est très différent de celui observé pour la MMH pure. En effet, on

observe une contribution très large due aux vibrations de valence O-H. La figure IV-5 présente le spectre obtenu sur le mélange riche en eau : 0.2MMH-0.8H₂O. L'ajustement du spectre à partir de fonctions mathématiques (lorentzienne et gaussienne) nécessite de plus l'introduction de plusieurs contributions pour rendre compte du profil de ces vibrations d'élongation O-H.

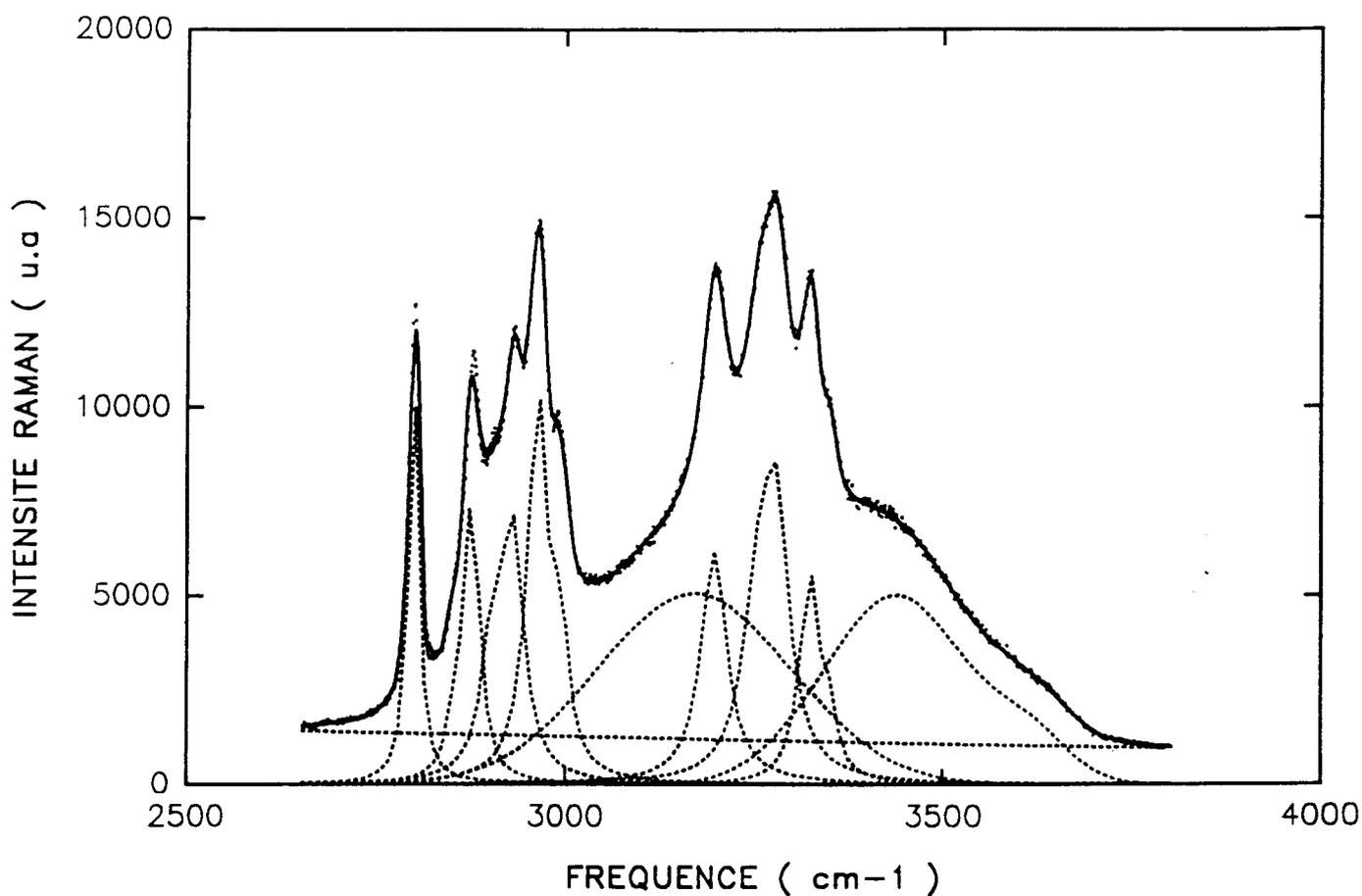


Figure IV-5 : Région 2600-3800cm⁻¹ du spectre Raman du liquide 0.2MMH-0.8H₂O à T=298 K.

Nous avons étudié le comportement comparé des vibrations d'élongation N-H et O-H en fonction de la température pour différentes concentrations en MMH. L'analyse des spectres Raman obtenus a permis de mettre en évidence des raies significatives des deux types de liaisons hydrogène N-H...N et O-H...N typique des associations moléculaires entre les molécules de MMH en dimère (N-H...N) ou avec l'eau (O-H...N). Ce travail nous a également permis de mieux comprendre l'influence de la présence des molécules d'eau dans les problèmes d'associations moléculaires apparaissant dans les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ et nous avons comparé les résultats issus de nos expériences de spectroscopie Raman au modèle théorique présenté au chapitre I.

II-1) Liaisons hydrogène NH...N

II-1-a) Intensité Raman

Par analogie aux travaux de Durig sur la MMH pure [1] et de manière identique à notre propre étude présentée au chapitre III, nous avons pu attribuer la raie dont la fréquence ν évolue dans l'intervalle $[3180-3200\text{cm}^{-1}]$ en fonction de la concentration du mélange à l'existence de liaisons NH...N dans la solution. Le choix de la raie de référence ($\nu=3316\text{cm}^{-1}$) résulte ici des mêmes analyses que celles indiquées au paragraphe I-1-a avec les mêmes avantages et mêmes inconvénients que ceux précédemment évoqués.

La figure IV-6 donne l'évolution de l'intensité relative de la raie NH...N par rapport à la raie de référence N-H en fonction de la température pour trois concentrations : 0.2, 0.6 et 0.8mole en MMH. Les résultats obtenus pour les autres concentrations (0.5; 0.7; 0.9mole) sont présentées en annexe A.

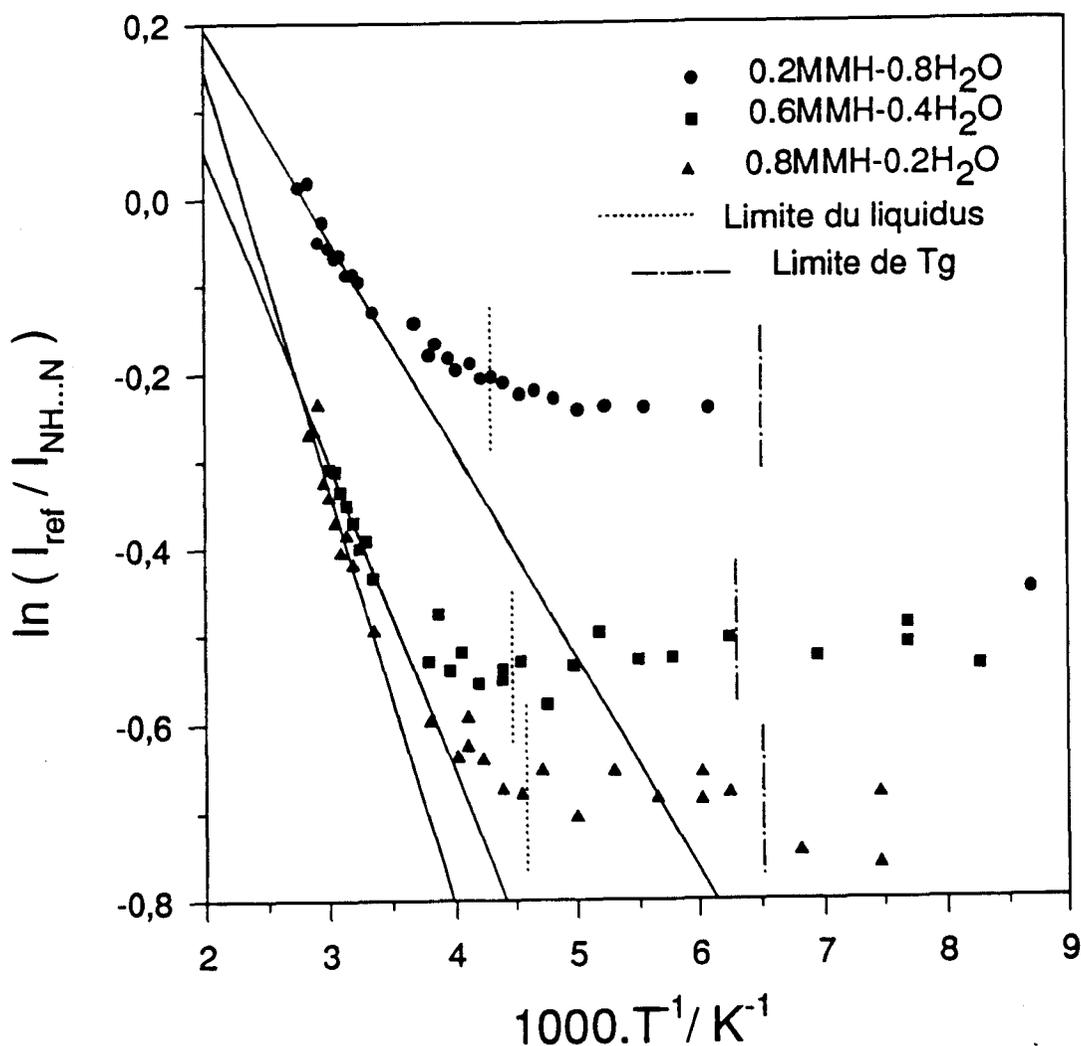


Figure IV-6 : Dépendance en température de l'intensité Raman relative des raies d'élongation N-H.

Comme dans le cas de la MMH pure, les associations MMH-MMH sont caractérisées par des liaisons hydrogène NH...N dont l'enthalpie de formation ΔH^0 en fonction de la fraction molaire x en MMH est représentée sur la figure IV-7. Les valeurs de ΔH^0 considérées pour le tracé de cette courbe ont été calculées dans le domaine des "hautes températures" ([298-360K]) de la phase liquide où la variation de $\ln\left(\frac{I_{ref}}{I_{NH...N}}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$ est linéaire. Cette variation n'est pas constante dans tout le domaine de température étudié. En effet, pour l'ensemble des concentrations, l'augmentation de la viscosité à mesure que la température diminue [2] ralentit le

processus de formation des "dimères" $(MMH)_2$ à basse température entraînant ainsi la diminution de la valeur absolue de ΔH^0 (qui peut être alors déterminée par la tangente en un point donnée à la courbe $\ln\left(\frac{I_{ref}}{I_{NH...N}}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$).

L'enthalpie de formation des liaisons hydrogène $NH...N$ décroît (en valeur absolue) au fur et à mesure que la concentration en eau augmente. Ce comportement est analogue à celui que présente le taux de dimère en présence dans la solution en fonction de la concentration en MMH déterminé théoriquement par nos collègues lyonnais (chapitre I, figure I-3). Ce résultat semble indiquer qu'à une température donnée dans le domaine [298-360K], plus la quantité d'eau est importante plus la possibilité de créer des dimères est faible et plus le nombre de ces dimères $(MMH)_2$ en présence dans la phase liquide est faible.

A une température donnée, lorsque la concentration varie, il est bien évident que si le nombre de dimères $(MMH)_2$ augmente, cette augmentation se fait au détriment du nombre de monomères.

La variation du rapport $\frac{I_{NH...N}}{I_{ref}}$ traduit une variation du taux de dimère par rapport à un état initial donné donc une évolution relative du taux de dimère par rapport au taux de monomère.

Il semblait donc intéressant de comparer l'évolution expérimentale de $\frac{I_{NH...N}}{I_{ref}}$ à $T=298K$ en fonction de la concentration x de la solution (figure IV-8) à la variation théorique de la variable $\frac{\tau_d}{\tau_m}$ caractérisant le rapport du taux de dimère sur le taux de monomère en fonction de ce même paramètre x représenté sur la figure IV-9 à partir du modèle de nos collègues Lyonnais.

La forme des courbes obtenues est très similaire et traduit un accord qui bien que qualitatif est néanmoins significatif entre les données expérimentales et théoriques.

Il est évident que ces courbes ne peuvent être comparées quantitativement pour les raisons que nous avons évoquées au début de ce chapitre (paragraphe I-1-b) et qui

résultent en particulier à l'absence d'une raie Raman caractéristique du monomère et au fait qu'il n'est pas aisé de relier une intensité Raman à la fraction molaire de chacune des entités en présence dans la solution.

Toutefois plusieurs constatations peuvent être effectuées :

1- Aux fortes concentrations en eau ($x < 0.2$ mole), l'enthalpie de formation des liaisons hydrogène NH...N tend vers une limite ($|\Delta H^\circ| = 300 \text{ cal/mol}$) non nulle. Dans ce domaine de concentration, le taux de dimère prévu par le modèle est pourtant négligeable, ce qui laisse penser à l'existence d'une contribution supplémentaire due à l'existence de liaisons hydrogène de type NH...O (très faibles) dont nous avons négligé la présence dans notre étude, qui seraient localisées à des fréquences voisines de celles correspondant aux liaisons hydrogène NH...N.

2- Le modèle théorique que nous avons utilisé est ici indépendant de la température et les valeurs numériques qui en sont issues ne sont forcément pas utilisables dans tout l'intervalle d'étude que nous avons analysé.

L'effet de la température sur la valeur du rapport $\frac{I_{\text{NH...N}}}{I_{\text{ref}}}$ est en effet beaucoup plus

important pour les fortes concentrations en MMH que pour les faibles valeurs de x . De ce fait, la variation en fonction de la concentration du taux de dimères en présence dans la solution n'est certainement pas indépendante de la température et semble d'autant plus faible que la température est faible. Le modèle théorique ne rend malheureusement pas compte de cet effet, et ne facilite donc pas une comparaison quantitative directe avec une technique expérimentale.

II-1-b) Remarques

1- Pour toutes les concentrations en MMH étudiées (sauf $x = 0.9$ mole), l'enthalpie de formation (en valeur absolue) des liaisons hydrogène NH...N décroît lorsque la température décroît et devient pratiquement nulle à partir de la courbe du

liquidus de la phase stable (voir diagramme de phase, chapitre I), c'est à dire bien avant la température de transition vitreuse T_g .

Pour la concentration 0.9mole, l'enthalpie de formation des liaisons hydrogène NH...N ne devient nulle qu'à partir de la température de transition vitreuse T_g (Annexe A). Le nombre de liaisons hydrogène NH...N continue donc dans ce cas à augmenter jusqu'à T_g .

2- Les liaisons hydrogène NH...N existent dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ quelle que soit leur concentration, mais l'introduction des molécules d'eau diminue leur taux.

II-2) Liaisons hydrogène OH...N

II-2-a) Intensité Raman

De manière analogue au travail réalisé pour les raies d'élongation N-H, l'évolution de l'intensité Raman relative de la vibration O-H résultant de la présence de liaisons hydrogène par rapport à celle d'une vibration de référence (la même que dans le cas des liaisons hydrogène NH...N) a été étudiée en fonction de la température pour différentes concentrations; dont trois 0.2, 0.6 et 0.8mole en MMH sont représentées sur la figure IV-10. Les autres concentrations étudiées sont reportées en annexe A.

Pour cette raie de vibration OH, centrée sur une fréquence ν qui varie en fonction de la concentration dans l'intervalle 3100-3180 cm^{-1} , on constate en particulier que son intensité croît rapidement par rapport à l'intensité de la raie de référence lorsque la température diminue. Ceci est la signature de l'existence dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ de liaisons hydrogène de type OH...N caractérisant une association entre molécules d'eau et de MMH.

Bien que la structure de la phase solide stable du composé défini MMH-H₂O ne soit pas encore connue, nous pouvons penser par analogie au travail structural réalisé sur le composé défini N₂H₄-H₂O [4], que les associations des molécules MMH et H₂O se font préférentiellement par l'intermédiaire des liaisons hydrogène OH...N sans pour autant exclure la présence des liaisons hydrogène NH...O déjà évoquées dans le paragraphe précédent.

Dans la figure IV-7, on remarque que l'enthalpie de formation des liaisons hydrogène OH...N calculée à partir de la pente de la courbe $\ln\left(\frac{I_{ref}}{I_{OH...N}}\right)$ en fonction de $1/T$ dans le domaine de température 298-360K où cette variation est linéaire présente un maximum au voisinage du mélange équimolaire d'eau et de MMH et diminue au fur et à mesure que l'on s'écarte de cette composition. Cette évolution semble pouvoir être rapprochée de celle relative au taux de l'espèce monohydrate de MMH définie dans le modèle d'associations moléculaires et qui présente approximativement la même variation en fonction de la fraction molaire en MMH (Chapitre I, figure I-3).

Par le même raisonnement que celui du paragraphe précédent, on peut remarquer que la formation du monohydrate de MMH (MMH-H₂O) se fait au détriment de l'existence dans la solution de monomère MMH. L'évolution du rapport $\frac{I_{OH...N}}{I_{ref}}$ semble révélatrice de la variation du taux de molécules de monohydrate de MMH par rapport à un état initial donné. Il semblait instructif de comparer l'évolution expérimentale de ce rapport $\frac{I_{OH...N}}{I_{ref}}$ avec la concentration x de la solution à l'évolution théorique en fonction de ce même paramètre x du rapport constitué par le taux τ_{mh} de monohydrate de MMH sur le taux τ_m de monomère de MMH déterminé à partir du modèle théorique d'associations moléculaires. Ces courbes sont représentées respectivement sur les figures IV-8 et IV-9.

De manière analogue aux résultats obtenus pour l'étude des liaisons hydrogène $\text{NH}\dots\text{N}$, on trouve une grande similitude dans la forme des courbes obtenues, ce qui semble traduire un accord qualitatif mais significatif entre nos données expérimentales et théoriques. Il est très difficile de comparer quantitativement les résultats obtenus pour les mêmes raisons que celles évoquées pour l'étude des liaisons $\text{NH}\dots\text{N}$.

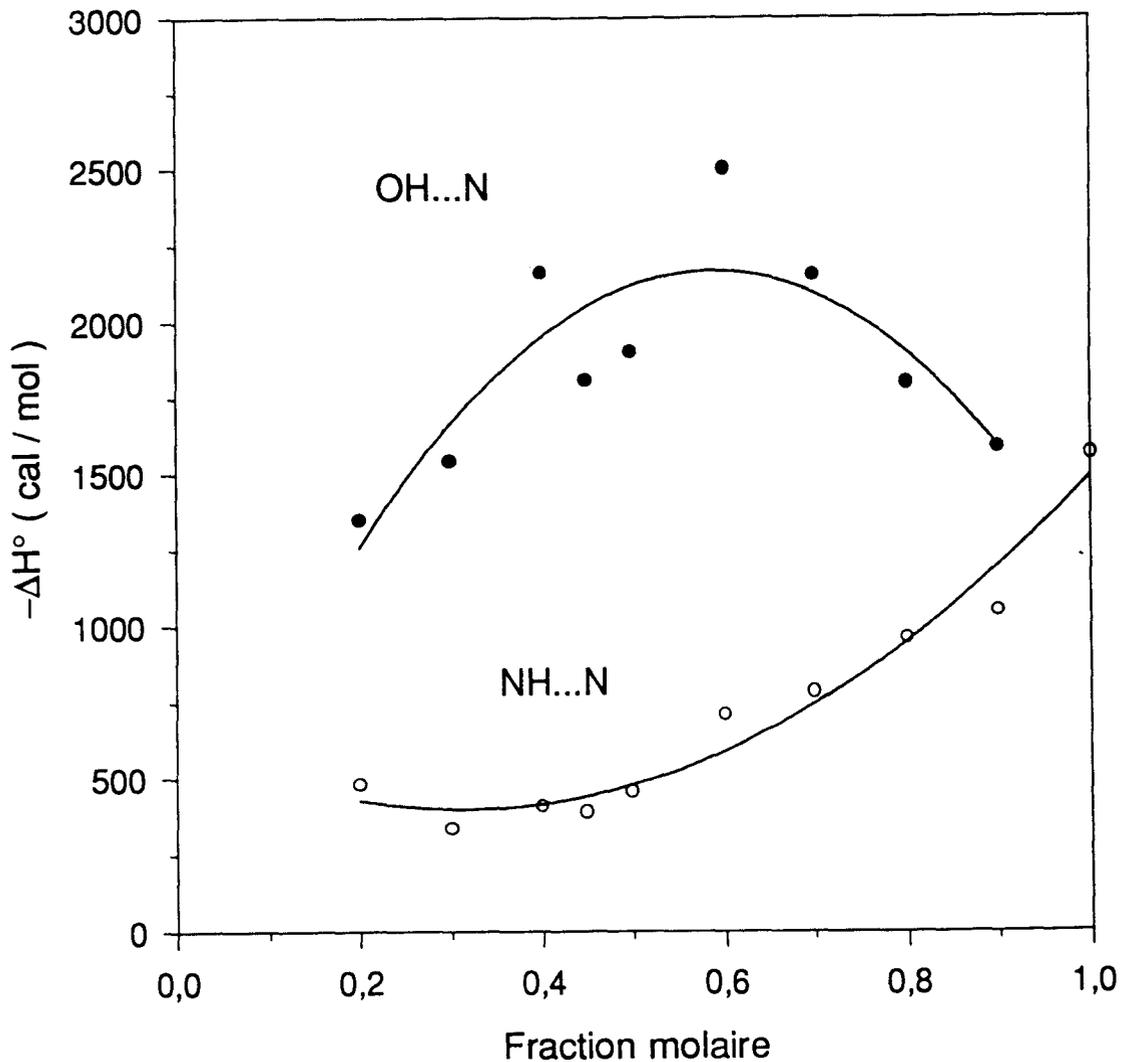


Figure IV-7 : Enthalpie de formation des liaisons hydrogène $\text{NH}\dots\text{N}$ et $\text{OH}\dots\text{N}$ en fonction de la fraction molaire de MMH. Les courbes en trait plein servent de guide pour l'oeil.

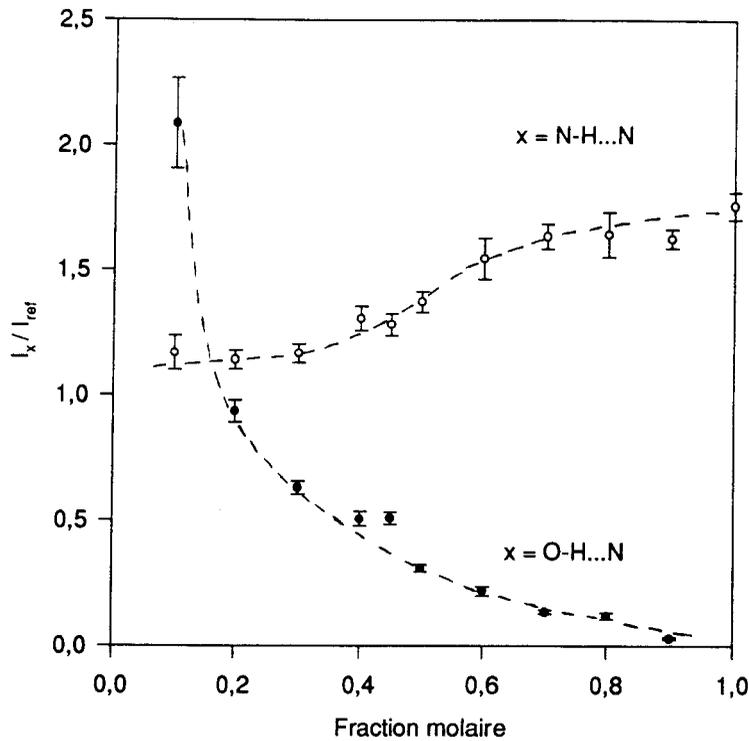


Figure IV-8 : L'évolution des rapports relatifs d'intensité $\frac{I_{\text{NH...N}}}{I_{\text{ref}}}$ et $\frac{I_{\text{OH...N}}}{I_{\text{ref}}}$ en fonction de la fraction molaire à $T = 298$ K.
 ---- : guide pour l'oeil.

