

gen 2010/2012

50376

1996

141

N° d'ordre : 1713

THESE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE

en

SCIENCES DES MATERIAUX

par

Valérie LEGRAND



Contribution à l'étude de la vitrification de liquides moléculaires fragiles

Soutenue le 28 Mars 1996 devant la Commission d'Examen

J. Lefebvre	Professeur	Université de Lille I	Président
J.M. Buisine	Professeur	Université du Littoral	Rapporteur
J. Dore	Professeur	Université du Kent à Canterbury	Rapporteur
P. Zielinski	Professeur	Institut de Physique nucléaire de Cracovie	Rapporteur
J.M. Morcellet	Professeur	Université de Lille I	Membre
C. Alba-Simionesco	Professeur	CPMA (Orsay)	Membre
Y. Guinet	Professeur	Université de Lille I	Membre
M. Descamps	Professeur	Université de Lille I	Directeur de thèse

*A mes parents,
A Vincent,
A Raymonde et Laura,*

Les hommes d'habitude voient les choses telles qu'elles sont et disent "pourquoi?"

Je rêve de choses qui ne sont pas et je me demande "pourquoi pas ?"

Georges Bernard Shaw

Remerciements

Ce travail a été réalisé à l'Université des Sciences et Technologies de Lille, dans le Laboratoire de Dynamique et de Structure des Matériaux Moléculaires (U.A CNRS 801) que dirige Monsieur le Professeur J LEFEBVRE. Je le remercie des moyens qu'il a mis à ma disposition pour sa réalisation. Je lui suis particulièrement reconnaissante d'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.

Je suis heureuse de pouvoir exprimer ici toute ma reconnaissance envers Monsieur M. DESCAMPS, Professeur, qui a dirigé ce travail. Par sa compétence et sa participation active, il en a grandement facilité la réalisation. Je lui dois beaucoup.

J'exprime ma vive gratitude à Monsieur le Professeur J DORE qui a suivi avec intérêt l'évolution de ce travail et en particulier les expériences de diffraction de rayons X.

Messieurs Les Professeurs JM BUISINE et P ZIELINSKI ont accepté d'être rapporteurs de cette thèse. J'en suis très honorée et je les prie de trouver ici l'expression de ma gratitude.

Madame C ALBA-SIMIONESCO et Monsieur Y GUINET, Maître de conférence, m'ont fait l'honneur de juger ce travail, je leur en suis particulièrement reconnaissante.

Monsieur le Professeur MORCELET a largement contribué à ce travail en me permettant de réaliser au sein de son laboratoire des études en température de viscosité, qu'il trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie Mademoiselle S BUISINE pour son aide dans la frappe de ce manuscrit et Messieurs S FAUQUEMBERGUE et P BONTE pour la reproduction de cette thèse.

INTRODUCTION.....	p 8
Chapitre 1 : Contexte expérimental.....	p 15
I - Préparations préalables des échantillons.....	p 16
I-1) Purification des produits utilisés.....	p 16
α) Élimination des impuretés organiques.....	p 16
β) Élimination des impuretés inorganiques.....	p 16
II - Techniques expérimentales.....	p 17
II-1) Diffraction des rayons X.....	p 17
II-2) Mesures en température.....	p 20
II-3) DSC.....	p 22
Chapitre 2 : Quelques manifestations phénoménologiques de la transition vitreuse de la méta-toluidine.....	p 25
I - Caractères généraux de la transition vitreuse.....	p 26
I-1) Condition de vitrification.....	p 26
α) Cheminement dans un diagramme TTT.....	p 26
β) Image classique des mécanismes de nucléation-croissance	p27
I-2) Caractérisation de la transition vitreuse.....	p 29
α) Manifestations calorimétriques de la transition vitreuse.....	p 29
β) Manifestations d'un processus de gel.....	p 29
γ) Existence d'une singularité thermodynamique sous jacente.	p 31
I-3) Propriétés structurales et thermodynamiques.....	p 33
I-4) Théories phénoménologiques de la viscosité et des quantités qui s'y rattachent.....	p 34

I-5) Classification des liquides vitrifiables.....	p 35
α) Critère fondé sur la viscosité.....	p 35
β) Critère calorimétrique.....	p 36
γ) Aspect structural.....	p 36
II - Mise en évidence de la transition vitreuse et du caractère fragile de la méta-toluidine.....	p 39
II-1) Introduction et présentation des propriétés physico-chimiques de la méta-toluidine.....	p 39
II-2) Mesures calorimétriques.....	p 40
α) Traitement thermique.....	p 40
β) Description.....	p 40
γ) Analyse.....	p 40
II-3) Mesures de viscosité.....	p 46
α) Méthode de mesure.....	p 46
β) Résultats.....	p 46
II-4) Mesures diélectriques.....	p 49
III - Etude de l'influence de la vitesse de balayage en température sur la transition vitreuse de la méta-toluidine..	p 52
III-1) Introduction.....	p 52
III-2) Résultats.....	p 53
III-3) Conclusion.....	p 58
IV - Mise en évidence par DSC des relaxations β.....	p 59
IV-1) Introduction.....	p 59
IV-2) Résultats.....	p 59
α) Processus expérimental.....	p 59
α-1) Balayage à 10 K/min.....	p 59

α-2) Balayage à 5 K/min.....	p 61
β) Analyse.....	p 61
γ) Conclusion.....	p 62

Chapitre 3 : Dévitrification, relaxation structurale, et polymorphisme riche de la méta-toluidine.....p 65

I - Introduction.....p 66

II - Comportement de non équilibre, condition de cristallisation et effet d'histoire thermique.....p 67

II-1) Etude par calorimétrie différentielle de la relaxation structurale de la méta-toluidine vitreusep 67

 α) Influence d'une trempe peu profonde : $T_g < T_a < T_m$p 67

 β) Influence d'un vieillissement isotherme à l'état vitreux, à des températures légèrement inférieures à T_gp 68

 β-1)Présentation des résultats expérimentaux, première analyse ...p 68

 β-2) Analyse classique du vieillissement d'un verre.....p 73

 a) Température fictive.....p 75

 b) Détermination expérimentale de T_fp 75

 c) Evolution de la température fictive en fonction du temps passé à basse température.....p 77

II-2) Cristallisation : Mise en évidence et procédure de déclenchement.....p 79

 α) Mise en évidence d'une cristallisation au réchauffage.....p 79

 β) Stratégie de mesure.....p 80

 β-1) Protocole expérimentalp 80

 β-2) Interprétation du signal calorimétrique par un mécanisme isotherme de nucléation-croissance.....p 83

II-3) Etude des conditions de cristallisation : Influence de la profondeur de trempe pour différentes vitesses de balayage en température.....p 86

II - 4) Nucléation hétérogène et formation de fissures.....p 92

α) Description expérimentale.....	p 92
β) Conclusion.....	p 95
III - Étude par diffraction des rayons X des formes cristallines de la méta-toluidine : Mise en évidence d'un polymorphisme riche.....	p 97
II-1) Obtention et description d'un spectre de diffraction X de la phase cristalline ultimement stable.....	p 97
α) Cinétique de croissance isotherme.....	p 100
β) Stabilité et caractérisation de fusion de la phase cristalline.....	p101
γ) Indexation du spectre de la phase cristalline stable à basse température.....	p 103
II-2) Polymorphisme cristallin : Mise en évidence d'une phase métastable β.....	p 104
α) Obtention et description d'une phase métastable β.....	p 104
β) Transitions impliquant les phases stables, métastables et liquides.....	p 107
Chapitre 4 : Investigation par rayons x des états liquides stables, métastables et vitreux de la méta-toluidine.....	p 114
I - Introduction.....	p 114
II - Investigation par rayons X des états liquides stables, métastables et vitreux de la méta-toluidine.....	p 114
II-1) Expériences.....	p 113
α) Protocole expérimental.....	p 114
β) Description de l'évolution en température des spectres de diffusion.....	p 114
γ) Reversibilité du spectre sous-refroidi.....	p 116
III - Analyse de l'évolution d'un ordre à courte portée se développant dans la méta-toluidine liquide.....	123

III-1) Généralité sur l'analyse structurale de spectre de diffusion d'un liquide.....	p 126
III-2) Similitude avec un spectre de la phase cristalline.....	p 130
III-3) Analyse.....	p 133
α) Hypothèse d'ordre local quasi-cristallin de type α.....	p 133
β) Coexistence d'ordres locaux de type α et β.....	p 135
γ) Tentative de mise en évidence d'une singularité.....	p 137
 Chapitre 5 : Etude par calorimétrie et diffraction des rayons X d'un autre benzène di-substitué: le méta-crésol.....	p 141
I - Introduction.....	p 141
II - Diagramme de phase du méta-crésol.....	p 143
II-1) Condition de vitrification.....	p 143
II-2) Polymorphisme à l'état cristallin.....	p 144
III - Investigation par diffraction des rayons X des états stables et métastables du méta-crésol.....	p 148
III-1) Etude de la phase cristalline.....	p 148
α) Rappels concernant la structure cristalline.....	p 148
β) Obtention et indexation d'un spectre de diffraction X de la phase cristalline du méta-crésol.....	p 149
γ) Fusion de la phase cristalline indexée du méta-crésol.....	p 152
III-2) Etude des états liquides stables et métastables.....	p 153
α) Description de l'évolution en température des spectres de diffusion.....	p 154
β) Position des raies par rapport au spectre du liquide.....	p 157
Conclusion.....	p 162

INTRODUCTION

CONTEXTE GENERAL DE L'ETUDE

La signature conventionnelle de la transition vitreuse d'un liquide sous-refroidi consiste en un saut de chaleur spécifique qui se produit à une température T_g (Figure I-b). Cette température dépend de la vitesse de balayage ($\frac{dT}{dt} = \dot{T}$) propre à l'expérience et révèle donc un événement cinétique.

Il est admis que c'est la simple indication du fait que le liquide passe d'un état en équilibre métastable (pour $T > T_g$) à un état instable hors d'équilibre (pour $T < T_g$). Cela est dû au ralentissement important de certains degrés de liberté moléculaires dont l'échelle des temps propres devient de l'ordre de grandeur des temps caractéristiques d'une expérience impliquant un balayage en température aussi lent soit-il [1].

Cet accident n'est considéré en fait que comme un indicateur de ralentissement moléculaire qui peut d'ailleurs être utilisé pour déduire des énergies d'activation de processus enthalpique; en tant que tel cet accident calorimétrique n'est pas mystérieux.

Le problème essentiel des verres, inexpliqué à ce jour et étudié très activement, réside dans la variation considérable de la viscosité du liquide surfondu métastable quand on approche le T_g calorimétrique (figure I-a). La figure 1 représente l'évolution typique de la viscosité d'un liquide sous-refroidi, l'o-terphényl, à l'approche de la transition vitreuse calorimétrique, signalée par le saut de chaleur spécifique (figure I-b).

Il y a débat au sujet de l'origine du comportement non arrhénien observé. Ce débat oppose en apparence l'éventualité d'un crossover de la dynamique intervenant à une température $T_c^+ > T_g$ (approche de type mode couplée [2],[3] et [4]) à l'existence d'une singularité thermodynamique située à $T_c^- < T_g$ [5],[6]. La température de cette dernière serait virtuelle mais sa position par rapport à la transition vitreuse calorimétrique (macroscopique) pourrait, si son existence s'avérait exacte, faire la distinction entre les liquides forts et fragiles [7] et [8]. Ces derniers

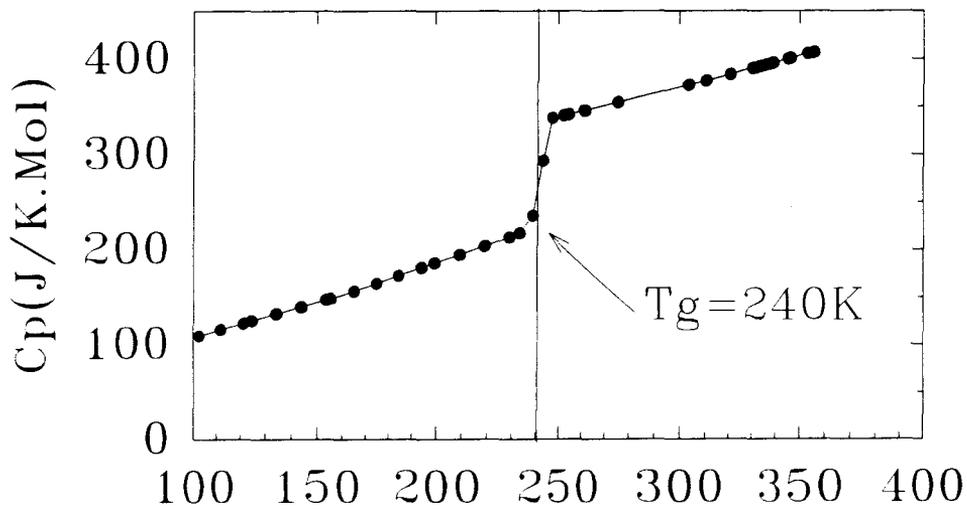
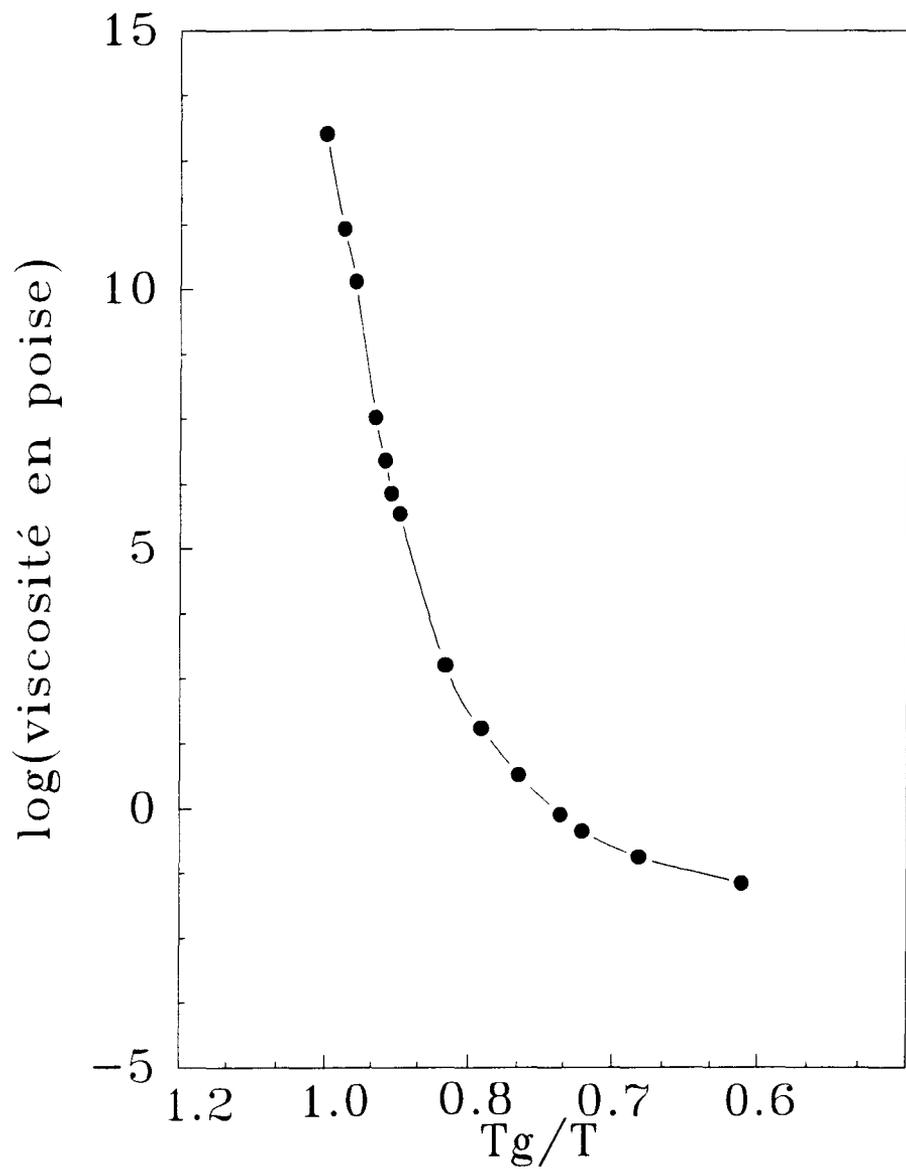


Figure 1-a: Evolution en température de la viscosité de l'o-terphenyl, tracée dans un diagramme d'Arrhénius mettant en évidence le comportement non arrhénien [9].

Figure 1-b : Evolution en température de la chaleur spécifique de l'o-terphenyl [10], révélant le saut de chaleur spécifique à T_g ($V_r=10$ K/min)

sont ceux pour lesquels cette singularité serait la plus proche de T_g .

D'un point de vue fondamental, les liquides fragiles sont les plus intéressants puisque ce sont ceux pour lesquels sont observés les changements de dynamique les plus drastiques dans le domaine du liquide sous-refroidi. Ce sont aussi ceux qui donnent la signature calorimétrique la plus nette : pour les liquides les plus fragiles, le saut de chaleur spécifique C_p observé à T_g est tel que

$$\frac{\Delta C_p}{C_{p\text{verre}}} \approx 1$$

En dessous de T_g la chaleur spécifique d'excès du verre par rapport au cristal est faible, en grande partie attribuable aux différences entre les états de vibration du cristal et du verre [1]. L'excès important de la chaleur spécifique du liquide sous-refroidi est donc essentiellement configurationnel. La variation en température rapide de l'entropie du liquide qu'il révèle, indique que la structure du liquide sous-refroidi métastable change avec la température quand on approche T_g .

Les liquides fragiles sont ceux pour lesquels cette entropie varie le plus et pour lesquels les changements structuraux sont certainement les plus importants. Cette évolution rapide de l'entropie du liquide métastable conduit les courbes de l'entropie du cristal et celle du liquide sous-refroidi, à se rejoindre à une température virtuelle T_K , appelée température de Kauzmann [11].

La mise en évidence directe et l'identification de ces évolutions structurales est un problème ouvert. A priori, les techniques de diffraction sont les méthodes qui le permettent. Cependant, les évolutions structurales sont intrinsèquement difficiles à détecter dans un liquide puisqu'on ne peut y accéder, dans une expérience de diffraction des rayons X que par le facteur de structure $S(\vec{Q})$, qui ne dépend que du module du vecteur de diffusion $|\vec{Q}|$. On ne peut donc espérer obtenir qu'une information moyennée sur les orientations. Le manque d'information que cela entraîne ne peut être partiellement compensé, que si d'éventuelles évolutions peuvent être suivies sur un large domaine de température.

Les liquides fragiles sont ceux pour lesquels on peut espérer observer les modifications les plus nettes du facteur de structure. Cela implique de pouvoir suivre le liquide dans tout son domaine sous-refroidi entre T_g et le point de fusion d'équilibre T_m et en particulier dans le domaine avoisinant T_c^+ , où les évolutions de la dynamique sont les plus spectaculaires. En pratique, cette investigation est souvent impossible pour des raisons techniques. La durée de vie de métastabilité du liquide par rapport au cristal est trop courte pour permettre des mesures du spectre

de diffusion bien résolues. Toute expérience est interrompue trop rapidement par la nucléation et la croissance de germes cristallins, dont la vitesse de transformation la plus rapide est justement dans le domaine de température où les changements structuraux des liquides semblent souvent les plus intéressants à suivre.

Les liquides moléculaires sont ceux qui résistent le mieux à la cristallisation par suite des gênes stériques engendrées par la complexité des motifs individuels. En dépit de la difficulté que cela entraîne dans une analyse structurale, les liquides moléculaires sont a priori les meilleurs candidats pour une investigation structurale, d'autant que certains ont un comportement fragile. Les liquides moléculaires les plus étudiés actuellement pour être des modèles de liquides fragiles l'o-terphényl [9], [10], TNB, CKN [11] sont cependant des liquides qui cristallisent rapidement dans le domaine sous refroidi. Pour la plupart, les données concernant ces composés sont incomplètes. En particulier, on ne dispose pas pour ces systèmes d'investigations structurales larges de leurs états liquides stable, métastable et instable à toute température.

Nous nous sommes orientés vers l'étude de composés disubstitués du benzène [12] dont les isomères en position méta ont la tendance la plus nette au sous refroidissement, tendance inhérente à leur manque de symétrie moléculaire. Certains sont signalés comme vitrifiables [13], bien que des études détaillées du caractère vitreux n'aient pas été menées systématiquement pour tous ces composés. L'importante valeur de la chaleur spécifique d'excès, observée à T_g , laisse présager un comportement très fragile [14].

La situation expérimentale idéale serait celle d'un composé pouvant être étudié aussi facilement à l'état liquide sous refroidi qu'à l'état cristallin de manière à suivre également la structure et le polymorphisme cristallin ce qui permettrait de comparer le liquide et le cristal à la même température.

Peu de benzènes disubstitués, vitrifiables sous trempé, résistent à la cristallisation lors d'un sous refroidissement plus lent. Le méta-crésol a, par exemple, un caractère thermodynamique de liquide fragile (C_p important à T_g) mais ne peut être étudié commodément dans le domaine métastable ($T_g < T < T_m$) sur les durées longues nécessaires aux enregistrements de diffractogrammes. Dans la littérature [13] la méta-toluidine et la méta-fluoroaniline sont signalées comme non

cristallisables au refroidissement. Mais ce dernier composé ne peut être obtenu à l'état cristallin, ce qui empêche toute investigation du diagramme de phase d'équilibre.

Pour ces raisons nous avons mené une investigation de la méta-toluidine dans ses différents états liquides et cristallins. Nous avons complété cette étude par quelques investigations sur le méta-crésol.

Le plan du mémoire est le suivant :

Le premier chapitre aborde brièvement la description des différentes techniques expérimentales utilisées dans ce travail.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons quelques investigations de viscosité, de calorimétrie et de relaxation diélectrique, qui mettent en évidence le caractère fragile de la méta-toluidine. Cette présentation offre l'occasion de rappeler quelques aspects de la problématique de la transition vitreuse en général.

Le chapitre 3 permet d'éclaircir le mécanisme de cristallisation de ce composé. L'étude de sa relaxation structurale a permis de caractériser les conditions optimales du processus de cristallisation. De plus, nous avons pu caractériser l'état cristallin du système au travers de son spectre de diffraction X. En conclusion, nous proposons le diagramme de Gibbs, qui permet de décrire les transformations de phases dans le système.

Le chapitre 4 porte sur l'investigation par rayons X, des états liquides stables, métastables et vitreux de la méta-toluidine. Le fait marquant de cette étude réside dans la mise en évidence d'un prépic précédant le pic principal, dans le spectre de rayons X. Persistant à l'état liquide, il se développe au refroidissement à l'approche de la transition vitreuse et se stabilise dans le domaine vitreux. Des cycles thermiques réalisés dans le domaine métastable ont montré son caractère réversible. Ce fait exclut l'hypothèse d'un précurseur de cristallisation. Le prépic traduit, au contraire, le développement d'un ordre local dans le système. Très prononcé dans certains verres covalents [15], c'est la première fois, à notre connaissance, que l'on met en évidence un tel prépic dans un verre de liquide moléculaire.

Dans le chapitre 5 nous rapportons les résultats d'investigations du méta-crésol. Ce composé est très voisin de la méta-toluidine, par sa structure moléculaire et son caractère de verre. Il recristallise cependant facilement, ce qui interdit son étude structurale étendue du liquide mais a fourni la possibilité d'obtenir la structure cristalline publiée antérieurement à notre travail. Nous avons entrepris une investigation de ce composé parallèlement à celle de la méta-toluidine mais forcément plus limitée. Les résultats de cette étude nous ont conduit à mettre en évidence un prépic dans le facteur de structure. L'étude des conditions de vitrification de ce composé nous a conduit à proposer un diagramme de Gibbs décrivant les transformations de phase de ce système. Enfin la confrontation des résultats structuraux portant sur le cristal permet de proposer une interprétation de l'ordre local à l'état liquide aussi bien dans le méta-crésol que dans la méta-toluidine.

Bibliographie

- [1] Jackle. Report on progress in Physics, vol 49, p171-231, (1986)
- [2] Bengtzelius U, et Sjogren L, J chem Phys, vol 84, p1784 (1985).
- [3] Bengtzelius U, Gotze W, Sjolander A, Sjogren LJ, Phys C solid state phys vol 17, p 5915 (1984).
- [4] Gotze W, Sjogren L, Sjolander A, Z. Phys B65, p 415 (1987)
- [5] Cohen MH, Turnbull D, J Chem Phys vol 31, p 1164 (1959).
- [6] Cohen MH, Grest GS, Phys rev B vol 24, p 4091 (1981).
- [7] Angell CA, J Phys Chem Sol vol 49(8), p 863 (1988)
- [8] Angell CA, J Non Cryst Solids vol 131-133, p1 (1991) .
- [9] Greet R.J, Turnbull D, J Chem Phys, vol 46,1243 (1967)
- [10] Chang SS, Bestul AB, J chem Phys, vol 56, p53 (1972)
- [11] Kauzman W, Chem Rev vol 43, p 219 (1948).
- [12] Mezei F, J Non-Cryst Solids, vol 131-133, p317 (1991).
- [13] Alba Simioneco C, Comm Privée
- [14] Alba Simioneco C, Comm Privée
- [15] Elliott SR, "Physics of amorphous materials",

CHAPITRE 1:

CONTEXTE EXPERIMENTAL

I - Préparation préalable des échantillons

I-1) Purification des benzènes di-substitués :

Les produits utilisés proviennent des laboratoires Aldrich qui garantissent un taux de pureté à 99 %. Malheureusement, le stockage des flacons et les rares expositions à l'air ou à la lumière suffisent à provoquer leur détérioration par oxydation. En ce qui concerne la méta-toluidine, la libération des radicaux amines donne au produit impur une coloration jaune caractéristique.

Chaque série d'expériences est donc précédée d'une étape de purification chimique du produit concerné. Ce processus, appliqué au cas de la méta-toluidine et décrit ci-dessous; se compose de deux étapes :

α) Élimination des impuretés organiques :

L'élimination des impuretés organiques s'opère par passage de produit à l'état de sel: 20 cm³ de produit sont introduits dans une ampoule de décantation. On ajoute alors 150 cm³ d'acide chlorhydrique. On obtient deux phases. Après agitation vigoureuse, la phase organique disparaît et toute la solution devient orangée. On procède alors à plusieurs extractions avec de l'éther (4x40 cm³) jusqu'à décoloration de la phase aqueuse. La phase étherée se colore.

β) Élimination des impuretés inorganiques :

L'élimination des impuretés inorganiques s'opère par relarguage du sel précédemment fabriqué.

La phase aqueuse est versée dans un bûcher et refroidie par de la glace pillée. Cette solution est neutralisée par de la soude (environ 150 cm³). Des gouttes huileuses apparaissent en surface, signe que la méta-toluidine reprend sa forme initiale.

La solution est décantée ensuite. On élimine la phase aqueuse et on procède à quelques rinçages à l'eau pure additionnée de chlorure de sodium qui augmente la densité de la phase aqueuse. La méta-toluidine est extraite avec de l'éther (4x40 cm³).

La phase étherée est récupérée, séchée sur CaCl₂ ou MgSO₄ pour éliminer les traces d'eau. Une première distillation au bain marie permet d'ôter l'éther.

La distillation est réalisée sous pression réduite pour éviter que le produit ne se dégrade sous l'effet de la chaleur.

II - Techniques expérimentales :

II-1) Diffraction des rayons X :

Le dispositif expérimental est présenté Figure I-1.

Le dispositif expérimental utilisé comporte un tube à rayons X, à anticathode de cuivre, alimenté par un générateur dont la puissance est de 800 W.

Le faisceau incident est monochromaté par réflexion sur une lame de graphite plan. L'élimination des raies K_{β} donne un rayonnement de longueur d'onde $\lambda_{K\alpha 1} = 1,540 \text{ \AA}$. La divergence du faisceau est réduite par un collimateur de diamètre 0,8 mm.

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

La détection des rayons X diffractés est réalisée à l'aide d'un détecteur courbe multicanal (CPS 120 INEL). Il est constitué d'une anode et d'une cathode placées dans une chambre close balayée par un mélange gazeux d'argon et d'éthane. Quand un photon X interagit avec un atome du gaz, il ionise cet atome. Les électrons extraits sont accélérés par un champ électrique et, à leur tour, ionisent d'autres atomes. Les charges électriques sont collectées par la cathode qui est connectée à une ligne à retard permettant la localisation des photons qui ont pénétré à l'intérieur du détecteur. Un système électronique associé au détecteur permet de transformer ces charges en impulsion de tension, d'amplifier les signaux en minimisant le bruit et de contrôler la pression du gaz.

Parmi les deux configurations possibles, symétrique ou antisymétrique, seule la dernière a été utilisée. Pour enregistrer des raies aux grands angles $2\theta > 60^\circ$, il faut placer le détecteur de telle façon que le faisceau direct passe à son extrémité au voisinage du canal zéro. Cela permet d'enregistrer un diagramme de rayons X sur environ 120° en 2θ . Même dans cette configuration, une mesure préalable du faisceau direct est nécessaire pour connaître sa position exacte.

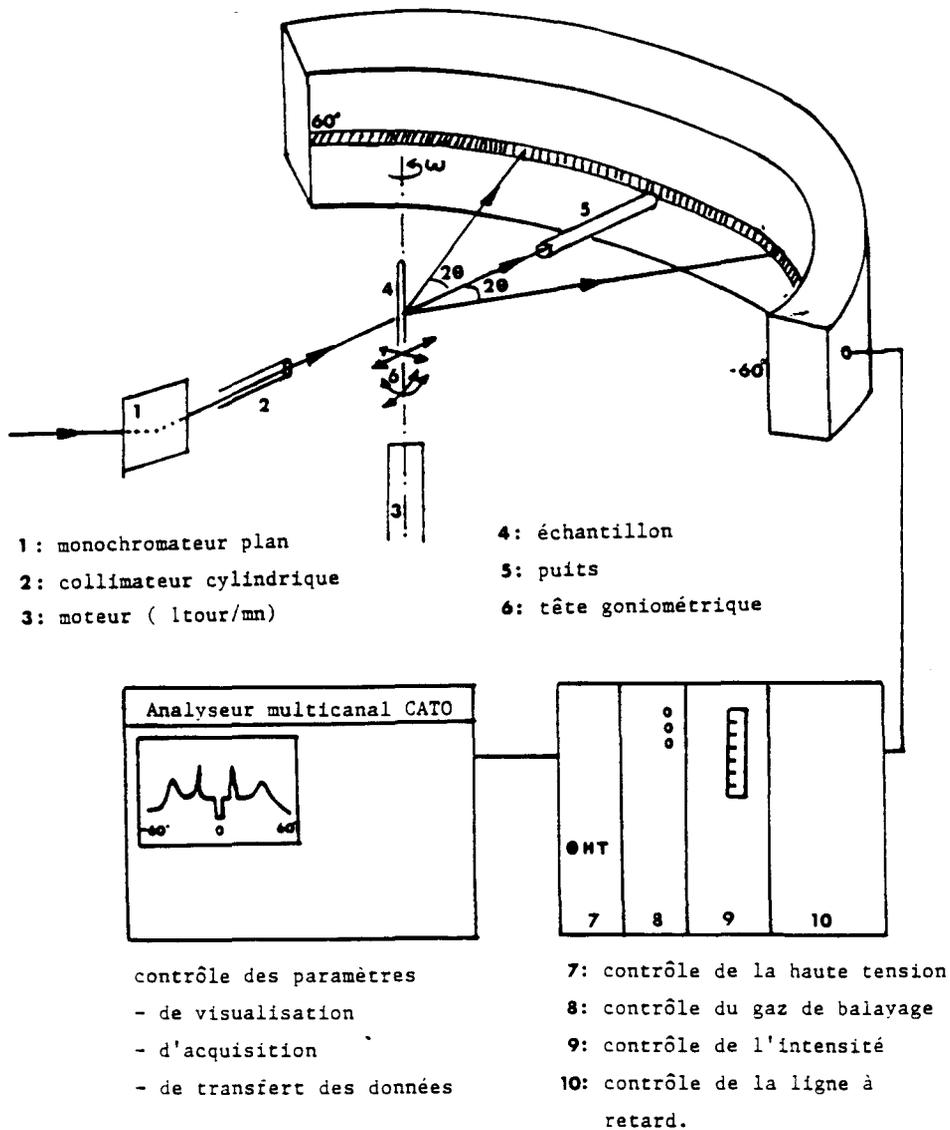


Figure I-1 : Montage expérimental de diffraction des rayons X utilisant une source conventionnelle et un compteur multicanal en position symétrique

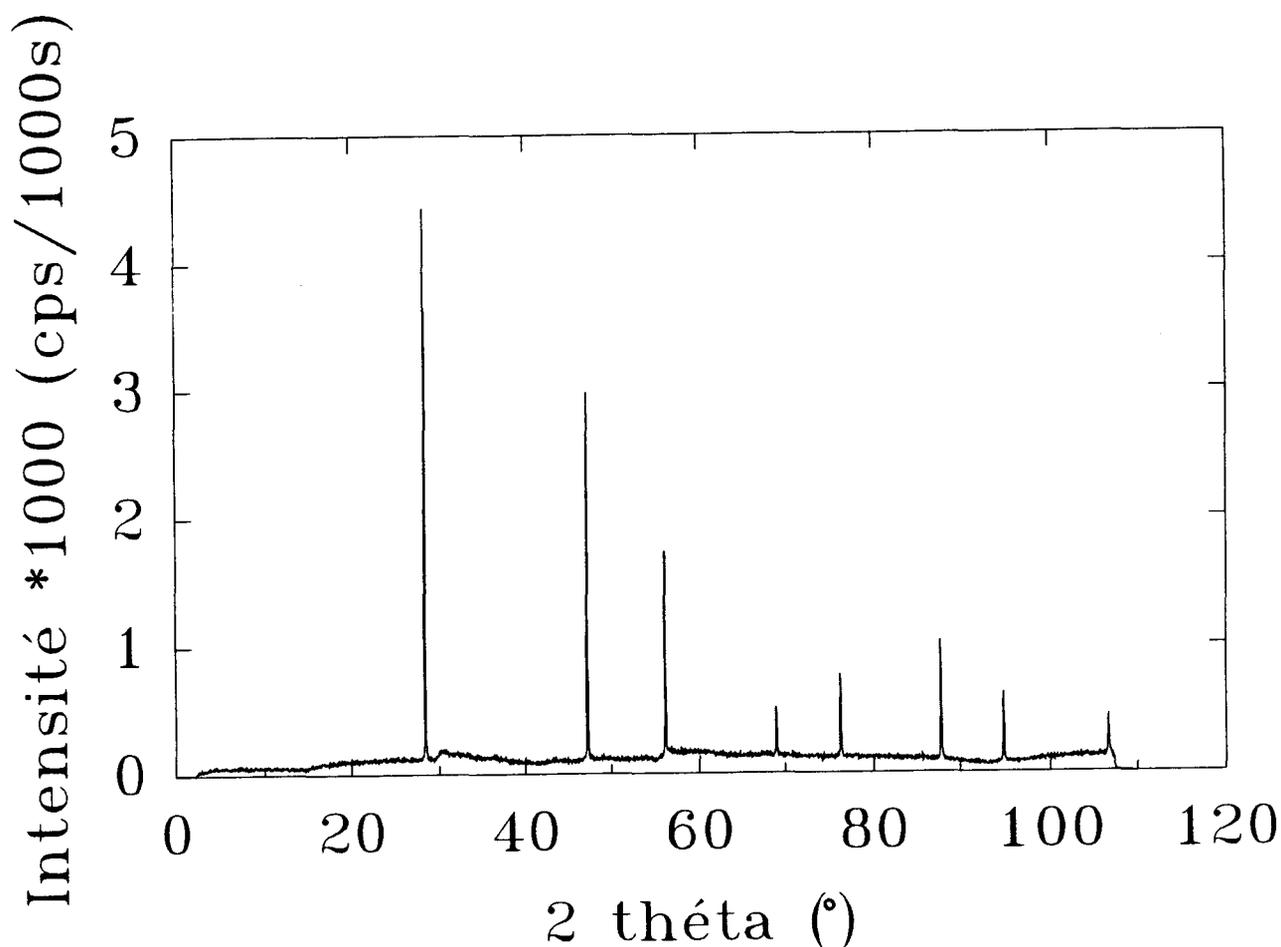


Figure I-2 : Spectre du silicium obtenu après un temps de comptage de 1000s. Il se compose de huit raies fines et très intenses.

Le détecteur compte 4096 canaux. La détermination quantitative de l'angle 2θ nécessite un étalonnage canaux $\Rightarrow 2\theta$. Pour cela on utilise le silicium sous forme d'une poudre fine. Il est contenu dans un verre de lindeman de 0,5 mm de diamètre. Son spectre de diffraction se compose de huit raies fines, séparées et intenses dans le domaine angulaire $[30^\circ, 110^\circ]$ en 2θ , comme l'illustre la figure I-2.

Afin de trouver la relation de conversion entre canal et angle de diffraction θ , le spectre est ajusté afin de déterminer précisément le canal associé au maximum de chaque raie. Cette procédure est informatisée et traitée par le logiciel diffractinnet [1]. Elle consiste à affiner chaque raie du spectre sur une gaussienne d'expression

$$I(x) = BF(x) + I_0 \exp\left(-\frac{(x-x_0)^2}{2\Gamma^2}\right)$$

où $I(x)$ désigne l'intensité mesurée au canal x . $BF(x)$ est le niveau du bruit de fond en x et s'ajuste sur une fonction polynomiale. Les caractéristiques du pic sont sa hauteur I_0 , sa position x_0 et sa largeur à mi-hauteur Γ .