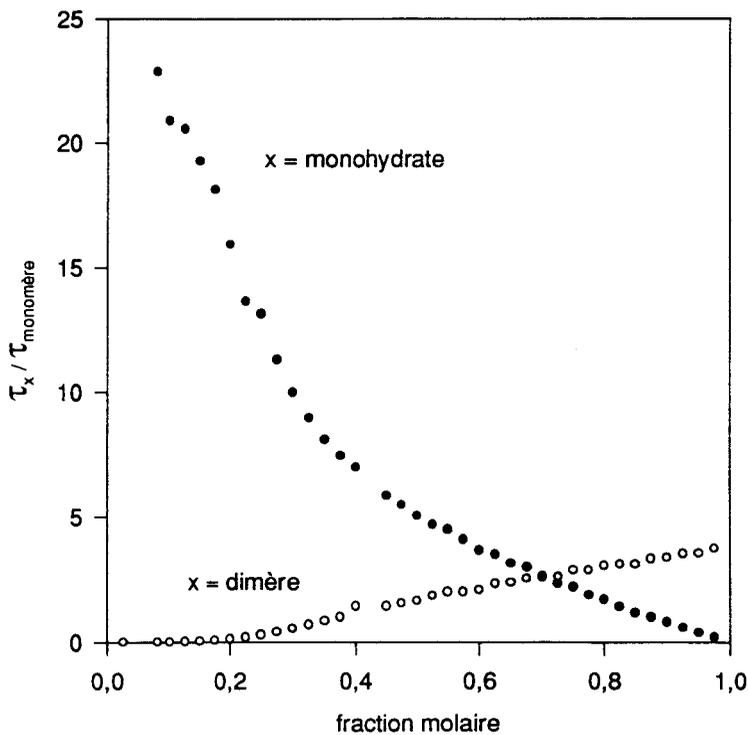


Figure IV-9 : Evolution des rapports théoriques relatifs $\frac{\tau_d}{\tau_m}$ et $\frac{\tau_{mh}}{\tau_m}$ en fonction de la fraction molaire (modèle).

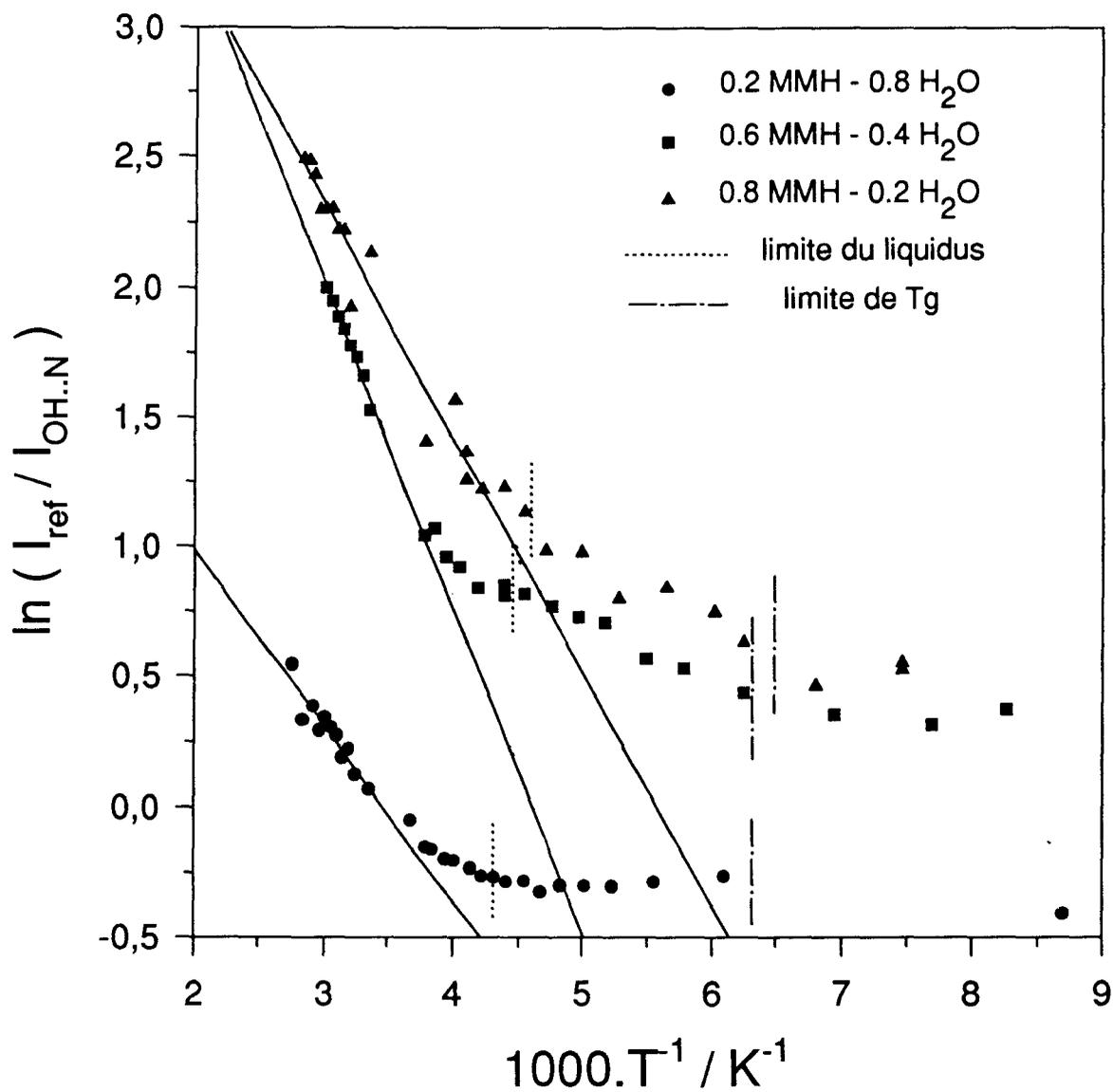


Figure IV-10 : Dépendance en température de l'intensité Raman relative des raies d'élongation O-H et N-H.

Nous ne pouvons pas aller plus loin dans ce travail tant que plusieurs points expérimentaux sont encore mal élucidés :

1- Les associations moléculaires dans l'eau pure (en particulier les liaisons hydrogène OH...O) sont difficiles à interpréter complètement. Le spectre Raman de l'eau et les solutions aqueuses dans la région d'élongation O-H a déjà été le thème de nombreuses discussions [5-9]. Il est probable que pour les fortes concentrations en eau, le spectre Raman des vibrations OH...O vienne se superposer à celui des vibrations OH...N et perturber ainsi notre détermination expérimentale de l'enthalpie de formation de ces liaisons OH...N.

2- Le taux des OH libres présent dans chaque composition et son évolution en fonction de la température semble difficile à tracer expérimentalement compte tenu de la complexité à ajuster de manière fiable les raies Raman correspondantes.

3- Le coefficient de proportionnalité entre l'intensité diffusée d'une raie Raman et la quantité de matière qui lui correspond.

4- Nous n'avons pas pu mettre en évidence par nos expériences de diffusion Raman l'existence d'un trihydrate de MMH pourtant prévu dans le modèle théorique. Il est envisageable que cette entité résulte elle aussi d'une association entre molécules d'eau et de MMH par des liaisons hydrogène de type NH...O (une molécule de MMH possède 3 atomes d'hydrogène liés à des atomes d'azote). La raie Raman d'élongation correspondant à ces liaisons est probablement très voisine de celle correspondant aux liaisons NH...N, ce qui rend difficile la mise en évidence de cette espèce. L'existence de deux contributions NH...N et NH...O semble néanmoins plausible dans la mesure où nous avons vu au paragraphe II-1-a que l'enthalpie de formation que nous avons attribué alors aux seules liaisons NH...N n'était pas nulle aux fortes concentrations en eau contrairement aux prévisions du modèle.

II-2-b) Remarques

1- Pour tous les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ étudiés (sauf $x=0.2$ mole), l'enthalpie de formation (en valeur absolue) des liaisons hydrogène OH...N décroît lorsque la température décroît et tend vers une valeur nulle quand on s'approche de la température de transition vitreuse T_g . Autrement dit, plus la température est basse, plus le nombre de liaisons hydrogène OH...N est grand, mais plus il est difficile d'en créer de nouvelles.

Pour la concentration $x=0.2$ mole, l'enthalpie de formation des liaisons hydrogène OH...N devient pratiquement nulle quand on s'approche de la courbe du liquidus, avant d'atteindre T_g .

Le comportement des liaisons hydrogène OH...N (et NH...N) près de T_g joue un rôle important dans les problèmes de fragilité dont nous discuterons ultérieurement (Chapitre V).

2- Rares sont les valeurs que l'on trouve dans la littérature de l'enthalpie de formation ΔH^0 des liaisons hydrogène déterminée par diffusion Raman. Le tableau IV-1 regroupe le ΔH^0 de formation de quelques types de liaisons hydrogène trouvées dans la littérature (OH...O, NH...N) comparé à celui que nous avons calculé pour les liaisons hydrogène OH...N et NH...N dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$.

Il est difficile de pouvoir comparer les valeurs de ΔH^0 déterminées à partir de deux techniques expérimentales différentes.

Les enthalpies de formation des liaisons hydrogène NH...N dans le cas de l'hydrazine pur et la MMH pure sont très voisines dans des domaines de températures identiques.

Liaison hydrogène	type de composé	$ \Delta H^\circ $ (Kcal/mol)	Température (K)	Méthode utilisée
OH...O	Ethanol	4	268-333	Constante diélectrique [3]
OH...O	eau	3	?	pression de vapeur [3]
NH...N	hydrazine	1.5	300-350	Raman [9]
NH...N	MMH	1.6	300-360	Raman ce travail
OH...N	0.6MMH-0.4H ₂ O	2.5	300-360	Raman ce travail

Tableau IV-1 : Valeurs sélectionnées de $|\Delta H^\circ|$ (Kcal/mol).

II-3) Fréquences et Largeurs

Nous avons représenté dans la figure IV-11, l'évolution de fréquences et de largeurs des trois raies qui nous ont principalement servi au cours de ce travail : NH...N, OH...N et la raie de référence NH en fonction de la composition en MMH. On constate que pour :

- La raie NH...N : En passant de la MMH aux mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$, on constate un glissement quasi-systématique vers les hautes fréquences (20cm^{-1}). Ce

comportement peut être expliqué par un raisonnement similaire à celui utilisé pour l'étude en fonction de la température de ces liaisons dans la MMH pure. En effet, on peut envisager raisonnablement que l'augmentation de la concentration en eau "isole" de plus en plus les molécules de MMH les unes des autres. Pour un volume donné, le nombre de molécules MMH liées entre elles par liaisons hydrogène NH...N décroît à mesure que la fraction molaire x diminue et par conséquent, la longueur des chaînes de ces molécules en présence dans la solution diminue (ou selon l'autre hypothèse évoquée au paragraphe I-2 de ce chapitre, la distance $R_{N...N}$ augmente). Cette réduction de la longueur moyenne des chaînes (ou l'augmentation de la distance moyenne $\bar{R}_{N...N}$) entraîne alors l'augmentation de la fréquence de vibration NH...N qui leur est associée. La largeur varie faiblement entre 20 et 25 cm^{-1} et présente un maximum au voisinage de la valeur $x=0.6$ mole. Ce comportement peut paraître en désaccord avec le fait que la longueur des chaînes diminue (ou la distance $R_{N...N}$ augmente) avec x donc avec le fait que la distribution de taille de ces chaînes (ou de la distance $R_{N...N}$) diminue ce qui devrait entraîner une diminution de la largeur de la raie. En fait, il est fort probable que l'existence de vibration NH...O dont la fréquence serait voisine de celle des liaisons NH...N vienne perturber le phénomène étudié et provoquer cette évolution.

- La raie OH...N : Un glissement important vers les hautes fréquences (180cm^{-1}) et un élargissement remarquable (150cm^{-1}) quand x diminue. Les caractéristiques des liaisons hydrogène OH...N sont certainement perturbées par la présence de liaisons hydrogène OH...O dans les fortes concentrations en eau. Nous ne voyons ici en fait certainement que l'enveloppe de ces deux vibrations dont l'une (OH...O) augmente fortement en intensité par rapport à l'autre (OH...N) lorsque x diminue. La contribution de ces deux composantes larges aux spectres Raman peut alors expliquer ces évolutions de largeur et de fréquence à mesure que la concentration x en MMH diminue.

- La raie de référence : La fréquence augmente très légèrement de 4cm^{-1} quand x diminue. La largeur diminue de 5cm^{-1} dans le même intervalle de concentrations.

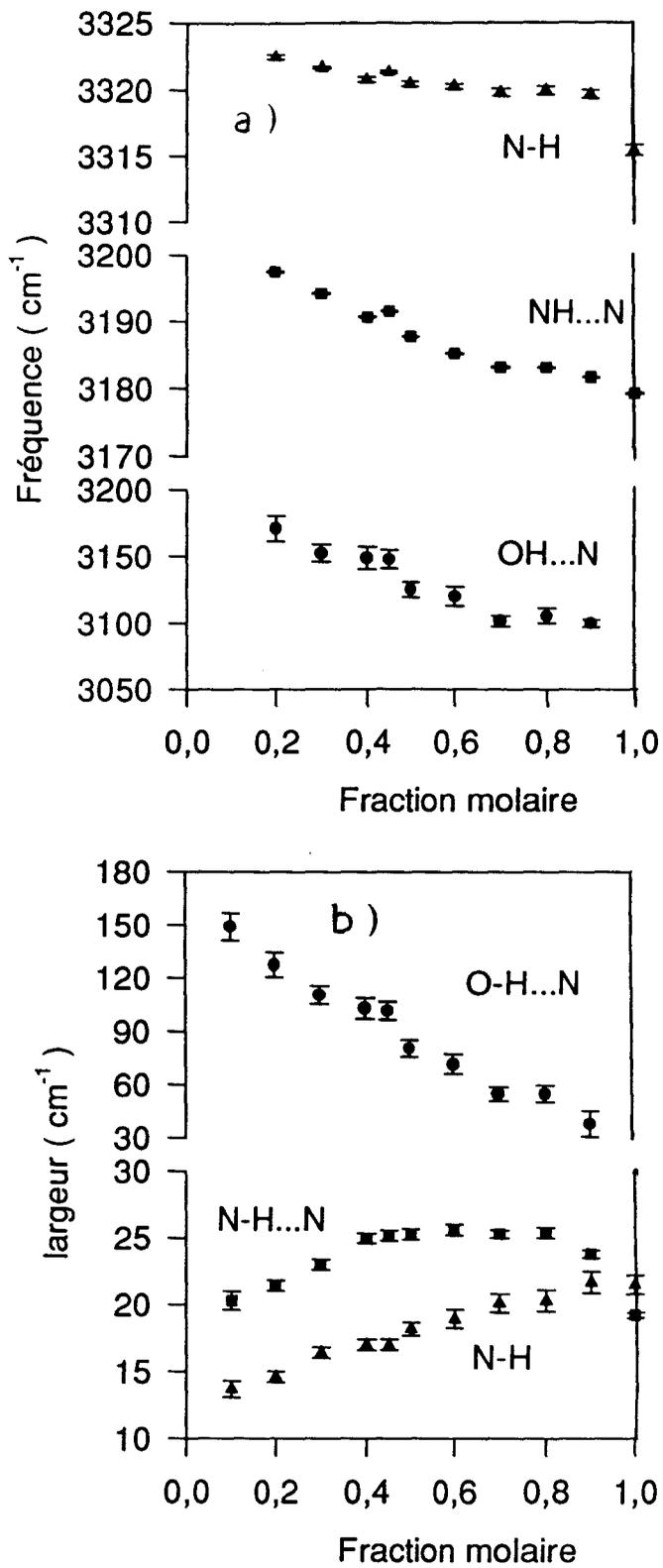


Figure IV-11 : Evolution des fréquences (a) et largeurs (b) des raies O-H...N, N-H...N et N-H en fonction de la fraction molaire ($T=298\text{K}$).

Ce phénomène est à rapprocher de celui observé dans l'étude en fonction de la température de la MMH pure où nous avons remarqué que la fréquence de la raie de référence était sensible aux "modifications d'environnement" induites par l'existence de liaisons hydrogène en nombre plus ou moins important.

III) Conclusion

Les spectres de diffusion Raman des mélanges binaires eau-monométhylhydrazine (H_2O -MMH) ont été réalisés en fonction de la température dans l'intervalle $2600\text{-}3800\text{cm}^{-1}$ correspondant en particulier aux raies d'élongation OH et NH afin d'analyser les différents types de liaisons hydrogène pouvant apparaître dans ces composés en fonction de la composition du mélange.

Nous avons en particulier pu mettre en évidence l'existence de liaisons hydrogène de type NH...N caractéristiques d'une association entre les molécules de MMH. Nous avons également pu calculer l'enthalpie de formation de ces liaisons pour différentes concentrations en MMH et suivre son évolution avec la température.

Un travail identique réalisé sur les liaisons hydrogène de type OH...N nous a également révélé la présence d'associations entre molécules d'eau et de MMH.

L'ensemble de ces résultats a pu être comparé à un modèle théorique décrivant l'évolution relative des différentes associations moléculaires en présence dans le liquide (dimère MMH, monohydrate de MMH, trihydrate de MMH). Une évolution similaire des données issues du calcul et de l'expérience a en particulier pu être observée dans le cas des associations MMH-MMH et MMH- H_2O .

L'ensemble des résultats relatifs à l'évolution des enthalpies de formation des liaisons hydrogène NH...N et OH...N en fonction de la température nous servira également dans l'interprétation des variations de la capacité calorifique au niveau de la transition vitreuse dans les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ en connexion avec la fragilité de ces composés. Cette étude fera l'objet du chapitre V.

Ce travail nous a permis en outre de cerner les problèmes inhérents à ce type d'analyse. L'existence dans les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ de différents types de liaisons hydrogène dont les fréquences d'élongation sont parfois voisines complique en effet fortement nos interprétations. Il est évident que des expériences complémentaires en utilisant de la MMH partiellement ou totalement deutérée mélangée à H_2O ou D_2O devrait nous apporter des informations importantes pour approfondir ce travail.

La détermination de la structure des phases solides métastables et stable du monohydrate de MMH sera également nécessaire pour vérifier si l'hypothèse de l'association des molécules d'eau et de MMH par l'intermédiaire de liaisons $\text{NH}\dots\text{O}$ est vérifiée ou non pour cette concentration $x=0.5$.

Références

- [1] J.R. Durig et al, J.Chem.phys, V50, n°3, (1969).
- [2] A.Laachach, thèse de doctorat d'état es sciences, Lyon, France, n°89-21 (1989).
- [3] G.C.Pimentel, A.L.McClellan, The hydrogen bond, W.H. Freeman et Co., San Francisco, (1960).
- [4] M.Foulon, M.Muller, Y.Guinet, M.H.Lahalaouti, H.A.J. Oonk and J.C.Van Miltenburg, Procceding of CALPHAD XIX Noordwijkerout (Pays bas), 18 au 22 juin (1990).
- [5] M.I.S. Sastry et S. Singh, J. molecular structure 158 (1987) 195-204.
- [6] K.Furic et al, J. molecular structure, 267 (1992) 39-44.
- [7] G.R. Choppin, J. molecular structure, 45 (1978) 39-54
- [8] J.R. Sherer et al, J. phys.chem, V78, n°13, (1974).
- [9] J.R. Durig, S.F. Bush et E.E. Mercer, J.Chem.phys, V44, n°11, (1966).

Chapitre V

**FRAGILITE DES LIQUIDES
VITRIFIABLES (MMH)_x-(H₂O)_{1-x}**

Chapitre V

FRAGILITE DES LIQUIDES VITRIFIABLES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

I) Classification des liquides vitrifiables

I-1) Par la viscosité

I-2) Par les grandeurs thermodynamiques

I-3) Limite de Kauzmann

I-4) Théorie phénoménologique

II) Les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

II-1) Mesures calorimétriques

II-1-a) Etude de la transition vitreuse par Analyse Enthalpique Différentielle

II-1-a-1) Mode opératoire

II-1-a-2) Résultats

II-1-a-3) Remarque

II-1-b) Calcul des rapports $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

II-2) Données de viscosité : fragilité

II-3) Caractéristiques des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

III) Conclusion

I) CLASSIFICATION DES LIQUIDES VITRIFIABLES [1-3]

I-1) Par la viscosité

Dans les liquides, parmi les propriétés fréquemment étudiées on trouve la viscosité. Il est ainsi devenu admis qu'une large variété de données de viscosité peut être organisée d'une manière utile dans une représentation d'Arrhénius en utilisant comme référence la température à laquelle la viscosité atteint une grande valeur, habituellement 10^{13} poise. Cette valeur est fréquemment associée à la transition vitreuse de température T_g .

Le diagramme d'Angell est devenu une base de la classification des liquides où peuvent apparaître différents types de liaisons ou interactions que l'on trouve dans les solides (Tableau V-1) :

Type de liaison	Nature du composé
covalente	SiO_2 , $\text{Na}_2\text{O}-2\text{SiO}_2$
ionique	$69\text{ZnCl}_2-31\text{PyCl}$, CaKNO_3
métallique	ZnCl_2
Van Der Waals	O-terphényl, carbonate de propylène
hydrogène	EtOH, propanol

Tableau V-1 : Exemples des verres formés pour différents types de liaisons.

Pour un liquide donné, la variation de la viscosité avec la température est, le plus souvent, ajustée sur la base d'une équation modifiée de Vogel-Tammann-Fulcher (V-T-F) :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp\left(\frac{D \cdot T_0}{T - T_0}\right) \quad (1)$$

où η_0 , T_0 , D sont des paramètres ajustables.

Sur le diagramme d'Angell (figure V-1) sont tracés les variations du logarithme de la viscosité en fonction de T_g/T pour différents liquides.

"La position" d'un liquide donné à l'intérieur du diagramme peut être interprétée en fonction de la résistance de l'ordre à courte ou à moyenne portée dans la structure initiale du verre sous l'effet thermique correspondant à l'augmentation de la température au dessus de T_g . Les liquides ayant une structure qui résiste aux dégradations thermiques possèdent de grands paramètres D (~ 100) et sont appelés liquides "forts". La viscosité a alors un comportement Arrhénien. Ceux avec des valeurs faibles de D (< 10) sont appelés liquides "fragiles" [1].

T_0 désigne la température à laquelle la viscosité diverge. Le rapport $\frac{T_g}{T_0}$ varie en fonction de la valeur de D (voir tableau V-2).

I-2) Principe calorimétrique

Il existe une corrélation entre l'amplitude du saut de la capacité calorifique au niveau de T_g et la classification d'Angell des liquides vitrifiables basée sur les données de viscosité.

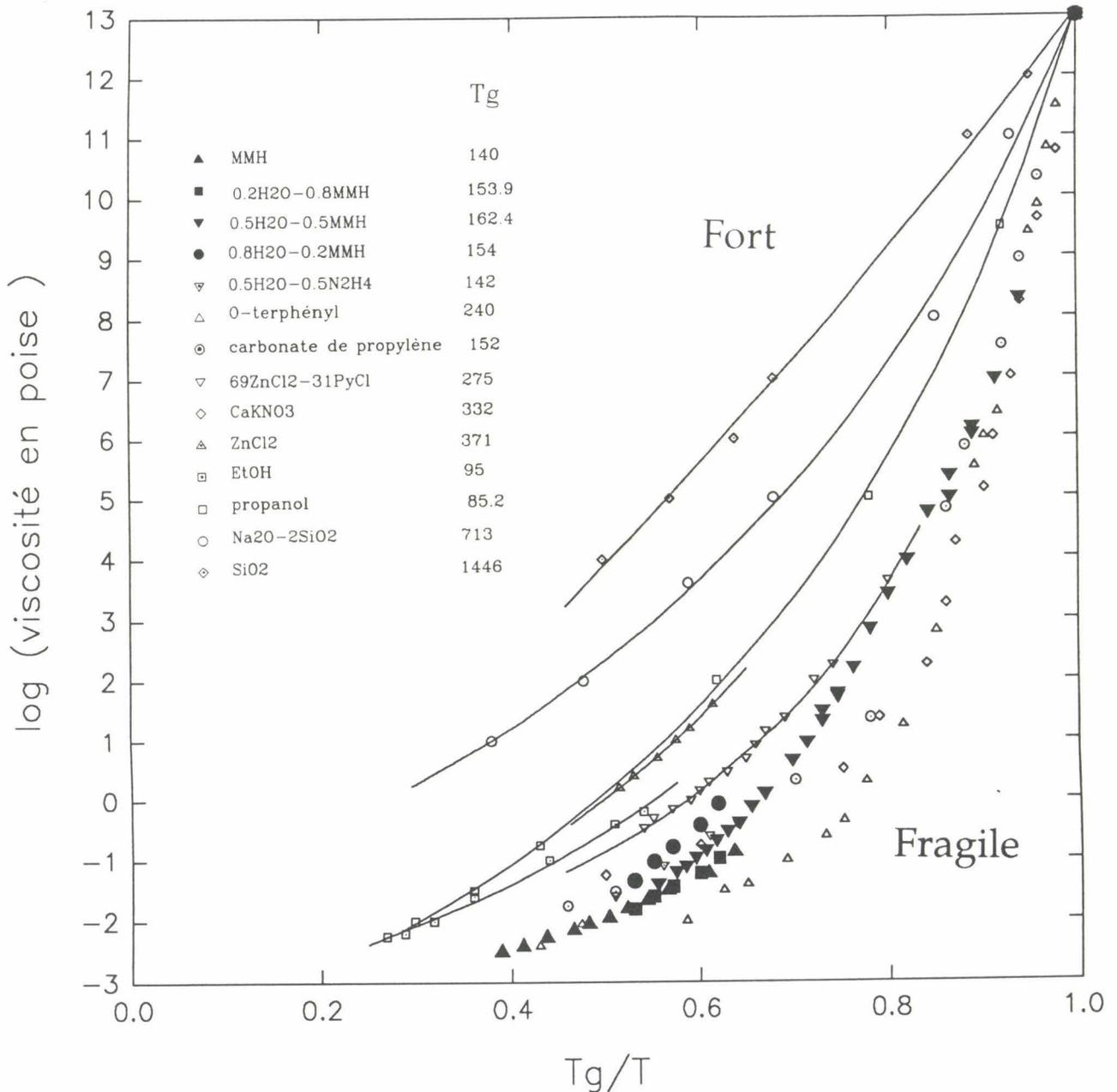


Figure V-1 : Représentation des mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ dans le diagramme d'Angell fort-fragile regroupant les données de viscosité d'une variété de liquides formant des verres en fonction de la température réduite $\frac{T_g}{T}$, où T_g est défini comme la température à laquelle la viscosité $\eta = 10^{13}$ poise [1-3]. T_g est déterminée facilement par analyse enthalpique différentielle.

Les liquides "forts" sont majoritairement des réseaux tétraédriques ou covalents très stables et manifestent leurs résistances aux dégradations structurales par un petit changement de la capacité calorifique au niveau de Tg (~10%).

Au contraire, les liquides fragiles qui manifestent généralement de grandes augmentations de la capacité calorifique (60-80%) au niveau de Tg sont souvent des liquides de caractère ionique ou aromatique.

Pourtant, aucune prédiction fiable de la fragilité à partir du caractère structural est possible actuellement. Par exemple, pour les alcools qui se situent dans une région intermédiaire de fragilité sur le diagramme d'Angell, le saut de la capacité calorifique au niveau de Tg est souvent important par rapport à d'autres liquides fragiles. Evidemment, quelques particularités associées aux liaisons hydrogène (qui sont fréquemment observées dans les liquides ayant une grande capacité à former des verres) demandent des explications spécifiques. Ce cas sera détaillé dans la suite de ce paragraphe.

I-3) Limite de Kauzmann

La différence d'entropie (figure V-2) entre le liquide sous refroidi et le cristal à n'importe quelle température pour $T < T_f$ s'exprime comme :

$$\Delta S(T) = S_{\text{liq}} - S_{\text{cristal}} = \frac{L_f}{T_f} - \int_T^{T_f} (C_{p,l} - C_{p,c}) \cdot \frac{dT}{T}$$

où L_f et T_f désignent respectivement la chaleur latente de fusion et la température de fusion du composé, et $C_{p,l}(T)$ ainsi que $C_{p,c}(T)$ les évolutions en température des capacités calorifiques du liquide et du cristal.

Kauzmann a montré à partir des données thermodynamiques de divers composés moléculaires vitrifiables que lorsque la capacité calorifique du liquide par rapport à celle du cristal est importante, l'écart d'entropie entre la phase liquide sous refroidi et la phase cristalline stable $\Delta S(T)$, peut s'annuler à une température non loin de T_g appelée température de Kauzmann T_k ($T_k < T_g$). Le liquide sous refroidi et le cristal auraient la même entropie dans la limite où le liquide est refroidi lentement, mais sans cristallisation, afin d'éviter la vitrification qui apparaît à T_g au cours d'un refroidissement normal. T_k est considérée comme la limite théorique de la transition vitreuse T_g . L'accroissement des temps de relaxation à ces températures rend cette limite inaccessible à l'expérience.

Dans le cas des liquides fragiles, une soudaine décroissance de la capacité calorifique apparaît au niveau de T_g et on évite l'absurdité thermodynamique $\Delta S < 0$ (paradoxe de Kauzmann) due à la rapidité avec laquelle l'entropie du liquide sous refroidi approche la valeur correspondante du cristal (figure V-2).

à $T=T_k$, $\Delta S=0$ on a alors,

$$\frac{L_f}{T_f} = \int_{T_k}^{T_f} \frac{C_{pl} - C_{pc}}{T} \cdot dT \quad (2)$$

La température de Kauzmann T_k peut être donc déterminée à partir de la relation (2) connaissant les données de la capacité calorifique de la phase solide et liquide sous refroidi et de l'entropie de fusion du composé considéré.

A titre d'exemple, le tableau V-2 regroupe les valeurs de $\frac{T_g}{T_0}$ et $\frac{T_g}{T_k}$ de certains liquides choisis parmi les cas extrêmes du diagramme d'Angell trouvés dans la littérature. On note ici que T_k et T_0 sont peu différentes pour les liquides fragiles.

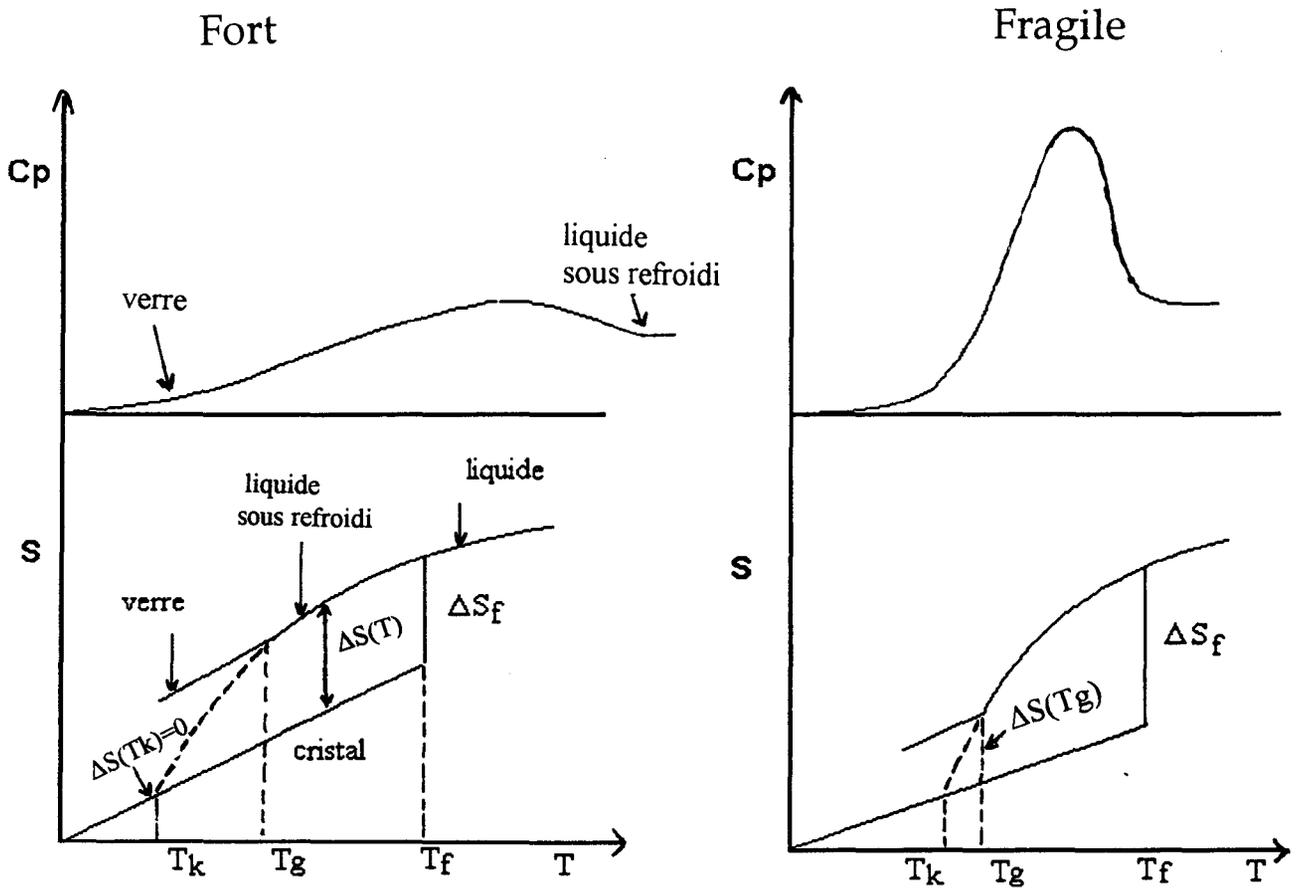


Figure V-2 : Représentation schématique des Caractéristiques thermodynamiques des liquides forts et fragiles [2].

	alcools éthanol ou glycérol [4,5,6]	liquides "fragiles" carbonate de propylène ou $\text{La}_2\text{O}-3\text{B}_2\text{O}_3$ [1,7]	liquides "forts" As_2Se_3 [8,9]
D	13	3.2	33
$\frac{T_g}{T_0}$	1.35	1.12	1.86
$\frac{T_g}{T_K}$	1.37	1.11	1.93

Tableau V-2 : Valeurs de $\frac{T_g}{T_0}$ et $\frac{T_g}{T_K}$ de certains liquides représentant les différents cas de fragilité caractérisée par le coefficient D dans la relation de V-T-F.

I-3) Théorie phénoménologique

La relation de V-F-T qui décrit le comportement visqueux des liquides vitrifiables est corrélée aux propriétés thermodynamiques au niveau de T_g , qui reflètent d'une manière indirecte les propriétés structurales.

Les modèles classiques qui permettent de lui donner un fondement théorique sont ceux du volume libre de Cohen et turnbull [10,11] et des relaxations coopératives de Gibbs, Di Marzio [12] et Adam [13].

C'est ce dernier modèle que nous allons développer dans ce paragraphe.

L'écoulement visqueux résulte de réarrangements coopératifs des groupes de particules. Chaque groupe est supposé agir indépendamment des autres, mais la taille minimale dépend de la température. En évaluant la relation entre la taille minimale du groupe de particules et l'entropie de configuration du liquide, Adam et Gibbs ont établi pour la viscosité la relation suivante [13]:

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \frac{C \cdot \Delta\mu}{T \cdot S_c} \quad (3)$$

S_c représente l'entropie de configuration, C est une constante et $\Delta\mu$ un terme qui représente la barrière de l'énergie libre que doit surmonter le liquide au cours du réarrangement des particules.

Pour les liquides "forts", la variation de la capacité calorifique au niveau de T_g est très faible. Dans ce cas, la loi de variation de l'entropie du liquide en fonction de la température change faiblement, et l'équation (3) s'écrit tout simplement sous la forme de la loi d'Arrhénius.

Par contre, dans les liquides fragiles, l'augmentation de la capacité calorifique au niveau de la transition vitreuse montre que l'entropie de configuration évolue plus rapidement au dessus de T_g . Ceci ajoute une dépendance en température à la loi exponentielle.

Enfin, si d'après Kauzmann l'entropie configurationnelle tend à s'annuler à une température finie T_k , alors toutes les caractéristiques nécessaires pour relier la théorie à la relation empirique de V-T-F sont présentes. En effet, l'équation (3) peut se transformer d'une manière identique à l'équation (1) si S_c est exprimé sous la forme intégrale :

$$S_c = \int_{T_k}^T \frac{\Delta C_p(T)}{T} \cdot dT = K \cdot \frac{T - T_k}{T \cdot T_k}$$

où la quantité ΔC_p présente une dépendance hyperbolique en fonction de la température ($\Delta C_p = \frac{K}{T}$, équation vérifiée expérimentalement dans plusieurs composés [1]).

L'équation (3) devient alors :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \left[\frac{C \cdot \Delta\mu}{K} \cdot \frac{T_k}{(T - T_k)} \right]$$

$$= \eta_0 \cdot \exp \left[D \cdot \frac{T_0}{(T - T_0)} \right] \quad (\text{relation de V-T-F})$$

avec $T_k = T_0$ (Ceci corrobore l'hypothèse souvent admise selon laquelle la température à laquelle la viscosité diverge T_0 est proche de la température de Kauzmann T_k).

A partir de ce développement, la quantité D qui caractérise la fragilité du liquide dans l'équation (1), contient en plus d'une constante, deux paramètres : un paramètre thermodynamique (K lié à la variation de la C_p) et un paramètre cinétique ($\Delta\mu$).

Le cas d'un liquide moins fragile avec un grand ΔC_p peut être interprété par l'existence de grandes barrières d'énergie $\Delta\mu$. De telles barrières existent si le réarrangement des molécules au cours du processus de relaxation entraîne une rupture de certaines liaisons spécifiques.

Le comportement exceptionnel des alcools (peu fragile et un grand ΔC_p) peut être interprété en ces termes, puisque le réarrangement des molécules, en plus de développer l'ordre local du liquide pour donner une densité de fluctuation favorable, va engager la rupture d'une ou plusieurs liaisons hydrogène entre les unités moléculaires.

II) LES MELANGES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

D'une façon générale, il faudra mieux comprendre le rôle joué par les associations moléculaires dans l'évolution, en fonction de la température, de la viscosité des différentes solutions et dans le processus de vitrification des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$.

II-1) Mesures calorimétriques

Les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ présentent une grande aptitude à la vitrification même pour des refroidissements lents ($dT/dt < 1K/mn$). De plus, l'étude des mécanismes de transformation de phase observé au chauffage après trempe de l'échantillon étudié est relativement aisée en temps réel par rapport à d'autres composés de la même famille des alkyldiazines (MMH pure, $N_2H_4-H_2O$ etc...). Les problèmes de nucléation et de croissance des phases solides stable ou métastable obtenues en fonction du traitement thermique appliqué ont en particulier été largement étudiés dans le cas du monohydrate de la monométhyldiazine par N.Lebrun [14] et V.Palumbo [15].

Dans ce travail, notre objectif n'est pas de mener une étude systématique de la transition vitreuse dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$, mais de déterminer simplement ses caractéristiques thermodynamiques : T_g (température de transition vitreuse) et ΔC_p (saut de la capacité calorifique au niveau de T_g) en fonction d'un seul paramètre : la concentration en MMH . Ces deux grandeurs vont nous servir par la suite lors de l'étude de la fragilité de ces mélanges (classification d'Angell).

II-1-a) Etude de la transition vitreuse par Analyse Enthalpique Différentielle

II-1-a-1) Mode opératoire

Afin de pouvoir comparer les résultats obtenus pour les différentes concentrations étudiées, nous avons toujours utilisé le même mode opératoire :

- Refroidissement de 273 à 120K à la vitesse de 10K/mn.
- Stabilisation quelques minutes, puis réchauffement à la même vitesse. La capsule est maintenue pendant quelques minutes à 273K avant toute nouvelle expérience.

II-1-a-2) Résultats

L'ensemble des résultats obtenus à partir des thermogrammes dont deux sont présentés sur la figure V-3 permet d'établir que :

La courbe d'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de la concentration (figure V-4-a) présente un maximum au voisinage de la concentration $x=0.4$ mole et une dissymétrie vers les hautes concentrations en monométhylhydrazine. Ce comportement est analogue à celui de la viscosité présenté au chapitre I, § II.

Par contre le saut de la capacité calorifique ΔC_p mesuré au voisinage de T_g et représenté sur la figure V-4-b évolue d'une manière monotone croissante quand la concentration en MMH augmente (1.22J/g.K pour $x=0.2$ mole, 1.70J/g.K pour $x=0.9$ mole).

Les barres d'erreurs ont été fixées à 1K (pour T_g) et 0.1J/g.K (pour ΔC_p).

L'ensemble des résultats est regroupé dans le tableau V-3, y compris pour les corps purs MMH et H₂O [16].

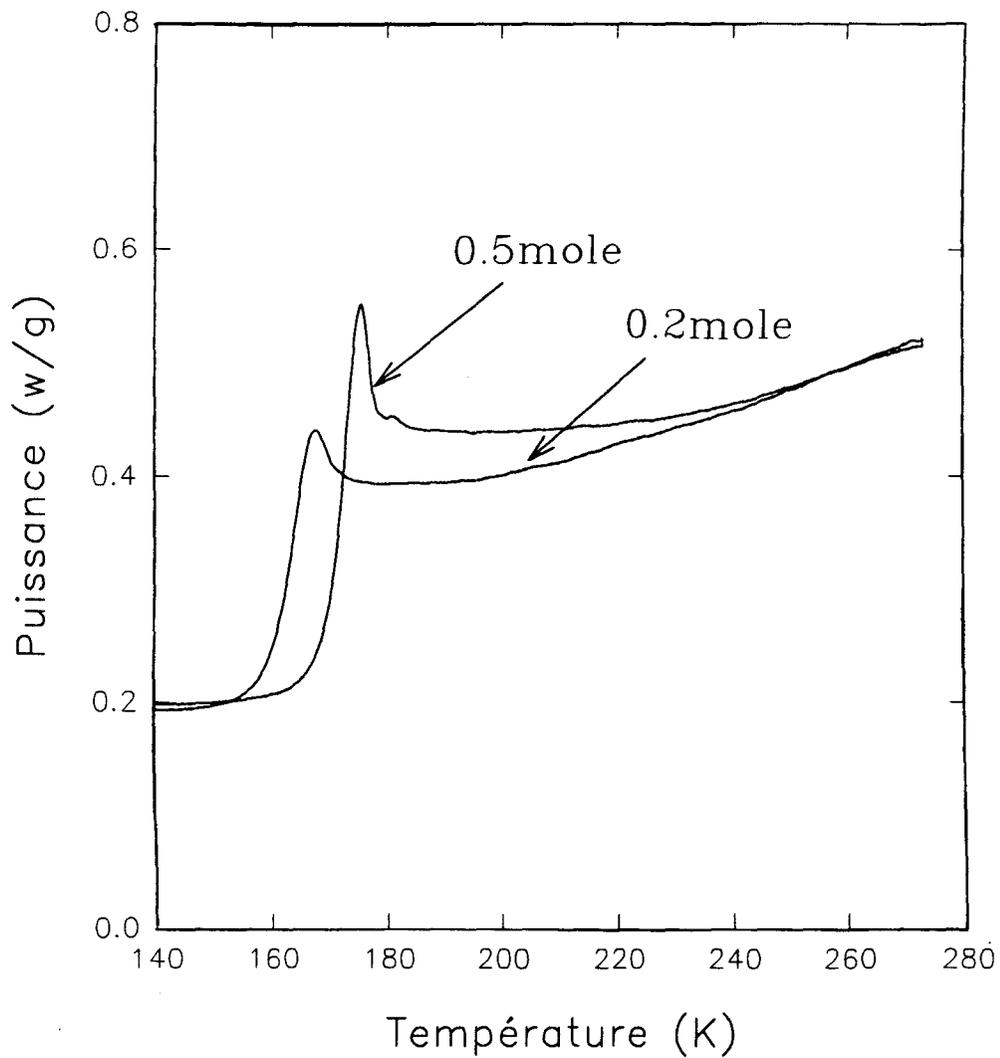


Figure V-3 : Exemple de thermogrammes d'A.E.D obtenus au réchauffement (10K/mn) pour deux concentrations en MMH ($x=0.2\text{mole}$ et $x=0.5\text{mole}$).
Le refroidissement a été effectué à 10K/mn.

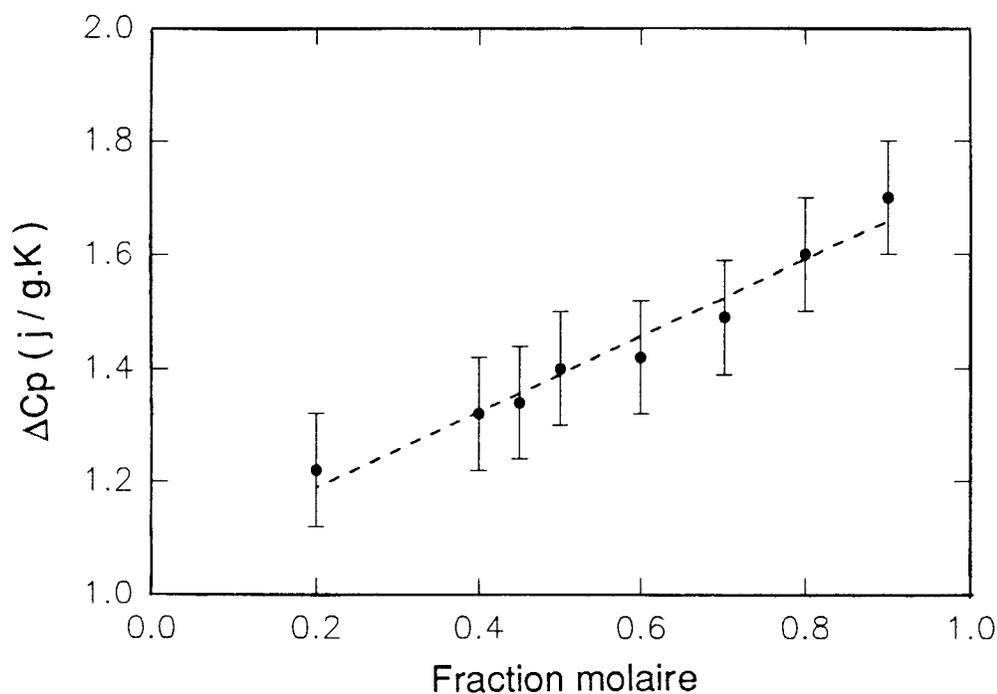
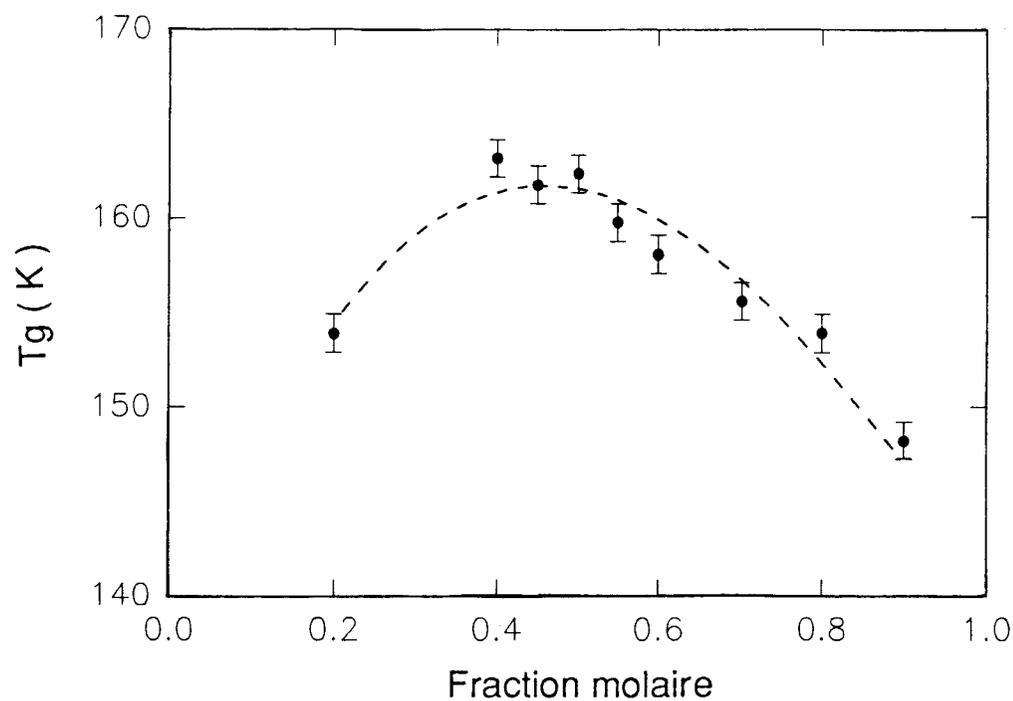


Figure V-4 : Evolution en fonction de la fraction molaire de MMH dans les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ de :

a) la température de transition vitreuse T_g

b) le saut de capacité calorifique ΔC_p au niveau de T_g

La descente et la remontée en température ont été effectuées à la même vitesse de 10K/mn.

--- : guide pour l'oeil

On constate en particulier, même si les conditions expérimentales sont légèrement différentes, que la transition vitreuse apparaît aux plus basses températures dans les corps purs MMH et H₂O que dans les autres mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x}. Les températures de T_g sont voisines (T_g=140K pour MMH et T_g=136K pour l'eau).

L'écart maximum entre T_g pour l'ensemble des mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x} (~20K) n'est pas surprenant dans la mesure où ces mélanges se caractérisent par l'existence d'associations moléculaires (par l'intermédiaire de liaisons hydrogène) qui influencent également d'autres propriétés physico-chimiques : viscosité, masse volumique etc...

L'eau présente un saut de ΔC_p très faible ($\Delta C_p \sim 0.1 \text{ J/g.K}$) [16] par rapport à celui de la MMH "pure" ($\Delta C_p = 1.6-1.7 \text{ J/g.K}$) et celui des autres mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x} (voir tableau V-3).