La confrontation des positions angulaires théoriques (tabulées) et des positions en canal de chaque raies (ajustées suivant la méthode précédemment décrite) donne une relation de conversion linéaire parfaitement satisfaisante.

$$2\theta = f.(C_0 - x)$$

Les valeurs valent approximativement :

$$f = 0,0308 \quad \text{°/canaux et } C_0 = 368$$

Elle montre que le faisceau direct correspond au canal 368 ce qui est vérifié d'après le réglage du faisceau incident.

Des logiciels d'automatisation du montage et de traitement des données [1] ont été installés et mis au point par M. More et M. Deleplace récemment pour réaliser des expériences de longue durée et pour faciliter le dépouillement des données.

II-2) Mesures en température

En ce qui concerne les expériences de diffraction de rayons X à partir de sources conventionnelles, les dispositifs basse température adaptés sont au nombre de deux :

- chambre basse température classique, à flux d'azote gazeux [2]
- un cryostat à circulation de fluide cryogénique [3]

Le second dispositif, le cryostat, a été utilisé pour nos expériences car, contrairement au premier, il évite tout risque de givrage de l'échantillon et permet, de plus, de connaître la température avec une meilleure précision. (régulation à mieux que 0,5 K). La figure I-3a présente une coupe du cryostat.

En fonctionnement, le cryostat est relié en permanence au réservoir de stockage de liquide cryogénique utilisé (l'azote dans notre cas), par l'intermédiaire d'une canne de transfert souple équipée d'une vanne de débit. Le liquide est aspiré au travers de ce syphon, via l'échangeur A, au moyen d'une petite pompe à membrane alimentée en tension variable pour ajuster le débit à une valeur optimale pour la température de consigne fixée. Là, le liquide se vaporise et refroidit l'échangeur sur lequel une résistance de chauffage et un capteur ont été thermalisés pour piloter la régulation de température.

Le gaz passe ensuite dans l'échangeur B où il assure le refroidissement des écrans thermiques de protection anti-rayonnement, avant de sortir vers la pompe pour une récupération éventuelle. Un tube central d'accès permet l'introduction et l'extraction facile et rapide de l'échantillon dans le cryostat.

La coupe transversale de ce dernier au niveau des fenêtres est schématisée sur la figure I-3b. L'angle mort y est hachuré. Les fenêtres externes sont en mylar transparent de 50 mm d'épaisseur. Les fenêtres des écrans thermiques sont en mylar aluminisé. Enfin le spectre de diffraction X des fenêtres du cryostat est reproduit sur la figure I-3c.

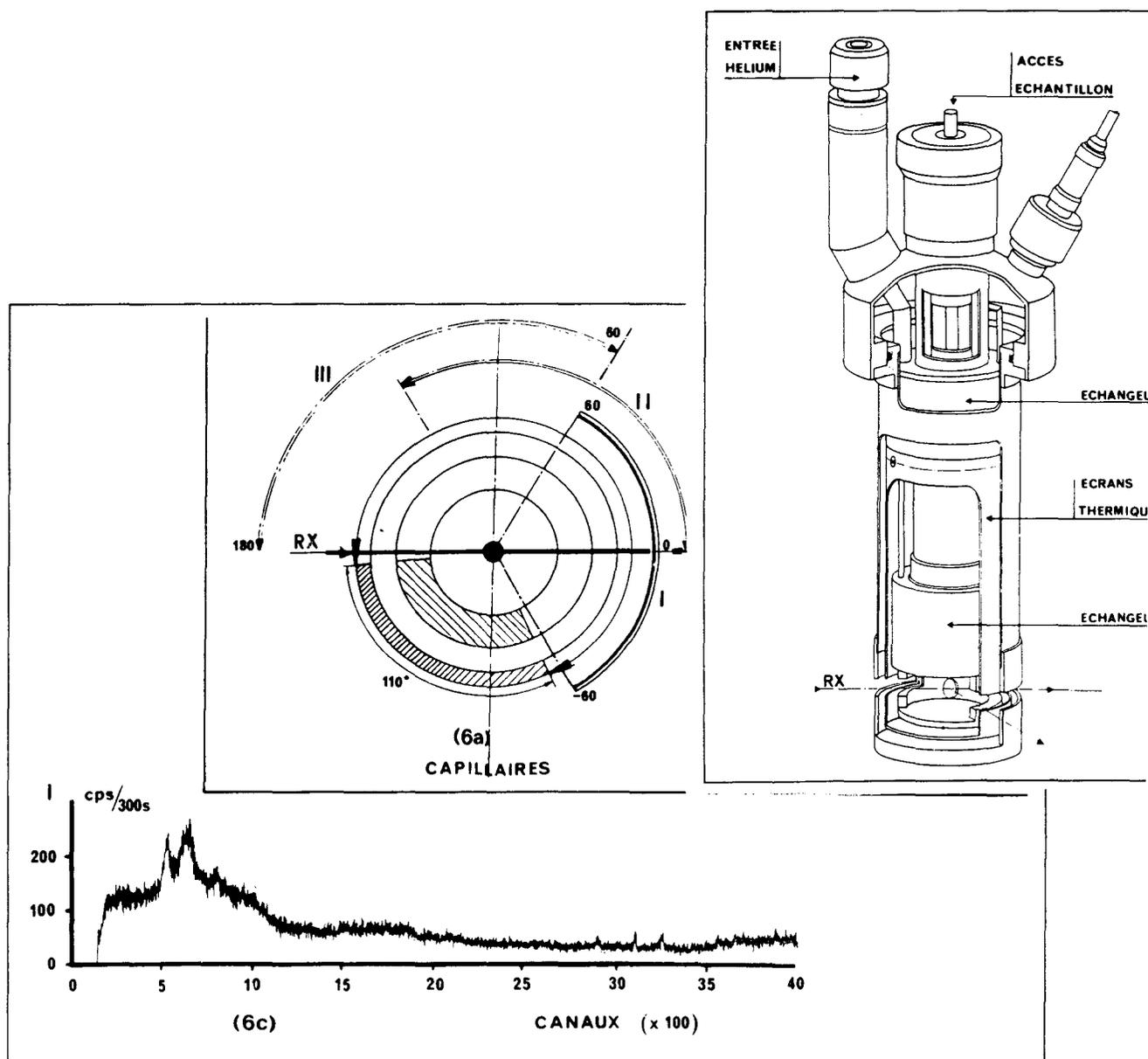


Figure I 3-a : Représentation schématique du cryostat (tirée de 3)

Figure I 3-b : Coupe transversale du cryostat

Figure I 3-c : Spectre de diffusion représentant la contribution du cryostat

II-3) DSC

La calorimétrie différentielle à balayage par compensation, de puissance (DSC : Differential Scanning Calorimetry) est une méthode dynamique de mesure de dégagement de chaleur (phénomène exothermique) ou d'absorption de chaleur (phénomène endothermique) [4, 5].

Les avantages de la DSC résident dans la faible quantité de matière utilisée (de l'ordre de la dizaine de milligrammes). L'appareil utilisé pour nos expériences est le DSC7 Perkin Elmer dans sa configuration basse température. La gamme des vitesses de descente et de remontée en température s'étend de 0,1K/min à 200K/min et permet l'étude de l'influence de la vitesse sur le phénomène de transition vitreuse.

Nous avons entrepris des expériences de D.S.C afin d'étudier:

- ◆ l'influence de la vitesse de balayage sur la position du Tg calorimétrique
- ◆ l'effet du recuit isotherme sur la relaxation structurale
- ◆ le processus de cristallisation

La figure I-4 décrit schématiquement la cellule chauffante. Les fours contenant l'échantillon (four E) et la référence (four R) sont pourvus d'éléments chauffants individuels et les températures sont mesurées par des résistances de platine au niveau des fours. La capsule de référence est une capsule vide identique à celle qui contient le produit.

Le calorimètre peut être refroidi par azote liquide jusqu'à 113 K.

On utilise l'hélium comme gaz d'échange.

La quantité mesurée expérimentalement est la différence entre la chaleur fournie par effet joule à l'échantillon et la chaleur fournie à la référence. La figure I-4 illustre le schéma de l'analyseur enthalpique différentiel. Le système comporte deux boucles de contrôle.

- la première règle l'asservissement de la température moyenne à la programmation de température souhaitée.

- la deuxième enregistre les écarts entre les deux températures et en déduit la différence de puissance à fournir entre l'échantillon et la référence.

Les échanges thermiques lors des mesures sont nombreux. Mais on peut néanmoins introduire des équations simplifiées pour expliquer le principe de fonctionnement de l'appareil.

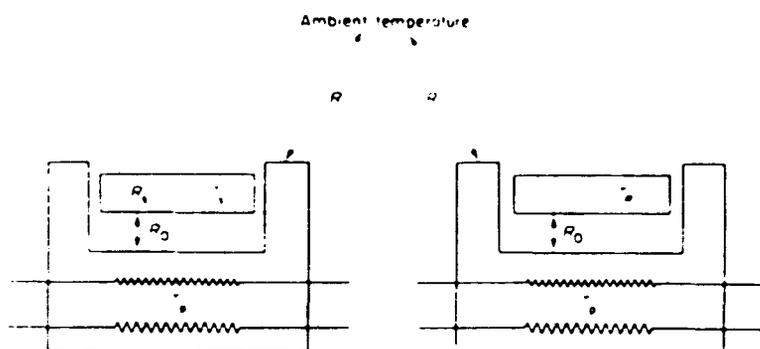


Figure I-4 : Résistances thermiques dans le système DSC

Toute mesure quantitative nécessite un étalonnage précis du calorimètre i.e. la connaissance de la constante d'étalonnage par mcal et la définition d'une échelle de température exacte.

Nous avons utilisé la transition cristal-cristal plastique du cyclohexane ($T_r = 176\text{K}$, $\Delta E = 79,58 \text{ J/K.mol}$) et la fusion de l'adamantane ($T_m = 210.6 \text{ K}$, $\Delta E = 24,81\text{J/K.mol}$). L'étalonnage de l'appareil dépend fortement de la vitesse de remontée utilisée. En ce qui concerne l'étude de l'influence de la vitesse sur la transition vitreuse, nous avons pris soin avant chaque série de mesures de calibrer l'appareil avec les valeurs obtenues à la vitesse donnée [6].

Bibliographie

- [1] Notice du "diffractinnet"
- [2] Benzakour N, Thèse Université de Lille I, (1992)
- [3] Odou G, Naviez D, Spectra 2000 n°137, vol 17 (1989)
- [4] O'Neil M, Anal. Chem, vol 36, p1238, (1964)
- [5] Wunderlich B, in "Thermal Analysis" academic Press, Inc (1990)
- [6] Notice technique du DSC7 de Perkin-Elmer

Chapitre 2:

**Quelques manifestations
phénoménologiques de la transition
vitreuse de la
méta-toluidine**

I - Caractères généraux de la transition vitreuse

I-1) Condition de vitrification

α) "Cheminement" dans un diagramme TTT.

L'image classique du processus de vitrification d'un liquide est illustrée schématiquement par le diagramme TTT (Température, Temps, Taux de transformation) de la figure II-1.

Ce diagramme indique que le temps t nécessaire pour atteindre un taux de cristallisation x donné, présente un minimum pour une certaine valeur T_N de la température de recuit. L'aptitude du système à cristalliser résulte de la compétition entre la force motrice de cristallisation et la dynamique des molécules. La première prédomine pour des sous-refroidissements importants, et, la deuxième pour des sous-refroidissements faibles,.

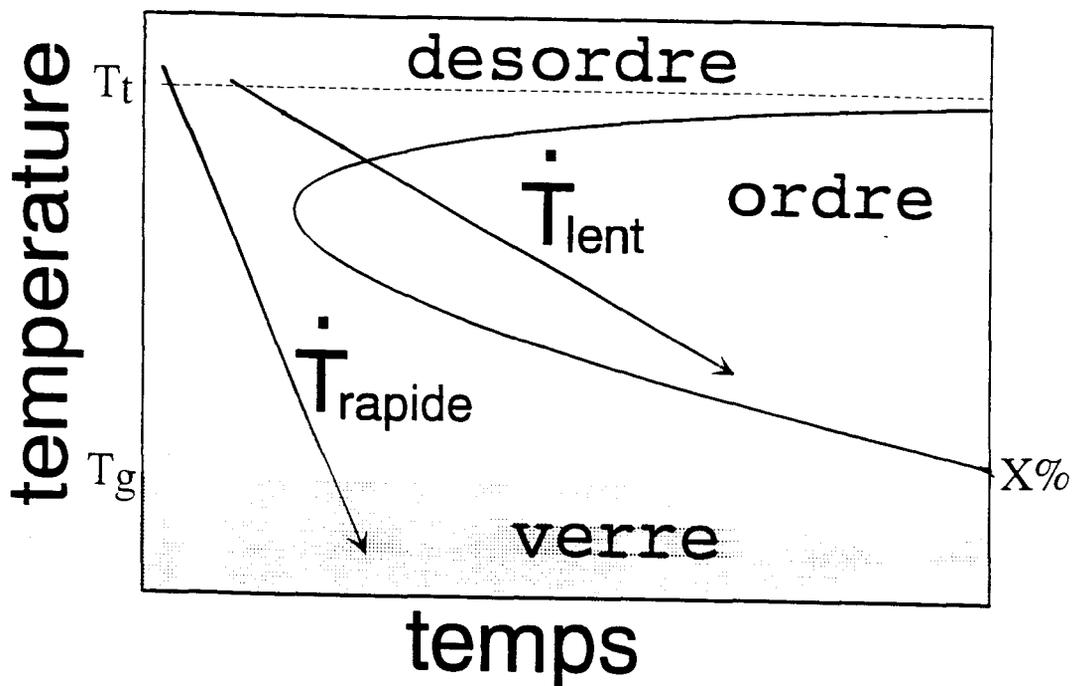


Figure II-1 : Diagramme de Température-Temps-Taux de transformation (T-T-T) [1]. La ligne courbe correspond à un taux donné de transformation ($x\%$). Ce diagramme permet de situer la transition d'équilibre à T_t , le domaine de métastabilité et le domaine du verre. Pour atteindre l'état vitreux, il faut tremper la phase liquide de manière à passer rapidement le nez de transformation le plus rapide.

Pour atteindre l'état vitreux, il faut sous-refroidir le système suffisamment rapidement pour éviter le nez de cristallisation où la durée de vie d'état métastable est la plus courte, faute de quoi le système subit une transformation de phase qui s'opère par la nucléation de la phase basse température au sein de l'état métastable sous-refroidi.

β) Image classique des mécanismes de nucléation croissance.

La nucléation homogène est un processus thermiquement activé, par lequel, des noyaux de la phase II se forment au sein de la phase I.

Dans la théorie classique de Becker-Döring [2], l'énergie libre de formation d'un noyau $\epsilon(r)$ est supposée être le résultat d'une compétition entre l'énergie libre de surface qui est un terme positif et l'énergie de volume qui est un terme négatif. La représentation $\epsilon(r)$ présente donc un maximum pour une valeur critique r_c du rayon des noyaux.

L'énergie de surface prédomine pour les noyaux de petite taille. Ces derniers ont de bonne chance de croître si leur taille est supérieure à la taille critique r_c , et s'ils sont en mesure de surmonter la barrière de nucléation $\epsilon(T)$. L'évènement de nucléation se produit par conséquent, avec une vitesse stationnaire $N(T)$. Si on fait l'hypothèse d'une distribution de Boltzmann de noyaux de taille inférieure à r_c [3], on a alors :

$$N(T) = N_0 \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \exp\left(-\frac{K}{(\Delta G_v)^2 kT}\right) \quad (1)$$

où N_0 et K désignent deux constantes très peu dépendantes de la température. ΔG_a est l'énergie d'activation d'une molécule nécessaire au déplacement de l'interface I, II.

ΔG_v est la différence d'enthalpies libres volumiques des deux phases.

La deuxième exponentielle prédomine pour des sous refroidissements faibles et entraîne une augmentation rapide de $N(T)$ quand $(T_t - T)$ croît. Par contre, aux très basses températures, la première exponentielle l'emporte, de sorte que $N(T)$ présente un maximum, comme en témoigne la représentation schématique de la figure II-2.

Les systèmes très visqueux se caractérisent par un stade initial, où la vitesse de nucléation croît avec le temps, jusqu'à atteindre la valeur stationnaire.

Cette dépendance temporelle est convenablement décrite par une exponentielle [4]:

$$I(t) = N_s \exp\left(-\frac{\tau}{t}\right)$$

N_s est la vitesse de nucléation isotherme stationnaire d'équilibre, dont l'expression est donnée par (1), et τ est un temps d'induction [5].

Lorsqu'un noyau stable est formé, il peut continuer de croître pendant un vieillissement isotherme, avec une vitesse d'avancement d'interface $G(T)$ donnée par l'expression semi phénoménologique établie par Turnbull [6]:

$$G(T) = rp \exp\left(-\frac{A}{kT}\right) \exp\left(-\frac{V\Delta G_v}{kT}\right)$$

p désigne la probabilité pour qu'un saut moléculaire se fasse dans le bon sens, r , la distance dont se déplace l'interface par le fait d'un saut, enfin V , le volume moléculaire.

On peut remarquer que la vitesse de croissance évolue de la même façon que la vitesse de nucléation, et présente elle aussi, un maximum (Cf figure II-2).

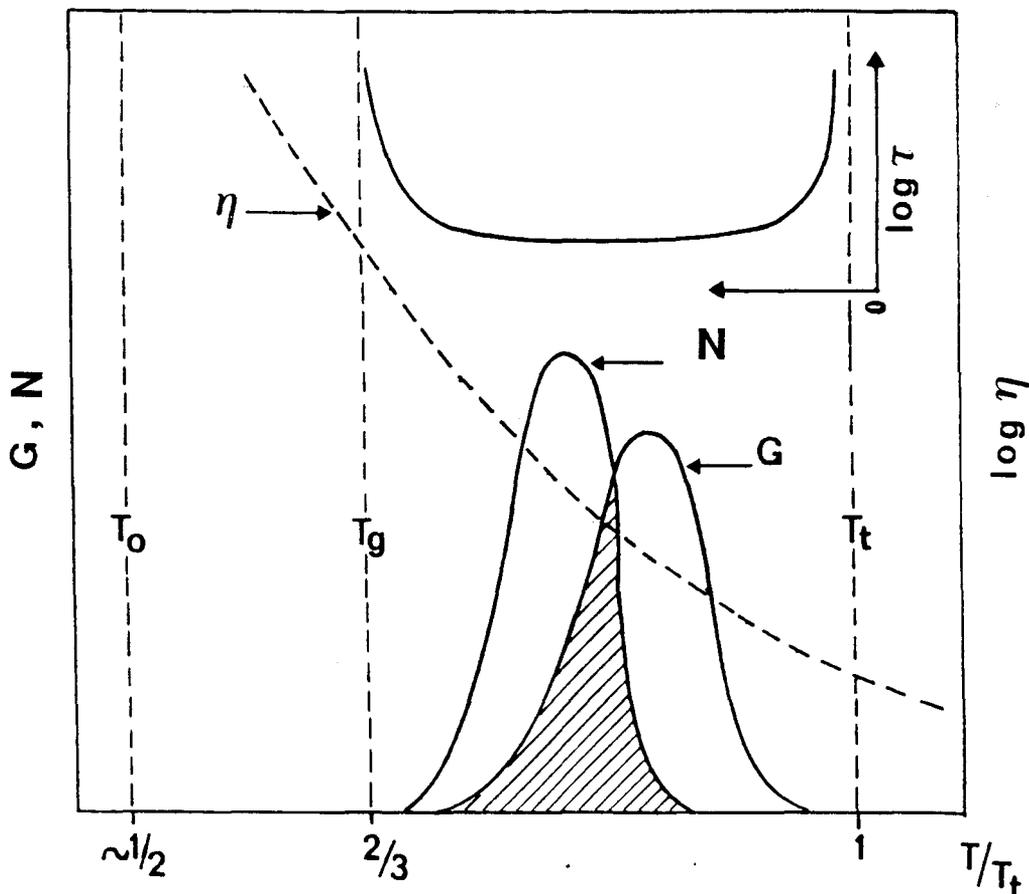


Figure II-2 : Evolution en température typique des vitesses de nucléation et de croissance.

I-2) Caractérisation de la transition vitreuse

α) Manifestations calorimétriques de la transition vitreuse :

Au cours du refroidissement rapide d'un liquide, lorsque la cristallisation est évitée, l'évolution en température de l'enthalpie (figure II-3-a) subie une rupture de pente, à une température T_g , qui décroît avec la vitesse de refroidissement. Cela traduit le fait que le système n'est plus ergodique et n'arrive plus sur l'échelle des temps expérimentaux à atteindre sa configuration d'équilibre. Cette rupture de pente produit une discontinuité dans l'évolution de la chaleur spécifique (figure II-3-b). Classiquement, ce "saut de C_p " marque le passage du liquide sous-refroidi au verre, et T_g désigne alors la température de transition vitreuse.

β) Manifestation d'un processus de gel

Dans de nombreux systèmes, l'approche de la transition vitreuse se traduit par une augmentation dramatique de la viscosité qui dévie fortement du comportement arrhénien classiquement attendu [9]. La loi de Vogel- Tamman-Fulcher [7] (noté VFT) décrit cette évolution et introduit une température T_0 , virtuelle, inférieure à T_g , à laquelle la viscosité divergerait :

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{T-T_0}$$

(où η_0 et B sont des constantes)

Au voisinage de T_g , on observe néanmoins souvent un retour à un comportement arrhénien:

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_a}{T}$$

Le modèle viscoélastique simplifié de Maxwell [10] permet de relier la viscosité au temps de relaxation structurale τ_s :

$$\tau_s = \frac{\eta}{G_\infty}$$

Le module de cisaillement à fréquence infinie G_∞ dépend peu de la température. Il est entièrement déterminé par les interactions inter-moléculaires

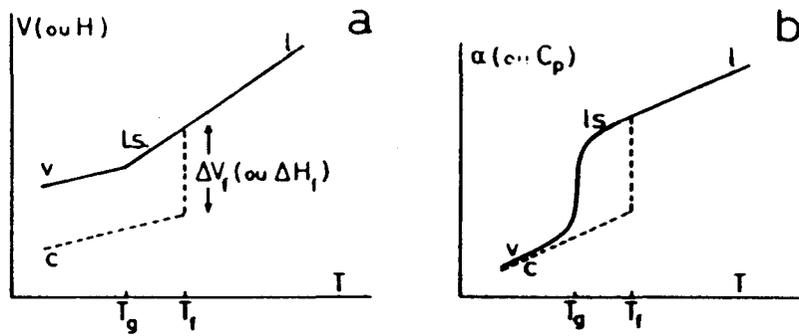


Figure II-3 : Courbes représentatives de l'évolution en température (a) de l'enthalpie $H(T)$ et (b) de la chaleur spécifique $C_p(T)$.

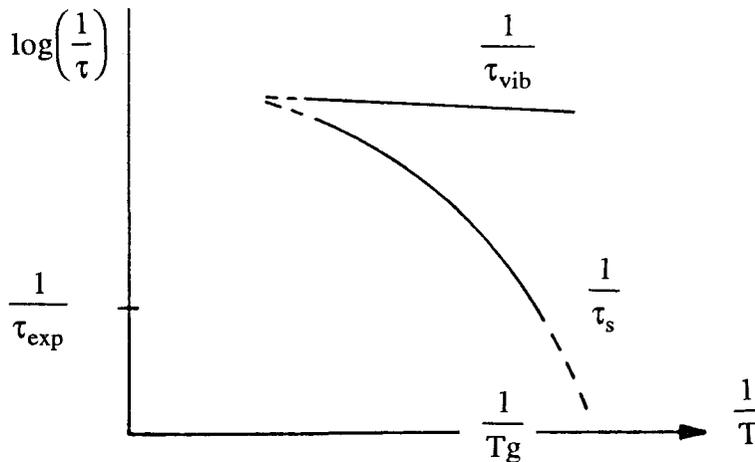


Figure II-4 : Représentation schématique de l'évolution en température des temps propres aux vibrations $\tau_{\text{vibration}}$ et des temps caractérisant les relaxations structurales [7].

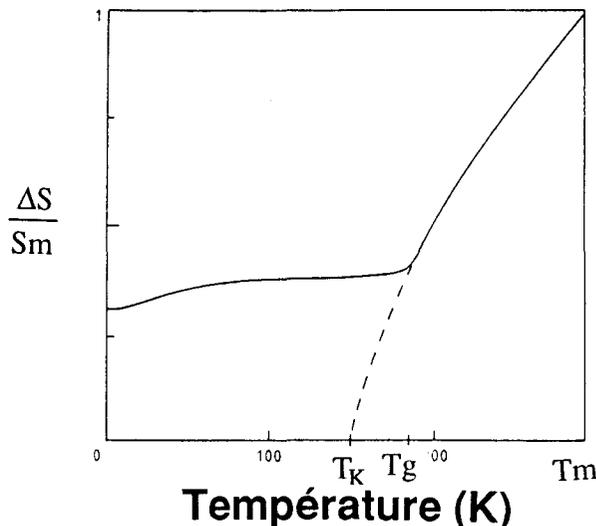


Figure II-5 : Evolution en température de l'entropie d'excès relativement au cristal ramené à la variation de l'entropie de fusion du liquide pour le glycerol, $T_m=293$ K, $T_g=186$ K, $T_K=150$ K (Données tirées de Simon et Lange 1926 [8])

Il est admis que la transition vitreuse calorimétrique correspond à un arrêt effectif du processus de relaxation structurale sur une échelle des temps comparable à celle de l'expérience, typiquement de l'ordre de 100 à 1 000 s pour $\tau_S(T_g) \approx \tau_{exp}$.

Si on considère que $G_\infty = 10^{10}$ à 10^{11} erg/cm³, on obtient : $\eta(T_g) = 10^{13}$ Poises. Ce qui correspond à la valeur expérimentale la plus fréquemment observée [11].

Au niveau moléculaire, l'augmentation de la viscosité implique un ralentissement des mouvements de diffusion moléculaire. La relation de Stokes Einstein établit un lien de proportionnalité inverse entre la viscosité et le coefficient de la diffusion D :

$$D = \frac{k_B T}{3\pi\eta a}$$

où a désigne le diamètre moléculaire moyen atomique.

Le ralentissement des mouvements de diffusion moléculaire conduit à un dédoublement des échelles de temps dans le spectre de relaxation et montre la distinction entre les mouvements de réarrangement structural et les mouvements associés aux degrés de liberté de vibration.

La figure II-4 illustre l'évolution en température des temps propres aux vibrations $\tau_{vibration}$ et des temps caractéristiques des relaxations structurales.

La coïncidence entre l'augmentation dramatique de la viscosité et l'évolution en température quasi discontinue du Cp n'est pas accidentelle. Ces deux types de manifestation sont provoqués par l'arrêt des mouvements atomiques de diffusion et de la relaxation structurale sur l'échelle des temps expérimentaux. En dessous de la transition vitreuse, la structure atomique est essentiellement gelée de sorte que les relaxations structurales ne contribuent plus de façon notable aux évolutions en température des quantités thermodynamiques.

γ) Existence d'une singularité thermodynamique sous jacente

Diverses investigations tentent de définir une "transition vitreuse idéale" par extrapolation aux vitesses de refroidissement infiniment lentes. Deux observations expérimentales majeures motivent l'hypothèse selon laquelle cette transition vitreuse idéale correspondrait à une transition de phase thermodynamique [12].

D'une part, comme l'a mis en évidence Kauzmann [13] pour des composés aisément vitrifiables, l'entropie d'excès du liquide sous refroidi en équilibre

métastable, relativement à celle de la phase cristalline, peut être extrapolée à 0 pour une température T_K positive assez proche de T_g typiquement $T_K - T_g = 50$ K (figure II-5). Or, il est paradoxal que le liquide surfondu puisse posséder une entropie plus faible que celle du cristal, en dessous de T_K . On peut donc faire l'hypothèse de l'existence d'une transition de phase se produisant avant cette température.

D'autre part, Adam et Gibbs [14] ont constaté que la température T_0 à laquelle la viscosité diverge est, dans une grande majorité des cas, proche de la température T_K de Kauzmann.

En dehors de ces deux observations expérimentales, il n'existe pas de preuve expérimentale d'une transition de phase thermodynamique sous jacente à la transition vitreuse.

La suite de ce paragraphe développe la détermination expérimentale de la température de Kauzmann.

La différence d'entropie entre le liquide surfondu et le cristal s'exprime comme :

$$\Delta S = S_{\text{liq}} - S_{\text{cristal}} = \frac{L_f}{T_f} - \int_T^{T_f} (C_{pI,n} - C_{pC}) \frac{dT}{T}$$

où L_f et T_f désignent respectivement la chaleur latente de fusion et la température de fusion du composé, et $C_{pI,V}(T)$ ainsi que $C_{pC}(T)$ les évolutions en température des chaleurs spécifiques du liquide et du cristal.

La figure II-5 montre les variations de ΔS en fonction de la température. Au cours de la transition le système cherche à réduire son entropie. Mais il n'y parvient pas et il subsiste à T_g une quantité d'entropie qui correspond au désordre configurationnel du liquide figé au moment de la formation du verre.

Par extrapolation, ΔS s'annule pour une température positive T_K , en dessous de laquelle, l'entropie du liquide surfondu aurait alors une entropie inférieure à celle du cristal. Cette situation constitue le paradoxe de Kauzmann. La température T_K se détermine donc, par la condition : $\Delta S=0$

$$\text{soit : } \int_{T_K}^{T_f} (C_{pI,n} - C_{pC}) \frac{dT}{T} = \frac{L_f}{T_f}$$

La figure II-6[15], fournit l'illustration de cette méthode, pour un composé extrêmement fragile $H_2 SO_4, 3 H_2O$.

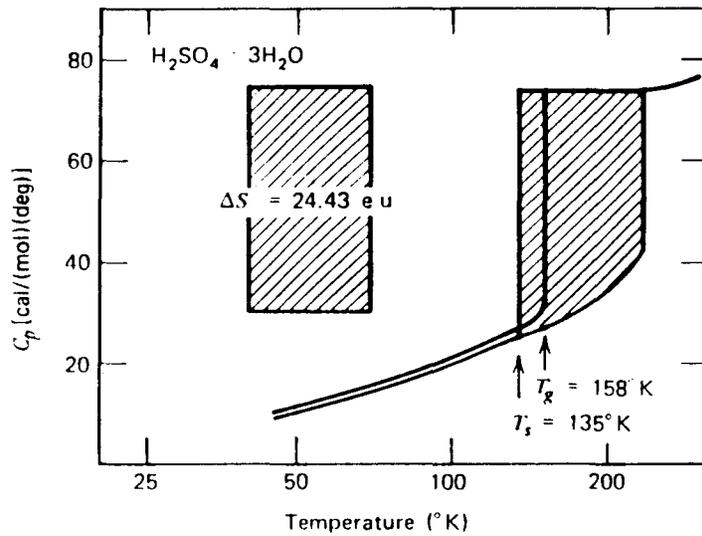


Figure II-6 : Illustration du calcul de TK ,tirée de [15], pour le composé $\text{H}_2\text{SO}_4, 3 \text{H}_2\text{O}$.

I-3) Propriétés structurales et thermodynamiques

Parmi les propriétés thermodynamiques d'un liquide surfondu dans le domaine des fortes viscosités à l'approche de la transition vitreuse, l'excès de C_p par rapport à la substance cristalline est d'une importance particulière [7].

La chaleur spécifique du liquide sous-refroidi est beaucoup plus grande que celle du verre et d'origine configurationnelle. L'excès de chaleur spécifique s'interprète comme la contribution de modifications structurales qui sont induites par des changements de température ou de pression. Implicitement, cette interprétation est fondée sur l'hypothèse que les contributions thermodynamiques des degrés de liberté de vibration peuvent être séparées de celles des degrés de liberté de diffusion, seuls impliqués dans des modifications structurales.

La chaleur spécifique d'excès ΔC_p à pression constante est la manifestation d'une décroissance rapide, avec la température de l'entropie d'excès ΔS , du liquide sous refroidi relativement au cristal. La figure II-5 illustre cette décroissance de ΔS avec la température et montre qu'à T_g cette dernière vaut la moitié de l'entropie de fusion. De plus, l'extrapolation aux basses températures montre que ΔS s'annulerait à la température TK, ainsi que Kauzmann l'a suggéré.

L'excès de Cp du verre relativement au cristal est en partie attribuable aux différences concernant les propriétés vibrationnelles du cristal et du verre. L'autre partie concerne d'éventuelles relaxations se produisant en dessous de la transition vitreuse [12]. Il est difficile d'évaluer la part relative des contributions vibrationnelles et de relaxation.

Le message important révélé par l'observation de la chaleur spécifique d'excès est que la structure du liquide sous refroidi évolue avec la température à l'approche de la transition vitreuse.

La nature de ces évolutions configurationnelles ainsi que le rôle qu'elles pourrait jouer dans le déclenchement du gel à Tg, est problématique.

I-4) Théories phénoménologiques de la viscosité et des quantités qui s'y rattachent

Diverses tentatives ont pour objectif principal la compréhension des corrélations existant entre le comportement visqueux et les propriétés thermodynamiques plus élémentaires, qui reflètent seulement de façon indirecte les propriétés structurales.

Ainsi deux théories classiques obtiennent, toutes deux, un accord satisfaisant avec les données expérimentales :

- La théorie du volume libre [16],[17], et [18]
- La théorie de l'entropie configurationnelle [14]

Cette dernière est fondée sur l'hypothèse que l'écoulement visqueux résulte de réarrangements coopératifs des groupes de particules. La taille minimale de chaque groupe qui sont pourtant supposés agir indépendamment des autres, dépend de la température. En évaluant le rapport entre la taille minimale du groupe et l'entropie de configuration, Adam et Gibbs [14] ont pu exprimer la viscosité en fonction de S_C , l'entropie de configuration

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{B}{S_C}$$

or cette dernière s'exprime :

$$S_C = \int_{T_0}^T \Delta C_p d \ln T$$

Il en résulte une corrélation entre les évolutions en température de la chaleur spécifique et de la viscosité.

Si S_C est très peu dépendant de la température, il en découle un comportement arrhénien de la viscosité, associé à une faible variation du C_p avec la température.

Inversement, lorsque S_C est très dépendant de la température, l'amplitude du saut de C_p à T_g est forte et la viscosité dévie notablement du comportement arrhénien.

En faisant l'hypothèse C_p , l'entropie d'excès s'exprime alors de la façon suivante (A est une constante):

$$S_C = A\left(\frac{1}{T_K} - \frac{1}{T}\right)$$

Cette forme est cohérente avec le paradoxe de Kauzmann : $S_C = 0$ si $T = T_K$.

On retrouve l'équation de Vogel Talman Fulcher (noté VFT):

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{(B/A)T_K}{T - T_K} .$$

Cette interprétation est compatible avec l'idée généralement admise, selon laquelle la température T_0 à laquelle la viscosité diverge est proche de la température T_K .

I-5) Classification des liquides vitrifiables

α) Critère fondé sur la viscosité

La classification des liquides vitrifiables, introduite par Angell [19, 20 et 21], est fondée sur une représentation adéquate de la viscosité en fonction de la température. Les données expérimentales sont tracées dans un diagramme arrhénien dont l'échelle des abscisses réduite est T^*/T . T^* désigne communément la température à laquelle la viscosité atteint 10^{13} poises. Ce choix d'échelle permet d'imposer à toutes les courbes un point d'intersection commun correspondant à un état caractérisé par des temps de relaxation du système de l'ordre 10^2 s.

La figure II-7 représente un diagramme d'Angell classique illustrant la classification. Deux cas extrêmes se distinguent :

- Un certain nombre de composés ont un comportement arrhénien. C'est le cas de SiO_2 ou GeO_2 . La conformité à l'équation $\eta(T) = \eta_0 \cdot \exp \frac{E_a}{T}$ (1) les classe parmi les liquides forts.

- Mais la majorité a une viscosité dont l'évolution suit la loi empirique VTF :

$$\eta = \eta_0 \cdot \exp \frac{DT_0}{T - T_0} \quad (2)$$

On les désigne par le nom de fragile. L'exemple le plus connu et le plus étudié est l'o-terphenyl. L'évolution en température de la viscosité dévie le plus d'un comportement arrhénien, montrant par là son caractère très fragile.

L'expression empirique de la viscosité (2) introduit 2 paramètres D et T_0 , dont les valeurs permettent de situer le composé dans la classification.

D est caractéristique du matériau étudié et constitue un indicateur du caractère fragile au fort. Typiquement une valeur de l'ordre de 100, implique un comportement quasi arrhénien et caractérise donc un liquide fort. A l'inverse un D faible (< 10) classe son composé parmi les liquides fragiles.

T_0 désigne la température à laquelle la viscosité diverge. On peut considérer qu'elle vaut 0 pour un liquide fort. Dans le cas inverse, on constate de façon empirique qu'elle est très proche du T_K

Pour illustrer ce propos, nous présentons dans le tableau ci après, quelques exemples qui feront apparaître la corrélation existant entre le caractère du liquide, et les valeurs des paramètres d'ajustement.