Il sera intéressant d'élargir cette étude aux autres systèmes eau-hydrazine et eau-diméthylhydrazine afin de mieux comprendre la relation qui pourrait exister entre la transition vitreuse et d'autres propriétés physiques des mélanges alkyhydrazines : la viscosité, les associations moléculaires etc...

II-1-a-3) Remarque

Pour la concentration $x=0.5$ mole, nos valeurs calculées de $T_g=162.4\text{K}$ et $\Delta C_p=1.4\text{J/g.K}$ sont très voisines à celles déterminées par N.Lebrun [14] $T_g=161.8\text{K}$ et $1.4 < \Delta C_p < 1.5 \text{ J/g.K}$ (dans des conditions expérimentales très proches).

X	Tg (K)	ΔC_p (J / g.K)	refroidissement °/mn	réchauffement °/mn
Eau (x = 0) [16]	136	0.10	trempe très rapide	~ 30
0.2	154	1.22	10	10
0.4	163.2	1.32		
0.45	161.8	1.34		
0.5	162.4	1.40		
0.6	158.1	1.42		
0.7	155.6	1.49		
0.8	153.9	1.60		
0.9	148	1.70		
1	140 140	-- 1.6-1.7	10 (V.P) 40 (V.T)	10 10

Tableau V-3 : Caractéristiques (Tg et ΔC_p) de la transition vitreuse des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$.

Les signes suivants signifient :

-- la valeur est difficile à estimer

V.P la vitrification est partielle

V.T la vitrification est totale

II-1-b) Calcul des rapports $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

Le saut de capacité calorifique ΔC_p au niveau de T_g a été mesuré dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle (tableau V-3).

Connaissant la capacité calorifique absolue du verre (ou du cristal) à T_g ($C_{p,v}$) pour chaque concentration de MMH, celle du liquide métastable ($C_{p,m}$) est donnée simplement par :

$$C_{p,m} = \Delta C_p + C_{p,v} \quad (1)$$

Nous ne disposons pas actuellement des mesures de l'évolution de la capacité calorifique en fonction de la température pour l'ensemble des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$. Ces mesures sont en cours de réalisation par N.Lebrun (en post-doc au laboratoire de thermodynamique d'Utrecht) avec la collaboration de J.C Van Miltenburg.

Afin de déterminer la capacité calorifique de l'ensemble des mélanges à l'état vitreux près de T_g , nous avons fait l'hypothèse qu'elle est très voisine de la capacité calorifique de la MMH pure à la même température. La variation avec la température est tirée de la littérature [17,18] et reportée sur la figure V-5.

Exemple : $x = 0.5$ mole $T_g = 162.4$ K, on trouve (figure V-5) $C_{p,v} = 1.30$ J/g.K qui est très proche de celle déterminée expérimentalement par calorimétrie adiabatique $C_{p,v} = 1.31$ J/g.K (à $T_g = 157.3$ K [19]). Notre approximation est donc très correcte pour cette concentration. Il est à noter que les valeurs de T_g calculées dépendent des conditions expérimentales utilisées pour ces deux expériences.

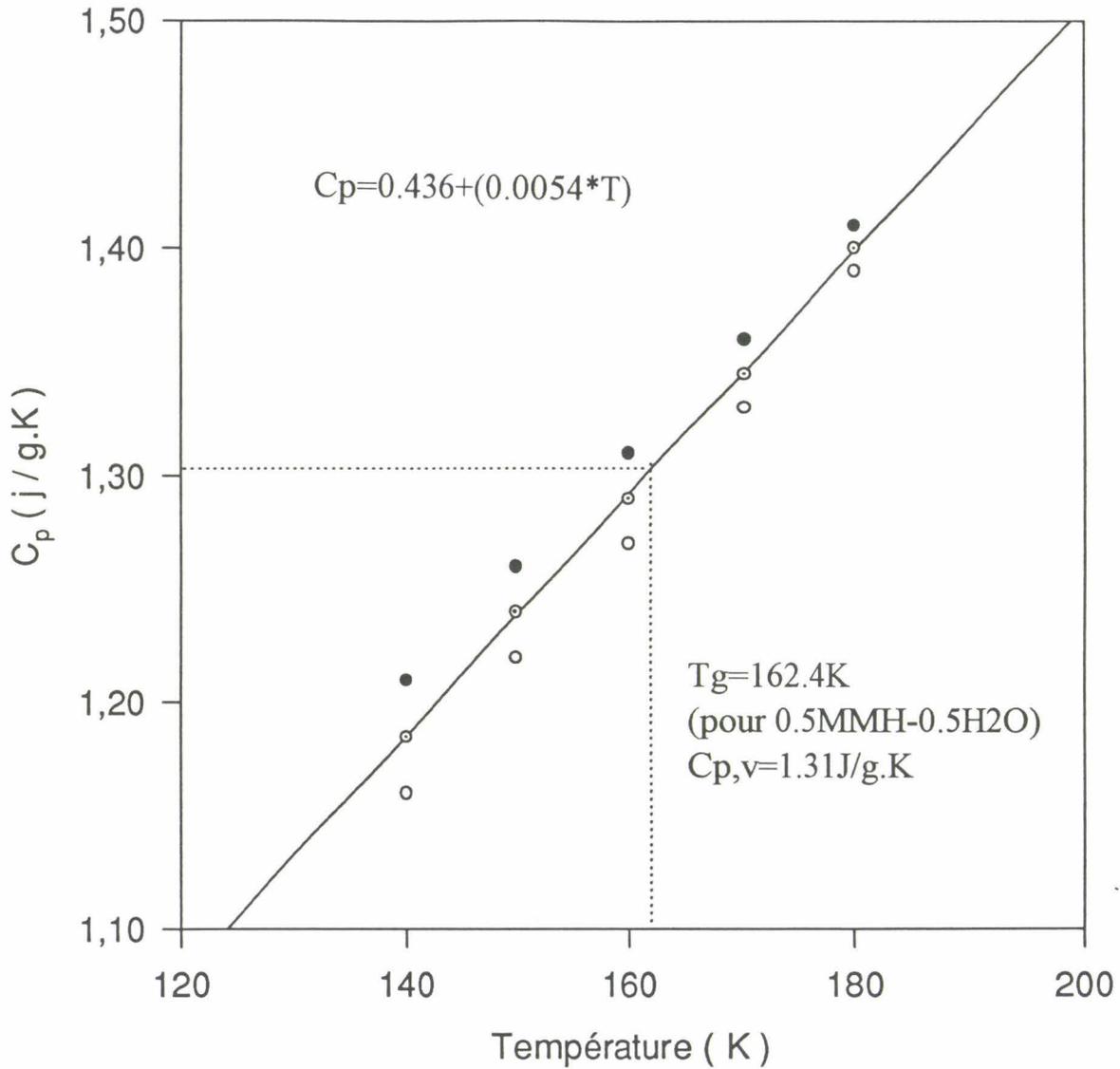


Figure V-5 : Evolution de la capacité calorifique absolue de la phase solide stable de la MMH en fonction de la température.

- valeurs déduites de [18]
- valeurs déduites de [17]
- ◉ valeurs moyennes de [18] et [17].

Le tableau V-4 regroupe les valeurs des rapports $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ déterminées à l'aide de la relation (1) d'une part pour les mélanges d'alkylhydrazine et d'eau et d'autre part pour certains composés choisis à partir de la littérature. On remarque que :

1- Dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$, la capacité calorifique de la phase vitreuse augmente dans un rapport voisin de deux au niveau de Tg. Le rapport de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ n'augmente que légèrement en fonction de la concentration en MMH ($\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 1.97$ pour $x=0.2$ mole, $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 2.38$ pour la MMH "pure"). Cet effet est lié à l'évolution de la fragilité en fonction de la concentration en eau dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ dont on discutera dans le paragraphe suivant.

La valeur de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 2.2$ (à Tg=157.3K) déduite expérimentalement par calorimétrie adiabatique [19] pour la concentration $x=0.5$ mole est légèrement différente de celle calculée par notre méthode signalée ci dessus ($\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 2.08$ à Tg=162.4K). Les conditions expérimentales différentes (vitesse de refroidissement et de réchauffement et volume de l'échantillon étudié) sont probablement à l'origine de ce léger désaccord..

2- Pour l'ensemble des mélanges d'alkylhydrazine étudiés, les rapports très voisins $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ sont les plus importants parmi ceux trouvés dans la littérature pour d'autres composés (tableau V-4), et ceci même pour des systèmes de fragilité voisine (exprimée à partir de la viscosité) tels que les alcools.

Seul le mélange $(0.37(H_2O_2)-0.72(H_2O))$, $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 2.30$ présente une valeur aussi élevée.

Pour tenter d'expliquer ces valeurs élevées des rapports $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ des mélanges alkylhydrazine-eau, l'hypothèse de l'existence de deux contributions distinctes à la

Nature du composé	$\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$	T_g (K)
MMH	2.38	140
0.9MMH-0.1H ₂ O	2.38	148
0.8MMH-0.2H ₂ O	2.27	153.9
0.7MMH-0.3H ₂ O	2.17	155.6
0.6MMH-0.4H ₂ O	2.11	158.1
0.5MMH-0.5H ₂ O	2.08	162.4
0.4MMH-0.6H ₂ O	2.01	163.2
0.2MMH-0.8H ₂ O	1.97	154
0.37N ₂ H ₄ -0.73H ₂ O [20]	2.10	?
0.37H ₂ O ₂ -0.73H ₂ O [20]	2.30	?
Ethanol [1]	1.95	95
m-toluidine [20]	1.81	186.8
Glycérol [1]	1.76	190.9
KCaNO ₃ [1]	1.64	332
m-crésol [20]	1.5	198.6
O-Terphényl [1]	1.45	240
ZnCL ₂ [1]	1.20	371
GeO ₂ [1]	1.03	853

Tableau V-4 : Valeurs approximatives de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ pour les mélanges

(MMH)_x(H₂O)_{1-x} comparées à celles d'autres liquides.

T_g : La température de transition vitreuse.

valeur totale de la capacité calorifique peut être envisagée. De manière analogue à l'analyse des résultats effectués par Angell dans le cas des benzènes méta-disubstitués [20] (* bas page 146), nous pensons qu'il s'agit dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ de la contribution séparable à la capacité calorifique d'une composante due aux liaisons hydrogène au niveau de la transition vitreuse.

Le comportement des liaisons hydrogène $NH...N$ et $OH...N$ dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ a été étudié par diffusion Raman en fonction de la température jusqu'à la température de transition vitreuse dans le chapitre précédent. Au cours du refroidissement, les rapports relatifs d'intensité $\frac{I_{NH...N}}{I_{ref}}$ (et $\frac{I_{OH...N}}{I_{ref}}$) de la raie caractéristique des liaisons hydrogène $NH...N$ (et $OH...N$) par rapport à une raie de référence augmente.

On distingue deux cas :

1- Les rapports augmentent au cours du refroidissement et ne deviennent constant que lorsque T_g est atteinte. C'est le cas de la MMH "pure" et de la concentration $x=0.9$ mole pour les liaisons hydrogène $NH...N$, et de toutes les concentrations x en MMH étudiées (sauf $x=0.2$ mole) pour les liaisons hydrogène $OH...N$.

Dans ce cas, quelques liaisons hydrogène ($NH...N$ et (ou) $OH...N$) se forment jusqu'à T_g où le processus se bloque. La composante liée à ces liaisons hydrogène s'ajoute alors à la capacité calorifique au niveau de T_g et va donner de grandes valeurs de ΔC_p (ou $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$). Voir figure V-6-b.

2- Ces rapports deviennent constant avant d'atteindre T_g . C'est le cas des concentrations en MMH qui ne vérifient pas le cas précédent (ex: $x=0.2$ pour les liaisons hydrogène $OH...N$).

La composante liée aux liaisons hydrogène qui devrait apparaître à T_g va se déplacer vers les hautes températures (Voir figure V-6-a), ce qui permettrait sa mesure.

De plus, le modèle d'Angell dit "bond on-bond off" basé sur un système à deux niveaux [20] permet de quantifier pour chaque concentration en MMH la contribution due aux liaisons hydrogène (NH...N et OH...N) et de la localiser correctement en température (par rapport à Tg).

Une comparaison "expérience-modèle" permettra de mieux comprendre l'influence des associations moléculaires (par l'intermédiaire des liaisons hydrogène) sur le comportement thermodynamique des mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x} au niveau de la transition vitreuse. Cette étude devra faire l'objet d'un travail ultérieur.

(*) Angell a étudié l'influence des liaisons hydrogène sur le comportement de grandeurs thermodynamiques d'une série de liquides moléculaires appartenant à la famille des benzènes méta-disubstitués [20] (m-fluorotoluène, m-xylène, m-fluoroaniline, m-toluidine, m-fluorophénol et m-crésol). Dans cette série de composés, la température de transition vitreuse évolue fortement en fonction des substituants introduits. Elle augmente en particulier de 122K à 187K lorsque l'atome de fluor du m-Fluorotoluène est remplacé par le groupement NH₂ (liaisons hydrogène faibles) dans la métatoluidine, et de 122K à 199K lorsque F est substitué par le groupement OH (liaisons hydrogène fortes) dans le métacrésol.

Le saut de la capacité calorifique ΔC_p varie d'une manière surprenante d'un composé à l'autre. Toutefois, on peut noter que dans les liquides contenant des liaisons hydrogène fortes ex : m-crésol (groupements -OH), ΔC_p est relativement faible ($\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 1.5$ [20]) par rapport aux valeurs mesurées dans les autres dérivés. En

effet la formation des liaisons hydrogène au refroidissement s'achève avant d'atteindre la température de transition vitreuse Tg. On peut supposer qu'au réchauffement, leur contribution à la capacité calorifique est négligeable au niveau de Tg et se déplace vers les hautes températures (figure V-6-a).

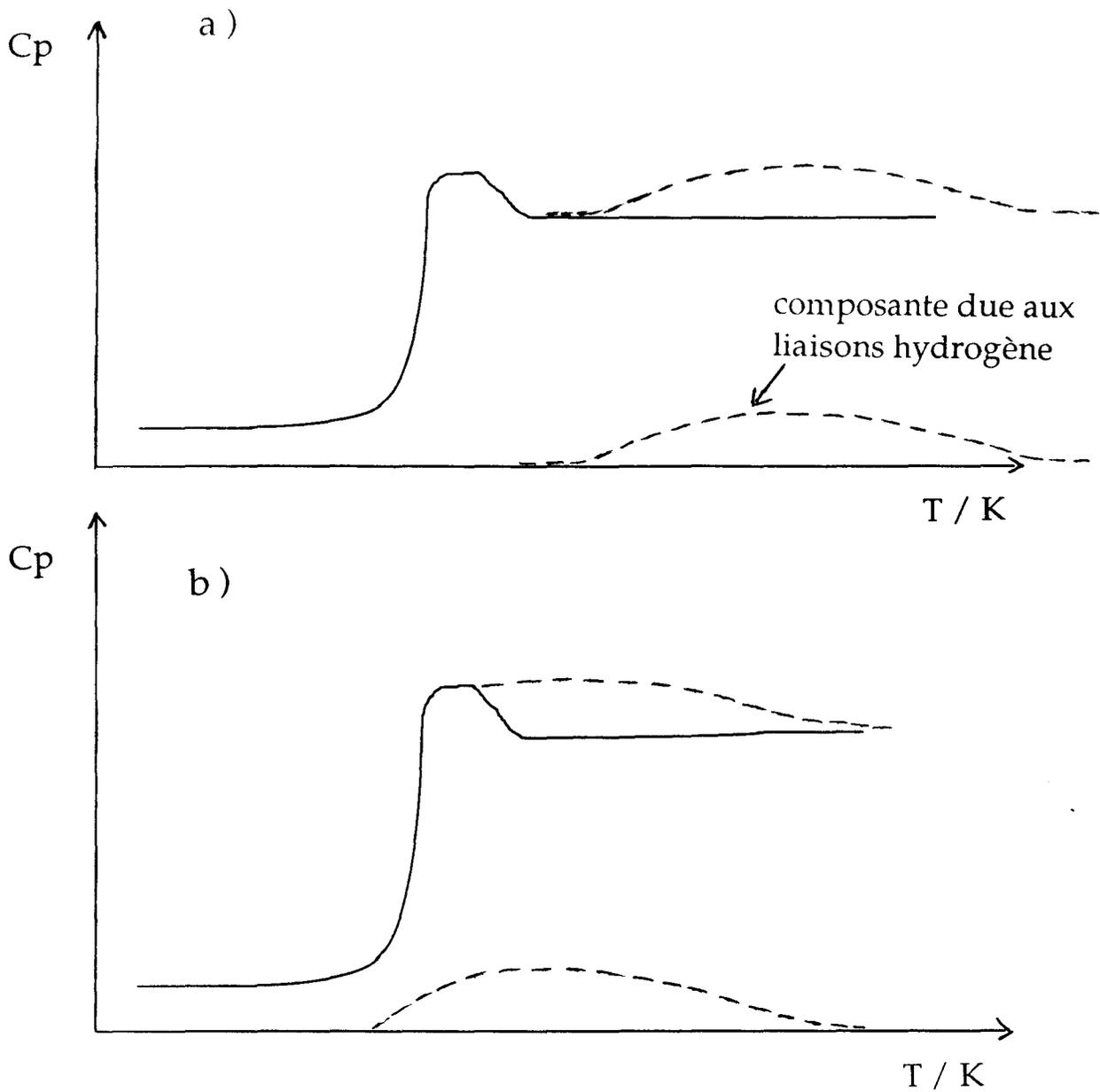


Figure V-6 : Représentation schématique de la capacité calorifique totale où la composante due aux liaisons hydrogène
 a) se détache de la capacité calorifique au niveau de T_g et se déplace vers les hautes températures.
 b) s'ajoute à la capacité calorifique au niveau de T_g

II-2) Données de viscosité

Nous avons reporté les résultats relatifs aux mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ sur le diagramme d'Angell représenté sur la figure V-1 en utilisant les données de viscosité disponibles dans la littérature pour ces mélanges [15,21,22], et les températures de transition vitreuse que nous avons déterminées.

Les valeurs obtenues pour ces mélanges des paramètres D et T_0 (dans la relation de V-F-T) sont regroupées sur le tableau V-5, où sont également données les valeurs des rapports $\frac{T_g}{T_0}$, $\frac{T_g}{T_k}$.

Les résultats consignés dans le tableau V-5 appellent quelques remarques :

- Le coefficient D diminue au fur et à mesure que la concentration en MMH augmente. Il passe de 12.7 ($x= 0.2\text{mole}$) à 4.5 dans le cas de la MMH "pure". Le rapport $\frac{T_g}{T_0}$ varie d'une manière identique à la valeur de D , et ces deux grandeurs sont toutes deux caractéristiques de la fragilité au sens d'Angell.

Pour le système MMH- H_2O représenté sur la figure V-1, une augmentation de la quantité d'eau provoque une décroissance de la fragilité du liquide.

Le même effet a été constaté pour les systèmes hydrazine- H_2O et sucrose- H_2O déjà étudiés auparavant [20].

Au contraire, dans le cas des solutions électrolytes (ex : la solution $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2+\text{H}_2\text{O}$), les solutions diluées sont aussi fragiles, ou plus fragiles que les solutions plus concentrées. Cette différence peut être liée à la manière dont les liaisons hydrogène sont défavorisées dans les solutions de sel à cause de l'existence d'une grande interaction ion-dipole [20].

Par référence au tableau V-2, où sont regroupées les valeurs de D et de $\frac{T_g}{T_0}$

pour certains composés choisis parmi les cas extrêmes du diagramme d'Angell, les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ se caractérisent par une fragilité qui s'étend du domaine des liquides de fragilité intermédiaire ($D=13$, $\frac{T_g}{T_0}=1.35$) jusqu'au domaine des liquides très fragiles ($D=3.2$, $\frac{T_g}{T_0}=1.12$) lorsque la quantité d'eau diminue.

- Pour la concentration $x=0.5$ mole, la valeur de $\frac{T_g}{T_0}$ est très proche de $\frac{T_g}{T_K}$ (T_K la température de Kauzmann, T_K , déterminée expérimentalement par calorimétrie adiabatique [19]). Ceci corrobore les résultats obtenus par Angell pour différents liquides moléculaires fragiles (voir tableau V-2).

Cette correspondance peut être élargie aux autres concentrations de MMH pour lesquelles les températures de Kauzmann ne figurent pas dans la littérature à notre connaissance. Les valeurs de T_0 que nous avons obtenues (tableau V-5) sont certainement moins précises puisque les données expérimentales de viscosité ne couvrent qu'un domaine assez restreint de température.

- La concentration $x=0.9$ mole présente des caractéristiques de fragilité identique à la MMH "pure" ($D=4.3$ et $\frac{T_g}{T_0}=1.11$). Ceci n'est pas surprenant du fait que dans le cas de la concentration $x=0.9$ mole, une autre composante liée aux liaisons hydrogène $OH...N$ (en plus que celle liée aux liaisons hydrogène $NH...N$) contribue à l'augmentation de la capacité calorifique au niveau de T_g . Pour ces deux composés, les deux types de liaisons hydrogène ont le même comportement près de T_g (chapitre IV). Dans les autres concentrations en MMH, la formation des liaisons hydrogène $NH...N$ s'achève avant d'atteindre T_g . Ainsi la contribution due à ces liaisons hydrogène se déplace vers les hautes températures par rapport à T_g .

Fraction molaire de MMH	T _g (K)	T ₀ (K)	D	T _g /T ₀	T _k (K)	T _g /T _k
0.2	154.0	118.0 (1.4)	12.7 (0.8)	1.31	-	-
0.4	163.2	129.6 (0.5)	10.7 (0.2)	1.26	-	-
0.5	162.4	126.3 (1.3)	12.0 (0.6)	1.29	122.2 [14]	1.32
0.6	158.1	130.4 (1.5)	8.6 (0.7)	1.21	-	-
0.7	155.6	130.2 (1.6)	7.8 (0.7)	1.20	-	-
0.8	153.9	133.9 (0.5)	5.8 (0.2)	1.15	-	-
0.9	148.2	133.0 (1.4)	4.3 (0.5)	1.11	-	-
1	140.0	125.1 (0.3)	4.5 (0.1)	1.12	-	-

Tableau V-5 : Quelques caractéristiques thermodynamiques des mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x}.

D et T₀ sont les coefficients de la relation de la viscosité de V-F-T.

T_g : Température de transition vitreuse mesurée à l'aide de la DSC.

T_k : Température de Kauzmann

Le signe - signifie que la valeur n'existe pas dans la littérature.

II-3) Caractéristiques des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

Nous avons vu auparavant dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ que le saut de capacité calorifique ΔC_p (ou $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$) augmente en fonction de la concentration en MMH. Ceci est compatible avec l'évolution de la fragilité dans ces mélanges, en effet les liquides plus fragiles ont généralement tendance à donner de grandes valeurs de ΔC_p (ou grands rapports de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$).

Néanmoins les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ se caractérisent par l'existence d'une relation anormale entre le saut de la capacité calorifique à T_g et le degré de fragilité. En effet, l'évolution de la viscosité en fonction de la température reportée sur la figure V-1, permet de classer ces mélanges comme étant de caractère fragile, mais toutefois moins fragile que des composés tel que l'o-terphényl ou le $CaKNO_3$. Par contre, leurs capacités calorifiques double au passage de la transition vitreuse T_g , et on atteint de plus grandes valeurs de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ (ou de grands ΔC_p) que dans les composés les plus fragiles (O-terphényl, $CaKNO_3$, etc...). Voir tableau V-4.

Ce comportement (basse fragilité mais un grand ΔC_p) est analogue à celui des autres liquides moléculaires à liaisons hydrogène (les alcools et le mélange $0.5N_2H_4-0.5H_2O$) représentés également sur la figure V-1.

Il peut être interprété par l'existence de grandes valeurs $\Delta\mu$ (contribuant au coefficient D dans la relation de V-F-T) dues à l'effort fourni pour rompre les liaisons hydrogène durant le réarrangement des molécules (voir paragraphe I-4). Ceci explique pourquoi les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ dans notre cas ne sont pas aussi fragiles que l'O-terphényl ($\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}} \sim 1.45$) qui se situe dans la limite extrême des liquides fragiles du diagramme d'Angell.

III) CONCLUSION

Nous avons mesuré le saut de capacité calorifique ΔC_p et la température de transition vitreuse T_g en fonction de la composition dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ à l'aide de l'analyse enthalpique différentielle. Une augmentation de la quantité d'eau provoque une décroissance du saut de la capacité calorifique ($\Delta C_p=1.70J/g.K$ pour $x=0.9$ mole à $\Delta C_p=1.22J/g.K$ pour $x=0.2$ mole). La modification de la concentration des mélanges occasionne une variation de la température de transition vitreuse T_g (variation de $\sim 20K$).

En ajustant les courbes de viscosité de ces mélanges à l'aide de la relation de V-T-F; nous avons calculé, en plus des coefficients D qui déterminent la fragilité, les valeurs de T_0 qui pourraient être identifiées aux températures de Kauzmann dans ces mélanges.

Une augmentation de la quantité d'eau provoque en même temps qu'une décroissance de la fragilité, une diminution des rapports $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ calculés (ou ΔC_p mesurées) dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$.

Les mesures de T_g en fonction de la composition du mélange obtenues par analyse enthalpique différentielle associées aux mesures de viscosité ont permis de classer les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ dans un diagramme représentatif d'Angell. Ils présentent tous un degré de fragilité important. Par contre, ils se caractérisent par l'existence d'une relation anormale entre le saut de capacité calorifique ΔC_p au niveau de T_g et leur degré de fragilité (basse fragilité mais un grand ΔC_p). L'augmentation de la capacité calorifique ($>100\%$) au niveau de T_g dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ est importante par rapport à celle des liquides les plus fragiles tel que l'o-terphényl ($\sim 45\%$). Dans le cas des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$, le comportement en fonction de la température des liaisons hydrogène $NH\dots N$ et (ou

OH...N) près de T_g nous a permis de comprendre les plus grandes valeurs de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ (atteintes dans la littérature) obtenues pour ces mélanges.

Cette étude pourra être étendue à d'autres alkylhydrazines, en particulier les mélanges diméthylhydrazine-eau dont le diagramme de phase est plus riche et pour lesquelles les cinétiques de transformation de phase sont encore plus lentes que pour les mélanges MMH-eau, vraisemblablement dues à l'existence d'associations moléculaires induisant des liaisons hydrogène peut être encore plus fortes. Cela nécessite la connaissance des données de viscosité dans un large domaine de température jusqu'à la température de transition vitreuse où les mesures deviennent de plus en plus difficiles.

Références

- [1] C. Angell, *J. of Non Crystalline Solids* 131-133 (1991) 13-31.
- [2] C. Angell, *J. Phys. Chem. Solids*, V49, n°8, 863-871 (1988).
- [3] H. Scholtze, *Le verre-Nature, Structure et propriétés*, deuxième édition, Paris, (1980) Partie I.
- [4] C.A. Angell et D.L. Smith, *J. Phy. Chem.* 86 (1982) 3845.
- [5] D.N. Davidson et R.H. Cole, *J. Chem. Phy.* 19 (1951) 1484.
- [6] Y.H. Yeong, S.R. Nagel et S. Battacharya, *Phys. Rev. A* 34 (1986) 602.
- [7] A. Bondeau et J. Huck, *J. Phys. (Paris)* 47 (1985) 1717.
- [8] S.V. Neimilov, *Sov. Phys-Solid State* 6 (1964) 1675.
- [9] M. Tatsumisago, B.L. Halfpap, J.L. Green, S.M. Lindsay et C.A. Angell, *Phys. Rev. Lett.* 64 (1990) 1549.
- [10] M.H. Cohen, D.J. Turnbull, *J. Chem. Phys.* 31, (1959) 1164-69.
- [11] D.J. Turnbull, M.H. Cohen, *J. Chem. Phys.* 34, (1961) 120-5.
- [12] J.H. Gibbs, E.A. Di Marzio, *J. Chem. Phys.* 28 (1958) 373-83.
- [13] G. Adam, J.H. Gibbs, *J. Chem. Phys.* 43, (1965) 139-46.
- [14] N. Lebrun, thèse de Doctorat d'Université, Lille, n° 1277 (1994).
- [15] V. Palumbo, thèse de Doctorat d'Université, Lyon, (1995).
- [16] E. Mayer, *J. Mol. Structure*, 250 (1991) 403-411.
- [17] J.G. Aston, H.L. Fink, G.J. Janz et K.E. Russel, *Thermodynamic Properties of Methylhydrazine*, Mai 1951.
- [18] N. Lebrun, G. Peoux et J.G. Van Miltenburg, *Molar heat capacity of methylhydrazine at temperature between 5K and 300K*, à paraître.
- [19] N. Lebrun, M. Foulon, J.C. Van Miltenburg et H.A.J. Oonk, *Thermochimica Acta* (1995) sous presse.
- [20] C.A. Angell, C. Alba Simeonesco, J. Fan et J.L. Green, *hydrogen bonding and the fragility of supercooled liquid*, à paraître.
- [21] A. Laachach, thèse de Doctorat d'état, Lyon, n° 89-21 (1989).
- [22] E.W. Schmidt, *hydrazine and its propertie*, Wiley interscience 1984.

Chapitre VI

**SPECTRE RAMAN BASSE FREQUENCE
DANS LES VERRES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$**

Chapitre VI

SPECTRE RAMAN BASSE FREQUENCE DANS LES VERRES $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

I) Généralités sur la notion du pic boson

I-1) Quelques résultats expérimentaux

I-2) Modèles théoriques

I-3) Corrélations structurales dans les verres

I-4) Le pic Boson dans les verres forts et fragiles

II) Applications aux verres $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

I-1) Spectre Raman basse fréquence dans le verre MMH

I-1-a) Mode opératoire

I-1-b) Pic Boson

I-1-c) Longueur de corrélation structurale

I-1-d) Phénomène de relaxation

II-2) Spectre Raman basse fréquence dans les verres $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

II-2-a) Mode opératoire

II-2-b) Pic Boson

III) Conclusion

I) GENERALITES SUR LA NOTION DU PIC BOSON [1-28]

La raie Rayleigh est une caractéristique typique du spectre Raman basse fréquence des liquides dans la région $\omega < 300\text{cm}^{-1}$ [1]. Elle a fait l'objet de nombreuses études aussi bien théoriques qu'expérimentales [2]. Sa forme spectrale dépend de la composition chimique et de la température du liquide. En plus d'une raie centrale, elle est bien ajustée par la somme de deux (ou plus) courbes lorentziennes : une courbe relativement étroite ($\omega < 10\text{cm}^{-1}$) et une large ($\omega > 100\text{cm}^{-1}$). Malgré de nombreuses investigations, une description microscopique complète de l'origine de cette raie Rayleigh n'a pas encore pu être donnée.

Par ailleurs, dans tous les matériaux amorphes, en particulier les verres, un pic large et asymétrique de basse fréquence, appelé dans la littérature "boson" (puisque'il est associé à la diffusion du 1^{er} ordre de la lumière des excitations vibrationnelles obéissant à la statistique de Bose $I \sim n(\omega, T) + 1 \sim 1 / (1 - \exp(-\frac{\hbar \cdot \omega}{k \cdot T}))$) est observé dans la même région du spectre. Il constitue une partie significative de l'intensité intégrée de tout le spectre Raman (30 à 90%) [3]. Son maximum se situe dans la région de fréquence $\omega_0 \sim 20-100\text{cm}^{-1}$. Il est absent dans les cristaux pour la même composition chimique

Le pic "boson" est même parfois observé dans certains liquides ayant une aptitude à former des verres. Ainsi, il a été observé dans B_2O_3 [4,5] (figure VI-1) et le glycérol [1], que le spectre du verre se développe d'une manière continue à l'intérieur du spectre du liquide quand le produit est refroidi en deçà de la transition vitreuse. Les spectres Raman basse fréquence des verres et des liquides peuvent donc avoir alors une origine commune [1].

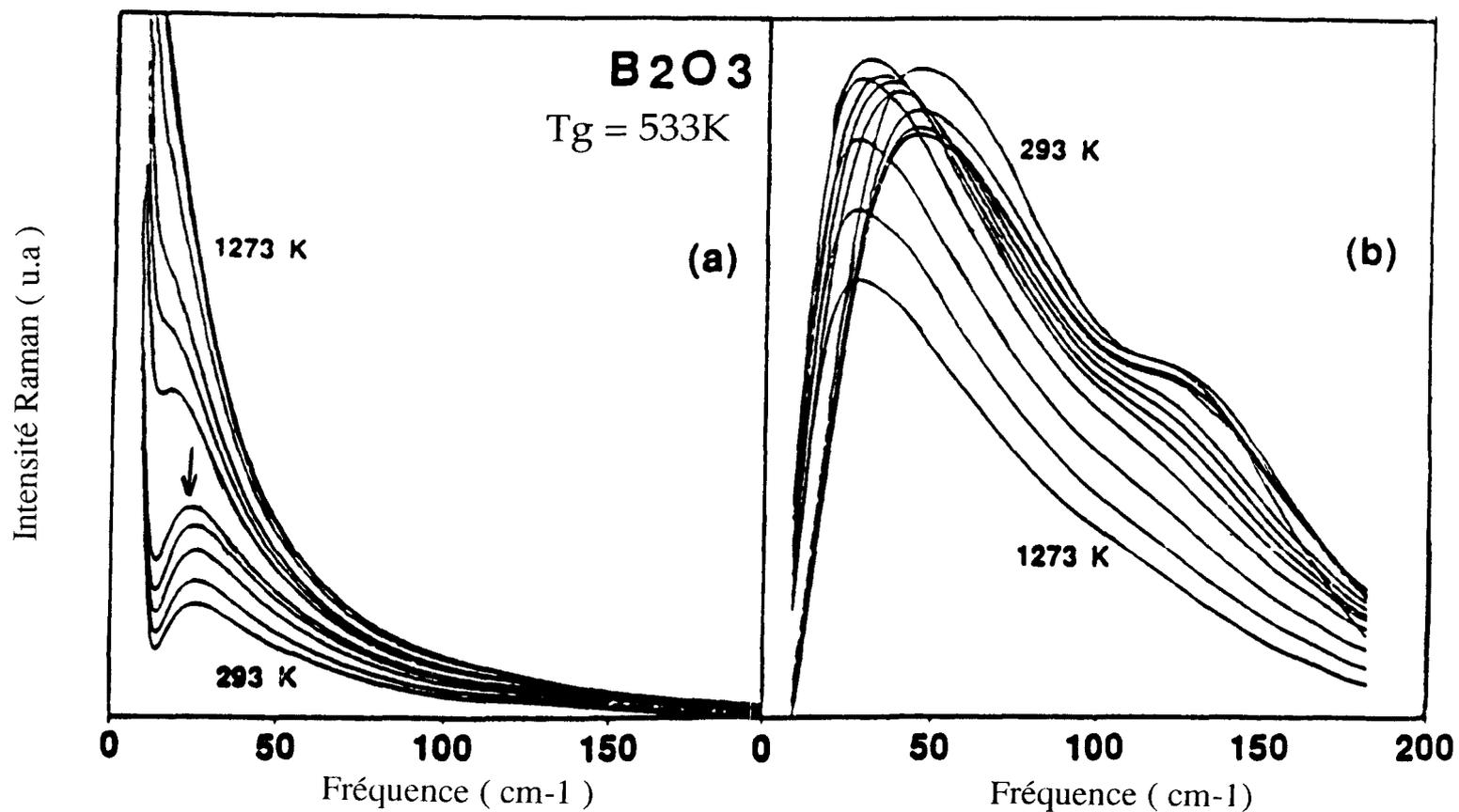


Figure VI-1 : Spectre Raman de basse fréquence de B₂O₃ dans la région 293-1273K [5].

a) expérimental

b) corrigé par le facteur de Bose-Einstein $1/n+1$

La flèche indique la position du pic boson.

I-1) Quelques résultats expérimentaux

A partir de l'exemple de $(1-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}$ présenté sur la figure VI-2 pour différentes valeurs de x , il est clair que la position du maximum du pic de basse fréquence dans le spectre Raman dépend de la composition chimique du composé et varie ici entre 20 et 100 cm^{-1} [5].

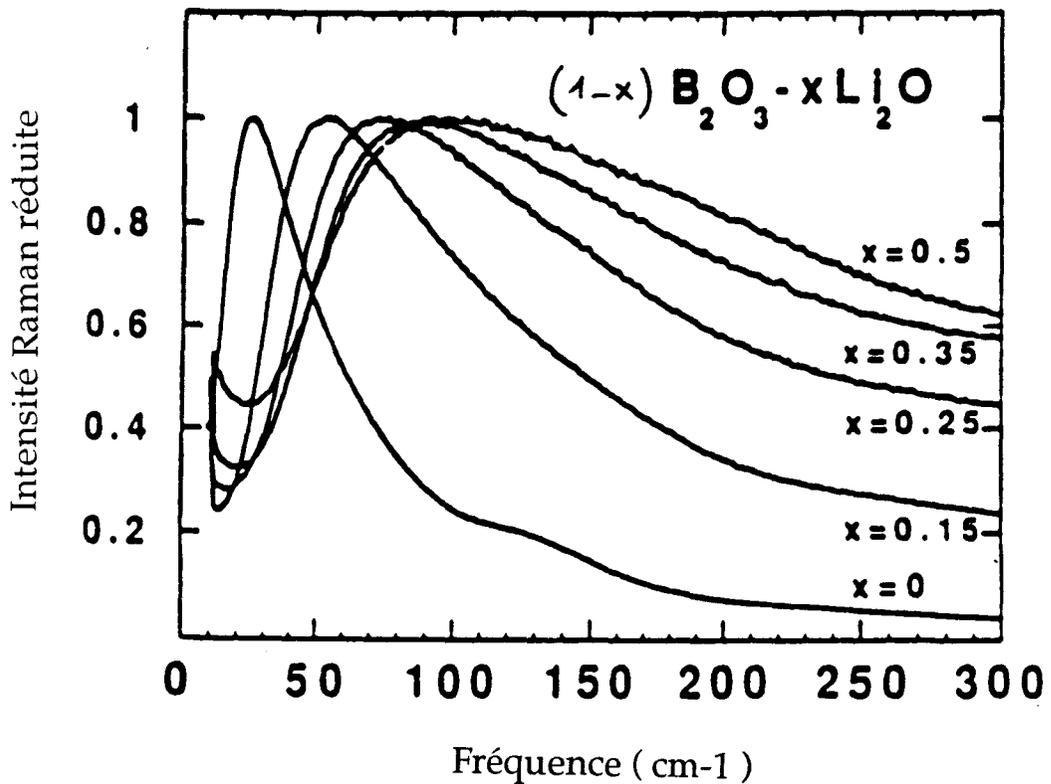


Figure VI-2 : Spectre Raman basse fréquence (réduit) des verres $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{Li}_2\text{O}$ ($0 < x < 0.5$) à la température ambiante [5].

Il est à noter que pour une composition chimique donnée, le degré de dépolarisation expérimental $\frac{I_{\text{VH}}}{I_{\text{VV}}}$ du pic de basse fréquence est constant, mais que sa valeur peut varier entre 0.2 et 0.8 en fonction de la composition chimique du matériau [2,3,6-9].

Une comparaison de la forme du pic de basse fréquence dans le spectre de nombreux verres à été faite par Malinovsky et al [10]. Ces derniers ont réduit tous les spectres à une échelle simple d'énergie ω/ω_0 de telle façon que le maximum du pic soit obtenu à la même abscisse. Dans ce cas, il a été observé que dans une large région de fréquence, la forme du pic boson est identique pour les composés de différentes compositions chimiques (oxydes, chalcogénures, certains types de composés organiques). Pourtant, les propriétés des verres obtenus de ces composés diffèrent notablement, en particulier du point de vue du nombre de coordination moyen et de leurs températures de transition vitreuse (de ~ 180 à ~ 1500 K). De plus, l'ordre à courte portée dans ces différents verres est certainement très différent. Tout cela suppose que la présence du pic lui même et sa forme spectrale sont associés à certaines caractéristiques générales de la structure des verres.

L'étude de certains verres As_2S_3 [11], B_2O_3 [4-5] et le glycérol [1] menée à $T > T_g$ a montré que le pic de basse fréquence est également observé dans le spectre Raman des liquides sous refroidis. Lors d'une augmentation de la température, l'amplitude du pic boson augmente et son maximum se déplace vers les basses fréquences. L'augmentation de la température est accompagnée d'une augmentation significative de l'intensité de la diffusion quasi-élastique ($\Delta\nu \sim 0$), et au voisinage de la température de fusion, le pic boson coïncide avec l'aile de la raie Rayleigh. L'analyse du spectre du glycérol [1] a montré que la forme du pic de basse fréquence dans le spectre de ce composé ne varie pas au passage de la transition vitreuse et son maximum est déplacé conformément à la relation $\omega_0 \sim v$, v étant la vitesse du son dans le matériau.

Des changements essentiels du spectre Raman basse fréquence ont été observés pour différents traitements thermiques des échantillons expérimentaux. En particulier, pour une augmentation de la vitesse de trempe, ou de la température à

partir de laquelle le liquide métastable a été refroidi, la position du maximum du pic boson décroît et son amplitude croît [10,11].

I-2) Modèles théoriques

Jusqu'à présent aucun modèle complet relatif à la diffusion Raman basse fréquence dans les verres permet de prévoir la plupart des paramètres importants du pic boson : Son intensité , le rapport de dépolarisation, la forme spectrale et la fréquence correspondant à son maximum.

Il est toutefois possible d'utiliser la formule de Shuker-Gammon [12] pour décrire le spectre Raman réduit du pic boson :

$$I^r(\omega, T) = \frac{I(\omega, T)}{n(\omega, T) + 1} = \frac{C(\omega) \cdot g(\omega)}{\omega} \quad (1)$$

où $g(\omega)$ est la densité d'états vibrationnels, $C(\omega)$ est le coefficient de couplage entre la vibration et la lumière, et $(n+1)$ le facteur de Bose de la diffusion Stokes.

L'interprétation physique des résultats donnée par tous les modèles reste actuellement très délicate, en particulier, en ce qui concerne la nature des vibrations responsables du pic boson qui se manifestent au niveau de la densité d'états vibrationnels $g(\omega)$ et la nature de l'interaction avec les modes de vibrations $C(\omega)$.

Nemanich [13] a ajusté ses données du pic boson à l'aide du modèle de Martin et Brening [14], où le maximum d'intensité à la fréquence ω_0 du pic boson dépend du maximum de la fonction $C(\omega)$. Ce modèle décrit bien la partie basse fréquence du spectre ($\omega < \omega_0$). En revanche, le spectre haute fréquence ($\omega > \omega_0$) montre un grand désaccord entre la théorie et l'expérience. De plus, le facteur de dépolarisation calculé dévie notablement de celui mesuré. De même, l'interprétation du pic boson

comme un maximum dans l'expression de $C(\omega)$, devient douteuse lorsqu'on examine les résultats de la diffusion inélastique des neutrons [15], les mesures de la capacité calorifique [16] et d'absorption par infrarouge [17], établis sur plusieurs verres.

Récemment, Malinovsky et al [18], ont montré en comparant les résultats entre les données de la diffusion Raman et la diffusion des neutrons pour différents verres, que le pic boson ne résulte pas du maximum de la constante de couplage $C(\omega)$, mais est plutôt obtenu à partir d'un maximum dans la densité d'états vibrationnels (D.E.V) en excès par rapport à la densité d'état de Debye.

Pour des raisons qui seront détaillées dans la suite de ce paragraphe, et qui résultent en particulier de la présence de liaisons hydrogène dans les composés que nous avons étudiés, nos spectres Raman de basse fréquence obtenus dans les phases vitreuses des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ ont été analysés selon le modèle de Mille Ivanda et al [7].

Modèle d'Ivanda et al [7]

Ce modèle est fondé sur celui de Duval et al [19]. Ces derniers ont considéré que des domaines ("blobs" : groupes d'atomes fortement liés entre eux) sont incorporés dans une structure amorphe continue.

L'excès observé de la densité d'état vibrationnel (DEV) par rapport à la densité d'état de Debye est égal à la valeur effective $g_{\text{eff}}(\omega)$ des vibrations localisées dans les domaines :

$$g_{\text{eff}} = g(\omega) \cdot \int_0^{\omega} F(\omega_0) \cdot d\omega_0 ,$$

où $g(\omega)$ est la DEV réelle dans les domaines.

ω_0 est la fréquence du mode vibrationnel, ayant l'énergie la plus basse, localisé dans un domaine donné.

$F(\omega_0).d\omega_0$ est le rapport entre le volume occupé dans la couche amorphe par les domaines dont les fréquences fondamentales des modes se situent entre ω_0 et $\omega_0 + d\omega_0$, et le volume de la couche amorphe.

La DEV à l'intérieur des domaines s'écrit $g(\omega) \propto \omega^{d-1}$, où $d \leq 3$ représente la dimension dite "spectrale" [20,21].

L'intégrale $\int_0^\omega F(\omega_0).d\omega_0$ sera approximée par la fonction $\frac{1}{\left[1 + \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\right]^2}$ qui donne

un meilleur ajustement des résultats expérimentaux [10]; par conséquent

$$g_{\text{eff}} = \frac{\omega^{d-1}}{\left[1 + \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\right]^2},$$

La constante de couplage est une fonction qui ne présente pas de maximum, c'est à dire $C(\omega) \sim \omega^c$.

De nombreux résultats expérimentaux obtenus en particulier par Shuker et al [12] et par Ivanda et al [7] montrent que la valeur de c est pratiquement égale à zéro. Dans cette approximation, la fonction $C(\omega) \sim \omega^c$ peut donc être considérée comme constante. L'expression (1) de l'intensité réduite du pic boson s'écrit :

$$I^r = \frac{\omega^n}{\left[1 + \left(\frac{\omega_0}{\omega}\right)^2\right]^2} \quad (2)$$

où $n=d-2$ et ω_0 sont des paramètres variables.

Antérieurement à Ivanda [7], V.K.Malinovsky et al [10] avaient proposé $g(\omega) \propto \omega^2$ et $C(\omega) \propto \frac{\omega^2}{(\omega^2 + \omega_0^2)^2}$. L'exposant n de (2) est alors égal à -1. Ce modèle donne pour la plupart des verres étudiés un très bon ajustement du pic boson. L'ajustement de l'intensité réduite I^r ne dépend plus que d'un paramètre ω_0 .

I-3) Corrélations structurales dans les verres

Le nombre d'articles consacré à l'investigation de la structure des solides amorphes a nettement augmenté ces dernières années. Aucune trace de l'ordre à longue portée caractéristique des cristaux n'a pu être obtenu dans les structures amorphes. Il est devenu évident que les techniques traditionnelles (comme la diffusion des RX) d'investigations structurales sont insuffisantes lorsqu'elles sont utilisées seules pour étudier les matériaux désordonnés. Elles donnent simplement des informations sur la structure moyenne correspondant à un ordre à courte portée [14,22 – 24].

Plusieurs procédures expérimentales ont été proposées pour mesurer la taille des micro régions ordonnées, ou la longueur de corrélation structurale R_c . Cette dernière caractérise l'ordre à portée intermédiaire qui pourrait décrire une grande variété de structures amorphes ayant un ordre similaire à courte portée [14,23,24]. Une de ces méthodes permet de déterminer R_c à partir de la position du pic boson (ω_0) dans le spectre Raman basse fréquence [14] à l'aide de la relation suivante :

$$R_c \sim \frac{v}{c \cdot \omega_0 \cdot \pi} \quad (3)$$

v est la vitesse du son dans le composé étudié.

c est la célérité de la lumière.

Malinovsky et al [10] ont montré pour une série de verres tel que (As_2S_3 , SiO_2 et B_2O_3) que la longueur de corrélation structurale est presque constante ($\sim 10 \text{ \AA}$) indépendamment de la composition chimique et du traitement thermique (la vitesse de refroidissement par exemple). Ces auteurs ont pu exprimer la constante de couplage (dans la relation (1)) à l'aide d'une fonction de corrélation spatiale de type $F(R)=\exp(-R/R_c)$.

Par contre, des travaux récents réalisés par Hassan et al [5] ont montré dans une large variété de composés (B_2O_3 , $\text{B}_2\text{O}_3-x\text{LiO}_2$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-8\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2-\text{KNO}_3$, etc...), que la longueur de corrélation structurale peut varier notablement en fonction de la composition chimique des verres et de la température.

Il semble donc difficile d'accorder un caractère universel à la notion de longueur de corrélation, mais celle-ci peut en fait être reliée à la notion de fragilité des verres.

I-4) Le pic boson dans les verres forts et fragiles

Une caractéristique particulière des systèmes formant des verres est l'écart du temps de relaxation à un comportement Arrhénien. Au cours du refroidissement, le temps de relaxation des liquides formant des verres augmente selon un comportement non Arrhénien de plusieurs ordres de grandeurs dans une gamme étroite de température. Dans le schéma de classification fort-fragile (détaillé dans le chapitre précédent), le degré du comportement non Arrhénien est considéré comme une signature du degré de fragilité des verres : plus la dépendance en température du temps de relaxation du liquide métastable est forte, plus le verre formé est fragile.

Nous allons voir maintenant comment le spectre Raman basse fréquence varie en fonction de la température dans les verres de fragilité variable. Le spectre Raman basse fréquence du verre comporte deux contributions : vibrationnelle à $\omega > \omega_0$ et relaxationnelle (dominant à des fréquences inférieures au pic boson). Au cours du réchauffement au dessus de T_g , les processus de relaxations structurales élargissent la raie centrale du spectre Raman (raie Rayleigh), et au voisinage de la température de fusion, le pic boson coïncide avec l'aile de la raie Rayleigh [1].