	Tg	qualité	D	TK	To
As ₂ Se ₃		fort	33	236K	244.88 [23]
glycerol	184.6 K	inter	13	150 K	140.7K[24]
La ₂ O ₂ B ₂ O ₃	937.95 K	fragile	3.5	845 K[25]	866K[26]
oterphenyl	240 K	fragile	3.2	200 K [27]	184K

L'écart par rapport au comportement arrhénien correspond à une forte augmentation de l'énergie d'activation apparente entre le point de fusion et la transition vitreuse (typiquement un facteur 100). A l'approche de Tg, l'énergie d'activation tend vers une valeur fixe $200k_B T_g$ impliquant pour la viscosité un retour à un comportement arrhénien.

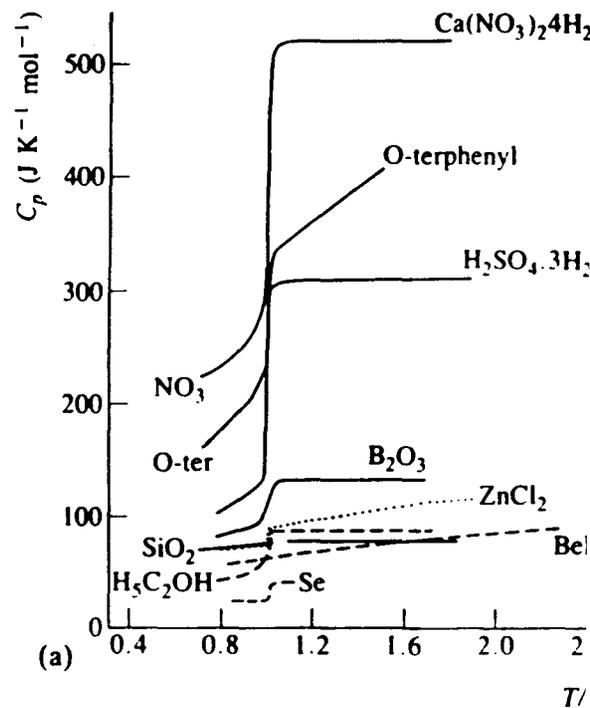
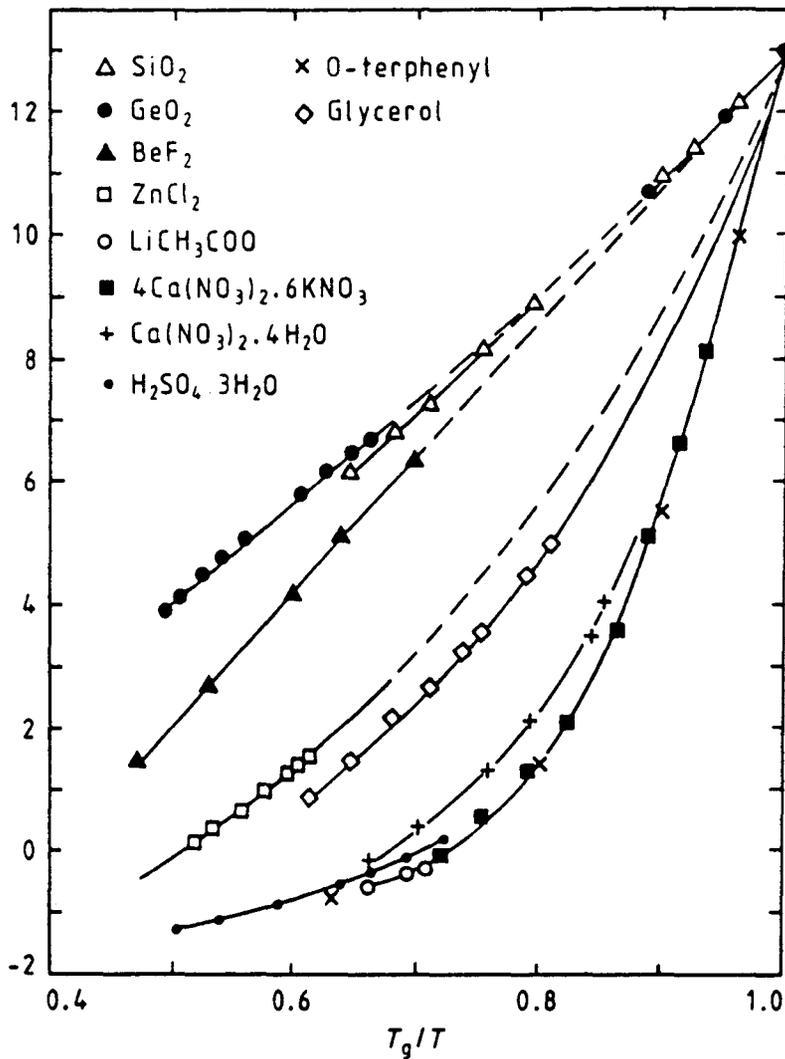


Figure II-7 : Diagramme d'Angell [20], pour quelques composés.

Figure II-8 : Evolution en température de la chaleur spécifique de ces mêmes composés [22].

La confrontation de ces deux figures montre la corrélation existant entre l'amplitude du saut de C_p à la transition vitreuse et le comportement non arrhéenien de l'évolution de la viscosité

β) Critère calorimétrique

Cette classification est corrélée avec l'intensité du saut de C_p se produisant à la transition vitreuse. Les liquides forts présentent une augmentation faible voire quasi indetectable de la chaleur spécifique à T_g alors que les liquides fragiles se caractérisent par un rapport $\frac{\Delta C_p}{C_{p_{verre}}}$ très important proche de l'unité. La figure II-8 illustre la corrélation existant entre les deux manifestations de la transition vitreuse pour quelques composés.

On observe que plus le saut de C_p est grand, plus l'écart de la viscosité par rapport au comportement arrhénien se creuse et plus le liquide est fragile.

γ) Aspect structural

Le critère empirique calorimétrique de distinction entre un liquide fort et un liquide fragile suggère que l'augmentation de l'énergie d'activation apparente de l'écoulement visqueux est associée aux changements structuraux configurationnels.

L'expérience montre effectivement que les liquides forts possèdent majoritairement des réseaux tétraédriques ou covalents très stables. Dès lors, on peut supposer que la vitesse d'écoulement visqueux est déterminée par le nombre de liaisons brisées existant dans le réseau et que l'énergie d'activation qui lui est associée est proportionnelle au nombre de liaisons qu'il faut briser pour qu'un écoulement visqueux puisse se produire.

En ce qui concerne les liquides fragiles, ils possèdent généralement des interactions de type Van der Waals non directionnelles, et, bien souvent, un caractère ionique ou aromatique. De plus, ils se caractérisent par un domaine liquide stable très réduit par rapport aux liquides forts.

Ce qui tend à montrer que les énergies d'interaction qui sont en jeu, sont plus faibles.

Pour ce type de liquide, les changements structuraux caractérisés par la formation de clusters pourraient être à l'origine de l'écart important par rapport au comportement arrhénien.

Pour Angell, cette classification reflète la stabilité d'un ordre à courte ou moyenne portée existant dans le système.

II - Mise en évidence de la transition vitreuse et du caractère fragile de la méta-toluidine

II-1) Introduction et présentation des propriétés physico-chimiques de la méta-toluidine

La méta-toluidine est un dérivé benzénique disubstitué par les groupements méthyle et amine (Cf figure II-9)

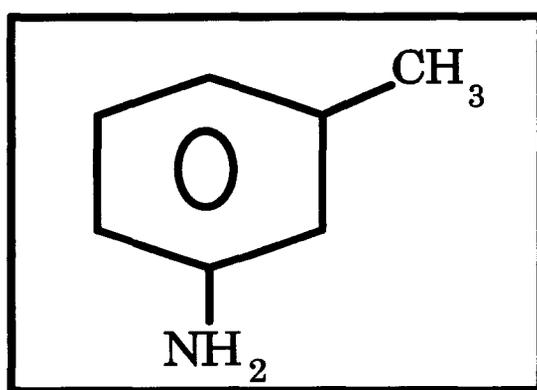


Figure II-9 : Schéma de la molécule de méta-toluidine

Les propriétés chimiques de la méta-toluidine sont répertoriées dans le tableau II-10 [29, 30]

Moment dipolaire	1.43 D
Densité	0.999
Point de fusion	241.5K
Point d'ébullition	476K
Indice de réfraction	1.567 (RT)

Tableau II-10 : Résumé des caractéristiques physico-chimiques de la méta-toluidine [29,30].

Contrairement à l'isomère para, aucune analyse structurale n'a été publiée à ce jour. Néanmoins, nous signalons qu'une étude des propriétés thermodynamiques

en phase condensée des crésols et toluidines, a été réalisée par L Mbaze Meva'a et A Lichanot [30]. Ces derniers ont en particulier déterminé les grandeurs thermodynamiques de fusion reportées dans le tableau II-11.

	T fusion (K)	ΔH de fusion (kJ/mol)	ΔS de fusion (J/mol.K)
Para-toluidine	316.4	17.3	55
Ortho-toluidine	249.4	8.1	32
Méta-toluidine	241.5	8.8	36

Tableau II-11 : Propriétés thermodynamiques de fusion des toluidines.

Les relations qui se dégagent de ce tableau :

$$T_{\text{fusion}}(\text{meta}) < T_{\text{fusion}}(\text{para})$$

$$\Delta H_{\text{fusion}}(\text{meta}) < \Delta H_{\text{fusion}}(\text{para})$$

semblent générales aux benzènes substitués. Elles indiquent qu'à l'état cristallin l'isomère méta se distingue de l'isomère para, par l'existence de forces de cohésion intermoléculaires de moindre intensité.

De plus nous signalons que la structure de la para-toluidine a été déterminée par Bertagnolli [31]. Mais contrairement à l'isomère méta, l'isomère para- est réputé pour être plus difficilement vitrifiable.

Nous verrons au chapitre 5 que le méta-crésol présente une parenté de comportement étroite avec la méta-toluidine. Les structures des crésols ont été déterminées par C Bois [32]. Mais nous verrons qu'il présente un domaine métastable liquide trop restreint pour que les évolutions du liquide sous-refroidi puissent être suivies, ce qui n'est pas le cas de la méta-toluidine.

Nous avons réalisé des mesures classiques d'identification des verres conventionnels qui sont de plusieurs types :

- mesures calorimétriques par D.S.C (Differential Scanning Calorimetry).
- mesures de viscosité.
- mesures diélectriques.

II-2) Mesures calorimétriques

α) Traitement thermique

Le protocole expérimental de chaque mesure a été le suivant : l'échantillon composé d'une dizaine de milligrammes de méta-toluidine est trempé à la vitesse maximale permise par l'appareil (soit théoriquement 200 K/min) depuis la température ambiante jusqu'à une température T_a basse, qui prendra différentes valeurs au cours de l'étude. Après stabilisation de l'appareil (environ 5 à 10 min), l'échantillon est réchauffé jusqu'à 297 K à la vitesse de 5 K/min puis laissé à cette température quelques dizaines de minutes afin d'assurer un bon équilibre thermique et d'éliminer les effets mémoires qui pourraient influencer sur les mesures ultérieures.

β) Description

Les figures II-12 et II-13 montrent respectivement les thermogrammes obtenus au réchauffage après des trempes respectives à $T_a = 113$ K et $T_a = 163$ K.

♦ La figure II-12 révèle trois accidents calorimétriques majeurs :

- Une première anomalie endothermique survient au voisinage de 180 K. Il s'agit d'un saut important de chaleur spécifique qui culmine en un pic endothermique et se prolonge par un plateau.

- Un pic exothermique extremum situé à 225 K.

- Un pic endothermique qui atteint son maximum pour $T = 242$ K.

♦ La figure II-13 obtenue avec une vitesse de balayage identique, mais pour une trempe moins profonde ($T_a = 163$ K), présente sur la même plage de température un saut de chaleur spécifique identique à celui précédemment décrit, ainsi qu'un léger dépassement endothermique. De plus, il n'existe aucune trace de recristallisation ultérieure même partielle.

γ) Analyse

Le diagramme de la figure II-12 est du type de celui que l'on obtient classiquement au réchauffage d'un verre. Après une trempe à très basse

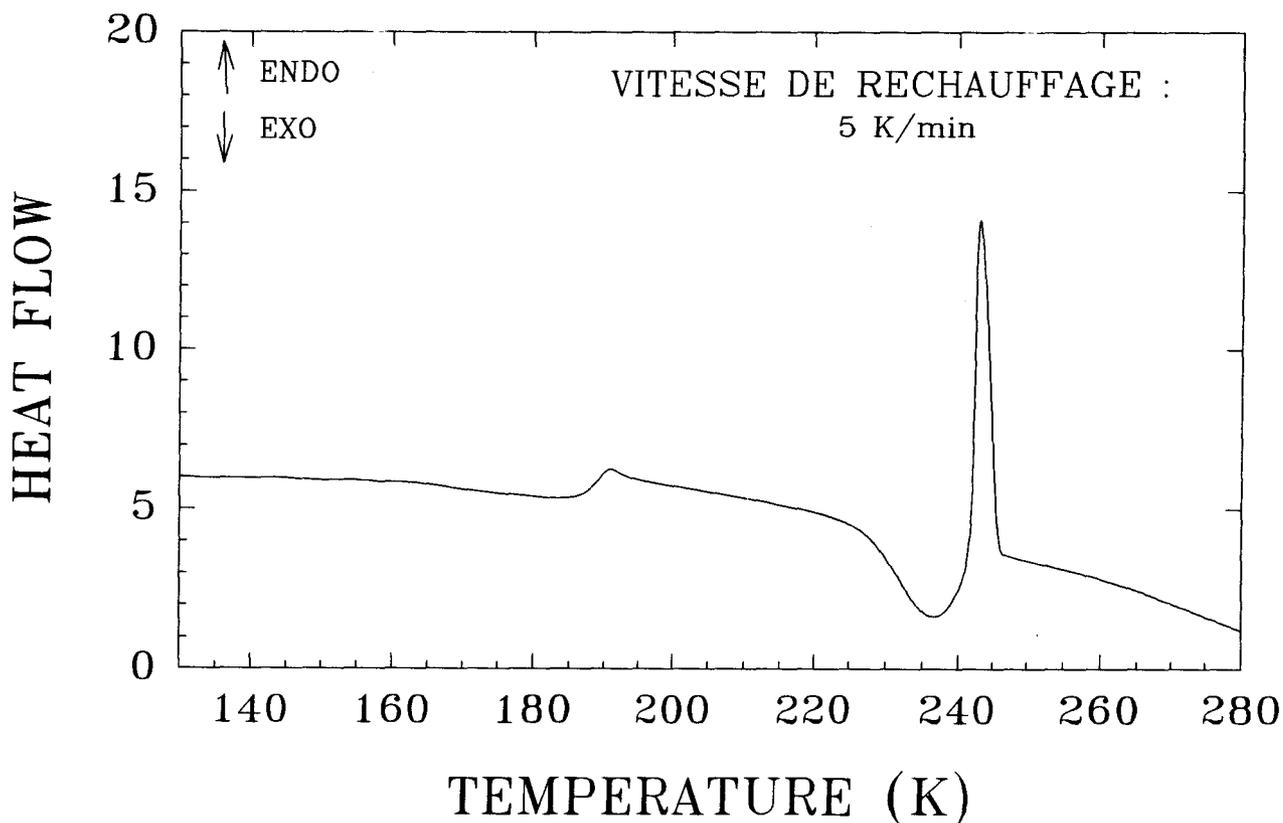


Figure II-12 : Thermogramme obtenu au réchauffage, après une trempe à 113K. On distingue trois accidents majeurs : un saut de chaleur spécifique important survenant à 187K, un pic exothermique situé à 225K suivi d'un pic endothermique.

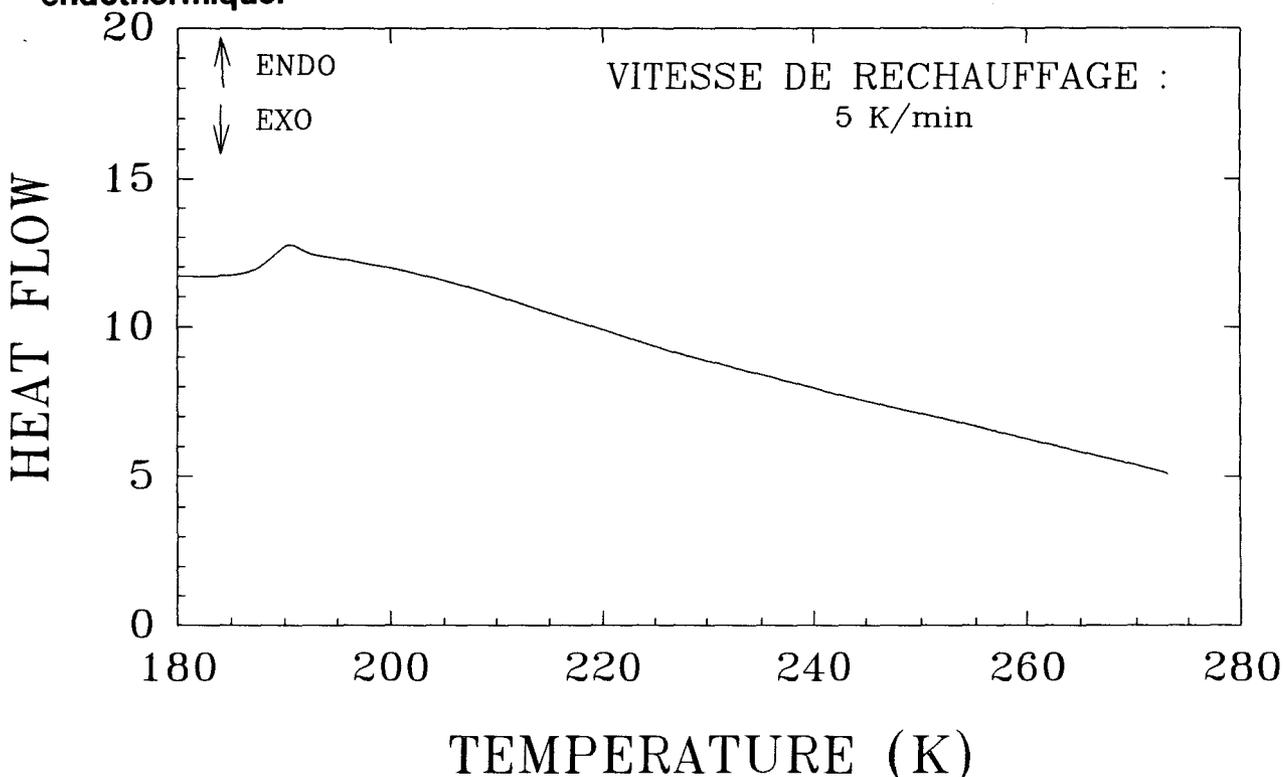


Figure II-13 : Thermogramme obtenu au réchauffage, après une trempe à 163K. On note l'absence des pics endothermes et exothermes révélant la recristallisation de l'échantillon.

température, par laquelle le liquide est placé dans une situation de non équilibre, le composé cristallise au réchauffage. L'extremum du pic exothermique situe le domaine de température où la vitesse de cristallisation est maximale. Pour la méta-toluidine, il s'agit de 230 K. Lorsque le réchauffage se poursuit, la fusion du composé cristallin est donnée par le début du pic endothermique :
soit $T = 241 \text{ K}$.

D'autre part, l'accident commun aux deux diagrammes survenant à 187 K est similaire à celui rencontré dans les verres conventionnels. Il s'agit de la manifestation calorimétrique de la transition vitreuse. Nos mesures calorimétriques ne nous ont pas permis de mettre en évidence un processus de recristallisation dans le domaine de température compris entre T_g et T_m quelque soit la vitesse de refroidissement. Cela signifie que dans notre système, la vitesse de transformation dans ce domaine est très lente. Cela est favorable pour l'étude de l'évolution de l'ordre local dans la phase liquide sous refroidie métastable que nous développerons ultérieurement.

Par contre, cela rend difficile l'étude du mécanisme de la cristallisation. Nous reportons au chapitre 3 l'étude spécifique de ce problème.

La température de transition vitreuse n'est pas fixe mais varie avec la vitesse à laquelle le composé a été refroidi et réchauffé. On peut même considérer un domaine de transition et introduire une largeur de transition vitreuse ΔT [33], qui se définit comme l'écart entre la température du maximum du dépassement endothermique et la température dite "Onset". Cette dernière se définit comme l'intersection entre l'extrapolation linéaire précédant la région de transition et la droite de plus grande pente tangente au saut de C_p . Elle est classiquement considérée comme la température de transition vitreuse calorimétrique.

Il peut arriver qu'on opte pour une autre détermination, moins courante de T_g , qualifiée de $T_{g\text{milieu}}$. Cette valeur désigne le point de la courbe à égale distance des droites extrapolées avant (C_{pg} : chaleur spécifique du verre) et après (chaleur spécifique du liquide C_{pe}).

Sur la figure II-14, sont illustrés les deux modes de détermination graphique de T_g , pour la méta-toluidine. Les valeurs numériques, pour une vitesse de balayage en température égales à 5 K/min, sont :

$$T_g = 187.11 \text{ K}$$

$$T_{g\text{milieu}} = 188.05 \text{ K}$$

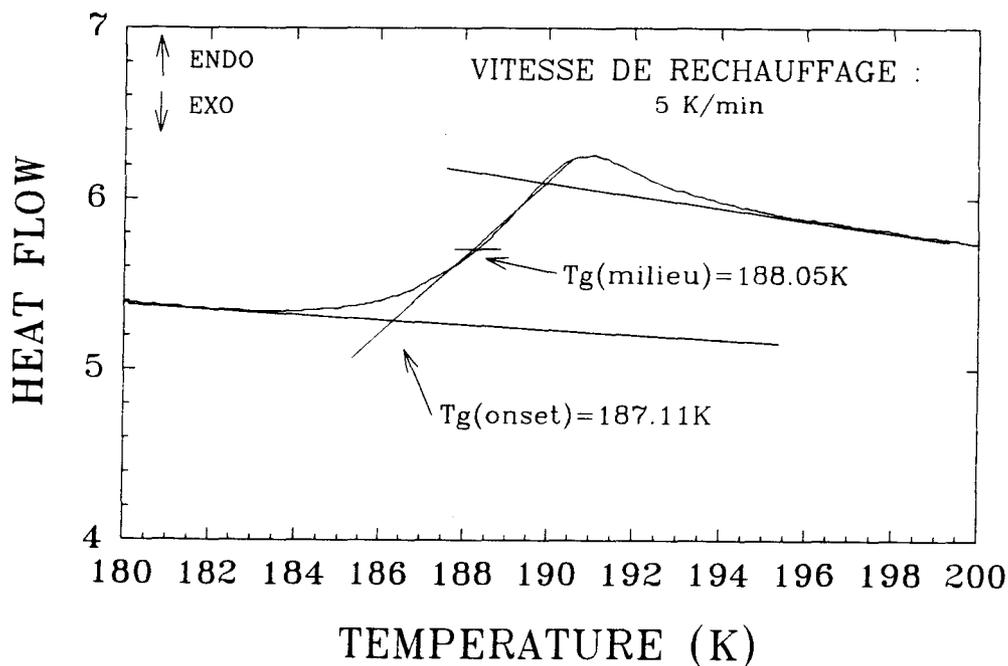


Figure II-14 : Exemple de détermination graphique de la température de transition vitreuse calorimétrique. Le thermogramme a été obtenu au cours d'une remontée en température à la vitesse de 5K/min

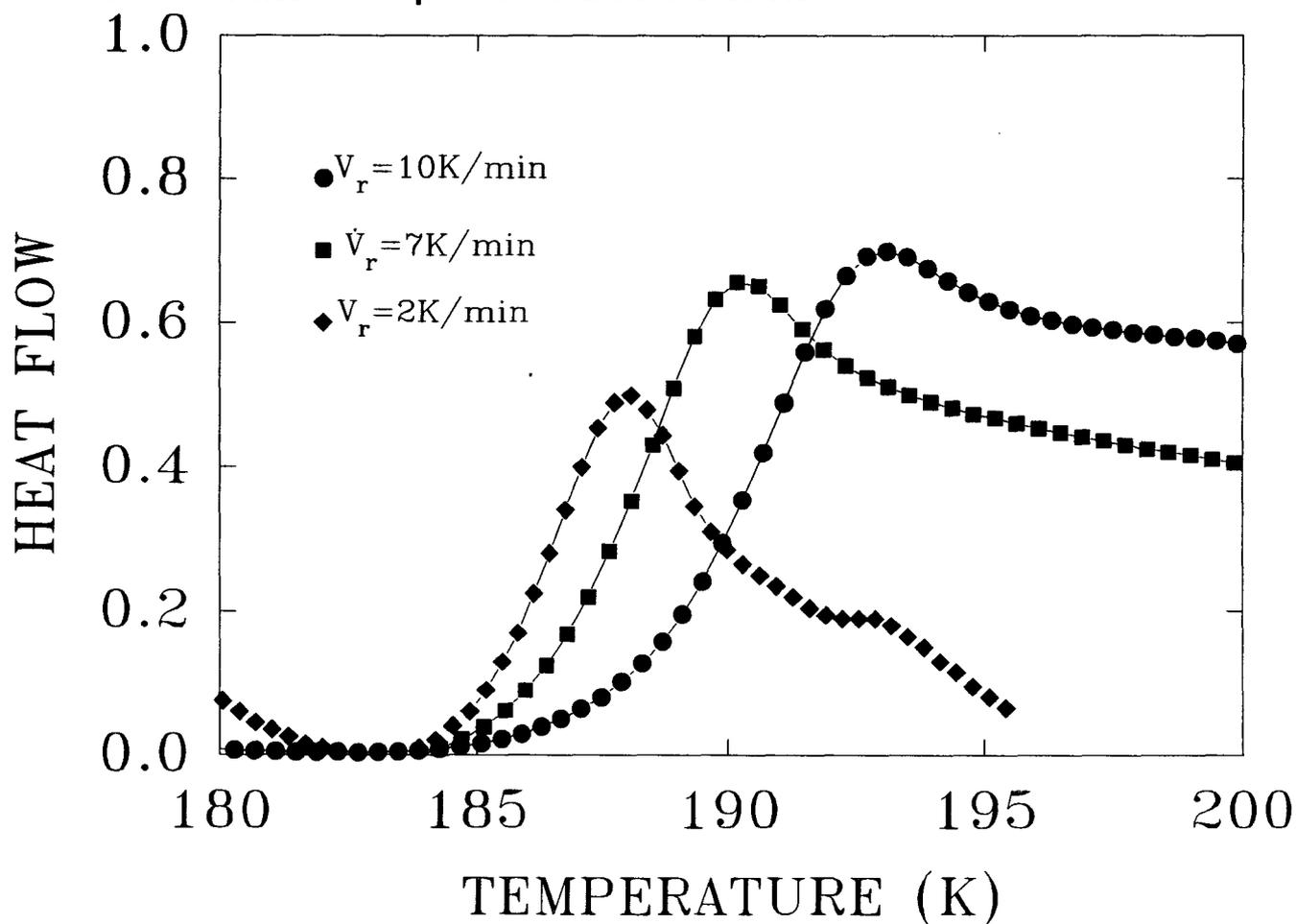


Figure II-15 : Superposition de trois thermogrammes obtenus avec trois vitesses de balayages différentes respectivement 2, 7, 10 K/min.

Enfin, précisons que les accidents calorimétriques révélant la transition vitreuse, le saut de C_p ainsi que le dépassement endothermique sont très dépendants de l'histoire thermique imposée à l'échantillon, au travers du choix :

- soit des vitesses de balayage
- soit des temps de vieillissements plus ou moins longs réalisés à basse température.

La figure II-15 illustre ce point par superposition de thermogrammes obtenus pour des vitesses de balayages différentes. A mesure que la vitesse de balayage augmente, on note, d'une part, un déplacement du saut de chaleur spécifique vers les hautes températures, et d'autre part, une forte diminution de l'effet endothermique. Nous présenterons une tentative d'interprétation de ce phénomène au paragraphe III de ce chapitre.

Ces mesures ont permis de calculer la valeur du saut de C_p révélant la transition vitreuse : 89 J/K mol ($V_r=10\text{K/Min}$). En la comparant à celles d'autres composés de la classification, on note qu'elle est du même ordre de grandeur que les 108 J/K mol de l'otherphenyl mais qu'elle est 10 fois plus élevée que celle de la silice dont le saut de C_p est estimé à 8 J/K mol. C'est une première indication du caractère fragile de la méta-toluidine.

En conclusion, la comparaison des diagrammes II-12 et II-13 fournit l'information supplémentaire selon laquelle, il est nécessaire de tremper à basse température pour obtenir la recristallisation du composé au réchauffage. Dans de nombreuses expériences nous avons pu vérifier, la reproductibilité de ces observations initialement signalées par C Alba-Simionesco [34]. Il s'agit là d'observations peu communes. En effet, le passage à l'état de verre est associé, à un gel des mouvements moléculaires, ce qui laisse penser qu'aucun événement de nature dynamique n'est susceptible de jouer un rôle déclenchant sur le mécanisme de nucléation à basse température. Ces considérations ont motivé l'analyse plus systématique des conditions de cristallisation présentées au chapitre 3.

Ces résultats calorimétriques viennent donc compléter et confirmer une étude antérieure menée par C Alba-Simionesco [34], qui avait estimé le T_K de la méta-toluidine à 156 K. Il s'agit d'une valeur très proche de T_g : $T_K=T_g-31\text{K}$, puisque communément on la situe 50 K en dessous. Ce fait confirme le caractère fragile de la méta-toluidine.

II-3) Mesures de viscosité

Nous présentons dans ce paragraphe une étude en température de la viscosité de la méta-toluidine.

α) Méthode de mesure

Les mesures ont été réalisées sur un viscosimètre rotatif (Hooke). En pratique, la viscosité se déduit de la courbe expérimentale d'écoulement qui donne l'évolution de t , la contrainte tangentielle en fonction du gradient de vitesse D :

$$\eta = \frac{t}{D} \times \frac{A}{M} \quad [\text{Pa.s}]$$

$\frac{A}{M}$ est un facteur d'étalonnage propre à chaque module de mesure et précisé par le constructeur. En ce qui concerne nos mesures (Moteur type M5 et module NV), les valeurs sont estimées à

$$A = 1,78 \text{ Pa/\%t}$$
$$\text{et } M = 27 \text{ s}^{-1}/\%D.$$

L'intervalle en température exploré s'étend de 241 K à 318 K. Au dessus de 278 K, nous avons utilisé un bain thermostatique. En deçà de cette température, nous avons eu recours à un réfrigérant au méthanol (Haake).

β) Résultats

La figure II-16 représente l'évolution en température de la viscosité de la méta-toluidine tracée dans un diagramme d'Arrhénius $\log(\eta) = f\left(\frac{10^3}{T}\right)$.

La détermination expérimentale impose une incertitude sur la valeur de la pente $\left(\frac{t}{D}\right)$.

Nous avons donc attribué à chaque point expérimental la barre d'erreur qui lui correspondait. La valeur de 10^{13} Poises classiquement attendue au T_g calorimétrique a été ajoutée à nos mesures. En outre, nous avons reporté les données expérimentales de C-Alba [34] afin de les comparer aux nôtres et de compléter la courbe.

Comme l'illustre la figure II-16, le domaine liquide se caractérise par une croissance très lente de la viscosité. Sur un intervalle de 30 K précédant T_g , cette dernière augmente certainement dramatiquement (de douze ordres de grandeur

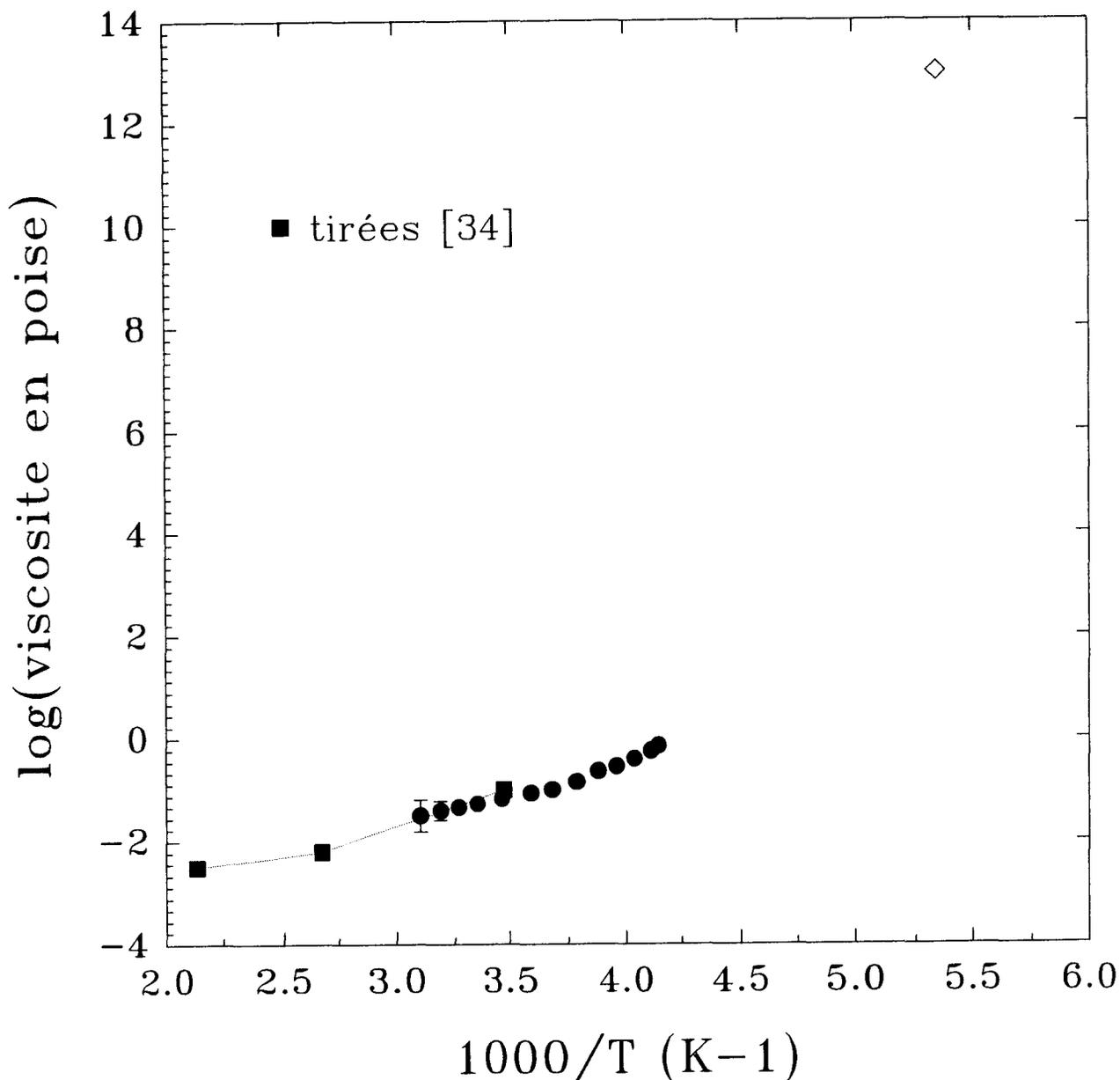


Figure II-16 : Evolution en température de la viscosité de la méta-toluidine. Les données expérimentales de C.Alba-Simionesco [34] ont été reportées et permettent de caractériser le domaine liquide stable, à plus haute température. On note une croissance lente de la viscosité dans le domaine stable liquide. La valeur attendue à Tg a été ajoutée.

Nous avons ajusté nos données sur une loi de type Vogel-Fulcher-Talman.

$$\eta = A \exp \frac{DT_0}{T - T_0}$$

La figure II-17 illustre le meilleur ajustement. Nous avons consigné les paramètres dans le tableau II-17, avec ceux de l'o-terphényl.

Ceux de la méta-toluidine manquent de réalité physique et souffrent de l'étendue restreinte du domaine d'étude en température. Ce fit pose même le problème de la validité des 10^{13} Poises attendues à Tg.

	Méta-toluidine	O-terphenyl
A (poises)	$4.84 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-7}$
D	2.64	3.2
$T_0(K)$	177K	201.92K

Tableau II-17 : paramètres d'ajustement des évolutions en température de la viscosité, de la méta-toluidine et de l'oter-phényl [27].

Les deux composés présentent une fragilité comparable puisque les paramètres D sont du même ordre de grandeur. En outre, on notera que dans les deux cas, la température T_0 de divergence est très proche du T_g calorimétrique.