Li et al [25] ont montré récemment que le terme relaxationnel dans le spectre Raman basse fréquence correspond au processus β de relaxation analysé dans le cadre de la théorie des modes couplés.

Une séparation simple des vibrations à partir de la contribution relaxationnelle n'est pas évidente. Par contre sur la figure VI-3 par exemple [26-27], on remarque que le pic boson domine dans le spectre de B_2O_3 , qui est un verre fort, même à des températures notablement supérieures au point de fusion ($T_f=725K$). Dans le spectre du glycérol, de degré de fragilité intermédiaire, le pic boson peut être observé simplement comme un épaulement à $T_f \sim 300K$. Il disparaît dans le spectre de m-TCP (m-tricresylphosphate), plus fragile que le glycérol, en dessous d'une température voisine de 230K (légèrement supérieure à $T_g=210K$). Par contre, il ne peut pas être observé facilement (sans traitement mathématique) dans le spectre de CKN ($K_3Ca_2(NO_3)_7$), qui est un verre très fragile, même à $T_g \sim 330K$. Le pic boson dans les verres fragiles est donc considérablement moins marqué que dans les verres forts.

L'allure des spectres basse fréquence est fortement corrélée au degré de fragilité des verres : plus le verre est fort, plus la contribution des mouvements vibrationnels est importante par rapport à la contribution des mouvements relaxationnels.

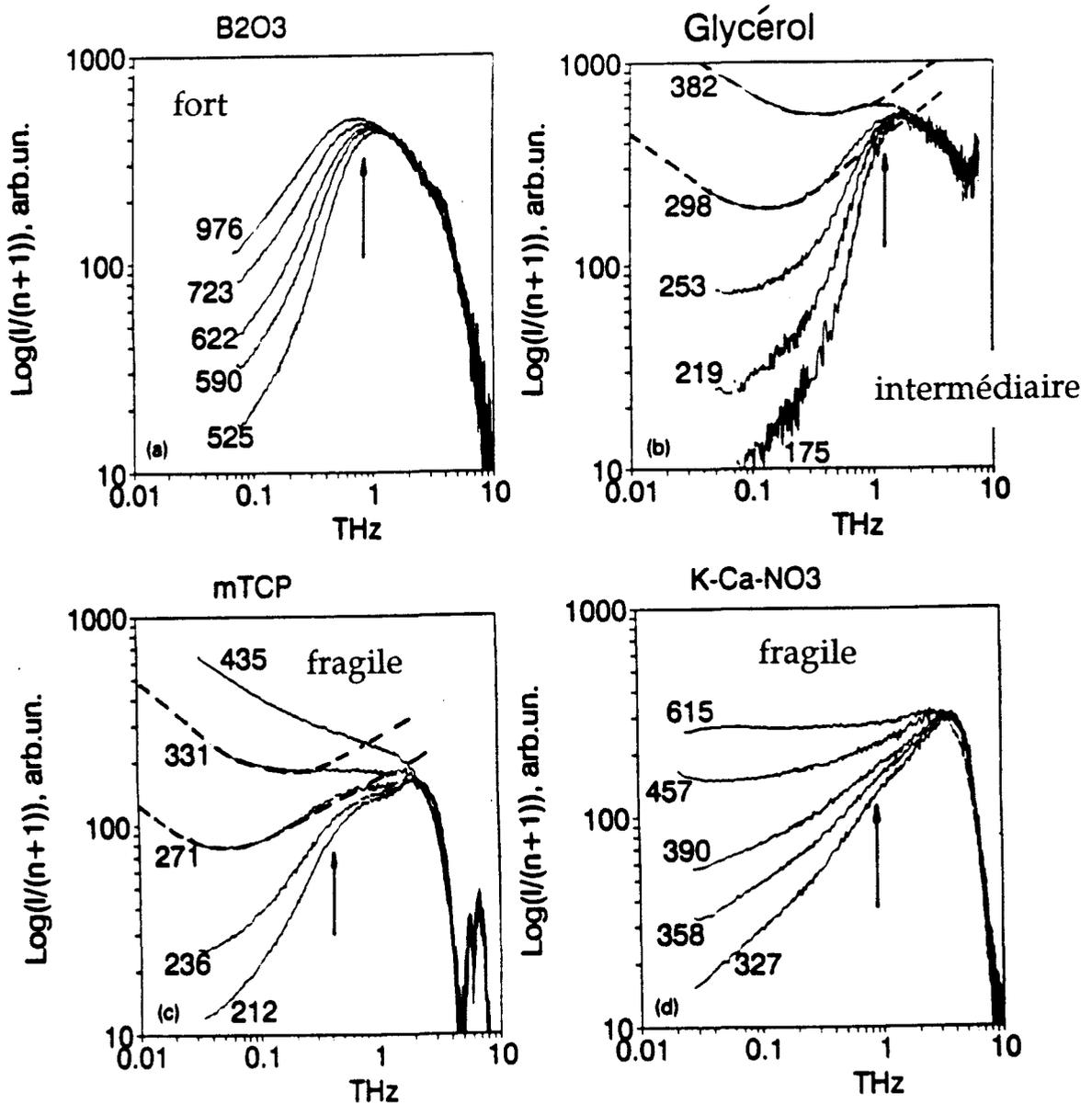


Figure VI-3 : Spectre Raman réduit $I/n+1$ des liquides surrefroidis a) B₂O₃, b) Glycérol, c) m-TCP et d) CKN à différentes températures. La flèche montre la position du pic boson à $T=T_g$. En traits interrompus la courbe représentant la contribution relaxationnelle. L'abscisse représente la fréquence en tetahertz [27].

Dans une autre étude menée sur différents verres de fragilité variable, il a été montré que la longueur de corrélation structurale R_C déterminée à partir de la position du pic boson (à partir de la relation (3)) est corrélée elle aussi au degré de fragilité [5]. Les petites longueurs de corrélations ont été obtenues pour les verres plus fragiles comme le montre la figure VI-4.

La dépendance en température de la longueur de corrélation (R_C) est aussi une indication de la fragilité des verres. Des variations importantes en fonction de la température de R_C ont été obtenues pour les verres fragiles, conformément à la dégradation thermique rapide de leurs structures [5].

A partir de ces généralités relatives au pic boson, nous allons maintenant tenter d'interpréter les résultats obtenus dans les spectres Raman de basse fréquence de la phase vitreuse d'un certain nombre de mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$.

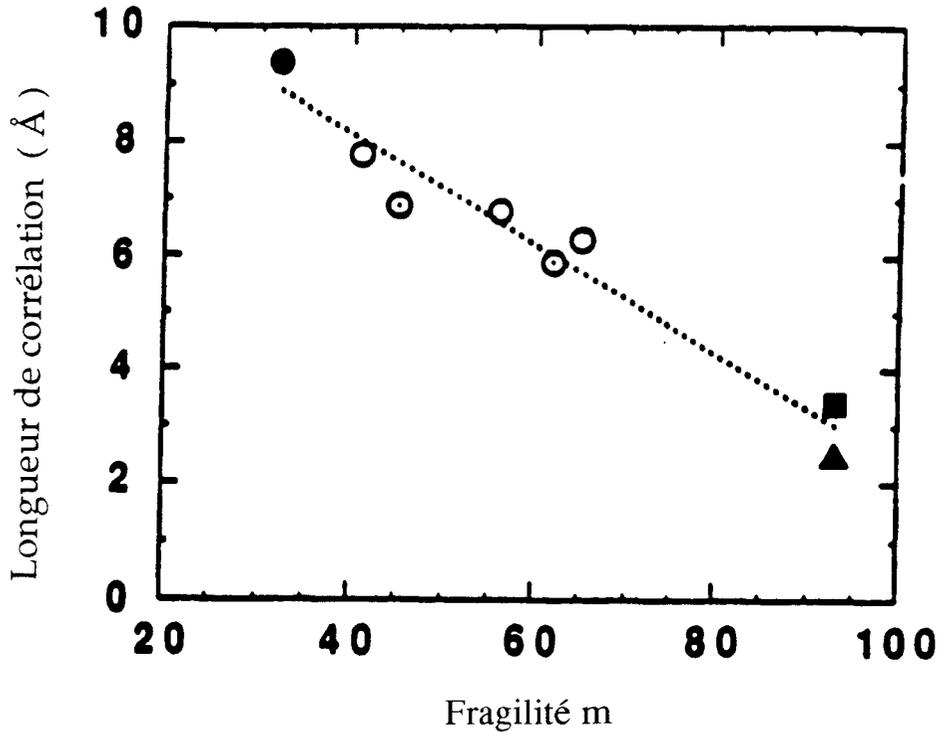


Figure VI-4 : Longueur de corrélation en fonction du paramètre de fragilité m (*), pour B_2O_3 (●); $B_2O_3-xLiO_2$, $x=0.15, 0.25$ (⊙); $B_2O_3-xNa_2O$, $x=0.15, 0.25, 0.35$ (◌); $Ca(NO_3)_2-8H_2O$ (■); $Ca(NO_3)_2-KNO_3$ (▲). La ligne en pointillés résulte d'un ajustement linéaire des données [5].

(*) Le paramètre de fragilité m est définie par Bohmer et al [28] à partir du comportement en fonction de la température du temps de relaxation moyen τ près de la transition vitreuse suivant la relation suivante

$$m = - \left[\delta \log \tau / \delta \left(\frac{T_g}{T} \right) \right]_{T=T_g}$$

m est lié au comportement non Arrhénien du temps de relaxation $\tau = \tau_0 \cdot \exp \frac{D \cdot T_0}{T - T_0}$ qui est généralement utilisé pour décrire les liquides dans la région de transition vitreuse. Dans le schéma de classification fort-fragile, les liquides fragiles sont ceux qui montrent de grandes déviations à la loi d'Arrhénus, i.e, représentées par des petites valeurs de D (<10) et de grandes valeurs de m (>80). A l'inverse, les verres forts sont caractérisés par un comportement souvent Arrhénien ($D > 100$) pour une petite pente ($m < 25$).

II) APPLICATIONS AUX VERRES $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$

La spectroscopie Raman est largement utilisée pour l'étude de la dynamique vibrationnelle des verres.

Nous présenterons ici les résultats obtenus sur la phase vitreuse de MMH pour observer les comportements universels des verres à partir du spectre Raman basse fréquence dans la zone de fréquence correspondant au pic boson. La dépendance en température des spectres Raman basse fréquence permettra en particulier de séparer les contributions vibrationnelles liées au pic boson des modes relaxationnels.

La comparaison des résultats obtenus dans le verre MMH avec ceux obtenus dans d'autres types de verres permet de dégager les différences liées au caractère fort ou fragile des verres.

Le pic boson sera ensuite analysé dans les verres $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ dont la fragilité est fonction de la concentration x en MMH de la solution initiale.

II-1) Spectre Raman basse fréquence dans le verre MMH

II-1-a) Mode opératoire

- Refroidissement de 273 à 20K à la vitesse moyenne de 3 K/mn. Le verre obtenu a été ensuite maintenu à différentes températures 20, 40, 75, 120 et 140K au cours du réchauffement pour enregistrer les spectres Raman correspondants.
- Dispositif de refroidissement : cryostat à fluide cryogénique décrit au chapitre II.
- Echantillon utilisé : tube de Lindemann de diamètre 0.5 mm.

II-1-b) Pic Boson

Au dessous de $T_g=140K$, le spectre Raman de la phase vitreuse de MMH présente dans la région des fréquences supérieures à 250cm^{-1} une allure similaire à celle obtenue à température ambiante. La figure VI-5 montre le cas particulier des raies d'élongation N-H qui ont fait l'objet d'une étude détaillée dans le chapitre IV. Ceci montre clairement que la phase vitreuse représente en quelque sorte "une image" de la phase liquide, gelée aux basses températures.

Par contre, dans la région du spectre Raman basse fréquence ($< 250\text{cm}^{-1}$), on remarque sur la figure VI-6, qu'au moment où la raie Rayleigh typique du liquide a subit une réduction importante de sa largeur, une bande large du spectre s'est installée à basse fréquence ($10\text{-}250\text{cm}^{-1}$) dans la phase vitreuse au dessous de T_g . Le temps nécessaire à l'enregistrement d'un spectre à une température donnée est de l'ordre de 2 heures. De ce fait, l'étude en temps réel des modifications du spectre lors du refroidissement est impossible. La présence de la bande large de basse fréquence nous paraît être la "signature" en spectroscopie Raman de la mise en place de la phase vitreuse en dessous de $T_g=140K$.

On distingue dans cette bande trois composantes : Deux composantes larges caractérisées par des maxima d'intensité situés respectivement à $\sim 100\text{cm}^{-1}$ et $\sim 200\text{cm}^{-1}$ (figure VI-7). Elles correspondent à des fréquences observables dans la phase cristalline et nous paraissent être l'enveloppe des modes externes certainement caractéristiques des différents environnements locaux d'une molécule.

En revanche, le pic boson observé vers 40cm^{-1} (figure VI-7) n'apparaît pas dans la phase cristalline et a des caractéristiques identiques à celles observées dans le spectre Raman de nombreux autres verres.

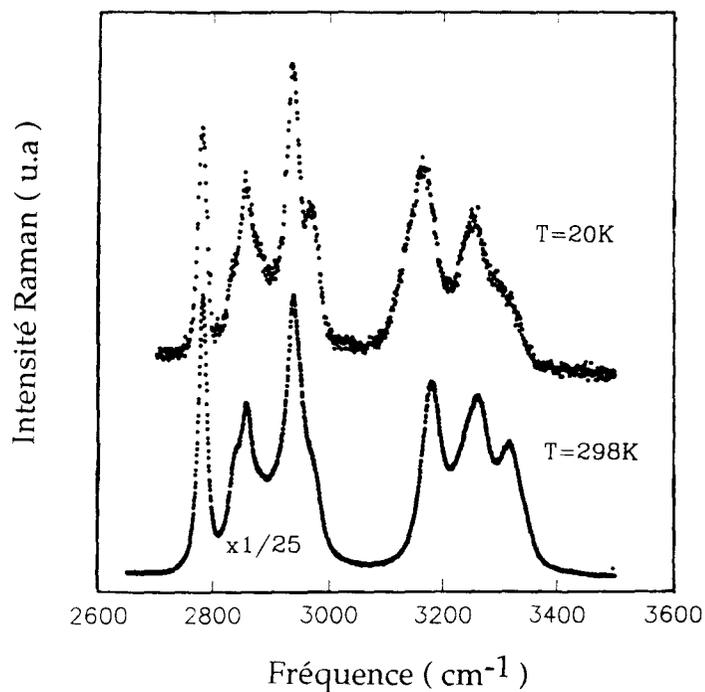


Figure VI-5 : Raies d'élongation C-H et N-H dans la phase liquide ($T=298\text{K}$) et dans la phase vitreuse ($T=20\text{K}$) de la MMH.

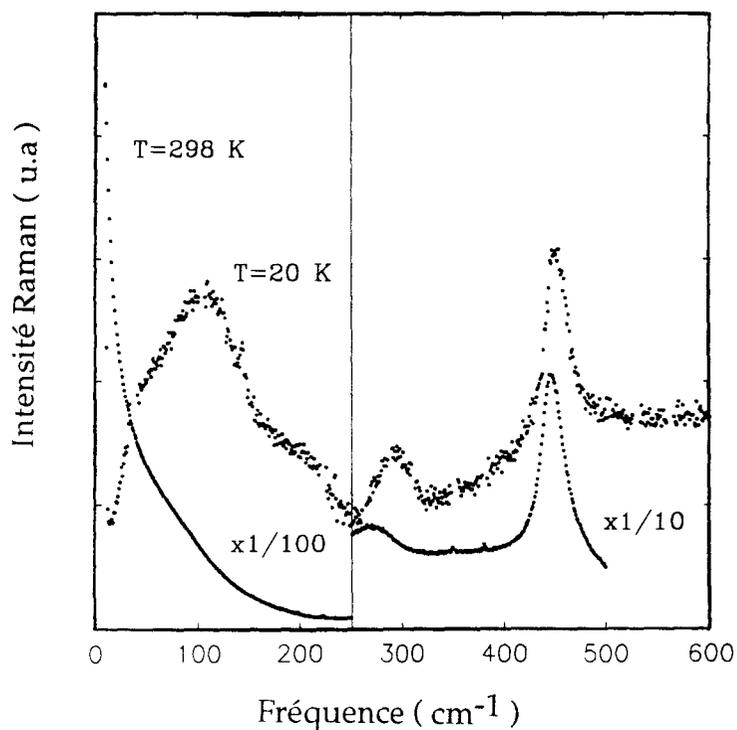


Figure VI-6 : Spectre Raman basse fréquence dans la phase liquide ($T=298\text{K}$) et dans la phase vitreuse ($T=20\text{K}$) de la MMH.

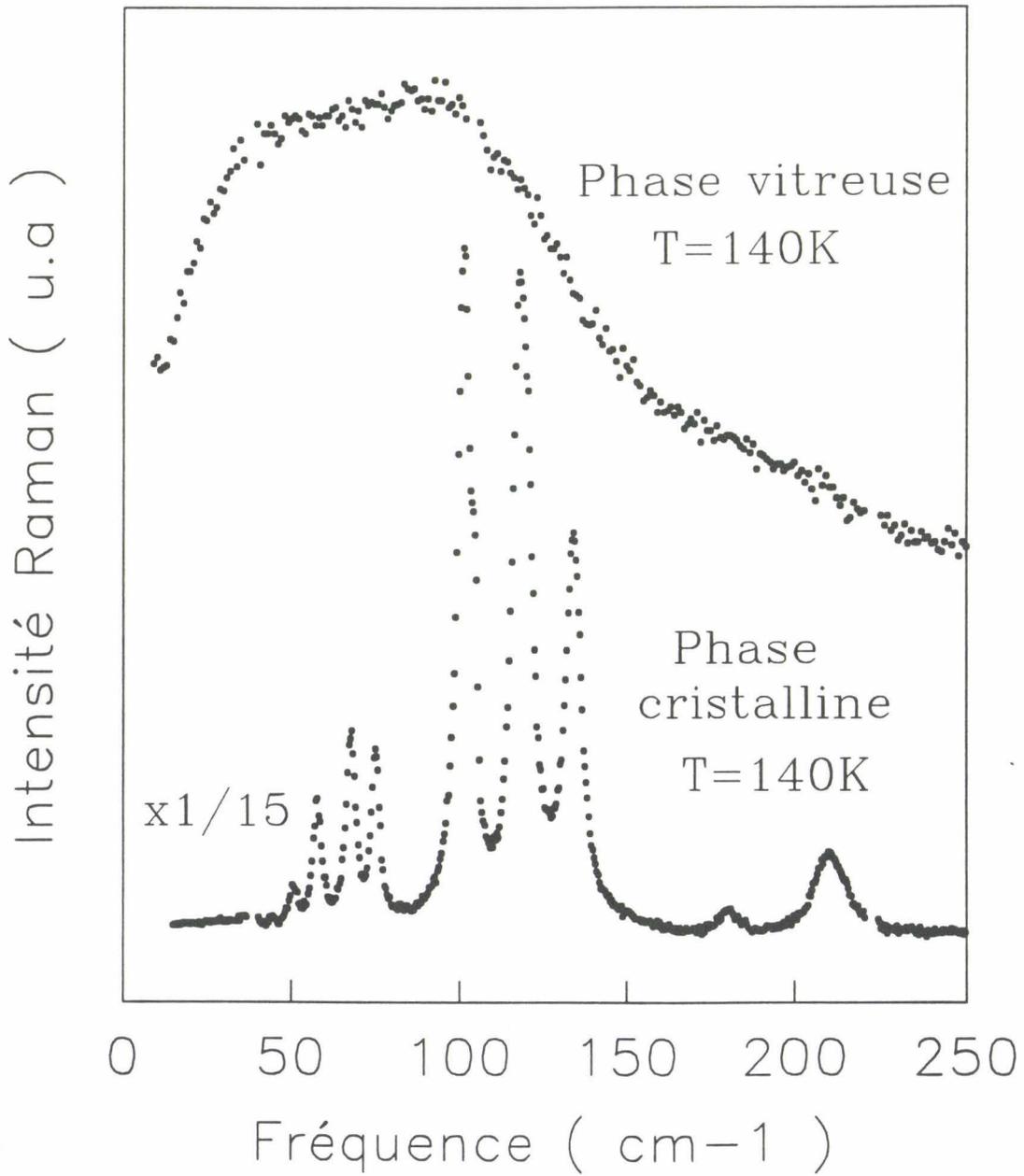


Figure VI-7 : Spectres Raman basse fréquence des phases vitreuse et cristalline de MMH à $T=140\text{K}$.

Nous avons enregistré le spectre Raman basse fréquence de la MMH dans la région $[10-200\text{cm}^{-1}]$ dans les deux polarisations VV et VH. Le rapport de dépolarisation $\rho = \frac{I_{\text{VH}}}{I_{\text{VV}}}$ du pic boson présenté sur la figure VI-8-b en fonction de la fréquence est presque constant ($\rho \sim 0.75$) dans la plus grande région du spectre analysé. Le même comportement a déjà été observé sur les liquides et des verres de nombreux composés (paragraphe I).

L'analyse du spectre Raman réduit basse fréquence dans la phase vitreuse de la MMH sur la base du modèle d'Ivanda et al (paragraphe I) est très satisfaisant (figure VI-9), où la fonction utilisée pour ajuster le pic boson est de type (2). En effet, Ivanda et al [7] ont montré que ce modèle permet de rendre compte des liaisons hydrogène existant dans le cas des silicones hydrogénés $a\text{-Si:H}$ et l'ajustement du spectre expérimental et le spectre calculé est bon. Le coefficient n de la relation (2) qui permet de rendre compte de la nature des associations atomiques ($n = c + d - 2$ avec $c \approx 0$) dans ces composés a pu être déterminé.

Le tableau VI-1 regroupe les valeurs des paramètres n et ω_0 obtenus à l'aide de la relation (2) représentatif du pic boson pour différentes températures dans la phase vitreuse de la MMH "pure". On constate que lorsque les deux paramètres sont ajustés simultanément, les barres d'erreurs des différentes fréquences ω_0 du pic boson sont importantes, et sont de plus en plus grandes à mesure que la température augmente. Les valeurs de n quant à elles sont toutes voisines de $n=-1$, même si les barres d'erreurs présentent le même comportement. Il nous a donc semblé judicieux de fixer la valeur de $n=-1$, choix qui sera justifié ultérieurement, de manière à obtenir la position du pic boson avec une plus grande précision.

En principe, la représentation du spectre Raman réduit minimise la contribution basse fréquence du spectre, ce qui en général entraîne un meilleur ajustement du pic

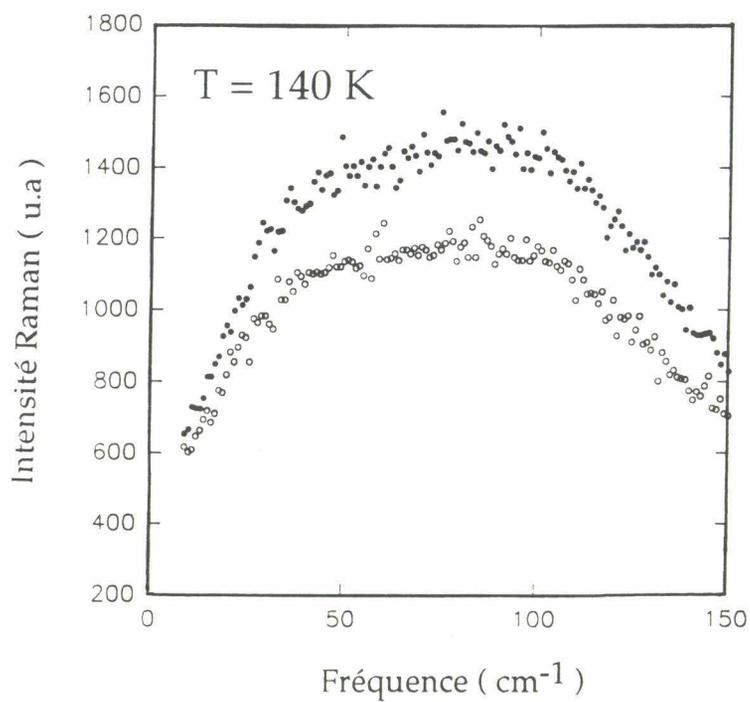


Figure VI-8-a : Spectre Raman basse fréquence de la MMH dans les deux polarisations VV (●) et VH (○) à $T=140\text{K}$.

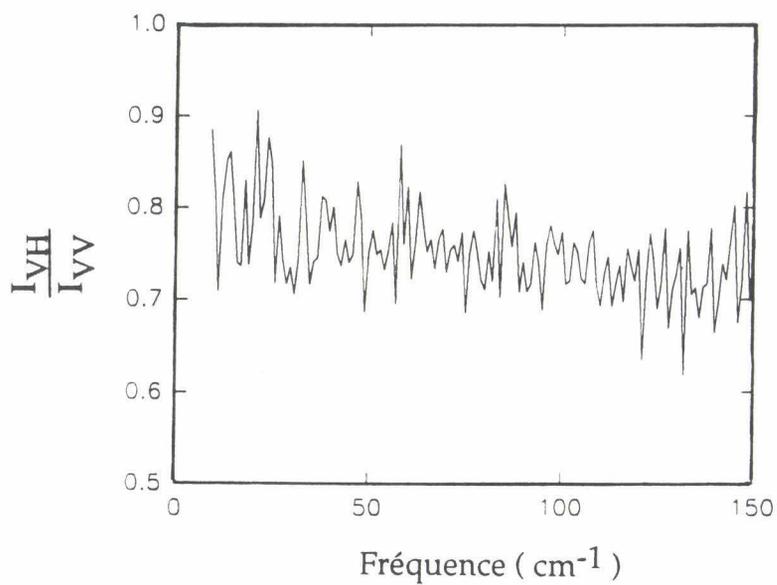


Figure VI-8-b : Rapport de dépolarisation expérimental.

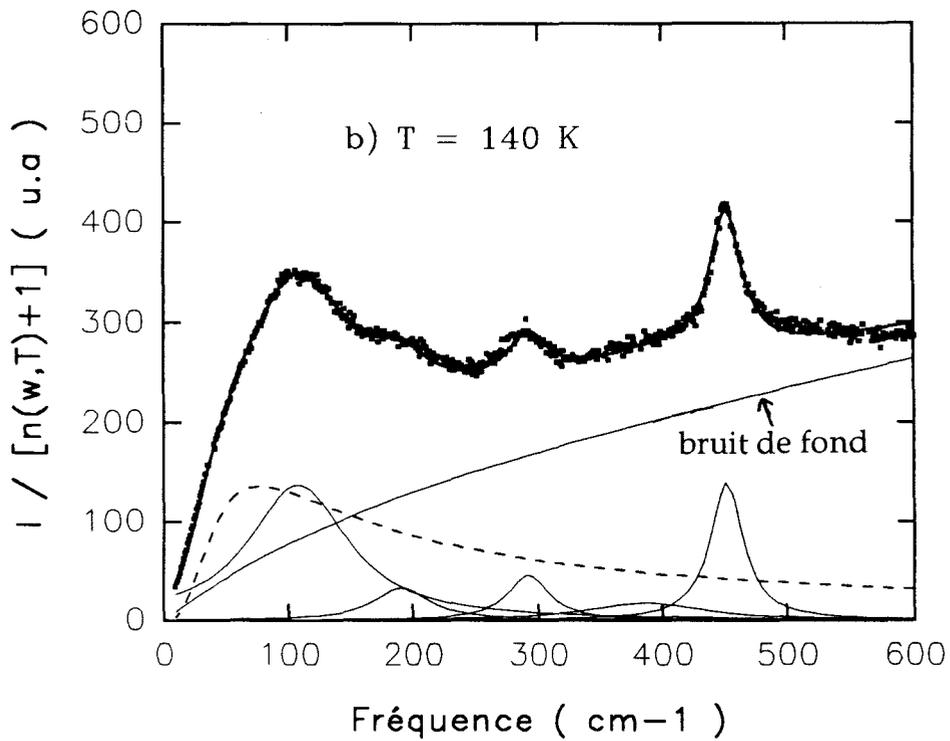
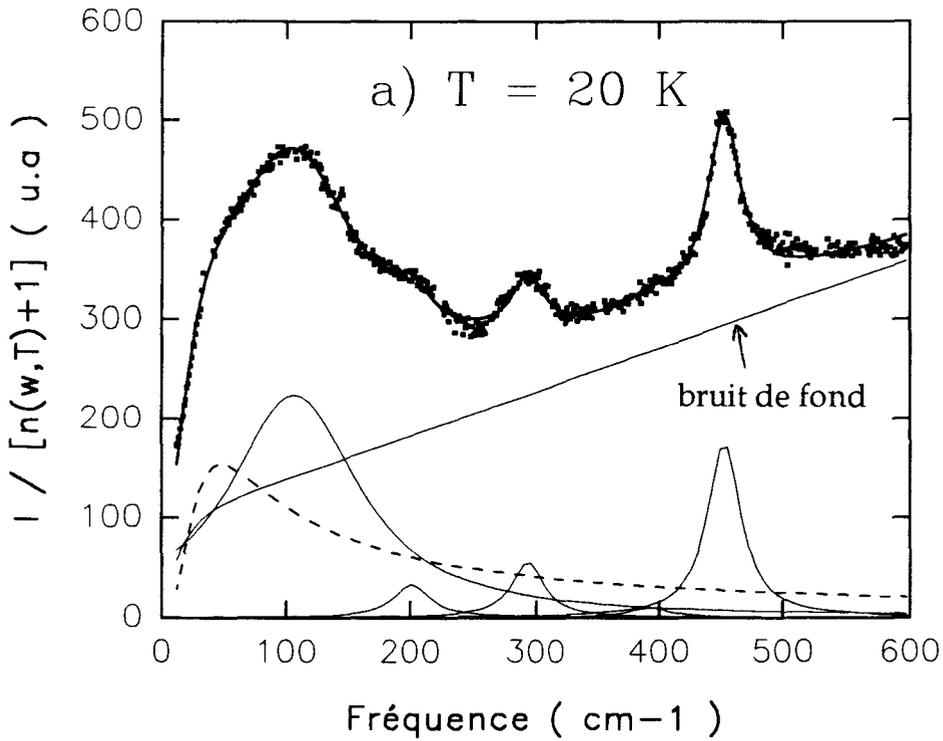


Figure VI-9 : Profil des raies du spectre Raman réduit basse fréquence de la MMH a) $T=20\text{K}$, b) $T=140\text{K}$
La forme du pic boson est représentée en traits interrompus.

boson. Les valeurs obtenues pour ω_0 à $T=20K$ et $T=40K$ semblent pourtant surprenantes car elle traduiraient une évolution du pic boson en dessous de la température de transition vitreuse. Mais aux basses températures, le spectre Raman de la phase vitreuse de la MMH "pure" présente un bruit de fond important et de forte pente (dû en particulier à l'opacité de l'échantillon). Cette composante, provenant du bruit de fond, est elle aussi minimisée aux basses fréquences du spectre réduit, et il est très difficile à partir de la seule partie Stokes des spectres d'ajuster correctement ce paramètre. Cette difficulté explique peut être le fait que les valeurs de ω_0 obtenues pour les températures 20 et 40K, diffèrent fortement des valeurs obtenues aux températures 75, 120 et 140K (tableau VI-1). Des valeurs plus cohérentes auraient sans doute été obtenues à partir d'un enregistrement des parties stokes et anti-stokes des différents spectres dans un domaine de fréquences plus large.

Ivanda et al [7] ont étudié le spectre Raman basse fréquence dans les silicones hydrogénés a-Si:H, où le pic boson a été bien ajusté à l'aide de la relation (2) avec une valeur de $n \sim -1$. Cela correspond à une dimension spectrale $d \sim 1$ ($n = c + d - 2$ avec $c \approx 0$) qui dans ce cas particulier peut s'expliquer par l'existence de boucles fermés d'atomes liées les unes aux autres par des liaisons hydrogène.

Dans le cas de la MMH, la diffusion Raman haute fréquence abordée dans le chapitre IV, a permis de mettre en évidence l'existence des associations moléculaires de MMH sous forme de "dimère", sans pour autant exclure des associations d'ordre supérieur à deux, surtout aux basses températures.

Nous supposons également que les caractéristiques du pic boson sont étroitement liées aux liaisons hydrogène existant dans la MMH justifiant ainsi le choix de la valeur $n = -1$ (conduisant à une dimension spectrale $d \sim 1$) fixée pour la détermination de la fréquence ω_0 caractéristique du pic boson. Pour vérifier cette

T (K)	n	ω_0 (cm ⁻¹)
20	-1.03 (0.20) -1.67 (0.04) * -1	28.15 (3.7) * 43 27.63 (0.4)
40	-0.98 (0.3) -1.33 (0.03) * -1	34.69 (6.4) * 43 35.06 (0.7)
75	-0.96 (0.4) * -1	42.23 (11.1) 42.24 (0.9)
120	-0.97 (0.5) * -1	44.13 (13.5) 43.48 (0.9)
140	-0.98 (0.6) * -1	44.04 (15.11) 41.64 (0.8)

Tableau VI-1 : Paramètres n et ω_0 obtenus en ajustant le pic boson à l'aide de la relation (2) dans le spectre Raman réduit basse fréquence du verre MMH à différentes températures.

Les valeurs () représentent les barres d'erreurs

* désigne que la valeur a été fixée au cours de l'ajustement.

hypothèse, une étude intéressante consistera à suivre l'évolution du pic boson en procédant à des trempes du liquide MMH (dans les mêmes conditions) à partir de différentes températures. En effet, on sait que le taux de liaisons hydrogène dans le liquide MMH dépend de la température. Les caractéristiques du pic boson devraient alors être très différentes. Par trempe brutale, la formation de ces liaisons hydrogène peut être très ralentie et il devrait alors être difficile de vitrifier la MMH (le produit pourrait cristalliser à la descente en température).

II-1-c) Longueur de corrélation structurale

A notre connaissance, aucune donnée de la vitesse du son dans la phase vitreuse de la MMH n'est disponible. Les seules données dont nous disposons [29] montrent que la vitesse du son dans la MMH diminue linéairement en fonction de la température suivant la relation (4) :

$$v \text{ (m/s)} = 2711.6 - 3.903.T \text{ (T en K)} \quad (4)$$

Les auteurs n'ont cependant pas précisé dans quelle phase et dans quel domaine de température, cette relation est valable.

De ce fait, la longueur de corrélation structurale R_C du verre MMH déduite de la relation (3) ne peut être qu'indicative. Si on suppose que la relation (4) reste au moins valable à la température de transition vitreuse $T_g=140K$ ($v \sim 2165m/s$), et en prenant comme valeur moyenne de ω_0 : 43 cm^{-1} on trouve :

$$R_C(140K) \sim 5.5 \text{ \AA}$$

Cet ordre de grandeur semble être une bonne approximation de la taille des micro-domaines composant le verre MMH. De plus, si on se réfère à la courbe VI-4, on obtient par projection sur l'axe des abscisses une valeur de m voisine de 70 pour le verre MMH qui le caractérise comme un verre fragile, ce qui est cohérent avec la forme du spectre réduit obtenu et avec les résultats relatifs à la viscosité présentés au chapitre V.

La dépendance en température de la longueur de corrélation structurale au dessus de T_g constitue une autre caractéristique des verres fragiles, conformément à la dégradation rapide de leurs structures (paragraphe I-4). Malheureusement, nous ne pouvons pas le confirmer dans la MMH "pure", puisque le produit cristallise immédiatement au dessus de T_g .

II-1-d) Phénomène de relaxation

Sur la figure VI-10, on remarque que la diffusion de la lumière qui apparaît entre la composante Rayleigh et le pic boson dans la MMH décroît rapidement lorsque la température décroît dans la phase vitreuse. Ce phénomène est lié vraisemblablement aux processus de relaxation structurale observés dans plusieurs verres (paragraphe I-4).

On note donc deux contributions dans le spectre Raman basse fréquence de MMH : vibrationnelle à $\omega > 40\text{cm}^{-1}$ (pic boson) et relaxationnelle (qui domine aux fréquences inférieures à celle du pic boson).

Malheureusement, nous sommes très limité par la diffusion de lumière parasite vers l'analyseur du spectromètre Raman pour nous permettre d'évaluer convenablement la contribution relaxationnelle à très basse fréquence ($<5\text{cm}^{-1}$) du spectre Raman de la MMH.

De plus, le processus de cristallisation de la MMH "pure" qui apparaît juste au dessus de T_g interdit l'étude précise dans un large domaine de température (surtout à $T > T_g$) du rapport des deux contributions vibrationnelles et relaxationnelles à basse fréquence, considéré comme une autre caractéristique de la fragilité des verres (paragraphe I).

Dans la phase vitreuse de la MMH, la contribution relaxationnelle est non négligeable, et augmente en fonction de la température, comme le montre la figure VI-10. Au niveau de T_g , cette contribution est relativement importante par rapport à celle d'autres verres étudiés dans la littérature (comme B_2O_3 et le glycérol), et confirme la fragilité du verre MMH comme pour le $KCaNO_3$ (Cf.paragraphe I-4).

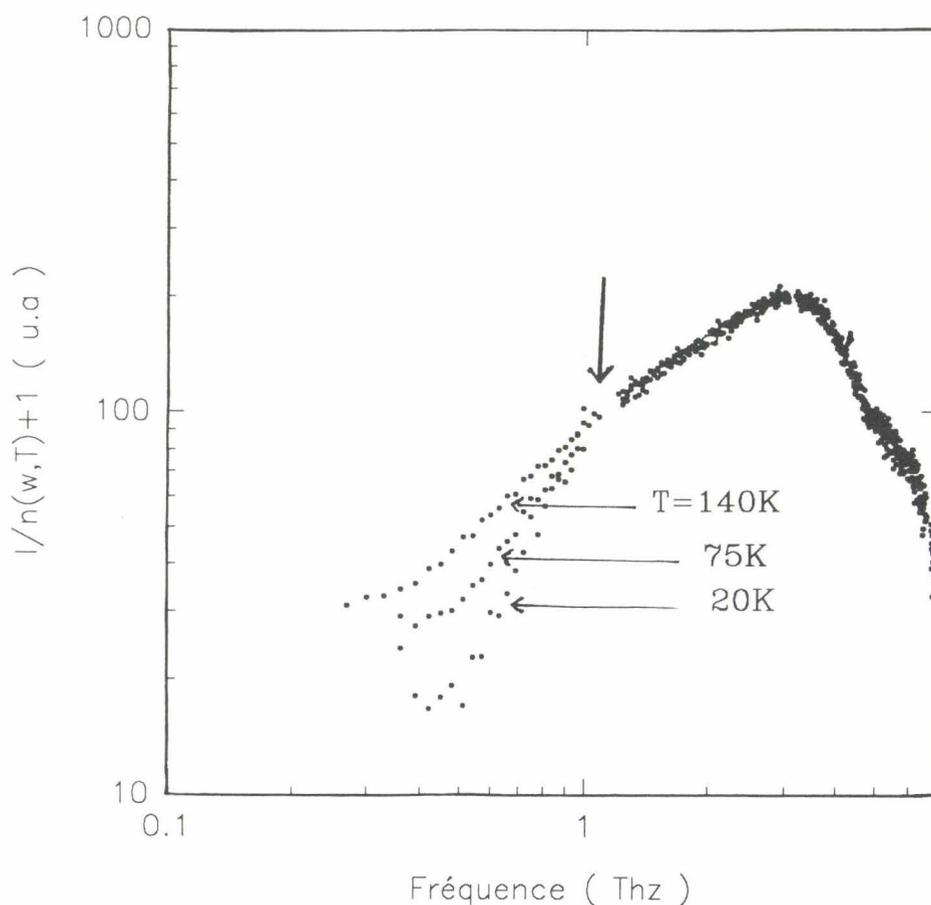


Figure VI-10 : Spectre Raman réduit ($I/n+1$) du verre MMH (échelles logarithmiques) à différentes températures. La flèche verticale montre la position du pic boson.

II-2) Spectre Raman basse fréquence dans les verres $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$

II-2-a) Mode opératoire

L'échantillon sphérique est refroidit rapidement en le plongeant directement sous le flux d'azote gazeux régulé à basse température ($T=115K$) au dessous de T_g quel que soit le mélange considéré.

II-2-b) Pic boson

La forme du spectre Raman basse fréquence dans les verres $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ reste inchangée par rapport à celle du verre MMH "pure" (figure VI-11). L'allure du spectre réduit, où le pic boson est moins marqué, confirme le caractère fragile des verres obtenus (Cf. paragraphe I-4).

Pour ces mélanges, l'ajustement du pic boson a été conduit de façon identique à l'étude faite sur la MMH pure. Le tableau VI-2 regroupe les valeurs des paramètres n et w_0 obtenus à partir de cet ajustement. Le coefficient n étant fixé à -1 pour permettre de déterminer avec une meilleure précision la position du pic boson. Le choix de la valeur $n=-1$ ($d=1$) fixée dans les ajustements trouve encore une fois sa justification dans le fait que dans ces mélanges les molécules sont liées entre elles par des liaisons hydrogène de type $NH...N$ et $OH...N$ (chapitre IV) pouvant conduire à des associations parfois très fortes sous forme de dimère ou de "polymère" associant à la fois les molécules d'eau et de MMH.

La vitesse de propagation du son dans ces mélanges est actuellement inconnue. Il est donc impossible de déterminer la longueur de corrélation structurale R_c , ou la taille des micro régions ordonnées dans les verres $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$.

Fraction molaire de MMH	n	ω_0 (cm^{-1})
0.2	-0.6 (0.6)	35.6 (14.2)
	* -1	45.9 (0.5)
0.5	-0.6 (0.3)	40.3 (6.3)
	* -1	51.4 (0.8)
0.6	-1.1 (0.7)	52.1 (17.1)
	* -1	48.9 (1.3)
0.7	-0.9 (0.2)	45.3 (4.0)
	* -1	48.0 (0.7)
0.8	-0.9 (0.2)	44.2 (5.2)
	* -1	47.6 (0.5)
0.9	-0.96 (0.4)	47.1 (9.1)
	* -1	48.2 (1.3)
1	-0.9 (0.7)	37.2 (14)
	* -1	41.0 (1.1)

Tableau VI-2 : Paramètres n et ω_0 obtenus en ajustant le pic boson à l'aide de la relation (2) dans le spectre Raman réduit basse fréquence des verres $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ à $T = 115$ K.

Les valeurs () représentent les barres d'erreurs .

* désigne que la valeur a été fixée au cours de l'ajustement.

Cette étude devra être poursuivie pour comparaison avec les résultats de Hassan et al [5]. Ces derniers ont constaté dans une large variété de verres, que la longueur de corrélation structurale R_c est bien corrélée avec le degré de fragilité de ces verres (Cf. paragraphe I). La longueur de corrélation structurale pourrait décroître dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ à mesure que la concentration en MMH augmente, étant donné que la fragilité de ces mélanges augmente pour des valeurs croissantes de x (chapitre V).

En présence des molécules d'eau (par rapport à la MMH "pure"), la position du pic boson se déplace vers les hautes fréquences (figure VI-12), et présente un maximum au voisinage du mélange équimolaire d'eau et de MMH ($x=0.5$) qui pourrait être lié à la présence du maximum du taux de l'espèce monohydrate de MMH présent à l'état liquide pour cette concentration (voir chapitre IV).

A partir de cette étude du pic boson dans le cas des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$, il est difficile d'évaluer l'influence précise de chacun des différents types d'associations moléculaires à l'état liquide (dimère, monohydrate de MMH, etc...) sur la structure du verre. Le spectre Raman basse fréquence (pic boson) garde toujours la même allure dans ces mélanges, malgré la présence des molécules d'eau (ou du monohydrate de MMH) par rapport à la MMH "pure", où seules les associations en dimères seraient présentes.

Bien que la comparaison fine des spectres de basse fréquence soit délicate à cause des problèmes liés à la présence d'un bruit de fond difficilement ajustable à l'aide de la seule composante stokes des spectres, il semble néanmoins (figure VI-11) que la composante relaxationnelle ($\omega < \omega_0$) soit plus importante dans la MMH "pure" ($x=1$) que dans les mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ (ex : $x=0.5$). Cette constatation semble donc confirmer le fait que le verre de MMH "pure" possède un caractère plus fragile que celui des verres des mélanges $(MMH)_x(H_2O)_{1-x}$ pour $x \neq 1$ (Cf. chapitre V).

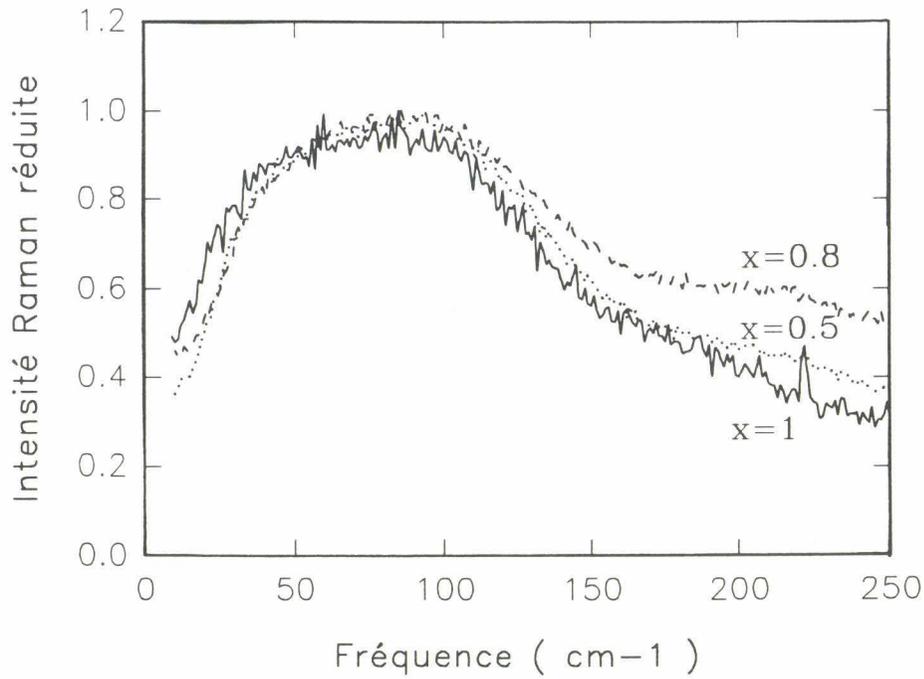


Figure VI-11 : Spectres Ramans basse fréquence réduits des verres $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ ($x=1, 0.5$ et 0.8) à $T=115\text{K}$.

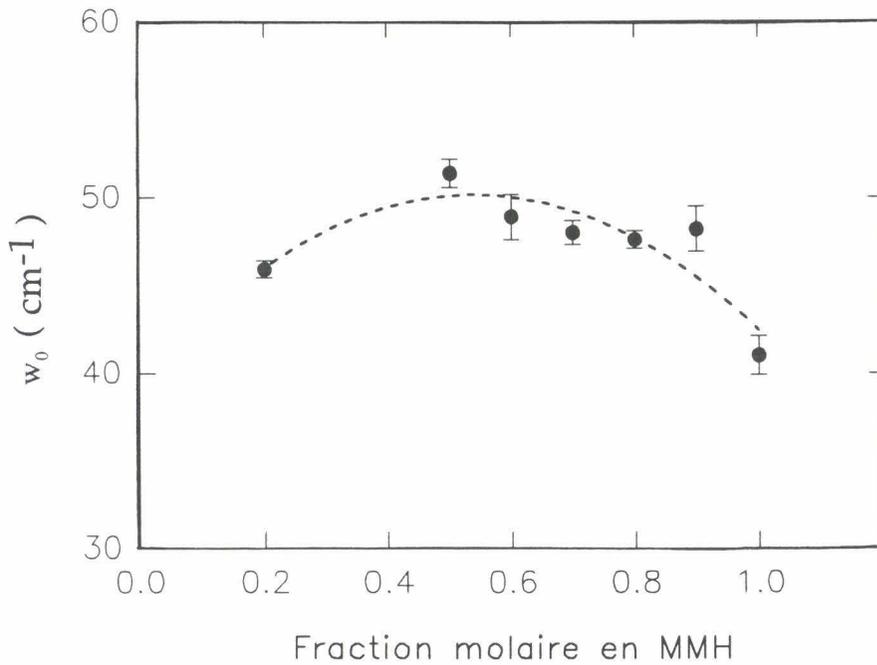


Figure VI-12 : Evolution de la position du pic Boson w_0 dans les verres $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ à $T=115\text{K}$.
---- : guide pour l'oeil.

III) CONCLUSION

Nous avons mis en évidence l'existence du pic boson dans les verres $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ caractéristique du spectre Raman basse fréquence.

Nous avons confirmé le caractère fragile du verre MMH "pure" en analysant le spectre Raman basse fréquence, et en comparant les résultats obtenus avec ceux obtenus pour d'autres types de verres.

Une étude systématique en fonction de la température du spectre Raman basse fréquence Stokes et anti-Stokes (allant jusqu'à des fréquences inférieures à 10cm^{-1}) de part et d'autre de la transition vitreuse dans les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ est nécessaire pour mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Elle pourra servir en particulier, à étudier les propriétés vibrationnelles et relaxationnelles de ces mélanges, et de mieux comprendre le processus de transition vitreuse lui même.