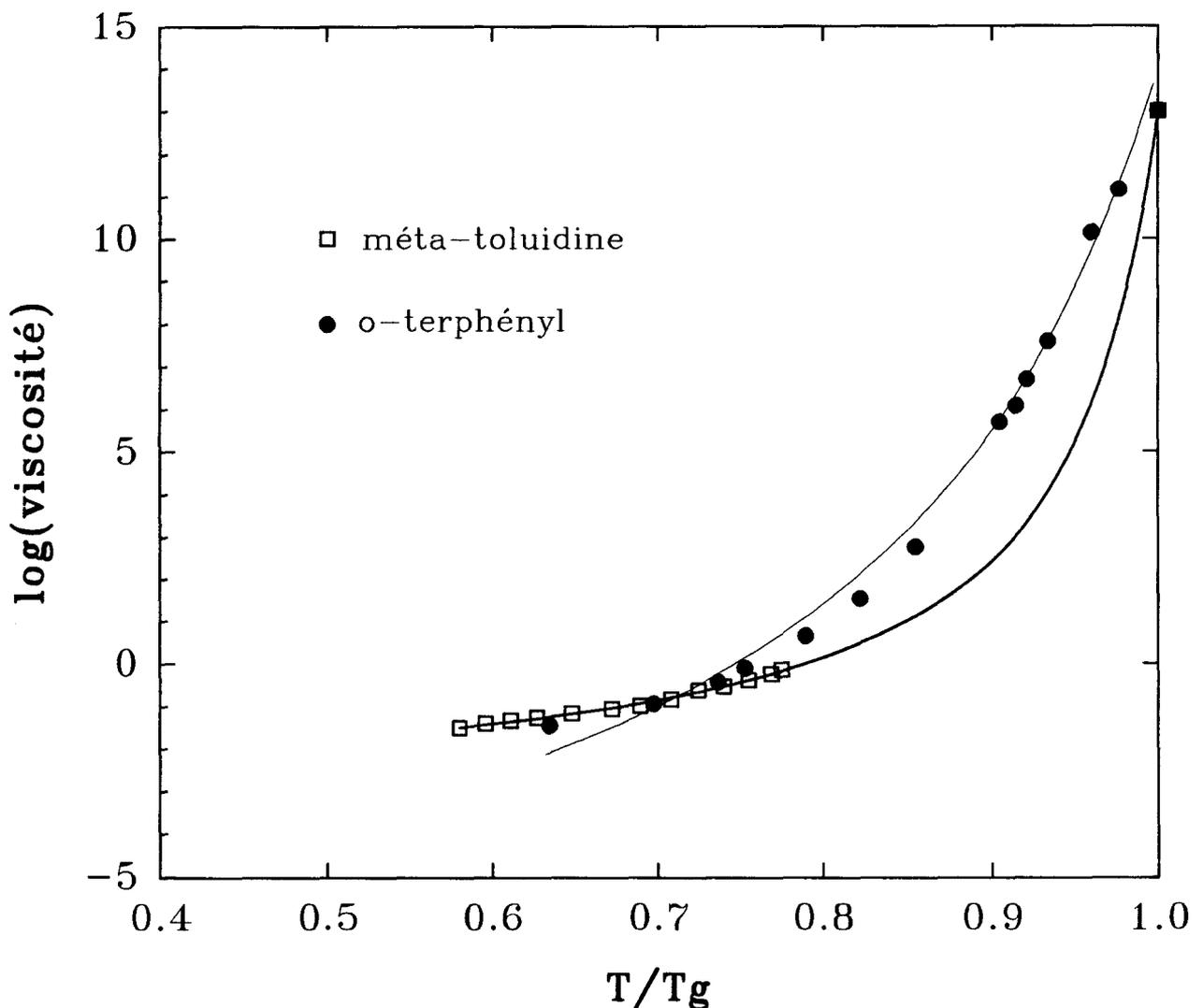


Figure II-17 : Diagramme d'Angell rassemblant les données de viscosité de la méta-toluidine et de l'o-terphényl [27]. Les lignes pleines correspondent aux ajustements des points expérimentaux sur la loi Vogel-Fulcher, utilisant les paramètres du tableau II-16.

II-4) Mesures de relaxation diélectrique

Les résultats de mesures de viscosité décrits précédemment ne permettent pas de mettre en évidence directement la forte courbure attendue dans le diagramme d'Arrhénius pour un liquide fragile. Si l'on admet que la viscosité est de l'ordre de 10^{13} Poises à T_g , on suspecte quand même une forte courbure.

Nous avons exploré le domaine basse température basse fréquence en relaxation diélectrique.

Les mesures ont été réalisées sur un spectromètre à haute impédance BDS810 Novocontrol. Le domaine de fréquence couvert est 10^{-2} à 10^7 Hz. Le cryosystème "quatro" permet d'explorer le domaine de température correspondant à cette gamme de fréquence basse pour la méta-toluidine soit 180-230K. La précision sur la permittivité réelle offerte par cet appareil est typiquement de 6% alors que la précision sur le facteur de perte $\tan\delta$ est de l'ordre de 10^{-3} . La stabilité en température est de 0.01K.

Les figures II-18 et II-19 présentent les parties réelles ϵ' et imaginaires ϵ'' respectivement de la permittivité diélectrique complexe sur 7 décades de fréquences et à différentes températures. Le facteur de perte diélectrique présente un pic de relaxation très prononcé qui glisse rapidement dans le domaine de fréquence balayé au fur et à mesure du changement de température. La permittivité montre en parallèle une grande dispersion décroissant d'une valeur statique ϵ_0 typique d'un liquide à une valeur haute fréquence ϵ_∞ caractéristique d'un solide.

Sur la figure II-20 est tracée le \log_{10} de la fréquence inverse au maximum du pic de relaxation en fonction de la température inverse ($1000/T$). Cette courbe met en évidence une déviation par rapport à une loi d'Arrhénius. Nous l'avons ajustée sur la loi VTF :

$$\tau = \tau_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right)$$

L'ajustement le plus satisfaisant a donné :

$$B=1167K$$

$$T_0=156 K$$

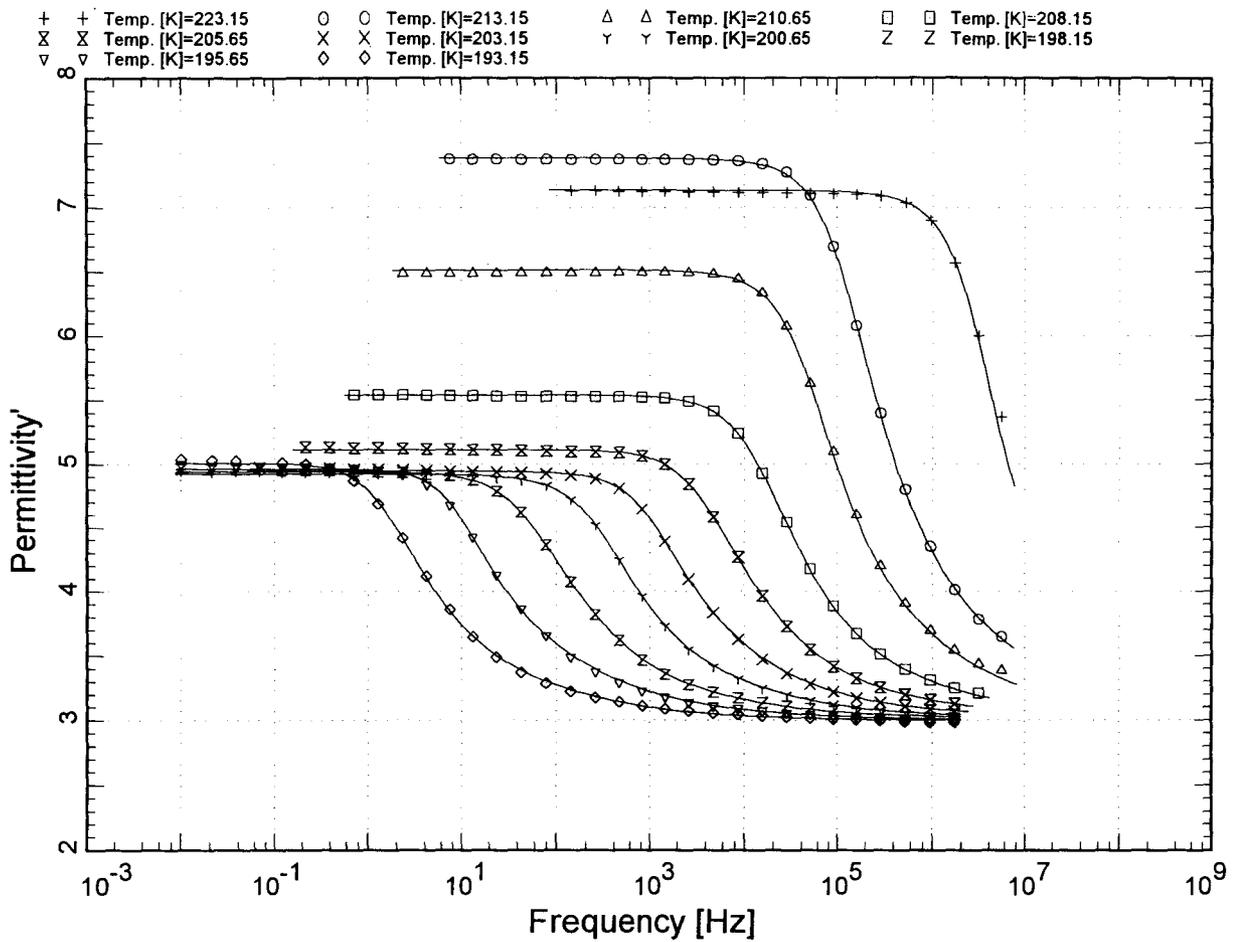


Figure II-18 : Evolution en température de la partie réelle ϵ' de la permittivité diélectrique complexe.

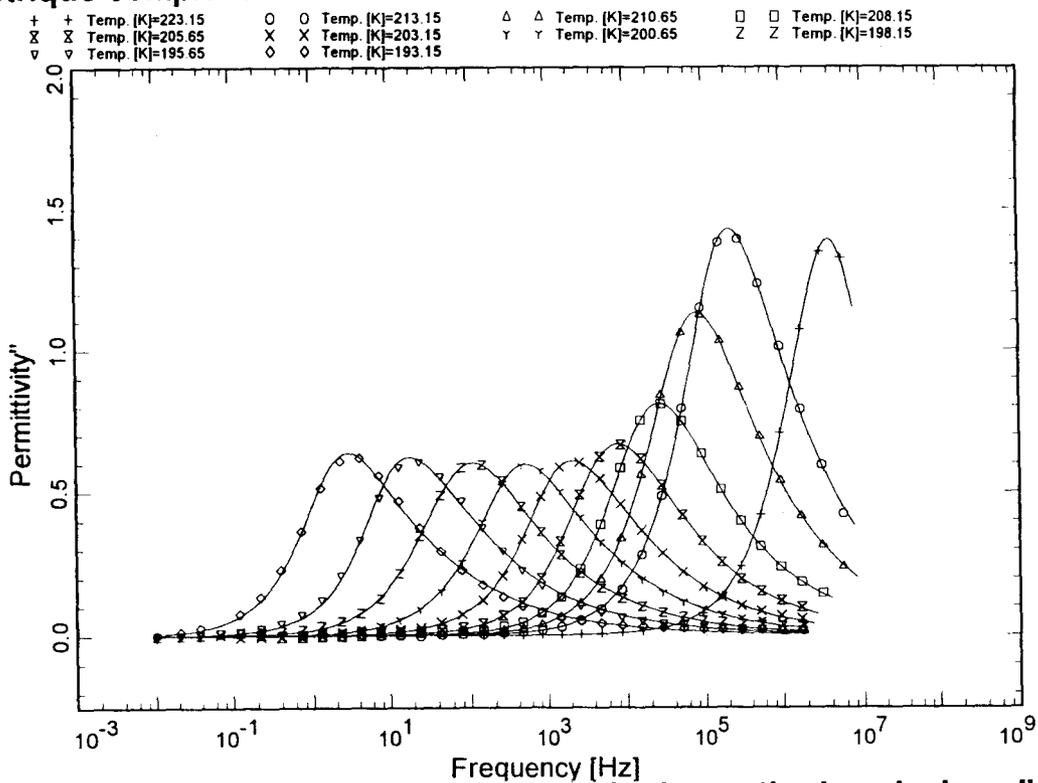


Figure II-19 : Evolution en température de la partie imaginaire ϵ'' de la permittivité diélectrique complexe.

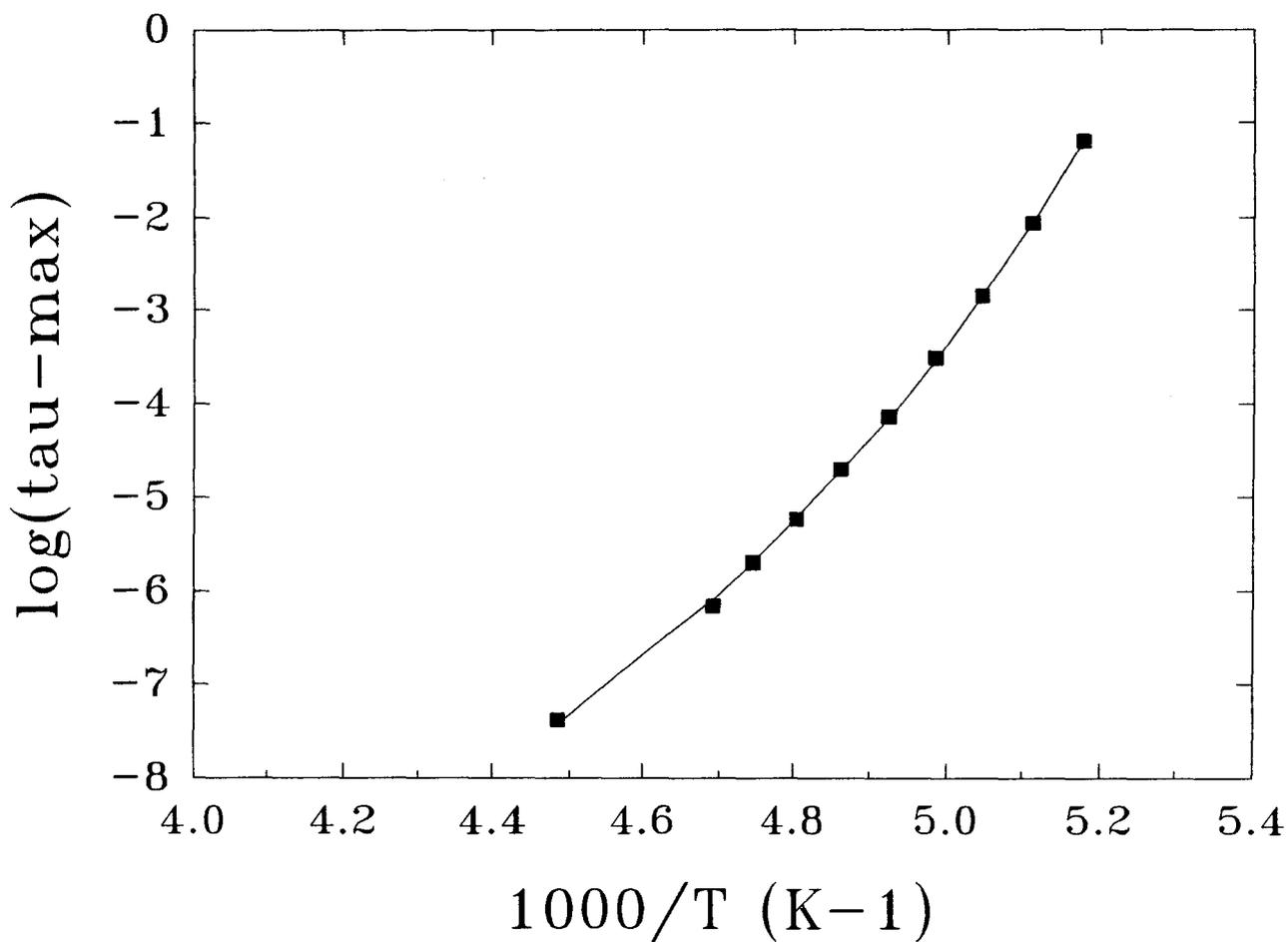


Figure II-20 : Diagramme d'Arrhénius de la fréquence inverse au maximum du pic de relaxation en fonction de la température inverse ($1000/T$).

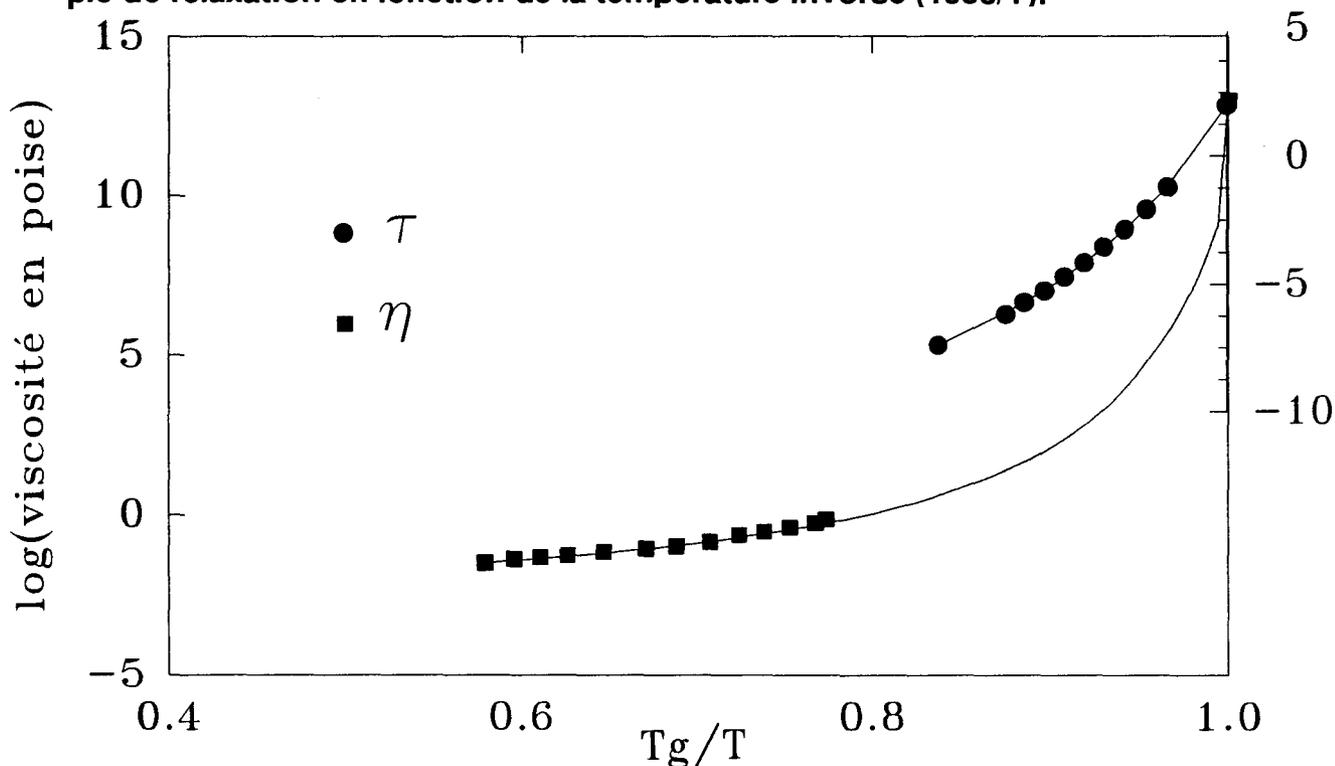


Figure II-21 : Diagramme d'Angell rassemblant les évolutions en température des temps de relaxation diélectrique et de la viscosité en fonction d' échelle d'abscisse réduite : T/T_g .

vitreuse calorimétrique mesurée pour une vitesse de balayage $V_r=20\text{K/Min}$ (diagramme d'Angell). On constate une différence de pente notable dans les deux courbes. La description de ces comportements, dans une hypothèse simple d'Arrhénius :

$$\tau_{\text{diel}} = \tau_0 \exp\left(\frac{E_{\text{diel}}}{kT}\right) \quad \text{et} \quad \eta = \eta_0 \exp\left(\frac{E_{\text{visc}}}{kT}\right)$$

conduit aux barrières suivantes.

$$\frac{E_{\text{diel}}}{k} = 2770\text{K} \quad \text{et} \quad \frac{E_{\text{visc}}}{k} = 21700\text{K}$$

On peut constater de plus que le prolongement basse température de τ_{diel} donne un temps de 10^2s à T_g . Cela est en conformité avec les temps de relaxation enthalpiques attendus à T_g . Si l'on fixe les ordonnées de viscosité de manière à ce que 10^{13} poise coïncide avec 10^2s , il est clair que les deux courbes ne peuvent être le prolongement l'une de l'autre. Tout se passe comme si les mouvements détectés par relaxation diélectrique (très probablement les réorientations moléculaires) gelaient à une température plus élevée que les mouvements impliqués dans la viscosité

III - Etude de l'influence de la vitesse de balayage en température sur la transition vitreuse calorimétrique de la méta-toluidine

III-1) Introduction

Il est admis que la transition vitreuse se produit lorsque l'échelle des temps caractéristiques de l'expérience devient comparable à ceux du matériau [7]. C'est la raison pour laquelle elle se caractérise par une très forte dépendance vis à vis des vitesses de balayage en température, dans une expérience de D.S.C.

La caractérisation de cette dépendance consiste à étudier par DSC, l'évolution de T_g en fonction de la vitesse de remontée en température. Le caractère linéaire de la dépendance $T_g(\ln(V_r))$ a été mis en évidence dans de nombreux

La caractérisation de cette dépendance consiste à étudier par DSC, l'évolution de T_g en fonction de la vitesse de remontée en température. Le caractère linéaire de la dépendance $T_g(\ln(V_r))$ a été mis en évidence dans de nombreux systèmes [35, 36]. Toutefois, comme l'approche de la transition vitreuse est marquée par les divergences fortes de certaines propriétés pour des températures proches de T_g , se pose alors la question de l'existence d'une limite inférieure T_g° de la transition vitreuse.

Du fait des difficultés expérimentales, on ne peut envisager que des vitesses de balayage en température et donc des temps caractéristiques associés, dans un étroit domaine de valeurs.

Dans une investigation systématique de l'influence de la vitesse de balayage sur la valeur du T_g , investigation réalisée sur des verres métalliques, des polymères et un composé intermédiaire B_2O_3 , [32] Brüning et al ont pu mettre en évidence la possibilité d'une limite T_g° . Cela a pu être possible en étendant au maximum le domaine de vitesses de balayages accessibles en DSC.

Nous avons entrepris une étude calorimétrique de la transition vitreuse de la métatoluidine en fonction de V_r et ce pour une gamme aussi étendue que possible (de 0,1 à 200 K/min), afin de tester cette idée sur un liquide moléculaire fragile pour lequel on peut espérer une mise en évidence plus claire de cet effet s'il existe.

III-1)Resultats

Nous avons appliqué le protocole expérimental suivant : une trempe ($\cong 200$ K/min) amène l'échantillon depuis l'ambiante à une température du domaine vitreux (163 K). Après 5 à 10 min de stabilisation, il est réchauffé à la vitesse V_r (K/min).

Ce cycle de mesure a été répété pour plusieurs vitesses appartenant à la gamme proposée par l'appareil de 0,1 K/min à 200 K/min.

Puisqu'il existe une forte dépendance entre la calibration de ce dernier et la vitesse de balayage utilisée, la correction en température ΔT à appliquer pour chaque vitesse a été estimée par comparaison entre la température de transformation $\alpha \Rightarrow \beta$ du cyclohexane ($T_C = 176$ K) et la température (valeur onset) déterminée expérimentalement pour chaque vitesse considérée. La figure II-22 présente, dans un diagramme semi-log, la correction en température ΔT à appliquer en fonction de la vitesse de remontée V_r .

Les mesures pour différentes vitesses de réchauffage ont été réalisées de façon aléatoire et répétées jusqu'à quatre fois afin d'estimer l'écart moyen entre les valeurs extrêmes.

Enfin, les données expérimentales brutes (heat flow) sont divisées par la vitesse de balayage à laquelle elles ont été enregistrées. Cette opération mathématique permet de présenter les résultats sous forme de grandeur homogène à la chaleur spécifique.

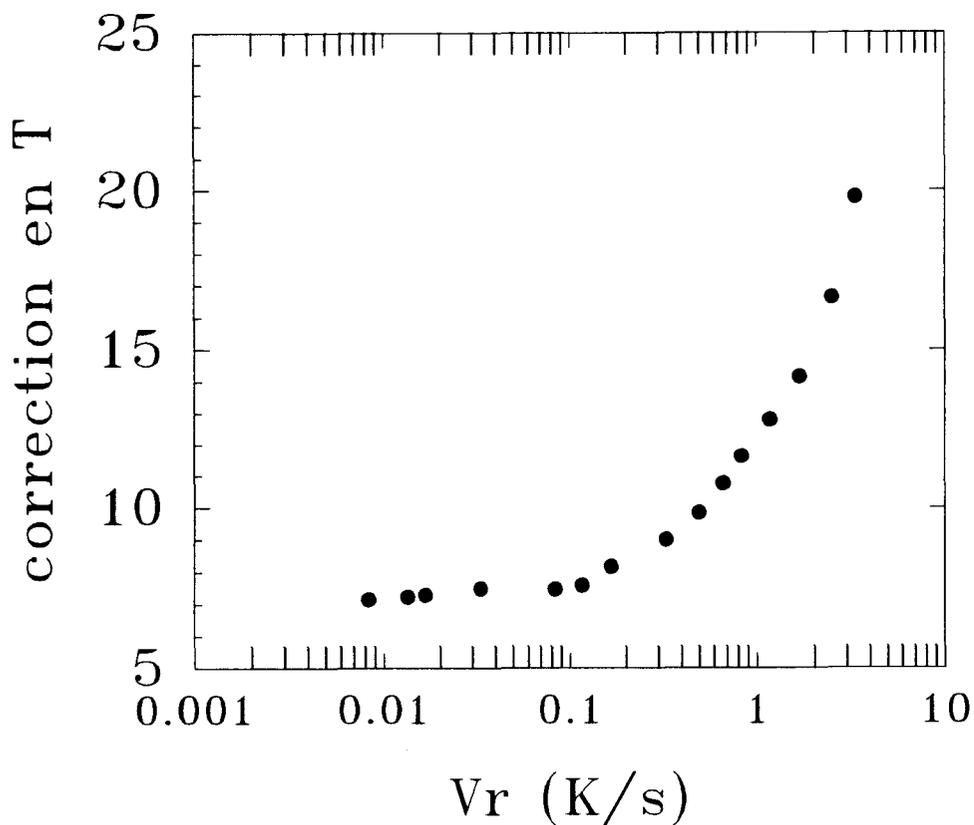


Figure II-22 : Evolution de la correction en température ΔT en fonction de la vitesse de balayage V_r , déterminée à partir de la transition solide-solide du cyclohexane.

La figure II-23 montre l'évolution des chaleurs spécifiques pour différentes vitesses de balayage. Lorsque la vitesse augmente, on note :

- un déplacement vers les plus hautes températures du saut de C_p se produisant à T_g .
- une atténuation importante (jusqu'à disparition) de "l'overshoot" suivant le saut de C_p .

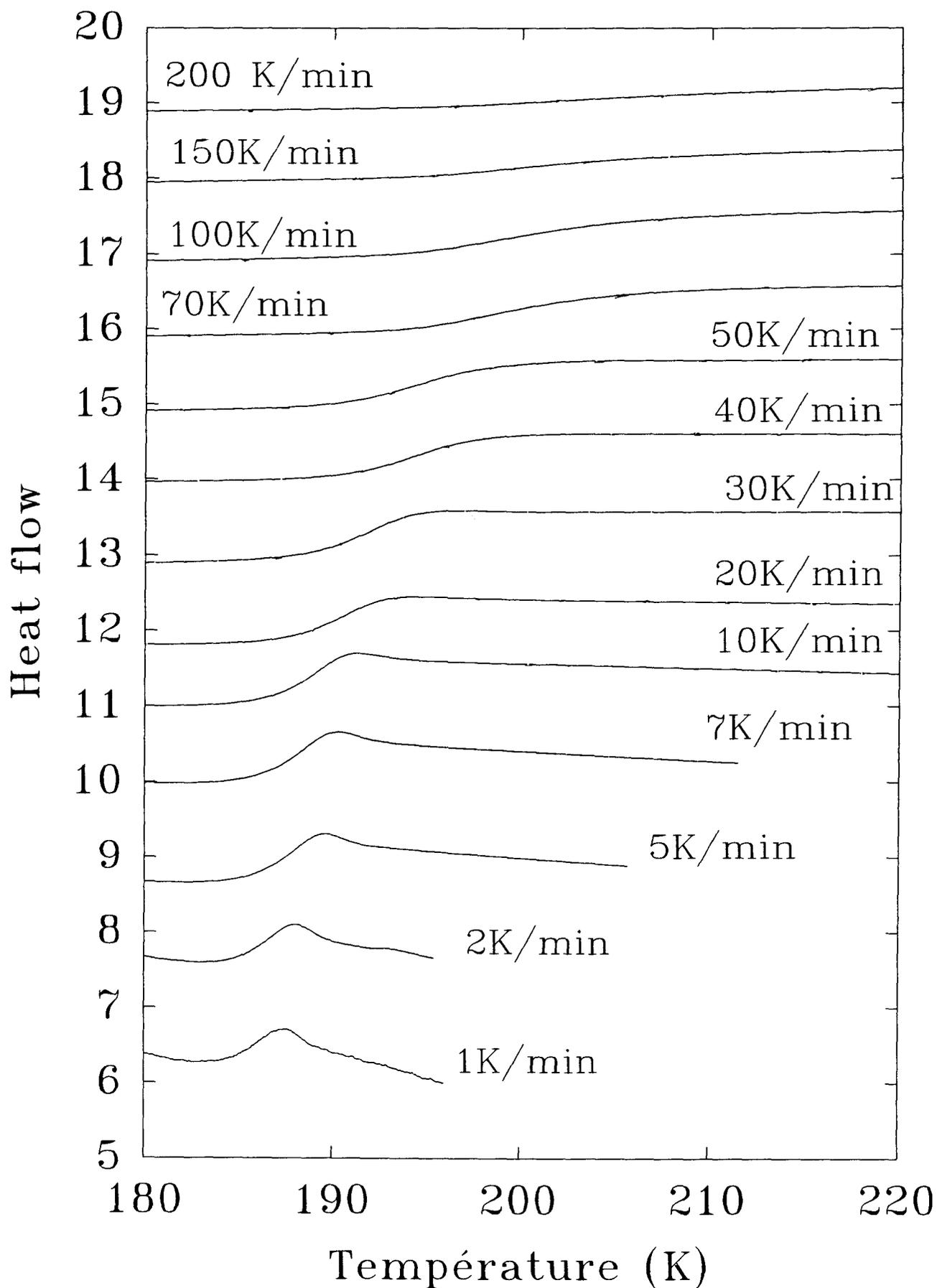


Figure II-23 : Evolution en fonction de la vitesse de balayage en température des chaleurs spécifiques (Les "Heat flow" expérimentaux ont été divisés par la vitesse à laquelle ils ont été enregistrés).

L'accident de la chaleur spécifique à T_g $\Delta C_p(T_g)$, est associé à la transition ergodique non ergodique du système. Il se produit au refroidissement quand le temps de relaxation structural $\tau_{st}(T)$ qui est fonction décroissante de la température, croise les temps expérimentaux associés à la réalisation même d'une expérience en laboratoire i.e. pour la valeur $\tau_g = \tau_{st}(T_g)$. Cet accident se produit à des températures T_g différentes pour des vitesses de balayage différentes $V_r = \frac{dT}{dt}$ et l'on a donc $V_r \propto T_g^{-1}$.

Si le temps de relaxation structurale suit une loi non arrhénienne du type

$$\tau_{st}(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{A}{T - T_0}\right),$$

on attend une relaxation $V_r(T_g)$ de la, forme

$$V_r(T) = B \exp\left(-\frac{A}{T_g - T_0}\right) \quad (1)$$

Nous avons tracé dans un diagramme semi-log l'évolution de la température de transition vitreuse T_g en fonction de V_r , comme l'illustre la figure II-24. Il s'avère que l'extension de la gamme de vitesse, aux très faibles valeurs, révèle un comportement déviant fortement du comportement arrhénien, et décrit par l'équation (1). En relation avec la discussion concernant l'existence d'une limite possible à la transition vitreuse, il est intéressant d'étudier l'éventuelle convergence des valeurs du T_g calorimétrique. Pour cela, nous avons ajusté les données expérimentales sur la loi mathématique, équivalente à (1)

$$T_g(V_r) = T_g^\circ + \frac{A}{\ln(B/V_r)} \quad (1)$$

qui introduit 3 paramètres d'ajustement A , B homogène à une vitesse, et T_g° , qui désigne la limite éventuelle de T_g pour des vitesses infiniment lentes.

La figure II-24 illustre le meilleur ajustement des données suivants cette loi. Les paramètres d'ajustement sont :

$$A = 190 \text{ K}$$

$$\log(B \text{ K/s}) = 3.52$$

$$T_g^\circ = 168 \text{ K}$$

L'ajustement montre que les données sont compatibles avec l'éventuelle convergence de T_g vers une valeur limite T_g° , située un peu en dessous des transitions calorimétriques.

La méta-toluidine se comporte de façon similaire au composé intermédiaire B_2O_3 . Pour ces deux composés la dépendance du T_g en fonction de la vitesse de balayage est forte comparée à celle de polymères ou des verres métalliques.

Nous pouvons comparé ces valeurs à celles déterminées par Bruning dans leur investigation.

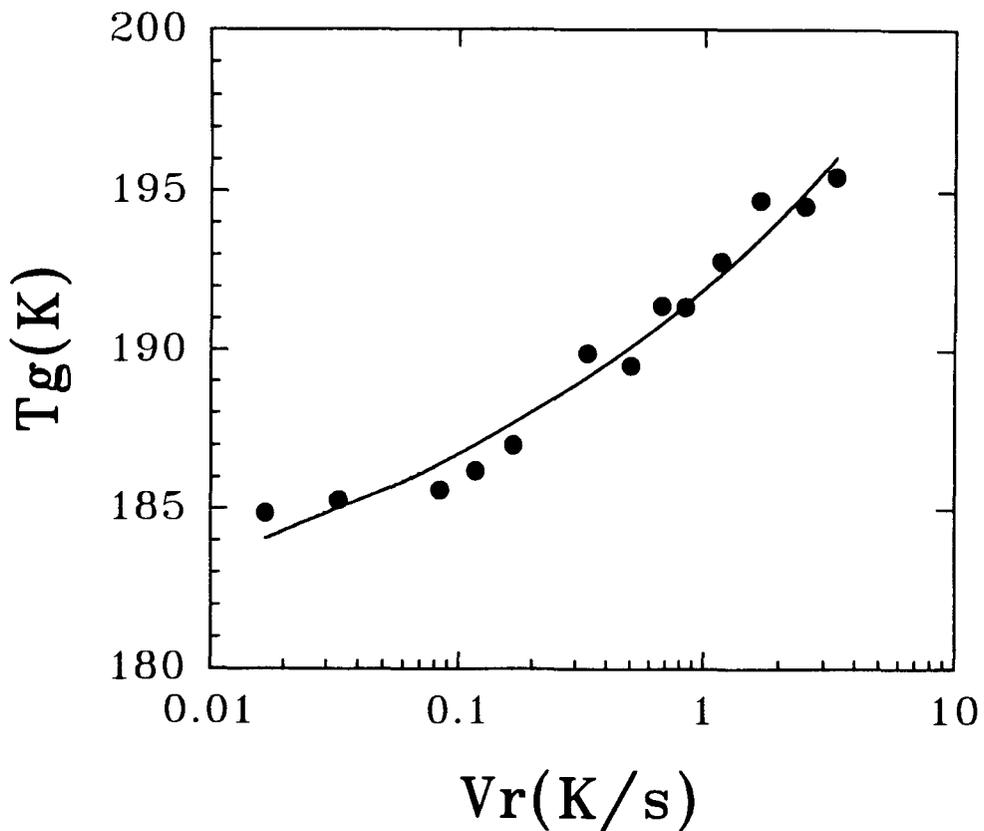


Figure II-24 Ajustement de l'évolution de la température de transition vitreuse T_g de la méta-toluidine en fonction de la vitesse, sur la forme mathématique 1.

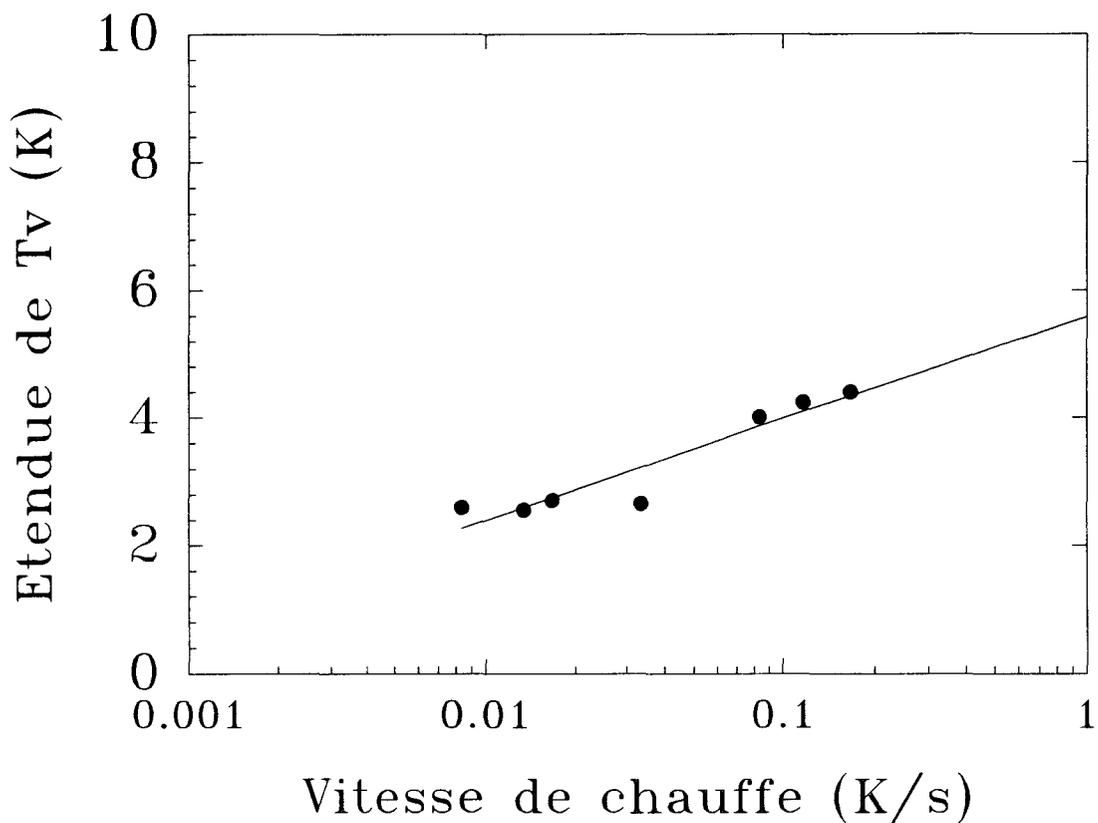


Figure II-25 : Ajustement sur une loi d'Arrhénius de l'évolution de l'étendue de la transition vitreuse en fonction de la vitesse de balayage en température.

	T _g (K)	A (K)	log(B K/s)	T ₀ (K)
B ₂ O ₃	545	310	2.2	491
Pb ₄₀ Ni ₄₀ P ₁₉ Si (verre métallique)	577	538	3.6	518
PMMA (Polymère)	383	180	3.5	365

Ces résultats suggèrent, l'existence d'une échelle des temps interne, inversement proportionnel à la valeur du paramètre B.

La figure II-25 montre l'évolution avec la vitesse de balayage en température de l'étendue de la transition vitreuse ΔT , qui est définie comme la différence entre la température de fin de dépassement et la température de début de transition vitreuse (T_g). On note que ΔT est proportionnel au logarithme de la vitesse de chauffe. L'extrapolation à $\Delta T = 0$ K fournit une valeur limite de cette dernière $V_r^\circ = 3.310^{-4}$ K/s inférieure de plusieurs ordres de grandeurs à celles que nous avons testées.

Cette situation pourrait correspondre à une transition infiniment abrupte. Si cette extrapolation a un sens physique, cela suggère l'existence d'une vitesse critique pour laquelle la transition vitreuse deviendrait indépendante de l'échelle des temps de l'expérience. Il pourrait alors s'agir du cas limite d'une transition vers un verre idéal. La valeur de T_g atteindrait la valeur limite T_g[°] puisque les effets cinétiques ne joueraient plus de rôle notable.

III-3) Conclusion

L'extension de la gamme des vitesses de balayage aux faibles valeurs révèle une déviation notable du comportement arrhénien et renforce l'hypothèse de l'existence d'une valeur limite T_g[°] à la température de transition calorimétrique

La largeur de la transition vitreuse augmente linéairement avec Ln(V_r), mais s'annulerait à basse température pour une vitesse faible finie. Ce comportement suggère l'existence d'une vitesse critique associée à un ΔT nul. Ce cas extrême correspondrait à la formation d'un verre idéal. Physiquement, il pourrait s'agir d'un ralentissement brutal des temps de relaxation à T_g ou d'une transition thermodynamique.

IV - Mise en évidence par DSC de relaxations β

IV-1) Introduction

En dessous de la transition vitreuse, la structure atomique est essentiellement gelée. Toutefois, à l'échelle locale subsistent certains réarrangements moléculaires. Ils donnent naissance à ce qu'on appelle les phénomènes de relaxation secondaires ou encore processus β [37,38 et 39]. Ces derniers sont communément révélés par des expériences de RMN ou par des études diélectriques ou mécaniques [40].

En tout cas, il semblerait que les mouvements moléculaires participant à ce phénomène ne peuvent notablement affecter l'évolution en température de la chaleur spécifique.

Nous avons néanmoins pu les détecter lors de l'étude calorimétrique de la méta-toluidine.

IV-2) Résultats

α) Processus expérimental

Les deux expériences ont été réalisées respectivement avec des vitesses de balayage égales à 10 K/min et de 5 K/min suivant le processus suivant :

L'échantillon est trempé depuis l'ambiante à $T_a = 113$ K. Après 5 à 10 min de stabilisation, on enregistre la remontée en température.

Par ailleurs, dans l'expérience effectuée avec la vitesse la plus lente (5 K/min), l'échantillon a été vieilli 1 heure à 109 K.

α -1) Balayage à 10 K/min

Le thermogramme est représenté figure II-26. On note :

- le saut de C_p relatif à la transition vitreuse qui se produit à (α) $T_g=189.3$ K, et valant : $\Delta C_p = 48,21$ J/K mol.
- la présence d'un accident analogue au précédent mais d'amplitude plus faible (β). Il apparaît à $T(\beta) = 162.2$ K et vaut : $\Delta C_p = 3,3$ J/K mol.

Il n'y a pas d'autres accidents à plus basse température du moins en ce qui concerne le domaine de température envisagé.

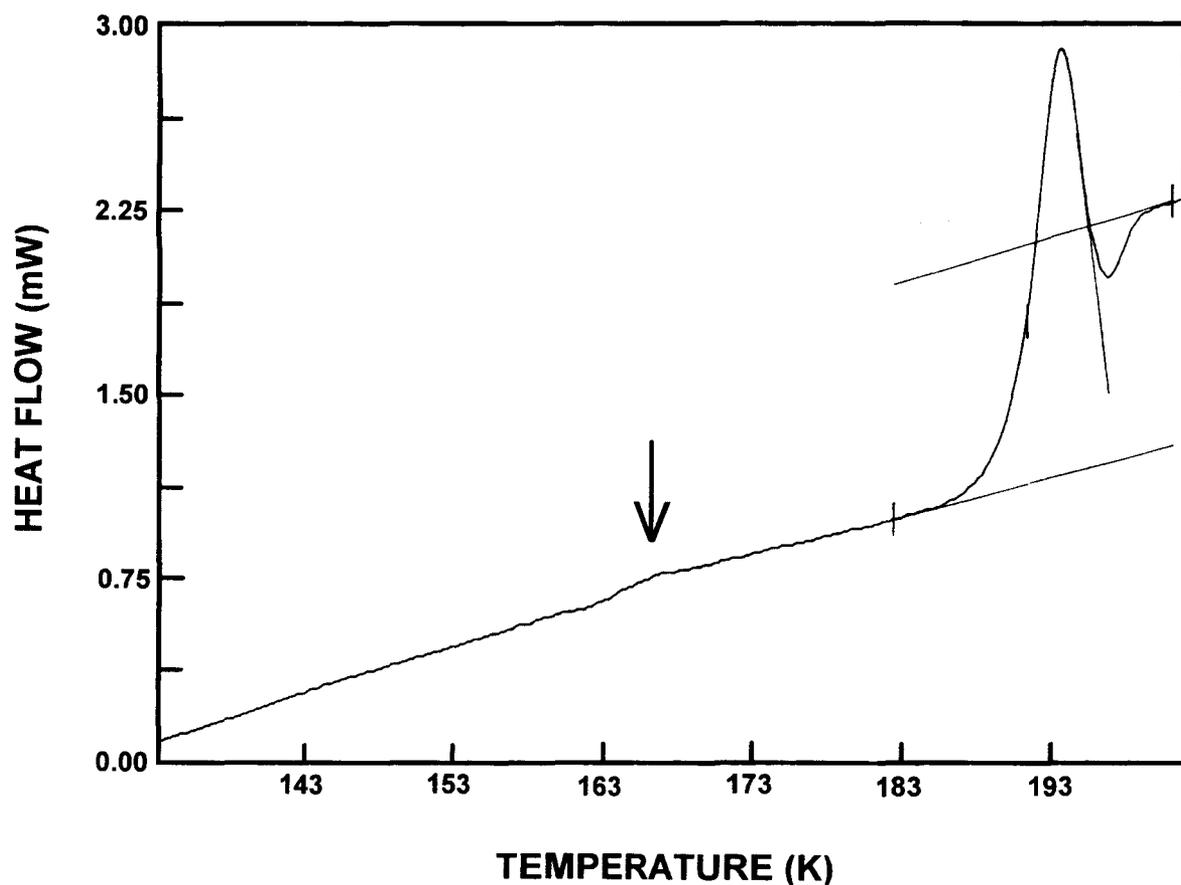


Figure II-26 : Thermogramme obtenu au réchauffage ($V_r=10$ K/Min) après une trempe à $T_a = 113$ K. Outre le saut révélant la transition vitreuse, on note la présence d'un accident semblable à ce dernier à très basse température

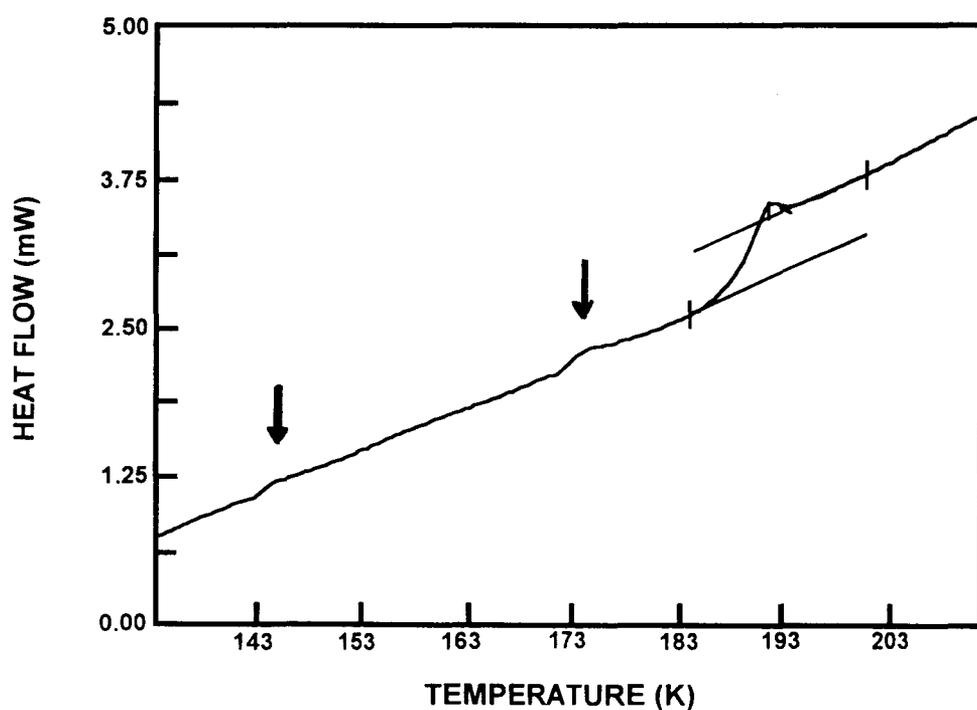


Figure II-37 : Thermogramme obtenu au réchauffage ($V_r= 5$ K/Min) après une trempe à $T_a = 113$ K. On note la présence de deux accidents à très basse température.

α -2) Balayage à 5 K/min

Pour cette vitesse, on note que le saut de C_p relatif à transition vitreuse s'est déplacé vers les plus basses températures :

$$T_\gamma = 187.5 \text{ K} \quad \Delta C_p = 51,43 \text{ J/K.mol}$$

A plus basse température, on note cette fois, la présence de deux sauts de chaleur spécifique, notés γ et δ qui se produisent respectivement à

$$T_\gamma = 143.3 \text{ K} \quad \Delta C_p = 6,88 \text{ J/K.mol}$$

$$T_\delta = 171.5 \text{ K} \quad \Delta C_p = 10,28 \text{ J/K.mol}$$

β) Analyse

Le saut de C_p attribué à la transition vitreuse évolue de manière classique en fonction de la vitesse de balayage. Plus celle-ci est faible et plus il se déplace vers les faibles températures. Il s'agit là de la manifestation du caractère cinétique du phénomène.

L'interprétation des accidents calorimétriques observés pour des températures sub T_g n'est pas aussi directe. On peut penser, étant donné leur forme (il s'agit d'un saut endothermique et non d'un pic) qu'ils sont eux aussi associés au gel de mouvements moléculaires résiduels non impliqués dans le phénomène de transition vitreuse.

Il serait alors naturel de supposer qu'il y a identité d'origine des sauts de chaleur spécifique β et γ mais leur position évolue en fonction de la vitesse de balayage en sens inverse de ce qui est observé pour le saut principal. Et par conséquent, il ne s'agit donc pas du même processus activé.

La présence du saut de C_p observé à plus basse température T_δ révèle un comportement plus complexe. On pourrait penser que le recuit réalisé à basse température entraîne des modifications structurales locales induisant une évolution de la dynamique et un éclatement du processus moléculaire activé susceptible d'être gelé.

γ) Conclusion

Nos mesures montrent :

- La présence de mouvements moléculaires résiduels plus rapides que ceux impliqués dans la transition vitreuse [41], [42].
- Par contre, l'influence du recuit à basse température semble révéler pour ces accidents calorimétriques une nature complexe et une sensibilité notable à la relaxation structurale.

Il serait intéressant de réaliser des mesures sensibles à la dynamique moléculaire dans ce domaine de température et pour des recuits similaires afin de caractériser plus précisément la nature des mouvements impliqués.

Bibliographie

- [1] Delcourt O, thèse d'Université (1993)
- [2] Becker R, Doring W, Ann Phys vol 24, p719 (1935)
- [3] Turnbull D, Fisher JC, J Chem Phys, vol 17, p71 (1949)
- [4] Zeldovich J, exp Theor Phys, URSS, 12, p525 (1952)
- [5] Gunton JD, Droz M, Introduction to the theorie of metastable and unstable states. Lecture note in Physics. Springer Verlag. p183 (1983)
- [6] Turnbull D, Solid State Phys (Academic Press N.Y) 3 (1956)
- [7] Jackle.J Report on Progress in Physic, vol 49, p171-231 (1986)
- [8] Simon F, Lange F, ZPhys, vol38, p227, (1926)
- [9] Greet R.J, Magill J.H, J Chem Phys vol71, p1746 (1967)
- [10] Feey. J.D "Viscoelastic properties of polymer (New.York)Ch1, 3rd ed (1980).
- [11] Angell C.A, Sichina W, Ann Acad Sci 279,33,(1976)
- [12] Anderson P.Will Condensed Mater ed RBallan, R Maynard, G Toulouse p59 (Amsterdam : North Holand) (1979)
- [13] Kauzmann W, Chem Rev vol 43, p219, (1948)
- [14] Adam G, Gibbs J.H, J Chem Phys, vol 43, p39,(1965)
- [15] Angell CA, Sichina W, Ann Sci, vol 279, p53 (1976)
- [16] Cohen M.H, Turnbull D.J,Chem Physics, vol 31, p1164, (1959)
- [17] Turnbull D.J, Cohen M.H, J Chem Phys, vol 34, p120, (1961)
- [18] Turnbull D.J, Cohen M.H, J Chem Phys, vol 52, p3038, (1970)
- [19] Angell CA, J Phys Chem Solids vol 49, n8, p863, (1988)
- [20] Angell CA, J of Non Cryst Solid, vol 131-133, p1 (1991)
- [21] Angell C.A, in Relaxation in systeme, ed K.Ngai and G.B Wright(NT inf service, US dept of C Springfield VA 1985) p1.
- [22] Brawer SA, Relaxation in viscous liquids and glasses (NY am Ceram Soc) (1983)

- [23] Tatsumisago M, Halfpap BL, Green JL, Lindsay SM, Angell CA, Phys Rev Lett, 64 p1549, (1990)
- [24] Angell CA, Smith DL, J Phys Chem, vol 86, p3845, (1982)
- [25] Angell CA, Scamehorn CA, List DL, Kieffer J, "Proc 15 th International Congress on Glass Leningrad", 1989, ed OV Mazurin, p204.
- [26] Angell CA, J Non-Cryst Solids vol 102, p205 (1988)
- [27] Carmesin HO, Physica A, vol 201, p25 (1993)
- [28] Hetherington G, Stevenson D, Eyring H J Chem Phys vol 5, p130 (1964)
- [29] Alba-Simionesco C, Comm. privée.
- [30] Mbaze meva'a .L, Lichanot A, Thermochemica Acta, vol 158, p335 (1990)
- [31] Bertinotti A, CRAS, vol 127, p4174 (1963)
- [32] Bois C, Act crys, vol , p ,(19)
- [33] Bruning R, Samwer K, Phys Rev B, vol 46, n 8, p11318 (1992)
- [34] Simionesco-Alba.C, Comm Priv
- [35] Gronert HW, Gillessen F, Herlach DM, Mater Sci Eng, vo 97, p 191(1988)
- [36] Moynihan CT, Easteal AJ, Wilder J, Tucker J, J Phys Chem, vol78, p2673 (1974)
- [37] Johari G.P, Goldstein M, J Chem Phys vol 53, p2372 (1970)
- [38] Johari G.P, Goldstein M, J Chem Phys vol 55, p4245 (1970)
- [39] Johari G.P, Goldstein M, J Chem Phys vol 74, p2034 (1971)
- [40] Goldstein M.J, Chem Phys, vol 64, p4767, (1976)
- [41] Muzeau E, Johari G.P, Chem Phys, vol 49, p173-183, (1950)
- [42] Kishimoto K, Suga H, Seki S, Bull Chem soc jpn 51, p 1691 (1978)

**Chapitre 3 : Dévitrification,
Relaxation structurale,
Polymorphisme cristallin de la
méta-toluidine.**

I - Introduction

L'étude calorimétrique présentée au chapitre II a révélé que la phase liquide de la méta-toluidine pouvait aisément être sous-refroidie sans qu'aucune cristallisation ne se produise entre T_m et T_g . Grâce à cela, des investigations isothermes très longues pour des températures comprises à l'intérieur de cet intervalle peuvent être menées sur les états liquides métastables sans aucun signe de recristallisation. Il s'agit d'un avantage déterminant pour l'étude des évolutions structurales du liquide à des températures bien inférieures à T_m . A l'inverse, cela entraîne une difficulté intrinsèque pour connaître les propriétés de l'état stable cristallin et déterminer les éventuelles transitions de phase cristallines sous-jacentes.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'investigation de quelques propriétés de non-équilibre de la méta-toluidine. Il s'agit **d'une part** de caractériser **le vieillissement physique** du composé vitreux, i.e. le mécanisme par lequel le verre instable relaxe vers l'état liquide en équilibre métastable interne. Dans le but de préciser **les conditions de cristallisation** du liquide sous-refroidi, nous avons réalisé, **d'autre part**, une étude systématique en DSC de ces dernières par des traitements thermiques parfaitement contrôlés dont les paramètres de consigne déterminant sont :

- La vitesse de changement de température V_r .
- La température de vieillissement isotherme : T_a (a: aging).
- La durée de vieillissement t_a à la température T_a .

Nous avons complété cette investigation par une observation optique du processus de cristallisation.

Ces diverses études nous ont amenés à mettre en évidence **un seuil de température** jouant un rôle clef dans le déclenchement du mécanisme de nucléation.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous présentons la caractérisation par diffraction X du composé cristallisé. Cette investigation nous a permis de mettre en évidence l'existence **de plusieurs phases cristallines**, de caractériser leurs spectres de diffraction X et de décrire les mécanismes de transformations qui les lient. Nous proposons en conclusion un diagramme de phase de la méta-toluidine.

Le résultat original de cette étude réside dans la mise en évidence d'une **phase métastable** à laquelle est associée une transition de phase **monotrope**, [1], ce qui est peu fréquemment observé. La mise en évidence d'un polymorphisme à l'état cristallin nous sera utile pour interpréter les spectres de diffraction enregistrés à l'état liquide, et surtout, à l'approche de la transition vitreuse. En outre, cela nous permettra, par la suite, de discuter du rôle des effets pré-transitionnels et de l'influence d'une compétition entre phases cristallines, sur la possibilité de former un verre, et sur celle d'induire un mécanisme de gel.

II - Comportement de non équilibre, conditions de cristallisation et effets d'histoire thermique.

II-1) Etude par calorimétrie différentielle de la relaxation structurale de la méta-toluidine vitreuse (vieillessement physique).

Nous avons réalisé des expériences de calorimétrie qui consistent en une série de cycles incluant trempe et réchauffage réalisés en laissant l'échantillon dans le calorimètre. Le programme temps-température de ces expériences de vieillissements isothermes a été le suivant :

Initialement à température ambiante, l'échantillon est trempé à la température de vieillissement isotherme T_a où il est maintenu pour une durée t_a (figure III-1). Le comportement du composé, en fonction de ces paramètres est suivi sur le thermogramme enregistré au réchauffage.

Nous avons envisagé différentes valeurs de T_a . Lorsque ces dernières sont inférieures à la température de transition vitreuse calorimétrique T_g , des relaxations importantes sont observées sur des durées variant de quelques minutes à plusieurs dizaines d'heures.

α) Influence d'une trempe peu profonde : $T_a < T_m$

Nous présentons sur la figure III-2, trois thermogrammes obtenus au réchauffage à 10K/min après respectivement

a) une trempe à $T_a=213K$

b) une trempe puis un vieillissement isotherme de 14 heures 30 à $T_a=190K$

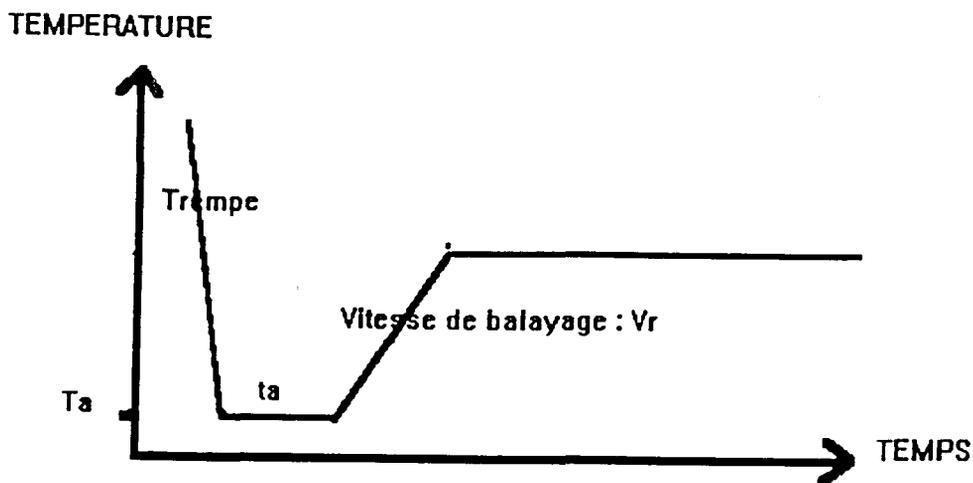


Figure III-1 : schémas du traitement appliqué de manière systématique

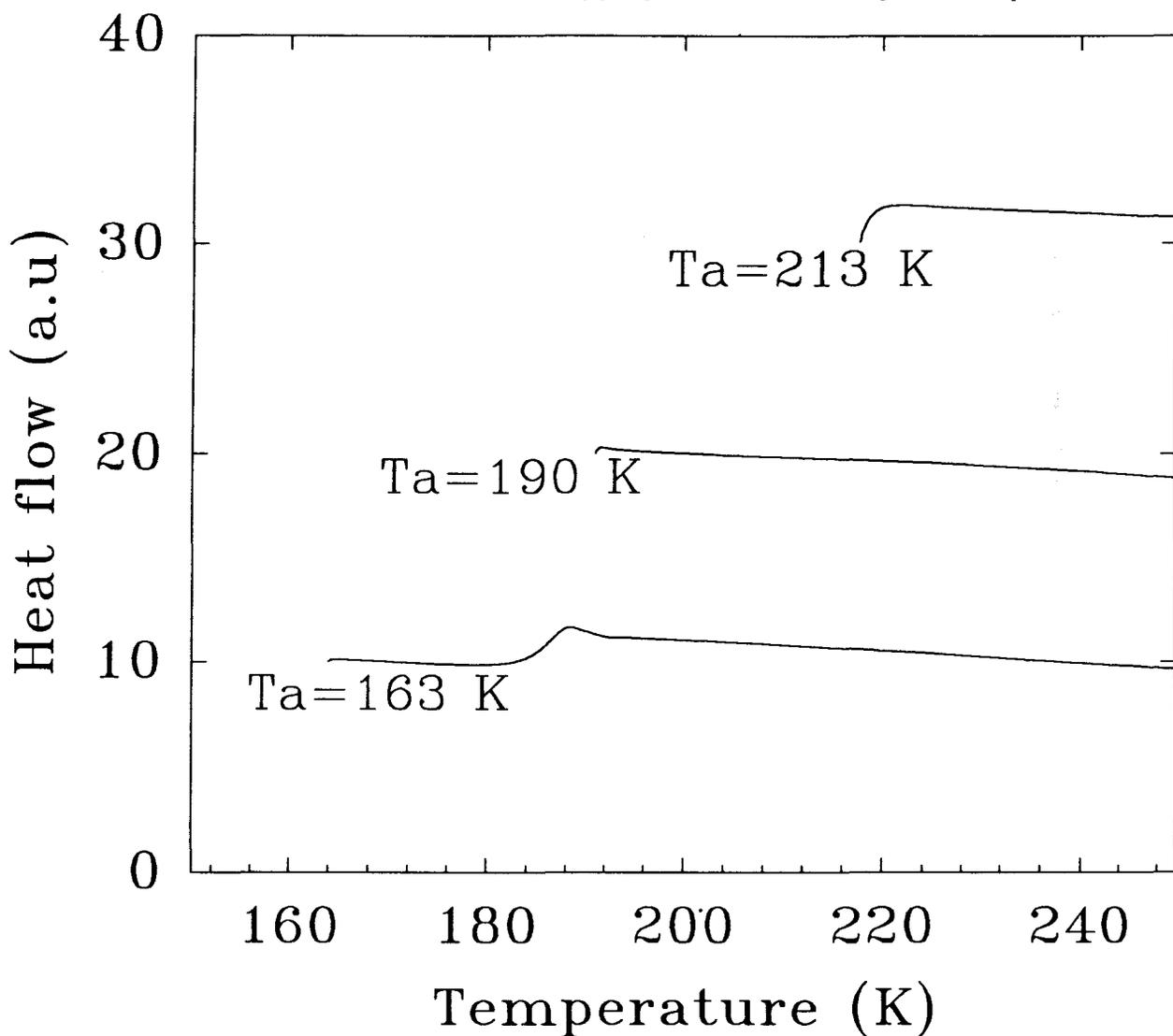


Figure III-2 : Thermogrammes obtenus au réchauffage après respectivement
 a) une trempe à $T_a=213\text{K}$
 b) une trempe puis un vieillissement isotherme de 14 heures 30 à $T_a=190\text{K}$
 c) une trempe puis un vieillissement isotherme d'une heure à $T_a=163\text{K}$

c) une trempe puis un vieillissement isotherme d'une heure à $T_a=163$ K

Comme le révèlent les trois thermogrammes, ces différents traitements thermiques n'ont donné lieu à aucun pic exothermique ou endothermique au réchauffage. On note simplement la présence de la transition vitreuse lorsque la trempe a été assez profonde.

Ces premières mesures montrent en particulier, qu'une trempe à une température T_a comprise dans l'intervalle $[T_g, T_m]$, n'entraîne pas la cristallisation de l'échantillon au réchauffage.

β) Influence d'un vieillissement isotherme à l'état vitreux à des températures légèrement inférieures à T_g :

Nous présentons dans ce paragraphe l'analyse de mesures calorimétriques selon le protocole décrit ci-dessus, mais qui incluent des vieillissements isothermes de durée t_a variable (5 min à 50 h) à des températures T_a inférieures à T_g (168 K, 163 K).

Pour les deux dernières températures, nous observons des effets semblables à ceux classiquement observés lors de vieillissements de verres conventionnels [2, 3]. Nous nous sommes attachés à les décrire dans un premier paragraphe. Dans le second, nous les avons analysés en nous appuyant sur l'hypothèse classique de relaxation structurale de verres.

β-1) Présentation des résultats expérimentaux et première analyse.

Les figures III-3 et III-4 rassemblent les thermogrammes enregistrés au réchauffage ($V_r = 20$ K/min) respectivement :

- ◆ après trempe et vieillissements isothermes à $T_a = 168$ K, de durée variable $t_a = 5$ min, 20 min, 30 min, 1H30, 2H, 16H30, 43H30.
- ◆ après trempe et vieillissements isothermes à $T_a = 163$ K, de durée variable $t_a = 5$ min, 10 min, 40 min, 2H30, 14H30, 47H.

Tout d'abord, il faut noter que même des recuits très longs réalisés à ces températures ne déclenchent pas la cristallisation du composé au réchauffage.

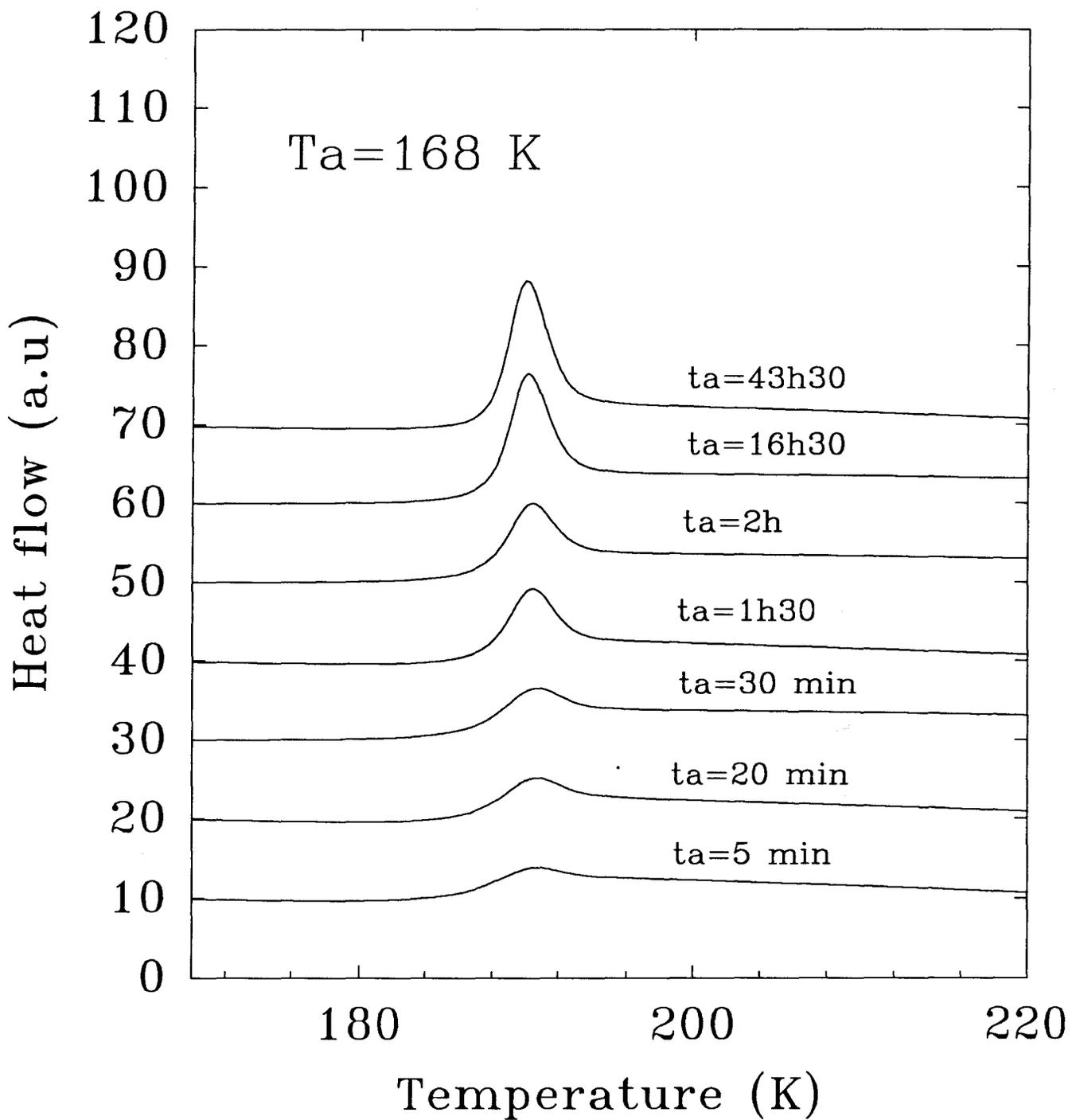


Figure III-3 : Thermogrammes enregistrés au réchauffage ($V_r=20$ K/min), après trempe et vieillissements isothermes à $T_a=168$ K de durée variable, $t_a=5$ min, 20 min, 30 min, 1H30, 2H, 16H30, 43H20.