Pour aller plus loin dans ce travail, des mesures de la vitesse du son sont nécessaires dans les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$, afin de pouvoir relier le pic boson à la longueur de corrélation structurale (R_c) caractéristique de l'ordre à moyenne distance dans ces composés. Une corrélation entre le pic boson et le premier pic de diffraction X (pré-pic) est aussi envisageable.

La structure des verres $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$ pourrait être liée aux différentes associations moléculaires présentes dans la phase liquide (dimère, monohydrate de MMH, etc...). Pour vérifier cette hypothèse, il sera intéressant de procéder à différents traitements thermiques, en "jouant" par exemple sur les taux des différentes associations moléculaires présentes aux hautes températures en faisant par exemple varier la température initiale à partir de laquelle les produits seront refroidis.

Références

- [1] V.K Malinovsky, V.N Novikov et A.P Sokolov, Phys.Lett A 123, n°1, 19 (1987).
- [2] N.J Tao, G.Li, X.Chen, W.M.Du et H.Z.Cummins, Phys.Rev. A 44, n°10, 6665 (1991).
- [3] V.K.Malinovsky, V.N.Novikov et A.P.Sokolov, Sov.J.Glass.Phys.Chem (USA), V15, n°3, 163 (1989).
- [4] R. Shuker et R.W. Gammon, J.Chem.Phys.55, 4784 (1971).
- [5] A.K. Hassan, L.Borjesson et L.M. Torell, J.Non-Crystalline Solids 172-174, 154-160 (1994).
- [6] V.N.Novikov et E.Duval, J.Chem.Phys 102 (11), 4691 (1995).
- [7] M. Ivanda, K. Furic, O. Gamulin et D. Gracin, J. Non-Crystalline Solids 137-138, 103-106 (1991).
- [8] M. Ivanda, I. Hartmann et W. Kiefer, Phys.Rev. B 51, n°3, 1567 (1995).
- [9] S. Kojima, J. Mol. Structure 294, 197-200 (1993).
- [10] V.K. Malinovsky et A.P Sokolov, Solid State Comm.57, n°9, 757-761 (1986).
- [11] K. Kawamura, F. Fukumasu et Y. Hamada, Solid State Comm. 43, n°3, 229-231 (1982).
- [12] R. Shuker et R.W. Gammon, Phys.Rev.Lett. 25, 222 (1970).
- [13] R.J Nemanich, Phys.Rev. B16, 1655 (1977).
- [14] A.J. Martin et W. Brening, Phys.Status Solidi B 64, 163 (1974).
- [15] U. Buchman, M. Prager et N. Nucker, Phys.Rev B 34, 5665 (1986).
- [16] N. Ahmad, K.W Hutt et W.A. Phillips, J.Phys.C 19 (Solid State Phys.), 3765 (1986).
- [17] U. Storm et P.C. Taylor, Phys.Rev B 16, 5512 (1977).
- [18] V.K. Malinovsky, V.N.Novikov, P.P Parshin, A.P Sokolov et M.G. Zemljanov, Europhys.Lett. 11, 43 (1990).
- [19] E. Duval, A. Boukenter et T. Achibat, J.Phys.Condens.Matter 2, 10227 (1990).
- [20] J.E.Graebrier, B.Golding et L.Callen, Phys.Rev.B 34 (1987) 7620.

- [21] S.Alexander, J.Physique.Lett.43 (1982) 1625.
- [22] J.C. Philipps, J. Non-Crystalline Solids 43, 37 (1981).
- [23] G.J. Morgan et D. Smith, J.Phys.C 7 (Solid State Phys.), 694 (1974).
- [24] B.Hutter et W.Pompe, Phys.Status Solidi B 114, 503 (1982).
- [25] G. Li, W.M Du, A. Sakai et H.Z. Cummins, Phys.Rev.A 45, 3867 (1992).
- [26] A.P. Sokolov, E. Rossler, A. Kisliuk et D. Quitmann, Phys.Rev.Lett. 71, n°3, 2062 (1993).
- [27] A.P. Sokolov, E. Rossler, A. Kisliuk, M. Soltwisch et D. Quitmann, Physica A 201, 67-71 (1993).
- [28] R.Bohmer, K.L. Nagai, C.A. Angell et D.J. Plazek, J.Chem.Phys.99, n°5, 4201(1993)
- [29] E.W.Schmidt, extrait de "hydrazine and its properties" Wiley-Interscience(1984)

**CONCLUSION
GENERALE**

La spectroscopie Raman s'est avérée une technique d'investigation bien adaptée à l'étude des associations moléculaires présentes à l'état liquide dans les mélanges eau-monométhylhydrazine. La mise en évidence expérimentale et l'évolution de ces associations moléculaires en relation avec les phases vitreuses ont été plus particulièrement étudiées. Les cinétiques (très) lentes de transformations seraient liées à ces associations moléculaires induisant des liaisons hydrogène fortes.

Ce travail a démarré sur le produit non hydraté. Des études calorimétrique (DSC), structurale (diffraction X) et dynamique (diffusion Raman) ont permis de mettre en évidence une phase solide stable ($T_f = 220\text{K}$) et une phase vitreuse ($T_g = 140\text{K}$) dans la MMH. L'étude de la phase stable par diffraction X et par diffusion Raman a permis de mettre en évidence les principaux résultats suivants :

- Le rôle joué par la pureté du produit dans la séquence de transitions de phase obtenus en se référant au diagramme des équilibres solide-liquide du système eau-monométhylhydrazine.
- La présence des associations de molécules aussi bien à l'état solide qu'à l'état liquide, responsable de la présence de modes supplémentaires dans le spectre Raman.

Les associations moléculaires ont été ensuite étudiées par spectroscopie Raman sur les mélanges eau-monométhylhydrazine dans un large domaine de concentrations à partir de l'analyse de l'évolution de l'intensité des raies d'élongation O-H et N-H (2600 à 3800 cm^{-1}) en fonction de la température. Les résultats essentiels sont :

- Des "liaisons hydrogène" de type NH...N sont responsables d'une "dimérisation" des molécules de MMH dans la solution. Pour l'ensemble des mélanges étudiés, on a noté une diminution de l'enthalpie de formation de ces liaisons lorsque la

température diminue. A une température donnée, le taux de dimérisation des molécules de MMH décroît vers les grandes concentrations en eau.

- Des "liaisons hydrogène" de type OH...N associées à "l'espèce monohydrate". Pour une température donnée, il n'est pas surprenant de retrouver que le taux maximum de présence de cette espèce est obtenu pour une composition proche de celle du mélange équimolaire.

- L'ensemble des résultats a été confronté au modèle lyonnais (chapitre I, § III) qui prédit l'évolution du taux des différentes associations en fonction de la concentration. Un accord qualitatif mais significatif entre la théorie et nos expériences a été constaté pour les associations MMH-MMH et MMH-H₂O.

Les mesures de T_g en fonction de la composition du mélange obtenues par analyse enthalpique différentielle associées aux mesures de viscosité ont permis de classer les mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x} dans un diagramme représentatif d'Angell. Ils présentent tous un degré de fragilité important. Par contre, ils se caractérisent par l'existence d'une relation anormale entre le saut de capacité calorifique ΔC_p au niveau de T_g et leur degré de fragilité (peu fragile mais un grand ΔC_p). L'augmentation de la capacité calorifique (>100%) au niveau de T_g dans les mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x} est importante par rapport à celle des liquides les plus fragiles tel que l'o-terphényl (~45%). Dans le cas des mélanges (MMH)_x(H₂O)_{1-x}, le comportement en fonction de la température des liaisons hydrogène NH...N et (ou OH...N) près de T_g nous a permis de comprendre les plus grandes valeurs de $\frac{C_{p,m}}{C_{p,v}}$ (atteintes dans la littérature) obtenues pour ces mélanges.

L'analyse des spectres Raman basse fréquence de ces mélanges (pic boson) comparée aux spectres Raman obtenus par des verres de différente nature (liaisons covalentes - liaisons ioniques - liaisons hydrogène) nous a permis de dégager les différences liées au caractère fort ou fragile des verres.

Il est évident que l'étude des associations moléculaires par diffusion Raman devra être étendue à d'autres mélanges binaires Eau-Alkylhydrazine tels que UDMH-H₂O et N₂H₄-H₂O.

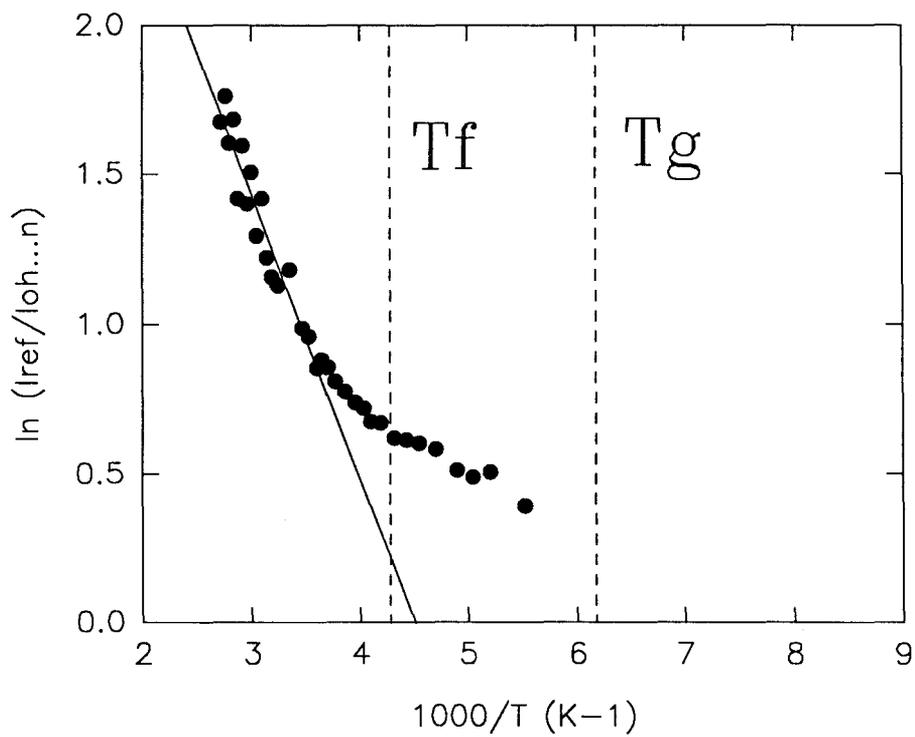
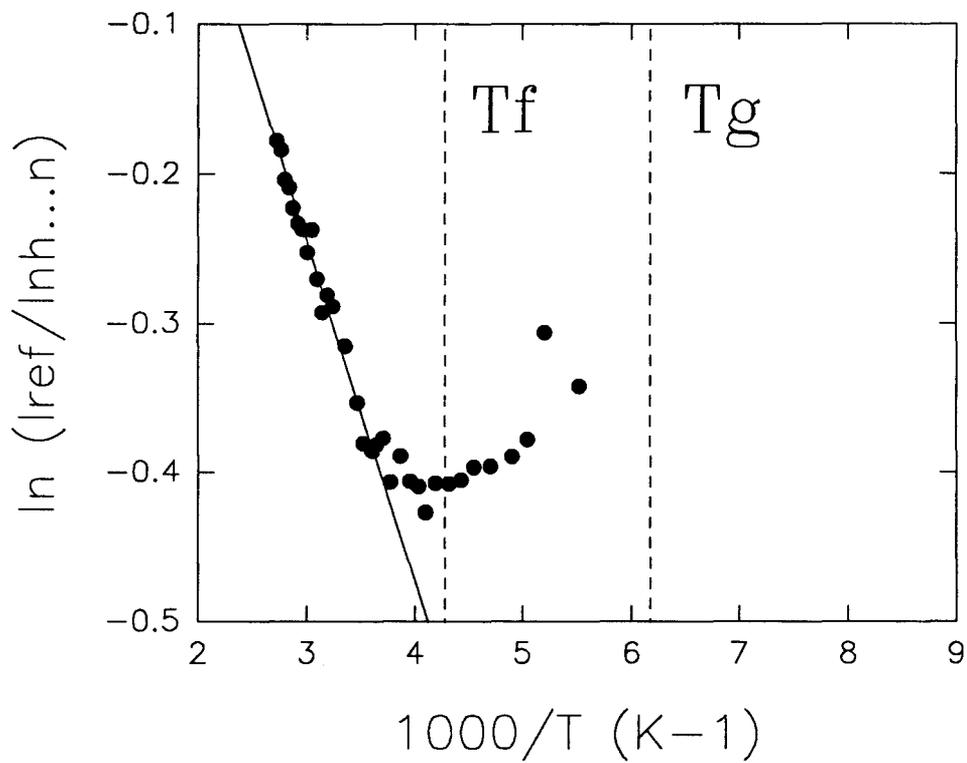
La facilité à obtenir des verres à partir du refroidissement même lent de la phase liquide de certains mélanges offre en outre l'avantage de pouvoir suivre l'évolution des associations moléculaires au voisinage de la température de transition vitreuse. Nous pouvons ainsi espérer mieux appréhender le rôle joué par les liaisons hydrogène dans l'évolution avec la température de la viscosité des différentes solutions et dans le processus de vitrification des mélanges.

Une étude comparée de la fragilité (au sens d'Angell) de ces verres en fonction de la composition pourra également être envisagée.

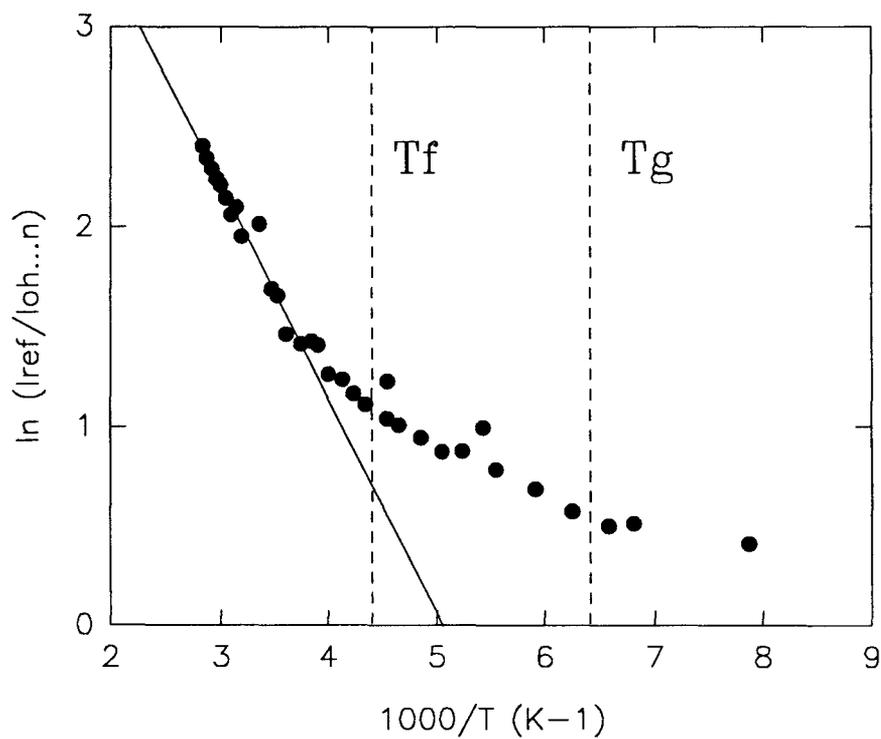
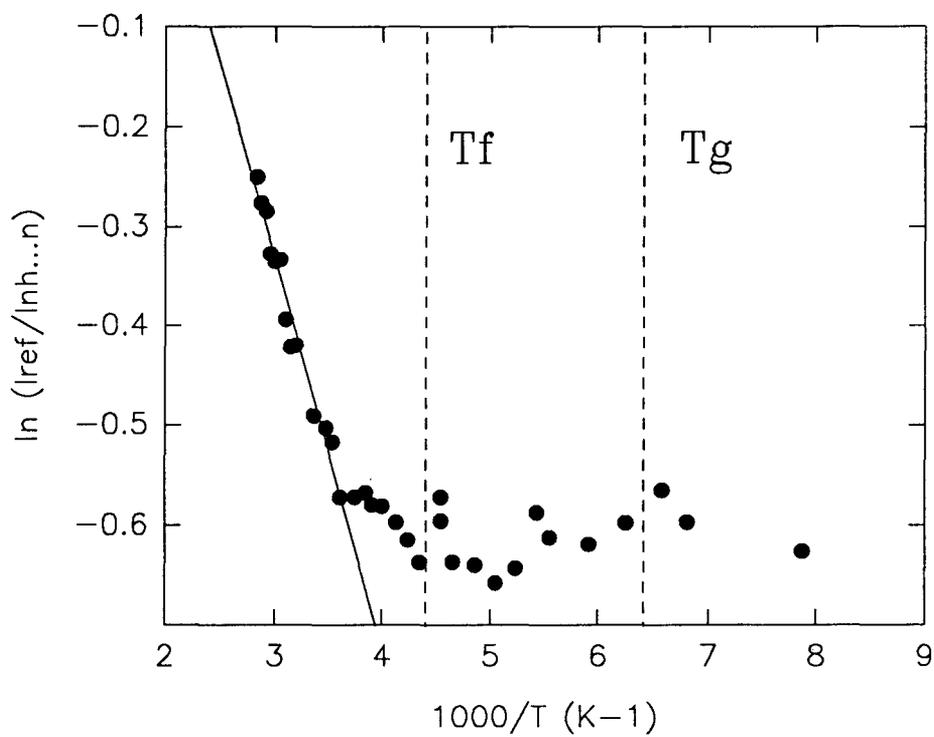
ANNEXE A

**Dépendance en température de l'intensité Raman
relative des raies d'élongation O-H et N-H dans
les mélanges $(\text{MMH})_x(\text{H}_2\text{O})_{1-x}$**

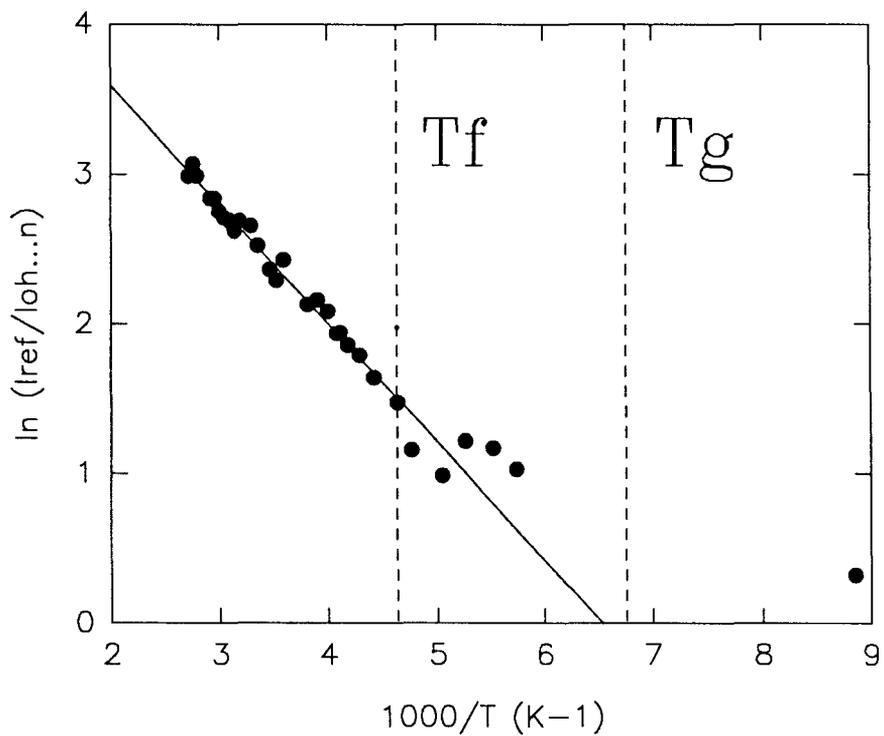
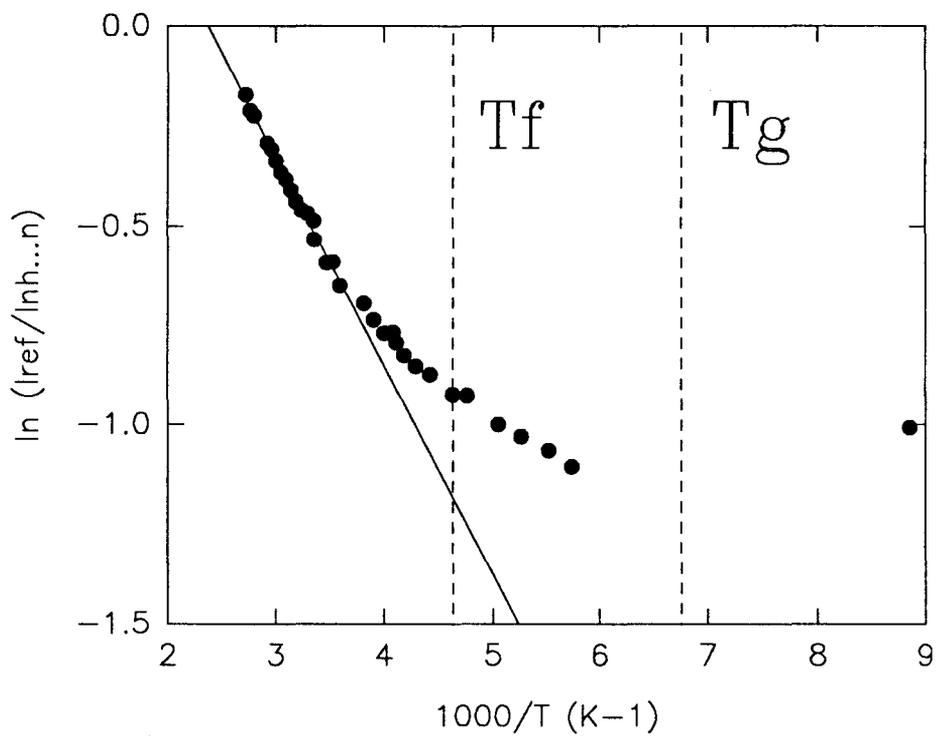
0.5MMH-0.5H2O



0.7MMH-0.3H2O



0.9MMH-0.1H2O



Résumé

Ce travail rentre dans le cadre d'une étude générale des propriétés dynamiques et structurales des alkylhydrazines ($R,R'NNH_2$; $R,R'=CH_3,H$) et de leurs hydrates. Il a en particulier pour but de préciser, grâce à la spectroscopie Raman, à la diffraction des rayons X et à l'analyse enthalpique différentielle (DSC), le rôle joué par les associations moléculaires dans certaines propriétés physico-chimiques des mélanges eau-monométhylhydrazine.

Dans un premier temps, nous présentons les principaux résultats obtenus sur la monométhylhydrazine (MMH) par les trois techniques expérimentales utilisées. Nous montrons en particulier :

- La présence des associations de molécules responsable de l'apparition de modes supplémentaires dans le spectre Raman.
- Le rôle joué par la pureté du produit dans la séquence de transitions de phase obtenue en se référant au diagramme des équilibres solide-liquide du système eau-monométhylhydrazine.

L'étude par spectroscopie Raman a ensuite été élargie aux mélanges eau-monométhylhydrazine dans un large domaine de concentrations afin de mieux comprendre le mécanisme responsable des associations moléculaires en présence à l'état liquide. Une étude systématique de l'évolution des différents types de liaisons hydrogène ($NH\dots N$, $OH\dots N$) en fonction de la température et de la concentration des mélanges a en particulier été réalisée. Nous avons mis clairement en évidence la présence de dimère de MMH (résultant des interactions $NH\dots N$) dont le taux diminue à mesure que la concentration en eau augmente dans la solution. La présence d'une "espèce" monohydrate de MMH a également pu être matérialisée par l'étude de l'évolution du taux de liaisons de type $OH\dots N$ en fonction de la concentration. Un accord qualitatif mais significatif entre nos résultats expérimentaux et un modèle thermodynamique d'associations moléculaires a été trouvé.

La dernière partie de ce travail est consacrée à l'étude de la transition vitreuse des mélanges eau-monométhylhydrazine pour différentes concentrations. Les mesures de T_g en fonction de la composition du mélange obtenues par analyse enthalpique différentielle associées aux mesure de viscosité ont permis de classer ces mélanges dans un diagramme représentatif d'Angell. Ils présentent tous un degré de fragilité important, et une relation anormale entre le saut de capacité calorifique ΔC_p au niveau de T_g et leur degré de fragilité a pu être mise en évidence.

Cette étude a été également complétée par l'analyse des spectres Raman de basse fréquence de ces mélanges (pic Boson) comparée aux spectres Raman obtenus pour des verres de différente nature (Liaisons covalentes- Liaisons ioniques-Liaisons hydrogène).