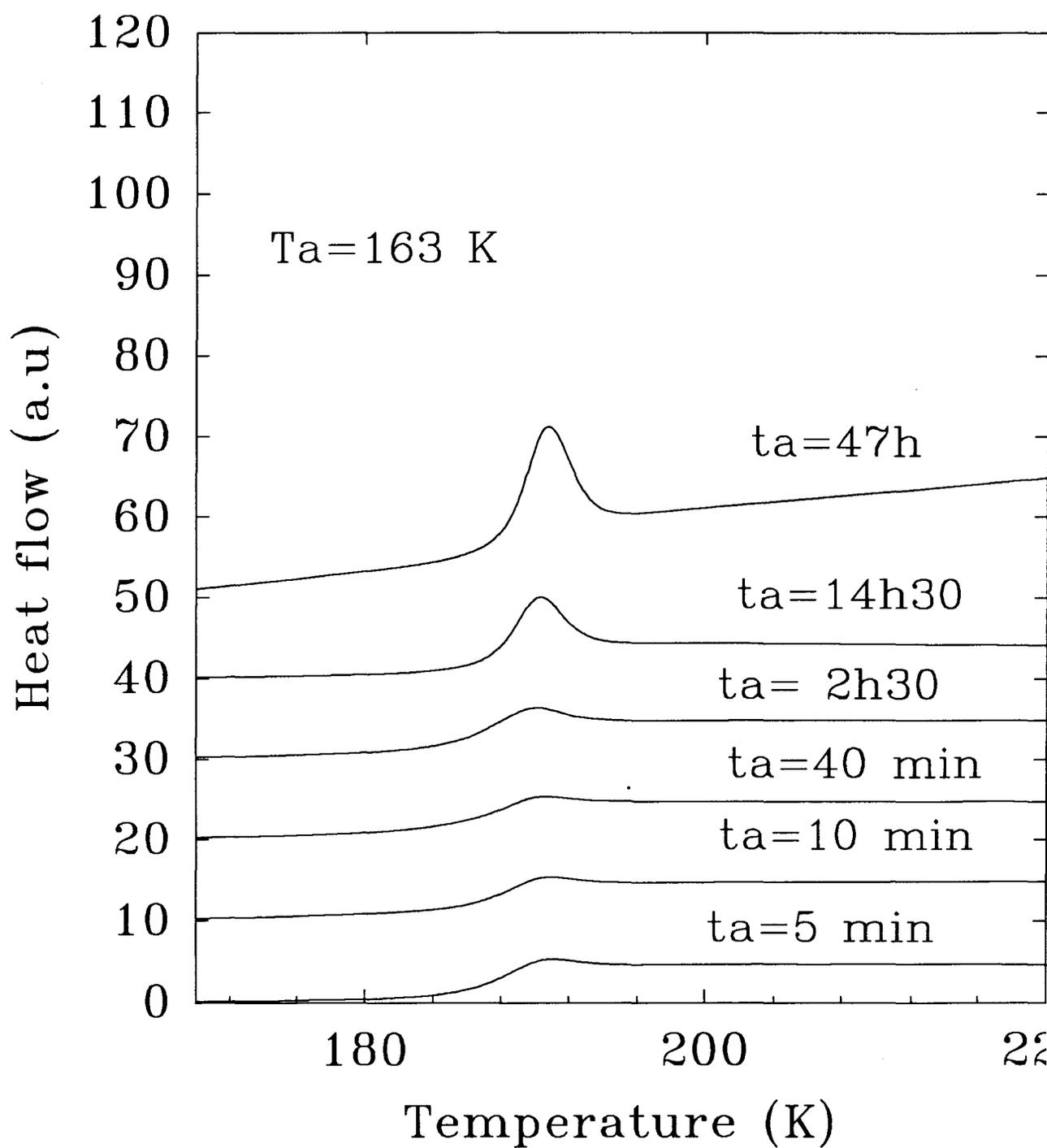


Figure III-4 : Thermogrammes enregistrés au réchauffage ($V_r=20 \text{ K/min}$), après trempe et vieillissements isothermes à $T_a=163\text{K}$ de durée variable $t_a=5 \text{ min}$, , 10 min, 40 min, 2H30,14H30, 47H

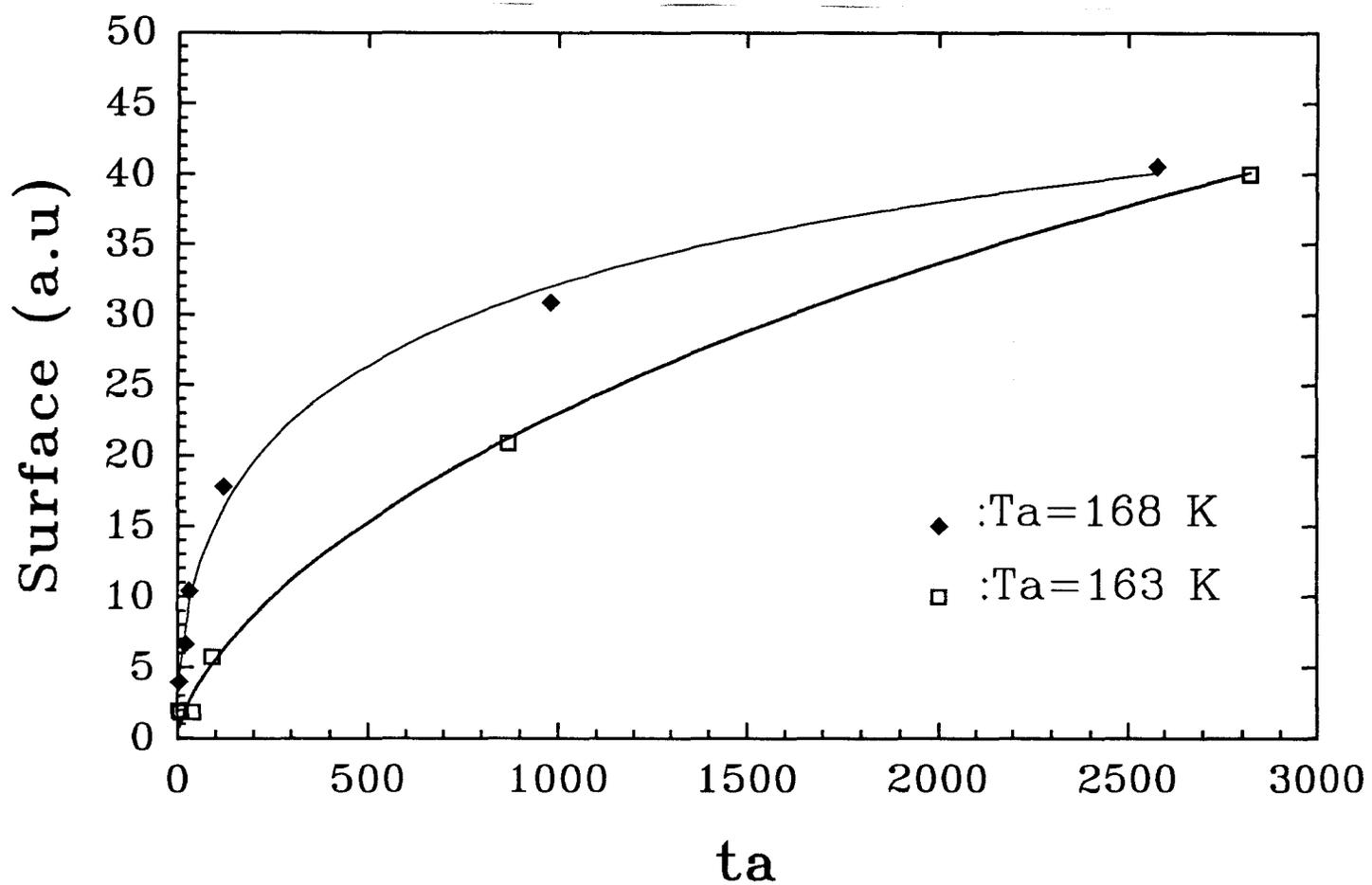
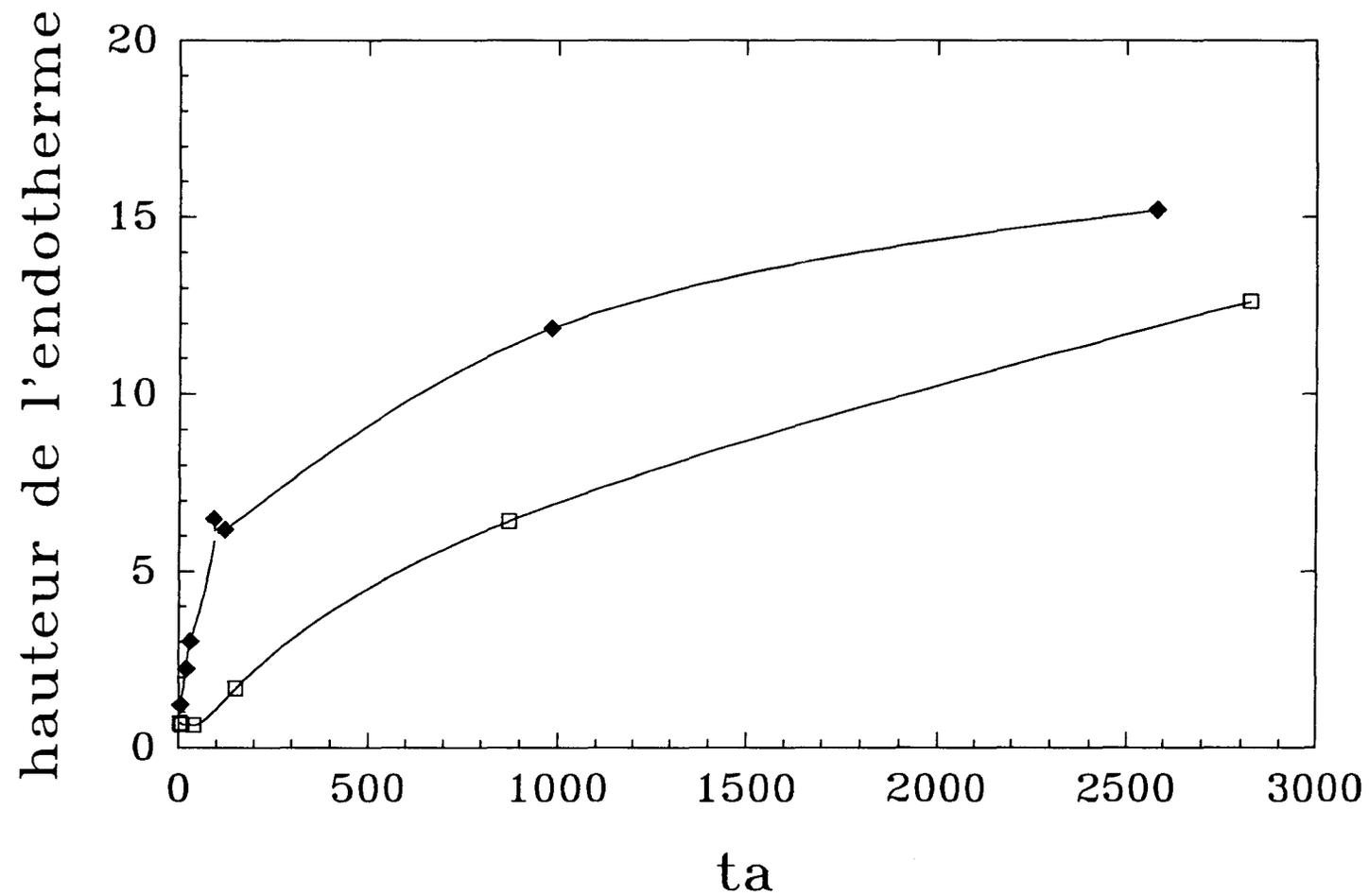


Figure III-5a et III-5b Evolutions de la hauteur et de l'aire du pic, pour les températures $T_a=163$ K et $T_a=168$ K, en fonction de la durée du recuit

L'effet du vieillissement de l'échantillon se manifeste par un dépassement de courbe de C_p qui culmine à la fin du saut de C_p marquant la transition vitreuse ($T_g \approx 187$ K). Pour des recuits prolongés, le dépassement se transforme en un pic endotherme qui croît et s'affine avec le temps passé à basse température.

Les évolutions de la hauteur et de l'aire du pic sont rassemblées pour les températures $T_a=163$ K et $T_a=168$ K sur les figures III-5a et III-5b en fonction de la durée du recuit t_a .

Toutes ces quantités présentent une évolution rapide aux premiers temps qui ralentit considérablement par la suite. Si l'amplitude de ces évolutions est corrélée à l'amplitude de la relaxation enthalpique isotherme à basse température, nous devons conclure que le système n'est pas encore totalement à l'équilibre après 50 h de vieillissement, 20K en dessous de T_g .

β-2) Analyse classique du vieillissement physique d'un verre.

De tels effets de vieillissement dans le domaine vitreux sont classiquement observés dans les systèmes obtenus par trempe de liquide [3, 4].

La figure III-6 montre la courbe de C_p enregistrée au réchauffage d'un échantillon de $Ag_7I_4AsO_4$ vieilli 4 ans et demi [4].

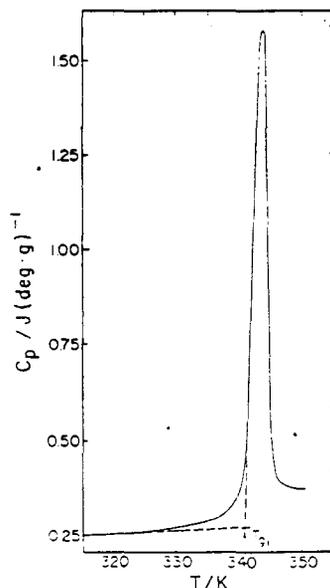


Figure III-6 : Effets de vieillissements sur la courbe de C_p enregistrée au réchauffage d'un échantillon $Ag_7I_4AsO_4$, vieilli 4 ans et demi (tirée de [4]).

Cette manifestation calorimétrique est couramment interprétée de la façon suivante : durant le vieillissement isotherme, le système a relaxé en diminuant son enthalpie. Le dépassement endotherme révèle que le système a évolué vers un état plus stable et que cet état a disparu au réchauffage. Au réchauffage l'échantillon regagne une quantité de chaleur égale à celle perdue par effet de relaxation.

Le diagramme $H(T)$ présenté figure III-7 (tirée de [5]) permet de décrire phénoménologiquement ce phénomène. Lors d'un refroidissement à vitesse finie, $V_r = dT/dt$, la courbe $H(T)$ expérimentale s'écarte de celle du liquide d'équilibre à T_g .

A température assez haute, le temps requis pour que la relaxation structurale se produise est court devant l'échelle de temps associée à la vitesse de refroidissement : la courbe $H(T)$ suit celle du liquide d'équilibre. A plus basse température le temps de relaxation structurale s'allonge de sorte que lors d'un refroidissement à vitesse finie la courbe s'écarte de celle d'équilibre.

Bien en dessous de la transition vitreuse les relaxations structurales sont si longues qu'aucune évolution de l'état configurationnel du système ne se produit et la courbe $H(T)$ correspond à celle du verre qui est grossièrement parallèle à celle du cristal.

Dans le domaine dit de transformation (quelques degrés de part et d'autre de T_g), des relaxations lentes peuvent cependant se produire lors d'un vieillissement isotherme. Le système relaxe vers l'équilibre. L'hypothèse faite habituellement pour interpréter les expériences est que l'état liquide d'équilibre est toujours plus accessible, au verre qui relaxe, que l'état cristallin [6]. On suppose donc que la relaxation structurale implique des modifications de la configuration moléculaire du liquide qui amènent progressivement la courbe $H(T)$ en coïncidence avec celle du liquide d'équilibre.

Au réchauffage la courbe $H(T)$ suit une évolution différente de celle suivie lors du refroidissement initial puisqu'elle intègre un certain effet de relaxation.

Si l'on réchauffe à une vitesse comparable à celle du refroidissement, la courbe $H(T)$ dépasse celle d'équilibre et ne peut la rattraper que quand le système atteint une température où les temps caractéristiques moléculaires deviennent assez rapides (de l'ordre de ceux associés à la vitesse de réchauffage).

La chaleur spécifique C_p est la pente de la courbe $H(T)$. Au refroidissement, dans la région de la transition vitreuse, C_p chute continûment de la valeur C_{pe}

associée à celle du liquide d'équilibre à la valeur C_{pv} associée au verre. Au réchauffage C_p s'écarte assez brutalement de C_{pv} , passe par un maximum qui correspond au maximum de la pente $H(T)$ et décroît à plus haute température vers la chaleur C_{pe} .

a) Température fictive

Dans le cadre de l'approche phénoménologique décrite précédemment on introduit une température fictive T_f [7,8 et 9] caractérisant l'état structural d'un système vu au travers d'une propriété macroscopique telle que l'enthalpie H .

En terme d'enthalpie, la définition générale prise alors pour T_f est

$$H_e(T_f) - H(T) = \int_T^{T_f} C_{p_{\text{verre}}} dT$$

où $H_e(T_f)$ est la valeur d'équilibre de l'enthalpie du liquide à la température T_f C_{pv} est la capacité calorifique du verre et $H(T)$ l'enthalpie expérimentale.

Cette définition est illustrée figure III-8 [2]. T_f est donc l'intersection de la courbe d'équilibre $H_e(T)$ avec la droite extrapolée de la courbe $H(T)$ parallèle à celle de l'état vitreux $H_g(T)$.

Par définition la valeur de T_f est essentiellement dépendante de l'histoire thermique qu'a subi l'échantillon. Elle est d'autant plus basse que le système a eu le temps de relaxer à basse température. Sa valeur minimale est la température de vieillissement elle même, si l'on admet que le verre relaxe vers l'état liquide en équilibre interne.

b) Détermination expérimentale de T_f [10]

Considérons T_α et T_β , températures situées respectivement en dessous et au dessus de la région de transition. Les chaleurs spécifiques, dans ces deux zones, sont égales respectivement à celle du verre C_{pv} et celle du liquide métastable C_{pe} . La détermination expérimentale de T_f est fondée sur la différentiation de son équation de définition :

$$\int_{T_\alpha}^{T_\beta} (C_p - C_{pv}) dT = \int_{T_f}^{T_\beta} (C_{pe} - C_{pv}) dT$$

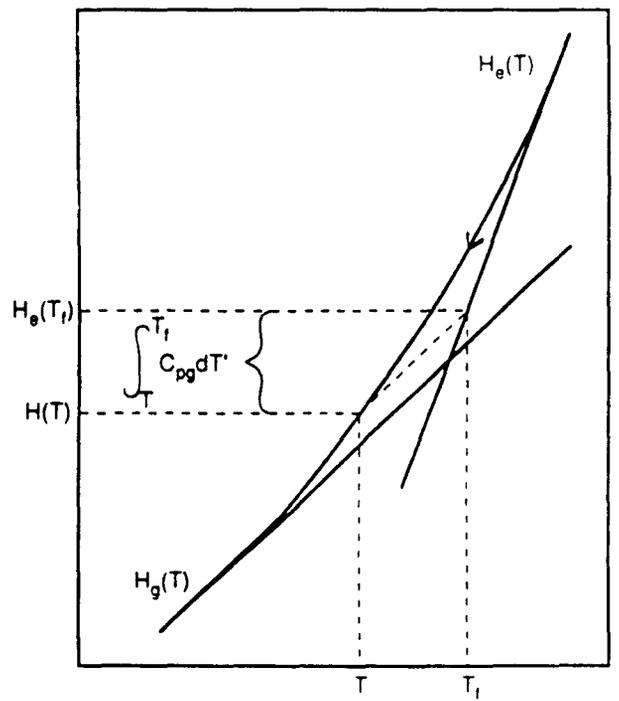
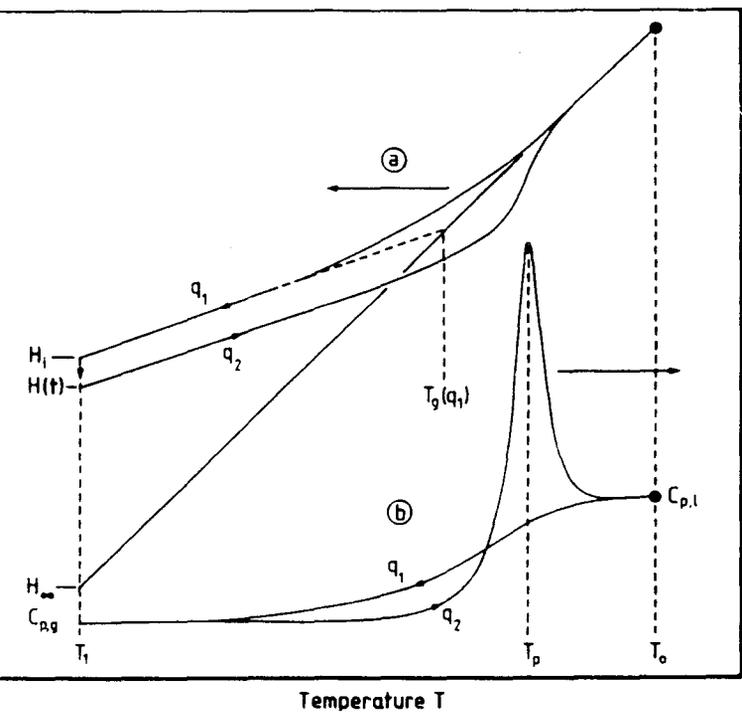


Figure III-7 : Evolution en température de l'enthalpie $H(T)$, au cours d'un refroidissement et d'une remontée en température [5].

Illustration de la définition de la température fictive T_f (tirée de [2])

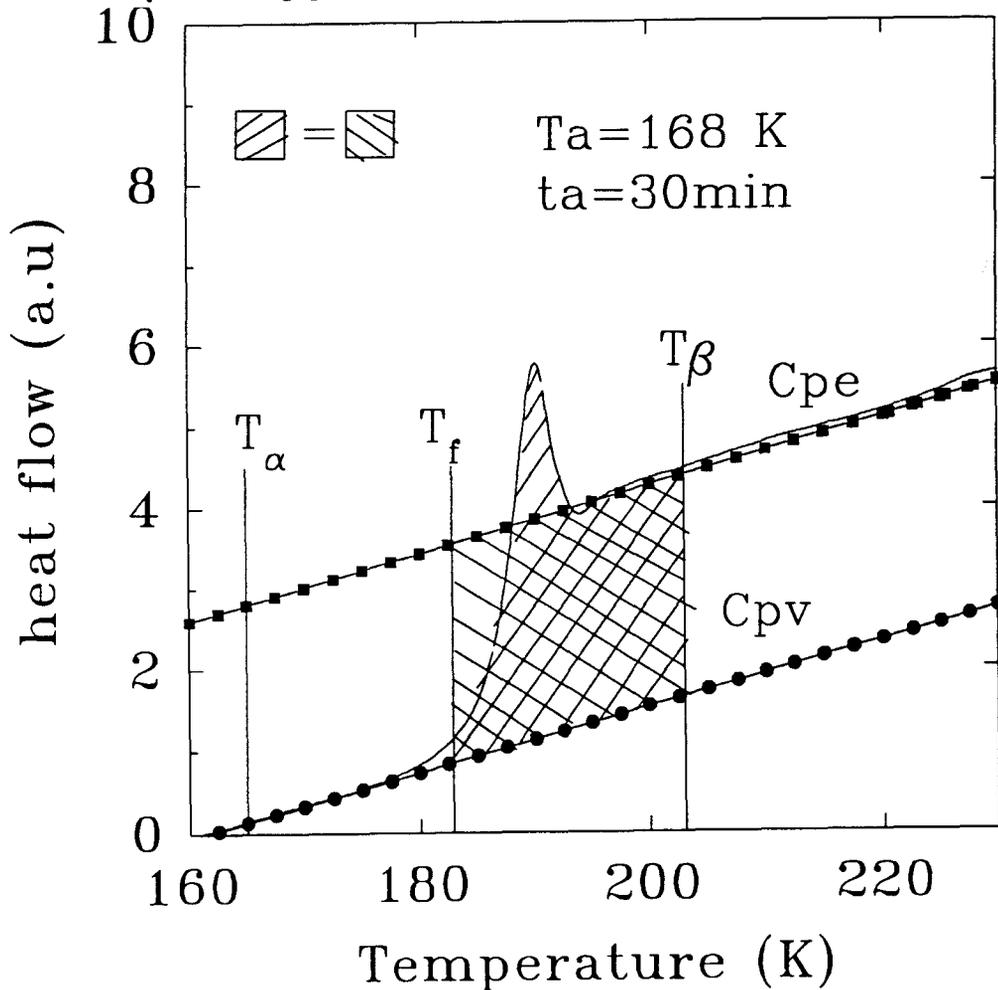


Figure III-9 : Exemple de détermination expérimentale de la température fictive.

Un exemple de détermination expérimentale de T_f est illustré par la figure III-9 pour l'une de nos mesures.

c) Evolution de la température fictive en fonction du temps passé à basse température ([10] et [11]).

L'évolution de T_f en fonction du temps passé t_a à $T_a=163K$ et $T_a=168K$, est représentée figures III-10 et III-11.

La température fictive décroît lorsque le temps de vieillissement à T_a augmente. Pour les deux températures de vieillissement, l'évolution est rapide dans les premiers temps.

Nous avons cherché à ajuster l'évolution de T_f en fonction de t_a sur une exponentielle étirée, du type :

$$Tf(t_a) = T_a + \Delta T \times (\exp - (\frac{t_a}{\tau})^\beta)$$

où ΔT est l'écart initial de la température fictive, τ le temps de relaxation et β la non-exponentialité.

Le tableau ci-dessous, rassemble les paramètres des ajustements les plus satisfaisants représentés par les lignes figures III-10 et III-11.

	$T_a=163 K$	$T_a=168 K$
β	0.74	0.472
τ	8805 min	3344 min

La valeur du rapport des deux temps caractéristiques τ_{163} et τ_{168} attachés respectivement à $T_a=168K$ et $T_a=163K$, vaut :

$$\frac{\tau_{163}}{\tau_{168}} = 2.63$$

On peut alors en déduire l'énergie d'activation apparente du processus, dans ce domaine de température:

$$E = \frac{168 \cdot 163}{168 - 163} \cdot \log \frac{\tau_{163}}{\tau_{168}}$$

$$E \# 5300 K$$

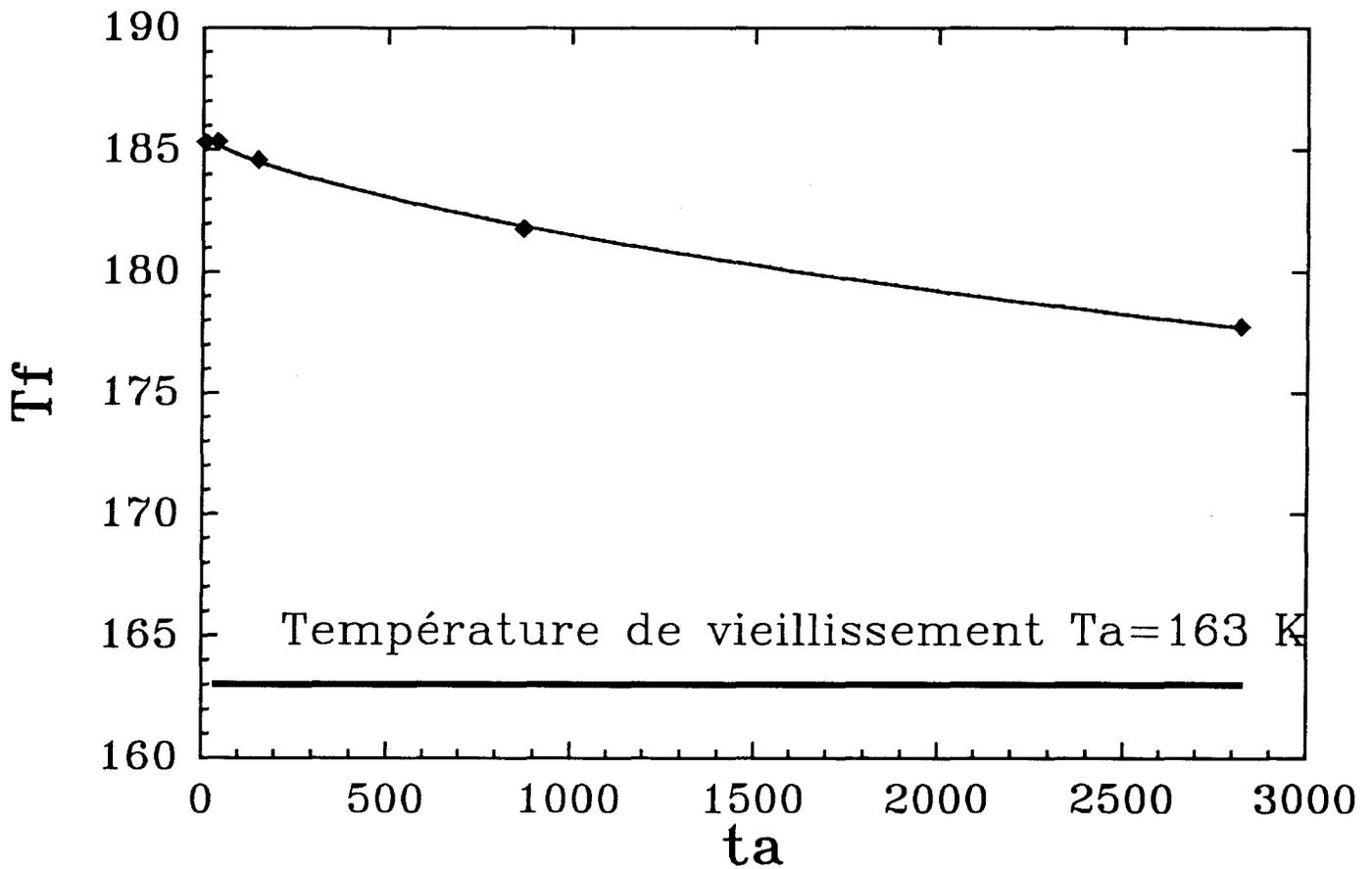


Figure III-10 : Evolution de la température fictive en fonction du temps passé à $T_a=163$ K

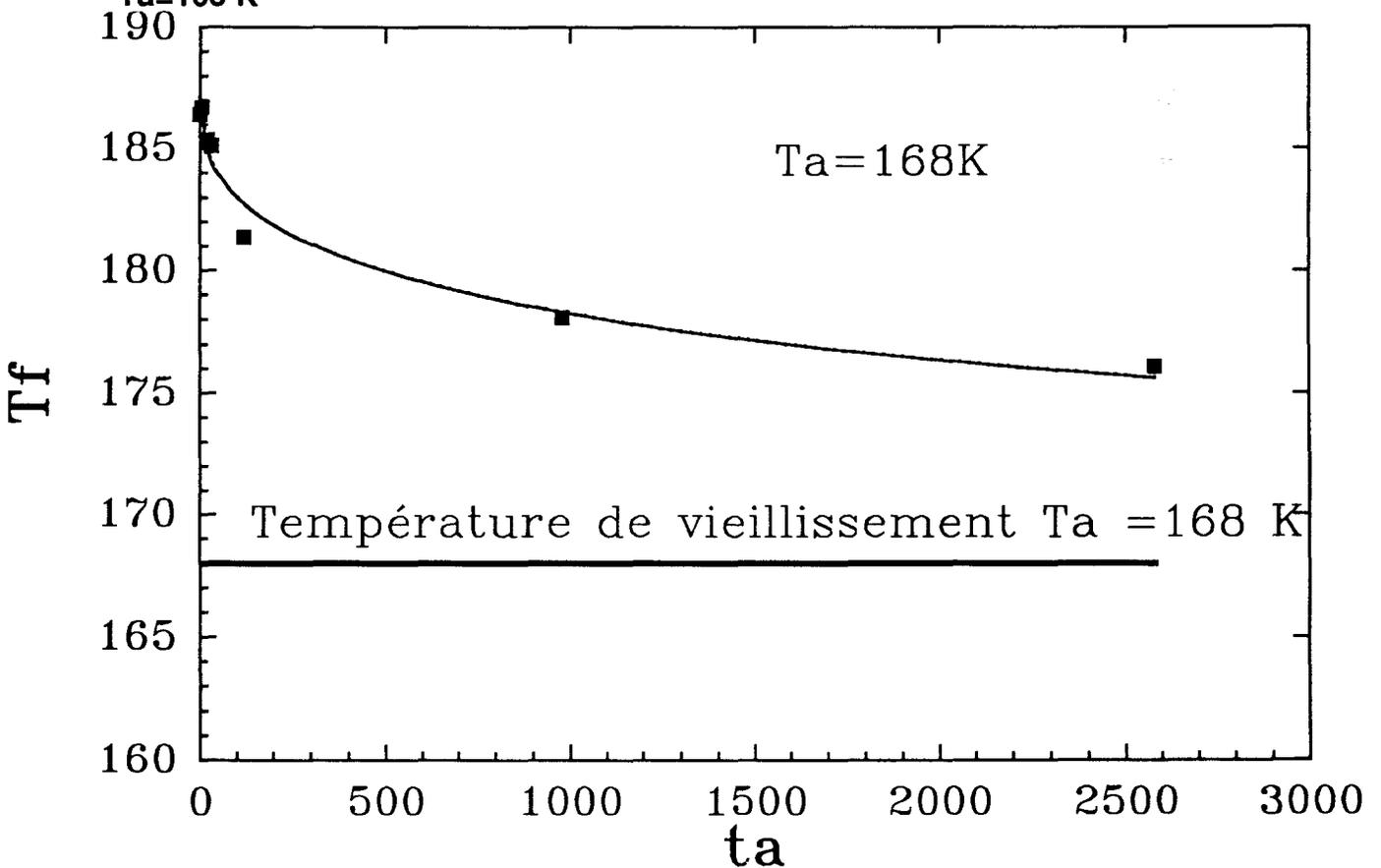


Figure III-11: Evolution de la température fictive en fonction du temps passé à $T_a=168$ K

Une étude systématique et précise, de ce type de relaxation constitue un travail extrêmement long. Ce n'était pas notre objectif de base qui consistait, alors, simplement à vérifier que la méta-toluidine relaxe comme un verre classique; en particulier, nous tenions à vérifier que la température fictive ne devenait jamais inférieure à la température de vieillissement elle-même; ce qui aurait révélé un comportement de relaxation plus complexe. Les valeurs des temps de relaxation obtenues sont approchées.

Il est difficile de discuter quantitativement de la valeur β et sa dépendance en fonction de T_a , à partir de ces mesures limitées. En particulier, le fait que β se rapproche de 1 (comportement exponentiel) quand T_a s'écarte de T_g est difficile à expliquer. Par contre, le fait de trouver des exposants β très différents de 1 est la traduction d'un processus de relaxation où un grand nombre de degrés de liberté sont impliqués. On peut penser, en particulier, à un ensemble de processus de relaxation impliquant les dynamiques moléculaires de translations et de rotations. Leur plus ou moins grand décalage entraînerait un écart au comportement de relaxation idéal.

II-2) Cristallisation : Mise en évidence et procédure de déclenchement.

α) Mise en évidence d'une cristallisation au réchauffage.

Nous avons mené une investigation calorimétrique de la méta-toluidine pour des trempes plus profondes : $T_a = 113 \text{ K} = T_g - 74 \text{ K}$. Sur le thermogramme obtenu au réchauffage à 5 K/min (figure III-12), on note la présence d'un pic exothermique large et dissymétrique dont l'extrémum est à $T_c = 223 \text{ K}$, i.e. quelques dizaines de degrés en dessous du pic endothermique attribuable de manière évidente à la fusion. Il révèle la recristallisation du composé.

Puisque les thermogrammes enregistrés après des trempes moins profondes n'ont jamais révélé d'accident relatif à une cristallisation, on peut déduire, sur la base d'un mécanisme de cristallisation par nucléation-croissance, la conclusion suivante :

Le domaine de température correspondant au pic exothermique est celui d'une zone de croissance, la nucléation s'étant elle, produite à beaucoup plus basse

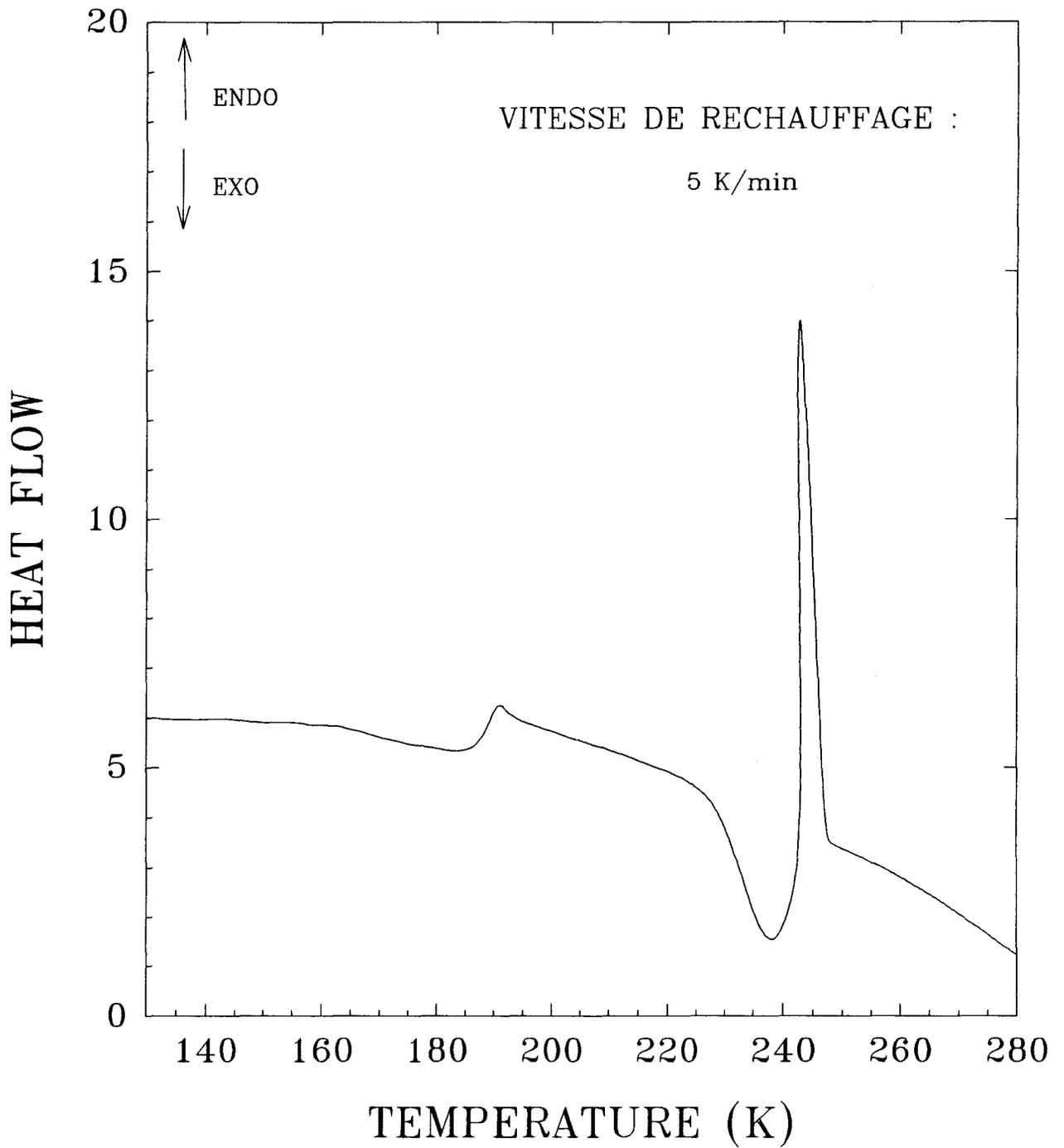


Figure III-12 : Thermogramme obtenu au réchauffage ($V_r=5$ K/min) après une trempe à $T_a=113$ K

température (d'où la nécessité d'une trempe profonde), dans des conditions que nous allons chercher à déterminer.

Il est fréquent d'observer dans les liquides vitrifiables que les maxima de vitesses de nucléation et de croissance se situent à des températures distinctes ce qui favorise la vitrification [12]. Dans notre cas, il semble que le maximum de vitesse de nucléation se produise à une température très nettement inférieure à la transition vitreuse. C'est une observation tout à fait inhabituelle et à première vue incompréhensible dans la mesure où on attend à cette température des temps propres à la diffusion moléculaire extraordinairement longs. Nous avons donc cherché à préciser les conditions de nucléation.

Les principaux résultats de la théorie de nucléation-croissance utiles à l'investigation qui va suivre ont été détaillés au chapitre 2.

β) Stratégie de mesure

β-1 Protocole expérimental :

Le protocole expérimental (présenté schématiquement sur la figure III-13) se compose de deux étapes :

* La première étape consiste en une trempe à basse température T_a où 2 min de recuit isotherme suffisent pour que l'équilibre thermique de l'échantillon soit atteint.

* La deuxième comprend un réchauffage (vitesse : V_r K/min) jusqu'à la température $T_c=223K$ où on suit les évolutions du système au cours d'un vieillissement isotherme.

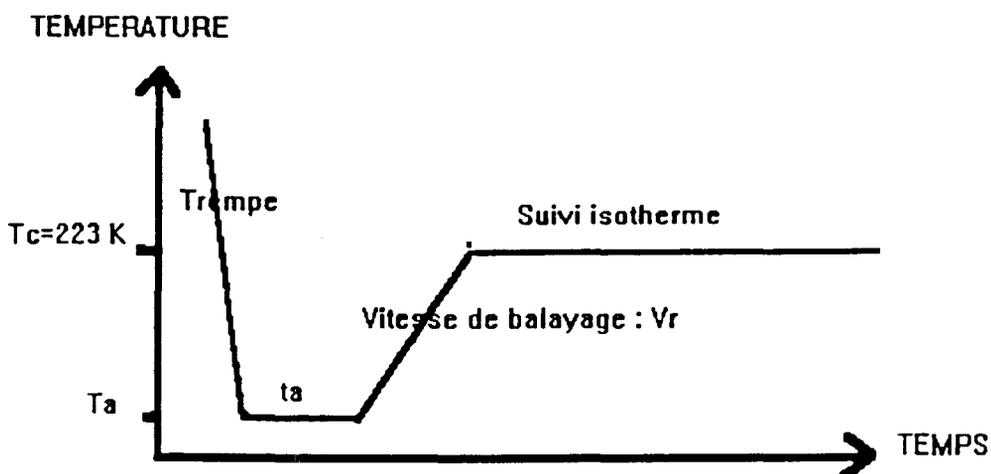


Figure III - 13 : Représentation schématique du protocole expérimental

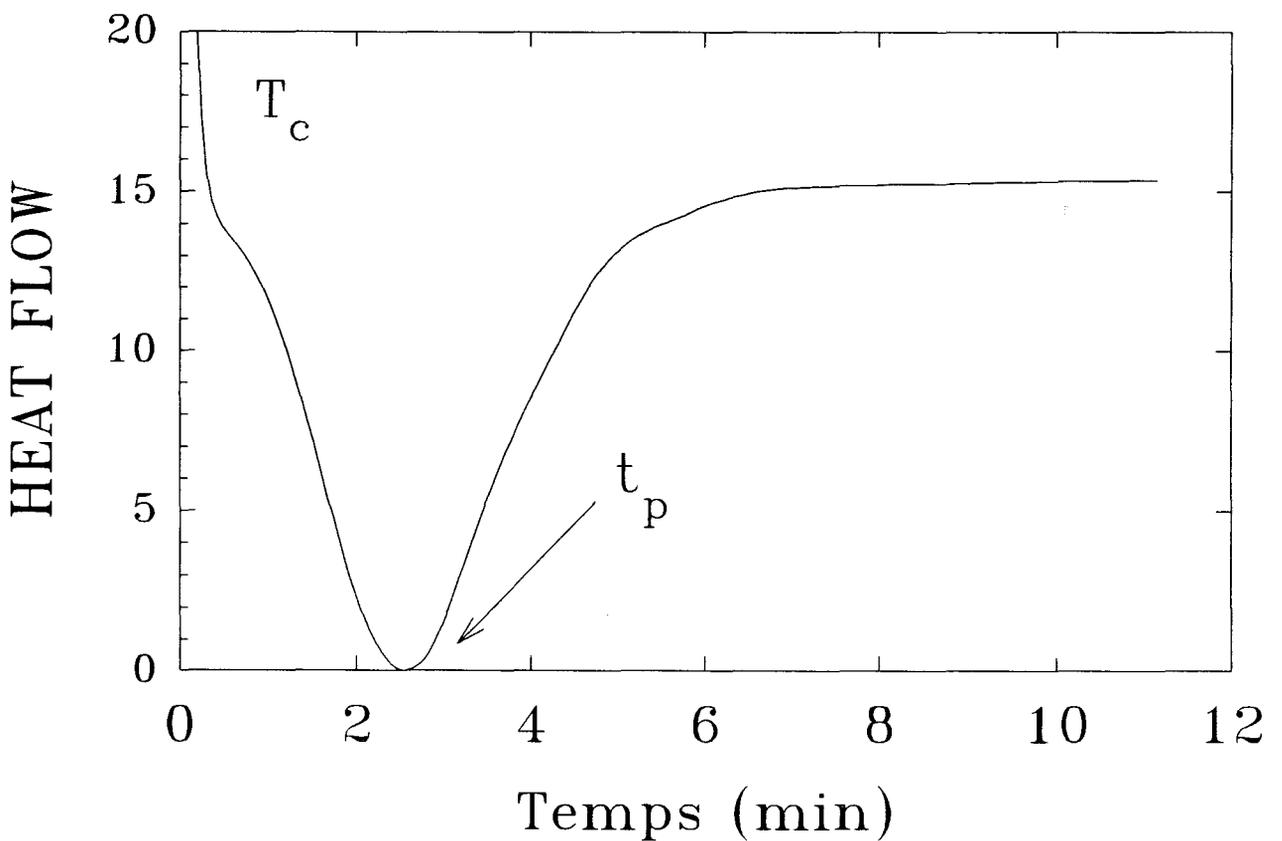
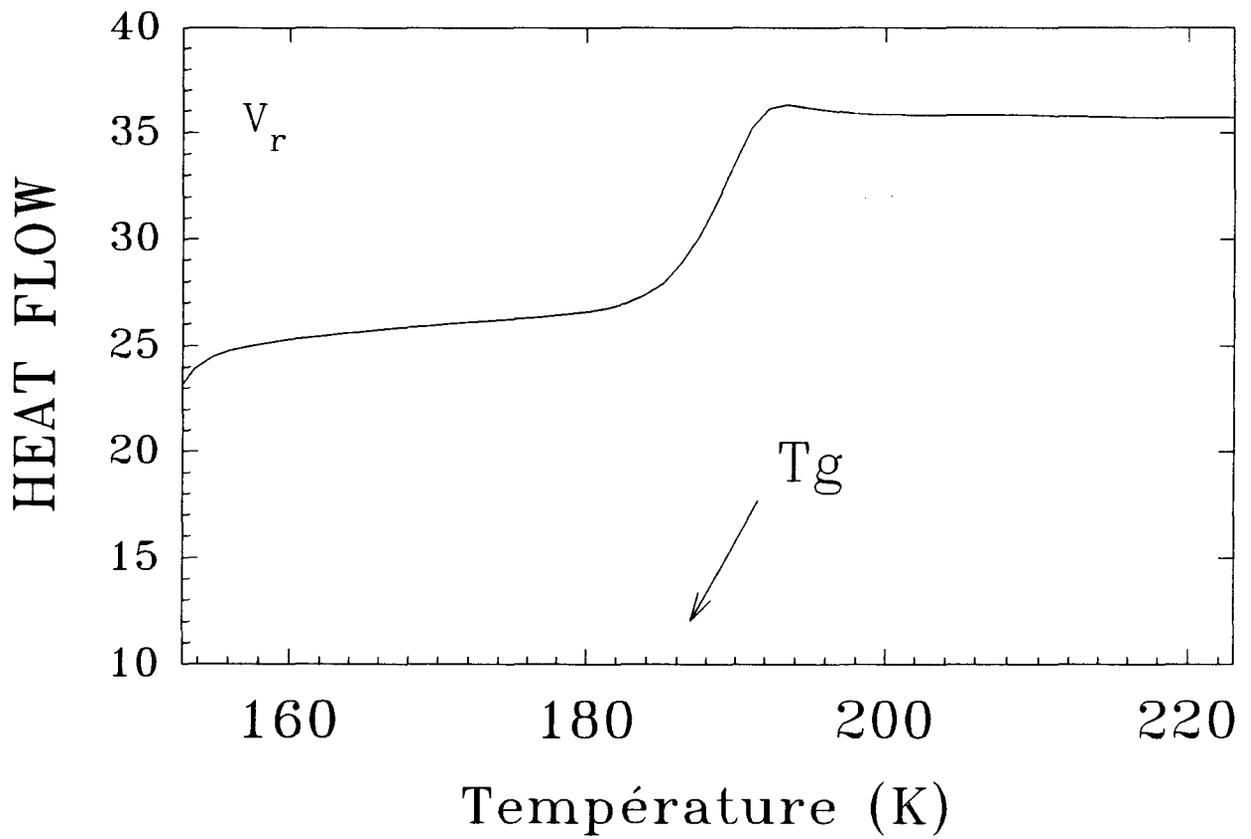


Figure III-14 : Exemple de thermogrammes obtenus

a) au réchauffage entre T_a et T_c .

b) pendant l'isotherme à T_c .

Cette deuxième étape correspond à la croissance des noyaux créés à basse température après la trempe.

Nous avons réalisé une série d'expériences pour différentes valeurs du jeu de paramètres : (T_a, V_r) . Typiquement, une mesure fournit deux courbes expérimentales représentées figures III-14a et III-14b. La première, obtenue au réchauffage après une trempe à T_a , montre clairement l'accident de la transition vitreuse.

La seconde enregistre les échanges d'énergie du système au cours du vieillissement isotherme à 223 K. On note qu'elle présente un minimum marqué pour une valeur t_p du temps. Nous établirons dans le prochain paragraphe la relation qui lie cette donnée expérimentale à la vitesse de nucléation du système.

β-2) Interprétation du signal calorimétrique par un mécanisme isotherme de nucléation-croissance.

De manière générale lors d'un processus isotherme impliquant un mécanisme de nucléation-croissance la fraction transformée du système (ici cristallisée) peut s'exprimer par une loi d'Avrami d'expression [13]:

$$X(t) = 1 - \exp(-k t^n)$$

k est une constante qui dépend en général, de la fréquence de nucléation et de la vitesse de croissance.

n est un exposant qui dépend du mécanisme et de la dimension de l'espace [14].

L'enthalpie dégagée lors de la transformation est proportionnelle à la fraction transformée.

$$H(T) \approx -X(t).$$

Son évolution temporelle est du type :

$$H(t) = -\Delta H (1 - \exp(-kt^n)).$$

où ΔH est l'enthalpie totale de transformation de l'échantillon.

Le signal calorimétrique consiste en un phénomène exothermique, du type :

$$\frac{dH(t)}{dt} = -\Delta H (1 - X) nkt^{n-1}.$$

Il passe par un maximum pour une valeur t_p du temps telle que

$$\left(\frac{d^2H}{dt^2}\right)_{t_p} = 0$$

soit

$$t_p = \left(\frac{n-1}{kn}\right)^{1/n}$$

La figure III-15 montre le dégagement isotherme d'enthalpie pour un mécanisme de nucléation-croissance. Sur le même graphe, nous avons situé, l'évolution temporelle de la fraction transformée elle-même dans le cas d'une loi d'Avrami classique.

t_p représente un temps caractéristique propre au mécanisme combiné de nucléation et croissance.

Dans notre cas les faits expérimentaux indiquent que la transformation observée ne peut impliquer de phénomènes de nucléation. Nous avons donc cherché à exprimer la loi $X(t)$ adaptée afin de relier la valeur de t_p à des paramètres caractérisant la transformation : vitesse de croissance G et densité de noyaux n .

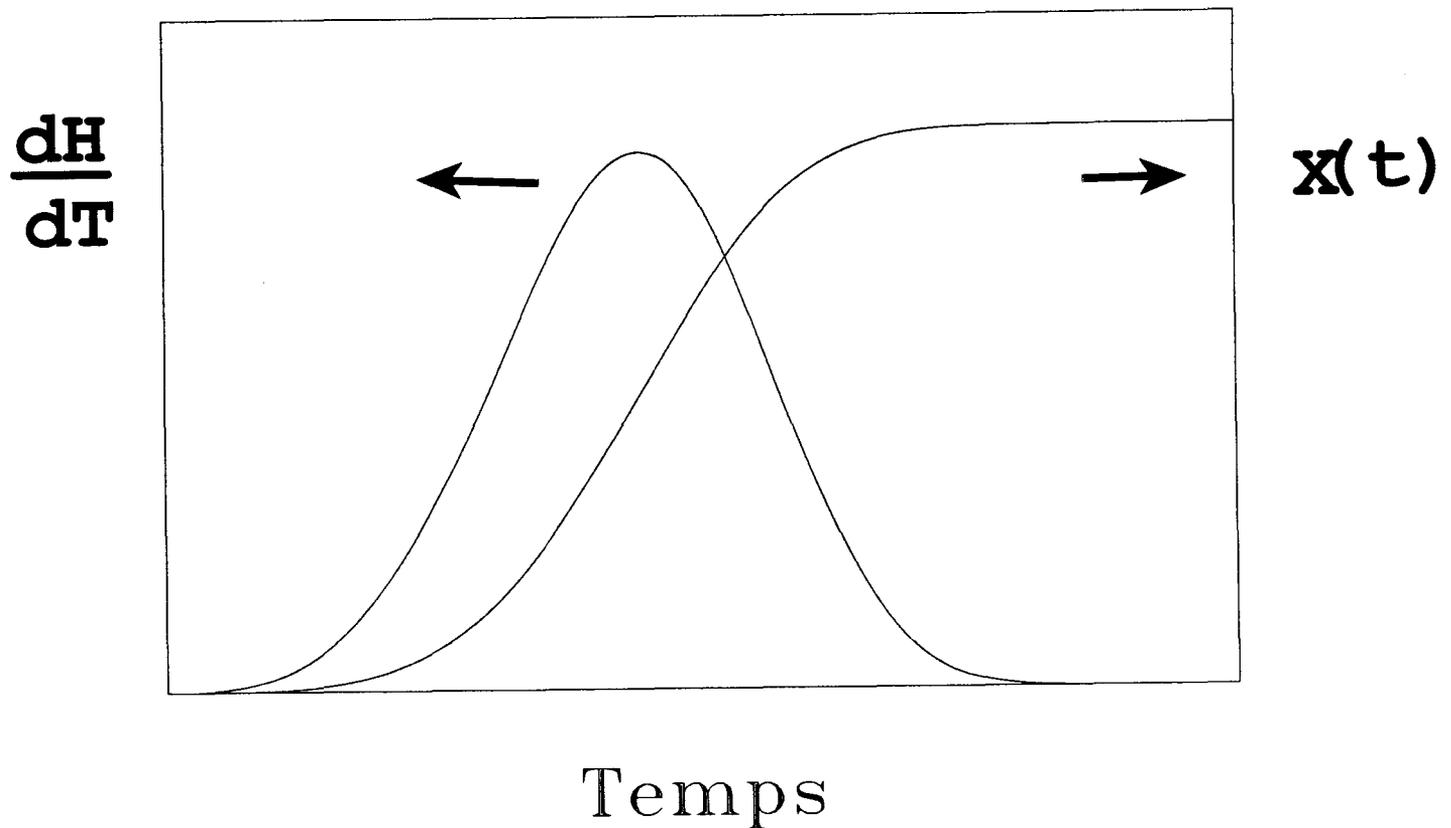


Figure III-15 : a) Evolution temporelle de l'enthalpie lors d'un mécanisme de nucléation croissance

b) Evolution temporelle de la fraction transformée.

Soit un point P qui au temps t ne fait pas encore partie du volume transformé. La probabilité qu'au temps t, un point pris au hasard, soit dans une région non transformée est :

$$y(t) = 1 - X(t)$$

Considérons un autre point P'. Si en t = 0, P' est situé sur un noyau préexistant, au temps t, sa frontière aura parcouru la distance Gt.

Si Gt > PP', le point P est englouti par le grain en croissance. Cela définit autour de P une sphère de volume :

$$V_t = \frac{4}{3} \pi G^3 t^3$$

La condition nécessaire et suffisante pour qu'un point P ne soit pas transformé au temps t est qu'il n'y ait pas de noyau dans ce volume.

La probabilité qu'il y ait un noyau dans la sphère est :

$$nV_t = \frac{4\pi}{3} n t^3 G^3$$

où n est la densité volumique de noyaux. La probabilité pour qu'un noyau ne soit pas dans V_t est donnée par la distribution de Poisson correspondante :

$$y(t) = 1 - X(t) = \exp - nV_t$$

soit

$$y(t) = \exp - \frac{4}{3} \pi n G^3 t^3$$

Nous appliquons ce résultat au signal que nous obtenons en DSC.

Ce dernier est donc proportionnel à :

$$\frac{dR}{dt} \approx \frac{4}{3} n \pi G^3 y(t) t^2$$

Il présente un extremum pour

$$t_p^{-1} = (2\pi n)^{1/3} G$$

A une température d'étude T donnée, on peut supposer que la vitesse de croissance est une constante. Par conséquent, les variations de t_p sont les reflets des variations de la densité volumique de noyaux, n :

$$t_p \propto n^{-1/3}$$

Plus le nombre de noyaux préalablement nucléés est important, plus la valeur de t_p est faible.

II-3) Etude des conditions de cristallisation : influence de la profondeur de trempe pour différentes vitesses de balayage en température

La stratégie de mesure décrite au paragraphe II-2)β1, a été appliquée systématiquement pour des températures de trempe T_a variant de 113 K à 158 K et des vitesses de balayage en température comprises entre 5 K/min et 50 K/min.

Nous présentons figure III-16 l'évolution isotherme du flux de chaleur à 223 K après une trempe à T_a et un réchauffage à 25 K/min.

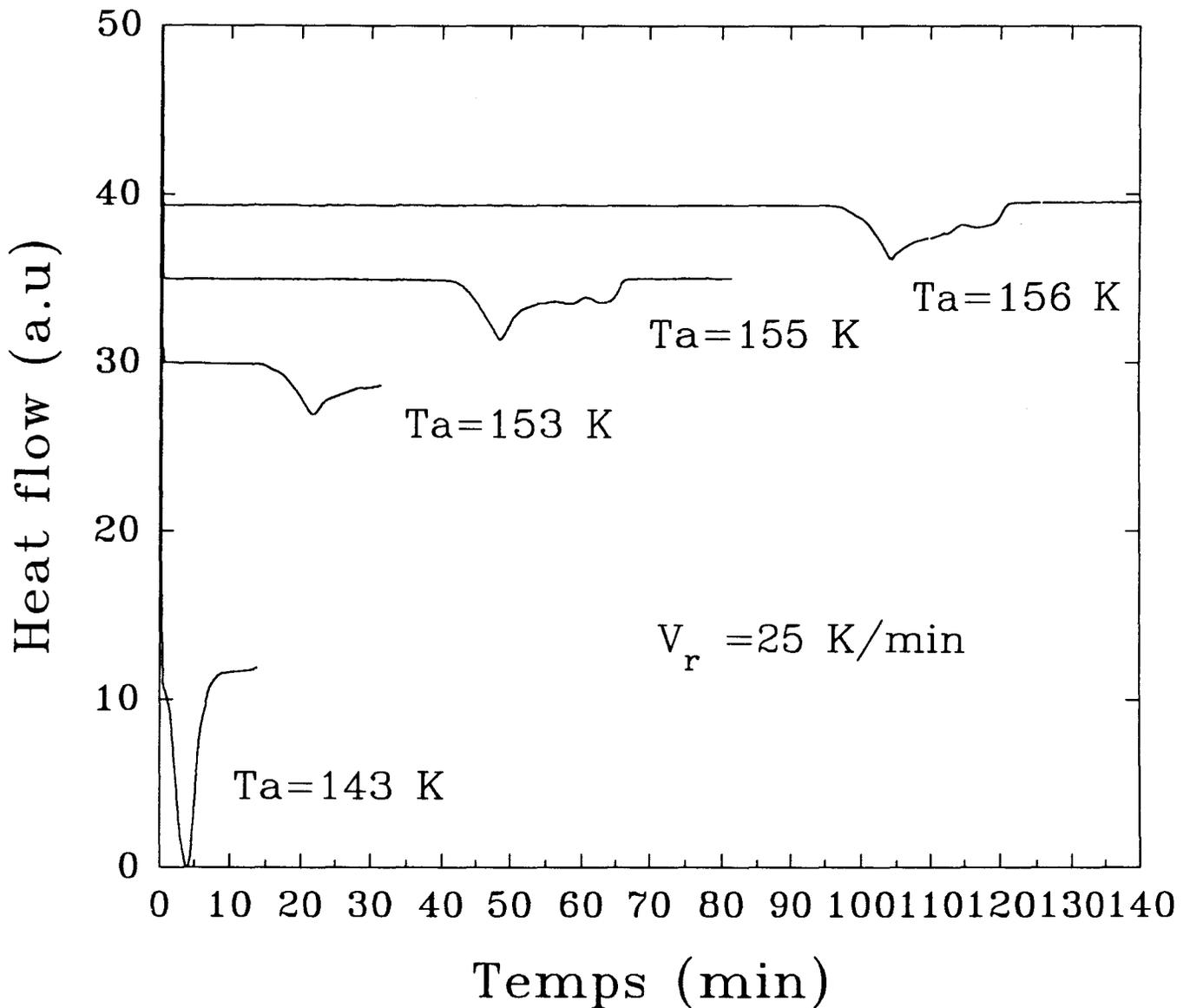


Figure III-16 : Evolution isotherme du flux de chaleur à 223 K après une trempe à T_a et un réchauffage à 25 K/Min

La cristallisation de l'échantillon se manifeste par un pic exothermique dont le minimum t_p correspond à environ 45% du taux de cristallisation. En comparant entre elles les courbes, il apparaît qu'une trempe plus profonde conduit à une cristallisation beaucoup plus rapide. Ce comportement est illustré figure III-17 où nous avons tracé les valeurs de t_p en fonction de la température de trempe T_a .

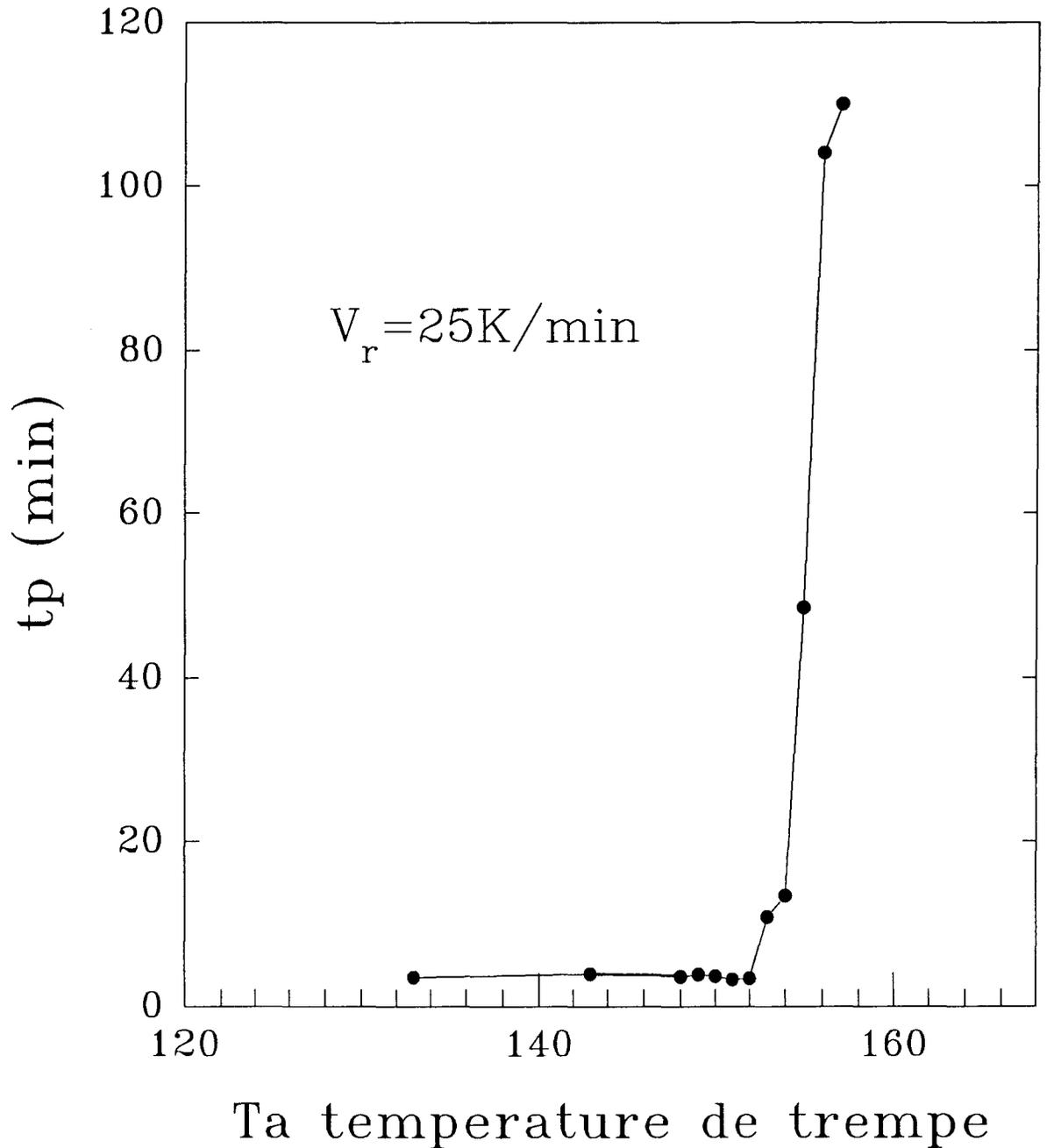


Figure III-17 : Evolution du t_p , en fonction de la température de trempe T_a , pour une vitesse de réchauffage égale à 25K/min.

On note :

- L'**augmentation dramatique de t_p** sur quelques degrés au voisinage de 155 K.

- A l'inverse, les valeurs de t_p **restent constantes** environ égales à 3,5 pour des trempes très profondes $T_a < 150$ K.

- Pour des trempes peu profondes $T_a > 160$ K, l'échantillon ne cristallise plus et se maintient dans un état métastable (même après des temps d'attente très long environ 24 h à 223 K). On peut alors considérer que t_p tend vers **une valeur quasi infinie**.

Dans des conditions similaires aux précédentes, nous avons réalisé des mesures pour différentes valeurs de la température de trempe et pour une vitesse de réchauffage plus faible ($V_r = 10$ K/min).

Ces résultats sont présentés sur la figure III-18. Elles témoignent d'une évolution identique de t_p en fonction de la profondeur de trempe.

A savoir :

- Une valeur quasi-stationnaire de t_p pour les trempes très profondes $T_a < 151$ K.

- Au delà de 157 K, des vieillissements très longs à 233 K n'ont pas déclenché la cristallisation de l'échantillon.

La comparaison des courbes de t_p en fonction de T_a pour les deux vitesses de balayage : $V_r = 10$ K/min et 25 K/min montre que l'augmentation du t_p se décale vers les plus hautes valeurs de T_a (trempe moins profonde) pour la vitesse de balayage en température plus faible ($V_r = 10$ K/min).

Ces résultats peuvent être analysés sur la base des considérations développées au II-2). Nous avons alors montré que la mesure de t_p permet une estimation du nombre de noyaux nucléés, par unité de volume, suivant l'expression :

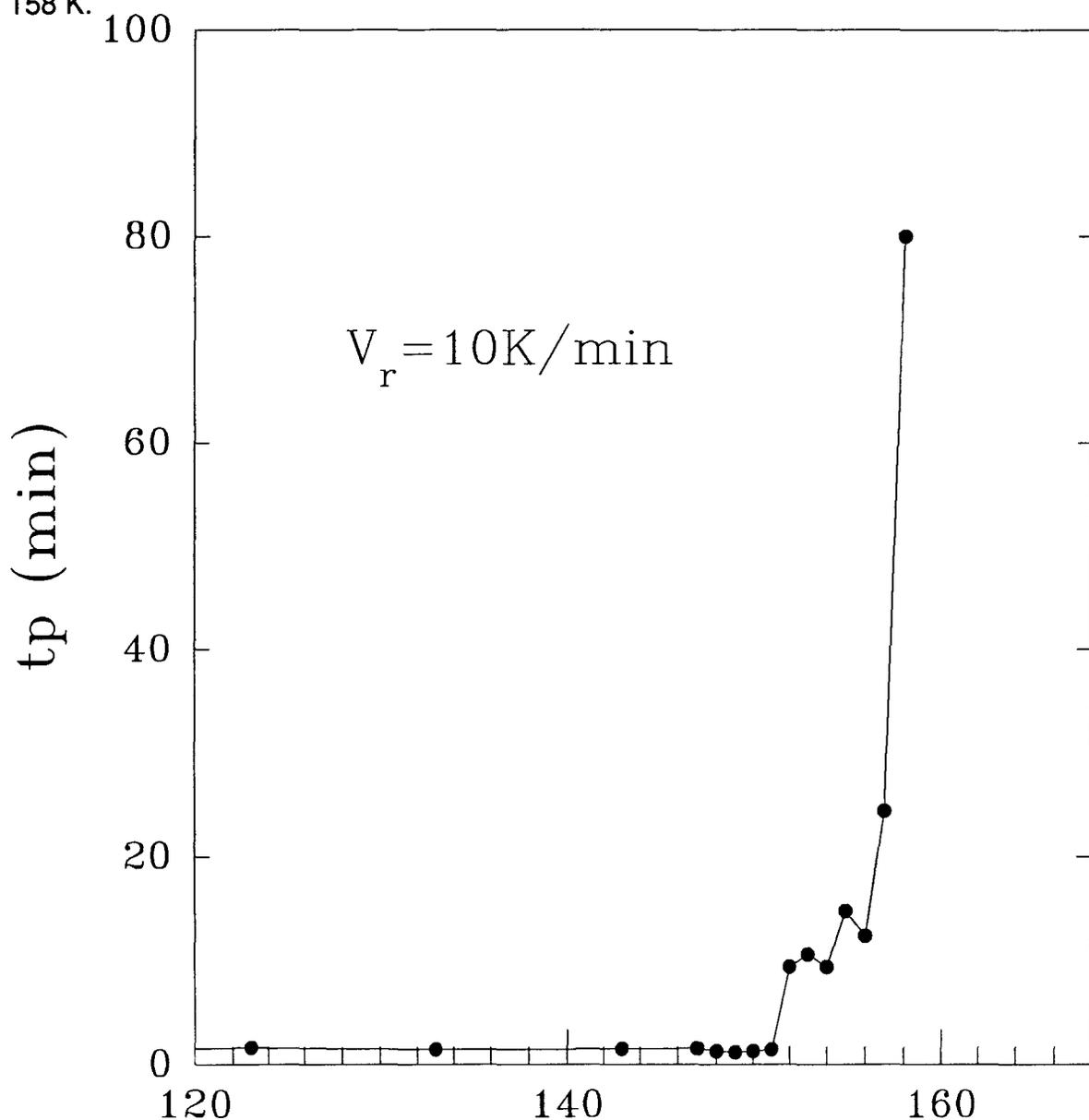
$$t_p \approx (n)^{-1/3}$$

Pour une vitesse de balayage donnée, 10 ou 25 K/min, l'évolution de t_p en fonction de la profondeur de trempe T_a révèle que pour $T_a > 154$ K ($V_r = 25$ K/min) le nombre de noyaux diminue brutalement. Il en résulte une cristallisation par croissance de ces germes à 223 K plus lente.

Pour $T_a < 152$ K, les germes nucléés sont si nombreux que la cristallisation est quasi immédiate à 223 K. Cela se traduit par l'évolution stationnaire de t_p pour cet intervalle de trempe.

A l'inverse, au delà de 158 K, le nombre de noyaux est faible et insuffisant pour déclencher la cristallisation même dans la zone de croissance qui leur est favorable.

Cette étude révèle, pour une vitesse de balayage donnée, **une température de trempe seuil**, au delà de laquelle trop peu de germes sont nucléés pour suffire à déclencher pendant le réchauffage ultérieur, la cristallisation de l'échantillon. Cette température seuil est pour $V_r = 25$ K/min égale à 156 K et pour $V_r = 10$ K/min égale à 158 K.



T_a température de trempe

Figure III-18 : Evolution du t_p en fonction de la température de trempe T_a , pour une vitesse de réchauffage égale à 10K/min.

Enfin, nous avons appliqué le traitement thermique en faisant varier la vitesse de réchauffage à 223 K pour trois températures de trempe $T_a = 153$ K, $T_a = 143$ K et $T_a = 148$ K.

Le résultat de ces mesures est présenté sur la figure III-19. On note que t_p augmente avec la vitesse de remontée V_r . Si bien, qu'au delà de 50 K/min, une trempe même profonde à $T_a=143$ K n'entraîne pas la cristallisation du système. On peut, en fait considérer qu'une vitesse trop importante ne laisse pas le temps aux germes d'atteindre leur taille critique.

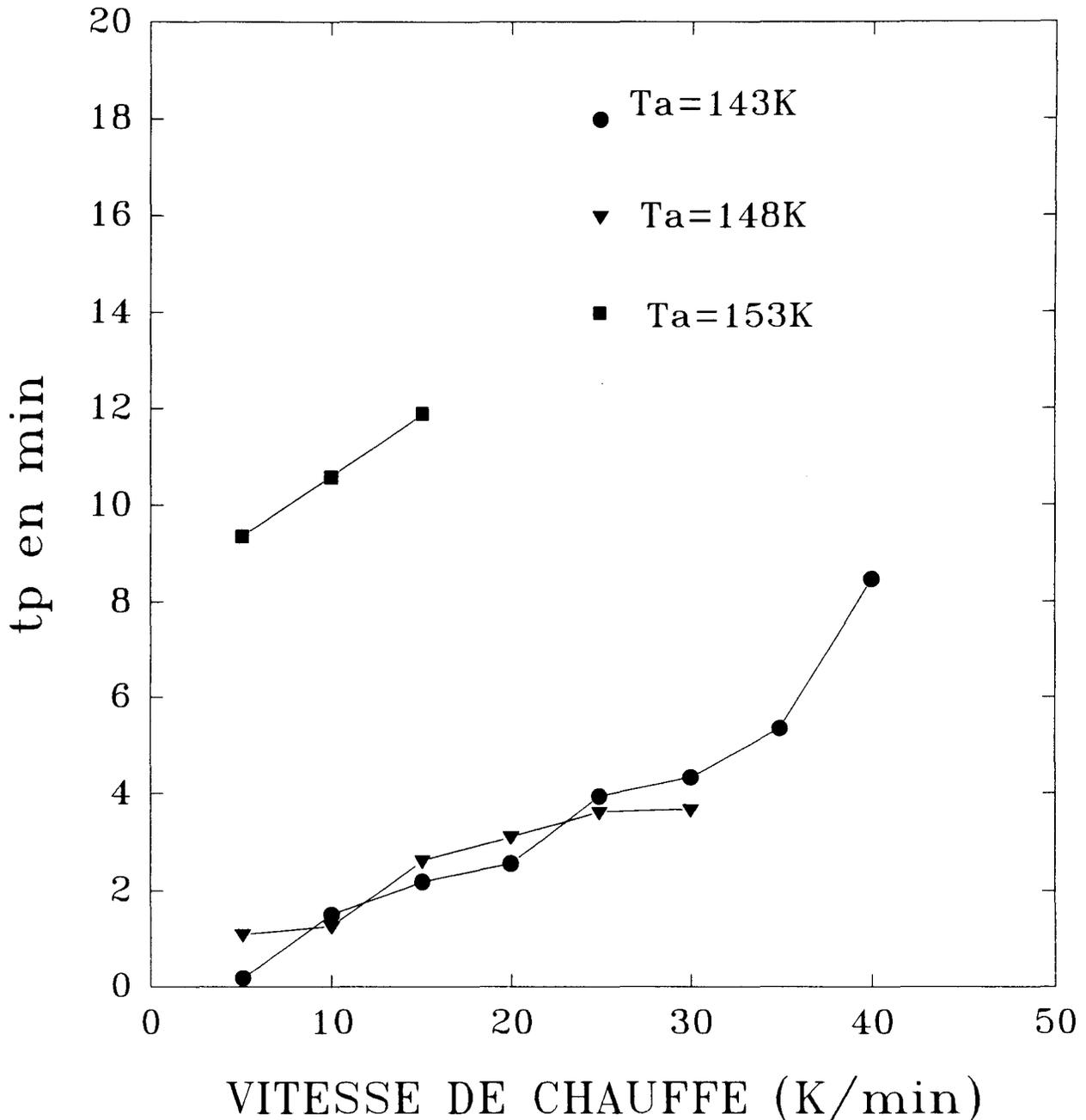


Figure III-19 : Evolution du t_p avec la vitesse de remontée V_r à 223K pour trois températures de trempe T_a différentes.

Conclusion

Nos mesures mettent en évidence que la recristallisation à haute température de la méta-toluidine est déclenchée de manière catastrophique par un passage même bref à $153\text{ K} \approx T_g - 33\text{ K}$.

Dans l'hypothèse d'un échantillon homogène, cela indiquerait que la nucléation croît énormément dans ce domaine de sous refroidissement profond. Un tel comportement ne peut être compris dans le cadre des théories classiques de nucléation puisque la dynamique moléculaire est quasiment figée et que la vitesse de nucléation N ainsi que son temps de mise en régime stationnaire τ (chapitre 2) sont alors tous deux pilotés par cette dynamique.

Cependant, il faut noter que les théories classiques de nucléation sont fondées sur l'hypothèse de la possible coexistence de l'état stable et métastable, ainsi que sur l'existence d'une barrière de nucléation $\varepsilon(T)$ de plusieurs dizaines de kT . Le phénomène observé pourrait se comprendre si l'on admettait un effondrement de la barrière de nucléation $\varepsilon(T)$ prenant des valeurs de l'ordre de quelques kT . Cela serait réalisable si on admettait atteinte la limite de stabilité absolue du liquide ("spinodale") qui est une singularité thermodynamique virtuelle jamais mise en évidence dans un liquide. On aurait alors une amplification spontanée des fluctuations homophases du cristal qui pourrait être activée par la dynamique résiduelle (l'existence de relaxation β en montre des traces)

La correspondance apparente entre la température de Kauzmann (calculée au chapitre 2, $T_K = 156\text{ K}$) et cette température catastrophique pourrait faire penser que, pour la première fois la trace de la limite de métastabilité du liquide vis à vis du cristal a été observée.

Le paradoxe de Kauzmann serait donc résolu par le fait que l'état liquide cesserait d'être métastable en dessous de cette température. Cette hypothèse attrayante mettrait en évidence une propriété remarquable du corps lui-même si, bien sur, il reste homogène.

Nous avons testé ce point à l'occasion de mesures optiques directes.

II -4) Nucléation hétérogène et formation de fissures.

Nous avons réalisé une observation directe de l'échantillon sous binoculaire pour compléter les résultats de l'étude calorimétrique des conditions de cristallisation.

α) Description expérimentale

L'expérience s'est déroulée de la manière suivante : nous avons placé sur une tête goniométrique, un tube de Lindeman fermé à une seule extrémité contenant la méta-toluidine.

Nous avons eu recours à une chambre basse température Leybold Heraüs pour assurer le refroidissement de l'échantillon. Le principe de fonctionnement est le suivant [16]:

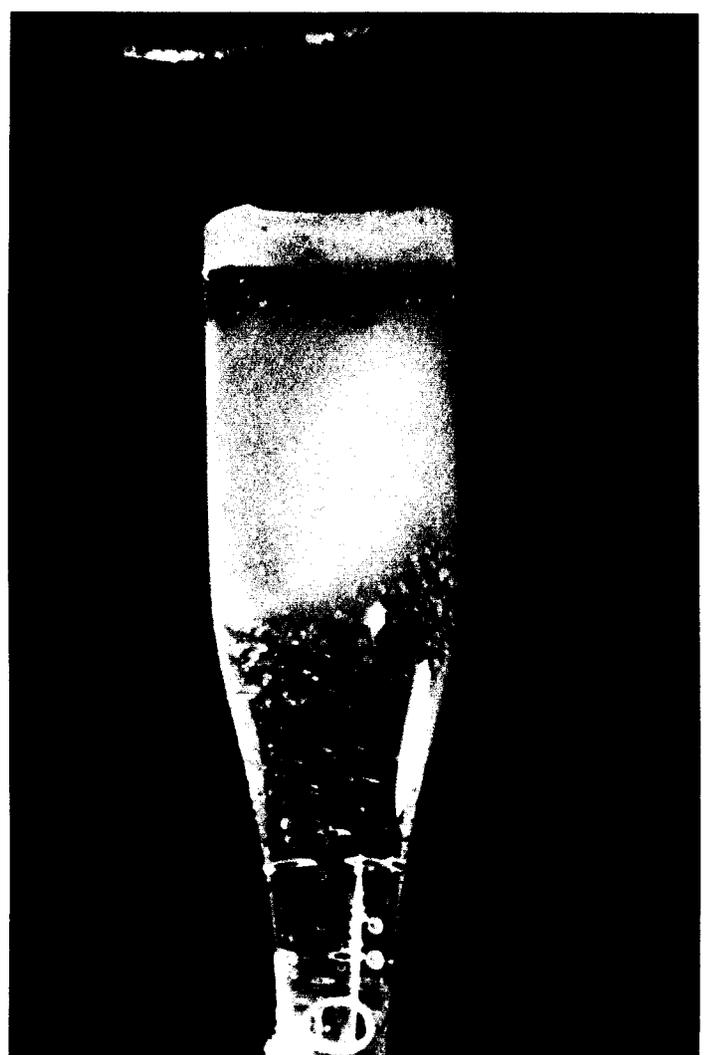
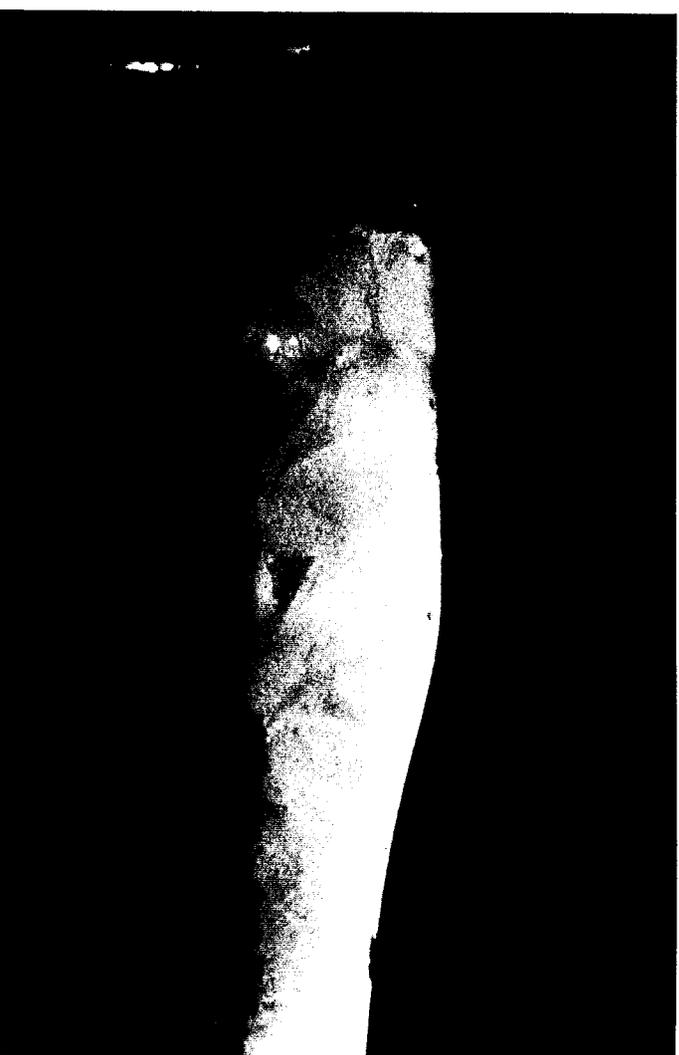
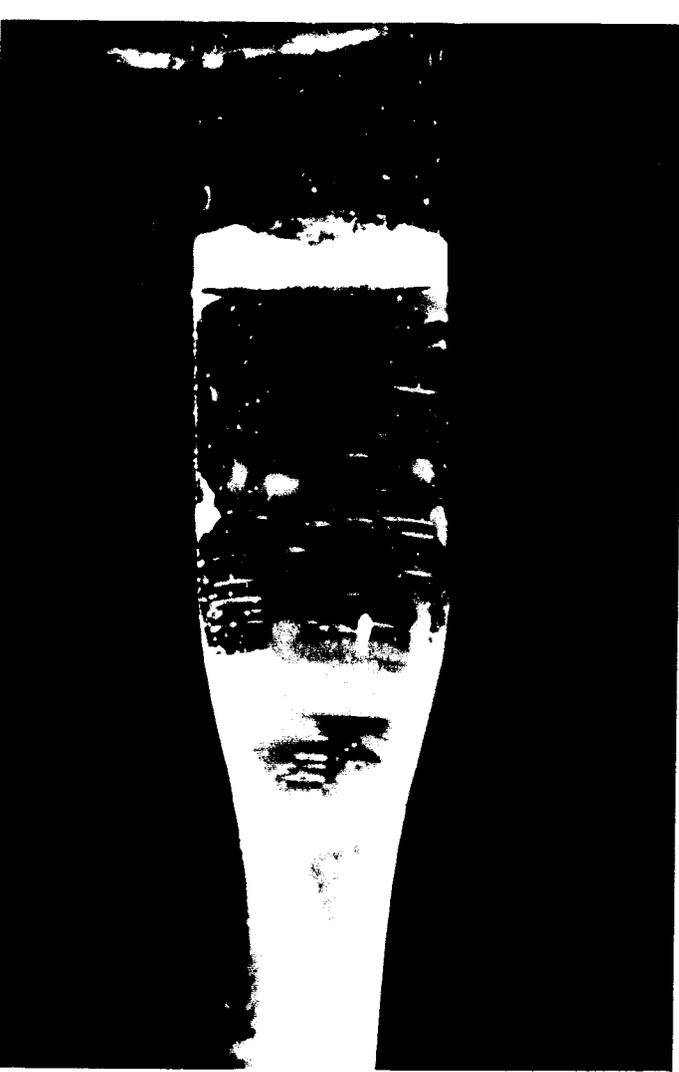
De l'azote régulé en température et en flux s'écoule dans une canne jusqu'à l'échantillon. Un second flux d'azote sec plus chaud, concentrique au premier, évite les risques de givre sur l'échantillon. Ce qui, dans notre cas, est essentiel puisque cela permet l'observation. La température est mesurée par un thermocouple à proximité du verre de Lindemann. La précision en température est de l'ordre du degré.

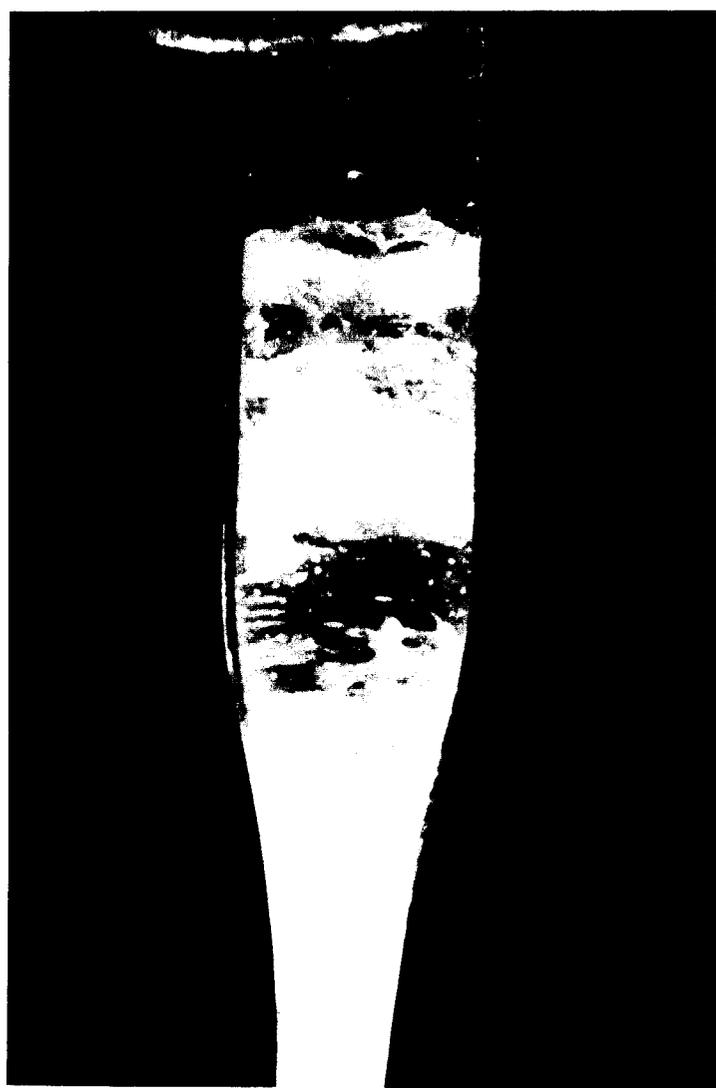
Ce système est évidemment d'une grande souplesse pour réaliser des trempes en température. En outre il permet une régulation précise de la température et un contrôle des vitesses de balayage tout en évitant la formation du givre.

Les photos numérotées de 1 à 4 montrent les transformations subies par l'échantillon au cours de la descente en température. Leur enchaînement a été le suivant :

Vers 222 K, (soit T_m-13) (photo 2) la transformation du ménisque liquide sous refroidi révèle que le liquide se fige. Le refroidissement se poursuit sans modification notable. En particulier à la température de la transition vitreuse calorimétrique $T_g=187K$ (photo 3), l'on observe aucun changement visuel (le liquide sous-refroidi reste translucide).

A 150 K, il apparaît très brutalement des fissures localisées surtout aux extrémités inférieures et supérieures de l'échantillon (photo 4). Une fois créées elles ne sont plus affectées par le refroidissement ultérieur.





Après quelques minutes à 130 K, on entame la remontée en température de l'échantillon, illustrée par les photos 5 à 8.

15 K en dessous de la température de la transition vitreuse, la guérison progressive des fissures débute. De sorte qu'à T_g et au-dessus (photo 5), il n'en demeure aucune trace dans l'échantillon qui redevient parfaitement transparent.

A 219 K, on voit nettement se développer quelques petits domaines sphériques opaques aux endroits de l'échantillon où étaient apparues les fissures. Ces zones opaques sont en nombres limitées et ne se multiplient pas. Elles correspondent à des germes cristallins. On peut suivre leur croissance au cours du réchauffage ultérieur dans le domaine de température où se manifeste en DSC le pic exothermique des thermogrammes.

A 245 K on observe la disparition rapide de ces grains.

Cette expérience a été répétée de nombreuses fois et a permis de mettre en évidence la même succession d'événements. En particulier, il est à noter que la température d'apparition des fissures est invariablement égale à 150 K.

Ces observations sont à rapprocher de l'existence d'un accident calorimétrique révélé au cours d'un refroidissement. La figure III-20 montre le thermogramme de cette descente en température. En dessous du saut de C_p , qui révèle la transition vitreuse, on note la présence à $T = 152$ K d'un pic très fin. Cette température est proche de la température d'apparition des fissures. On peut dès lors penser que le pic exothermique est la manifestation calorimétrique de la fissuration de l'échantillon.

β) Conclusion

Cette expérience nous permet de mettre en parallèle la température seuil de nucléation détectée en calorimétrie avec l'apparition des fissures. On peut dès lors conclure que le phénomène de nucléation est certainement de nature hétérogène et catalysé puisque les noyaux ne se développent que dans les zones préalablement fissurées.

Les fissures commencent à disparaître 15 K en dessous de T_g . La nucléation hétérogène se produit donc certainement dans ce domaine des très basses températures, situé entre $152 \text{ K} = T_g - 35 \text{ K}$ et $172 \text{ K} = T_g - 15 \text{ K}$. Les noyaux sont déjà formés quand les fissures disparaissent, mais sont de tailles trop petites pour être optiquement détectés. La croissance observées à plus haute température est de type "athermale".

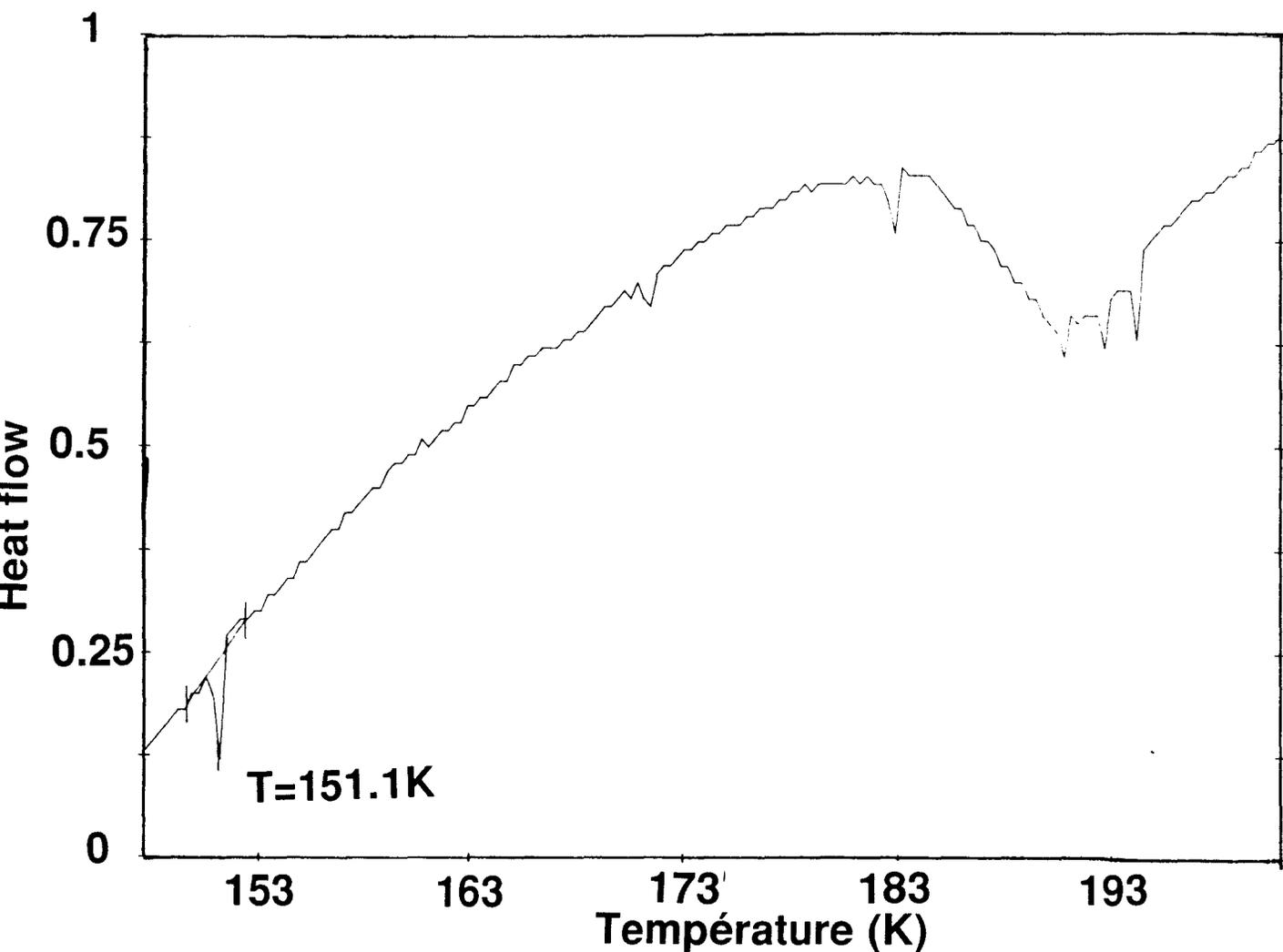


Figure III-20: Thermogramme obtenu au cours d'une descente à la vitesse de 5 K/min. Le pic exothermique à $T=153$ K traduit la formation de fissures dans le système.

Bien que la catastrophe apparente de nucléation ne puisse être attribuée à un mécanisme de nucléation homogène, cette expérience semble révéler cependant que la vitesse de nucléation n'est pas négligeable pour des températures inférieures à T_g . Ce point peut être une indication indirecte, qu'en plus du mécanisme de nucléation hétérogène, on assiste cependant à une chute de barrière de nucléation.

III - Étude par diffraction X des formes cristallines de la méta-toluidine : Mise en évidence d'un polymorphisme riche.

Nous avons réalisé une étude par diffraction des rayons X pour caractériser la forme cristalline de la méta-toluidine, mise en évidence par calorimétrie et dont nous venons de préciser les conditions d'obtention.

III-1) Obtention et description d'un spectre de diffraction X de la phase cristalline ultimement stable.

Étant donné les effets d'histoire thermique mis en évidence en DSC et décrits au paragraphe précédent, nous avons tenté de suivre en temps réel la cinétique de cristallisation de la méta-toluidine au cours d'une expérience de diffraction X réalisée sur le détecteur courbe. Le système de refroidissement de l'échantillon est le cryostat spécialement conçu pour ce type de montage expérimental.

L'expérience s'est déroulée comme suit :

L'échantillon, un capillaire de Lindemann rempli de produit, est placé dans le cryostat et refroidi depuis la température ambiante jusqu'à 130 K à la vitesse maximale permise ($\sim 5\text{K/min}$). Après quelques minutes de stabilisation, il est réchauffé à $T = 227\text{ K}$ ($V_r = 1,5\text{ K/min}$), température où le thermogramme révèle la présence d'un exotherme de cristallisation.

On étudie alors en temps réel l'évolution du système par l'acquisition de spectres avec un temps de comptage égal à 1000 s. Cette valeur, résultat d'un compromis, assure une bonne résolution à la fois spatiale et temporelle. Le temps d'acquisition des données doit être suffisamment long pour fournir une bonne résolution du spectre, mais néanmoins assez court pour suivre en temps réel d'éventuelles évolutions.

La figure III-21 présente le diagramme de rayons X enregistré après un vieillissement du composé de 5h30 à 227 K. L'émergence de raies de Bragg révèle la présence de la substance cristalline. Le diagramme se compose d'un amas de raies qui se concentrent dans la fenêtre angulaire $[12^\circ, 27^\circ]$ en 2θ . On note la présence aux petits angles d'un pic isolé $2\theta = 7.03^\circ$. En moyenne, les raies de Bragg caractéristiques sont un peu plus larges que celles constituant le spectre de diffraction du silicium de référence.

$$(\Delta 2\theta)_{\text{silicium}} = 0.08^\circ \text{ (à } 2\theta = 28.6^\circ \text{)}$$

$$(\Delta 2\theta)_{\text{métaloluidine}} = 0.12^\circ \text{ (à } 2\theta = 7.04^\circ \text{)}$$

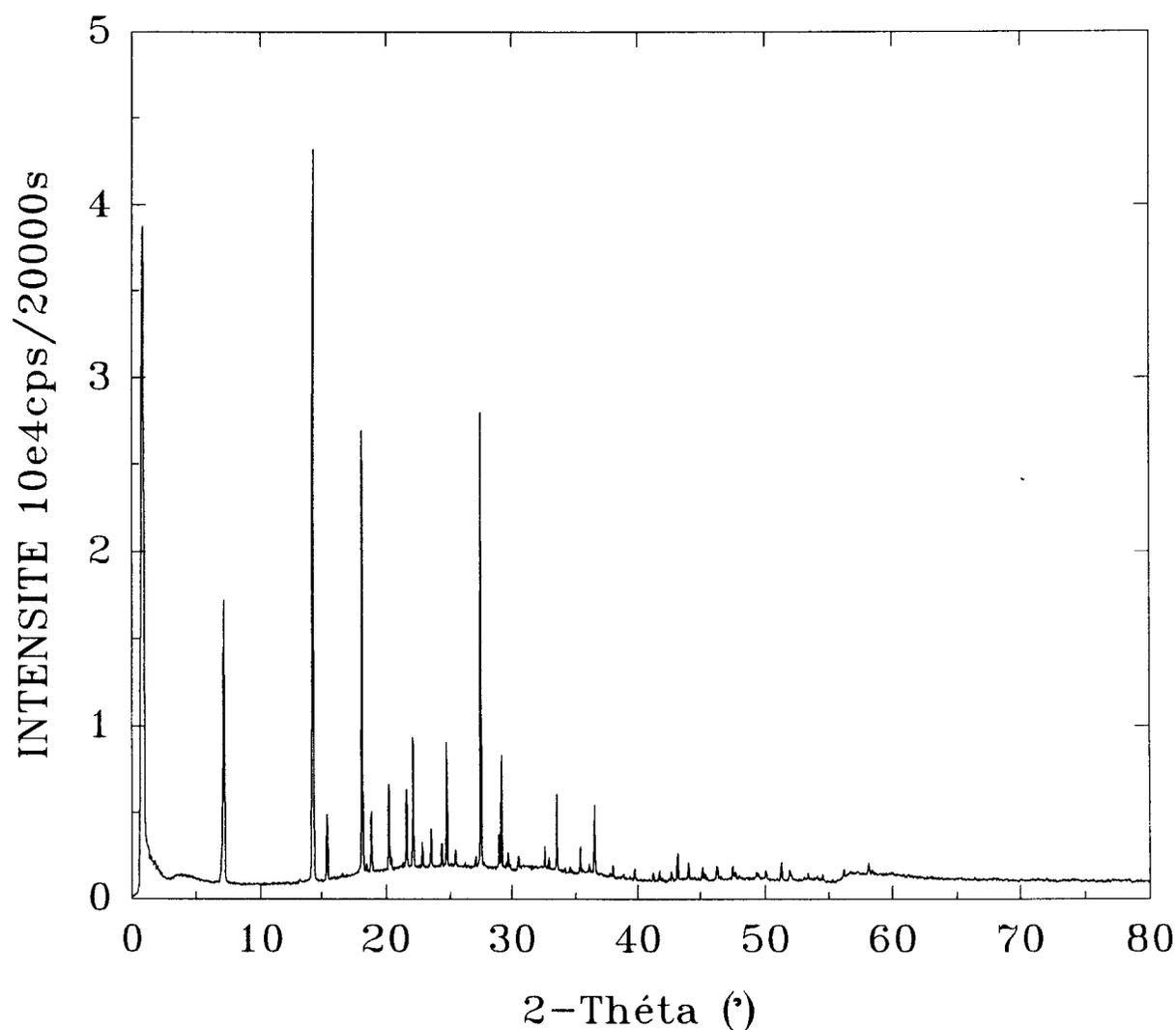


Figure III-21 : Spectre de diffraction de rayons X de la méta-toluidine enregistrés au cours d'un recuit à 227 K, après une trempe à 127 K. Aux petits angles, il apparaît un pic isolé à $2\theta=7.03^\circ$.

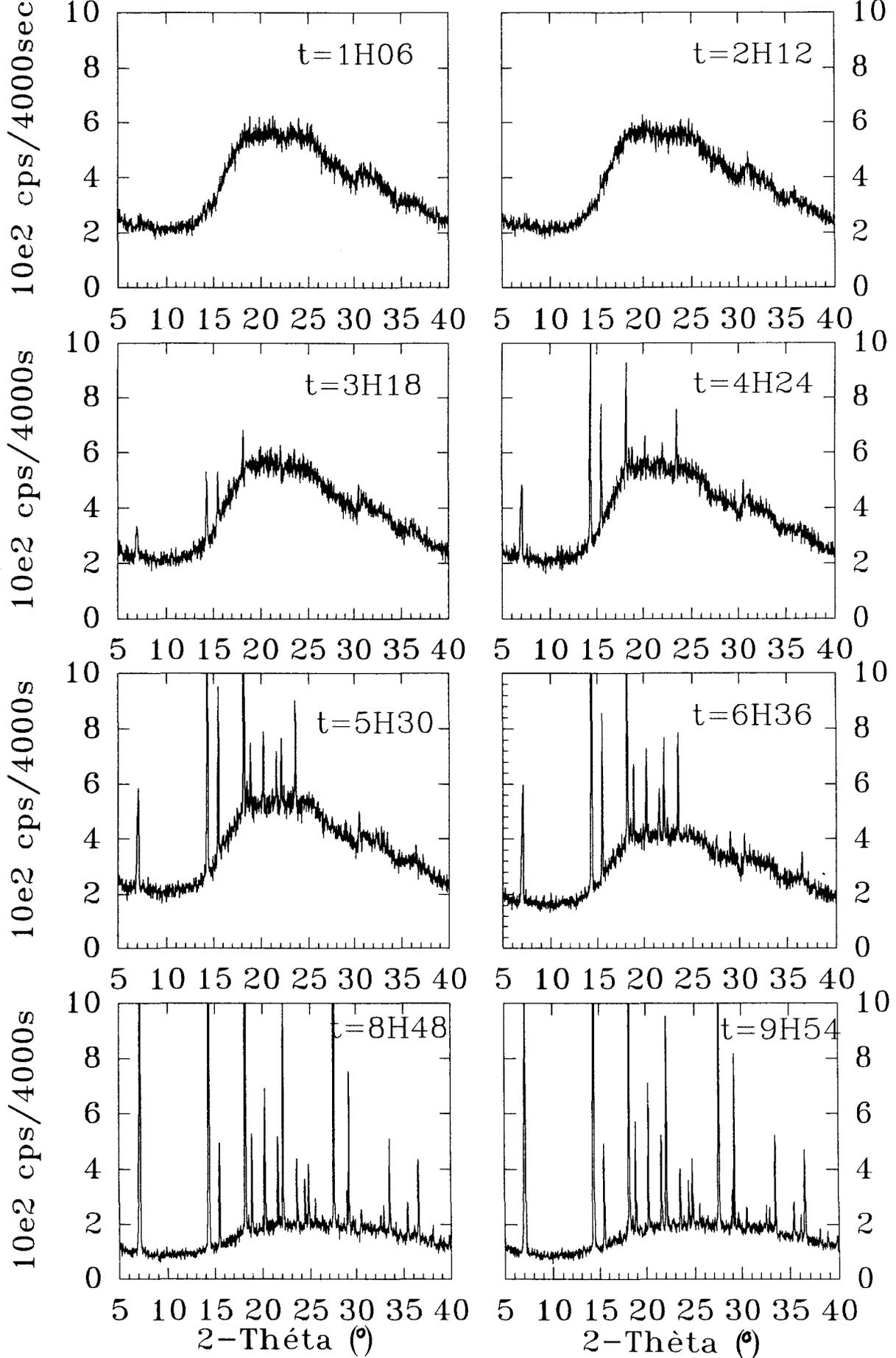


Figure III-22 : Illustration de la croissance des raies de Bragg qui révèlent la cristallisation de l'échantillon.

Qualitativement, on constate un affaiblissement des raies notable pour $2\theta > 25^\circ$. Cependant, le nombre de raies est important et celles-ci ne présentent pas d'élargissement détectable aux grands angles. Ce spectre de diffraction n'a pas l'aspect attendu par exemple pour une phase désordonnée de type plastique. Dans ce dernier cas, seules quelques raies très intenses de petits angles sont détectables. Il semble donc, à première vue, que l'on enregistre un spectre d'une phase assez ordonnée.

α) Cinétique de cristallisation isotherme

La cinétique d'évolution a été suivie pendant 8 heures. La figure III-22 illustre les modifications du spectre au cours du vieillissement isotherme à 227K .

Pour rendre compte du développement de la phase cristalline, nous avons tracé sur la figure III-23, l'intensité de deux raies respectivement positionnées à $2\theta = 7.06^\circ$, $2\theta = 22.05^\circ$ en fonction du temps. On note que les courbes de croissance sont caractérisées par une courte période d'incubation et ont une allure globale sigmoïdale.

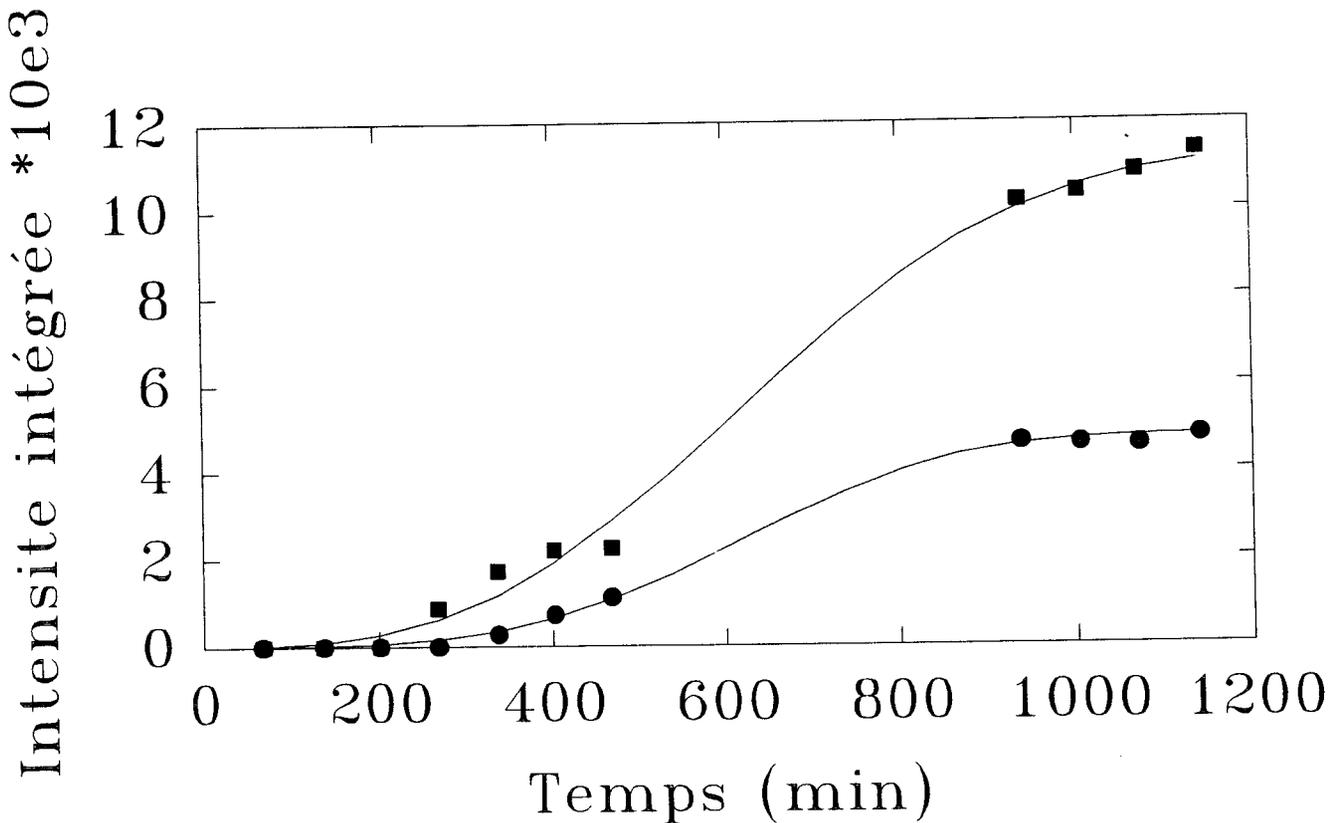


Figure III-23 : Evolution temporelle à T=227K de l'intensité de deux raies positionnées à $2\theta = 7.06^\circ$, et $2\theta = 22.05^\circ$

Compte tenu de ces caractéristiques et des lois phénoménologiques de transformations d'échantillon, nous avons tenté un ajustement sur une loi du type

$$\frac{I(t)}{I(\infty)} = 1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau}\right)^n\right)$$

Un bon ajustement est obtenu pour $n=2.66$

Pour un mécanisme de nucléation croissance à 3 dimensions (d), on attend $n=d+1=4$. Cela semble indiquer que l'on a affaire à un simple mécanisme de croissance. Ce résultat est en accord avec les conclusions des analyses calorimétriques décrites aux paragraphes III-3 et III-4. La nucléation se produit à plus basse température. Et dans le domaine haute température couvert par cette expérience, on observe un simple mécanisme de croissance de grains à 3d, à partir des germes préexistants (nucléation athermale)[16].

β) Stabilité et caractérisation de la fusion de la phase cristalline.

Au terme d'un vieillissement long (20 heures) à 227 K l'échantillon est quasiment cristallisé. Pour tester la stabilité de la phase identifiée en diffraction X et détecter une éventuelle transition de phase, il est ensuite refroidi par palier de 5 K en 5 K jusqu'aux plus basses températures. A chaque palier de température, on enregistre un spectre de diffraction X, qui permet de caractériser l'échantillon pour la température considérée. Le même protocole a été suivi ensuite au réchauffage.

La figure III-24 montre l'évolution en température de l'intensité intégrée de deux raies qui met en évidence l'absence de modification ou de transformation de la substance cristallisée dans le domaine de température (87 K - 227 K). Cela semble indiquer que la phase détectée lors du traitement précédent est la phase stable à basse température.

La température de fusion de cette phase a été déterminée au réchauffage en réalisant des paliers plus serrés ($T=2K$) dans le domaine de température où l'analyse calorimétrique révèle un endotherme. La figure III-25 montre l'évolution de l'intensité intégrée de deux raies du spectre positionnées à 7.06° et 22.05° . On voit

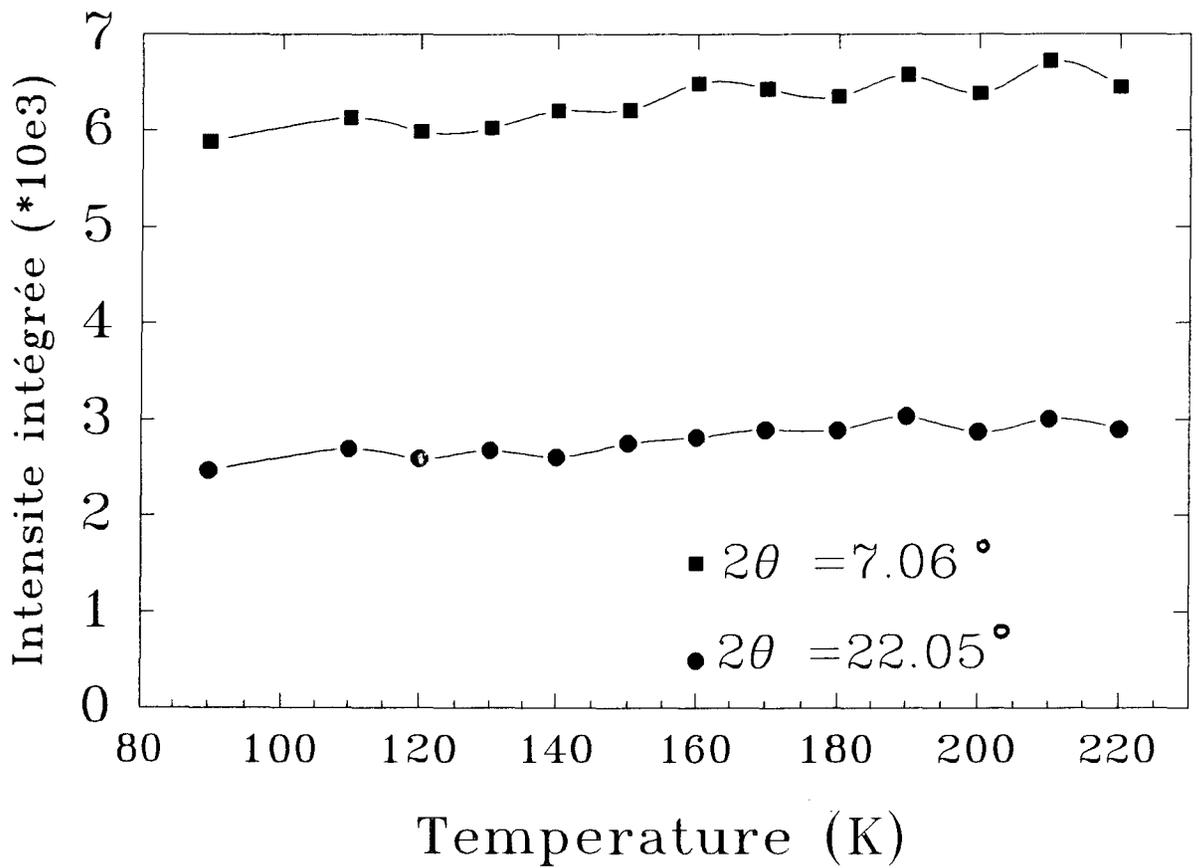


Figure III-24 Evolution en température au refroidissement de deux raies positionnées à 7.06° et 22.05° .

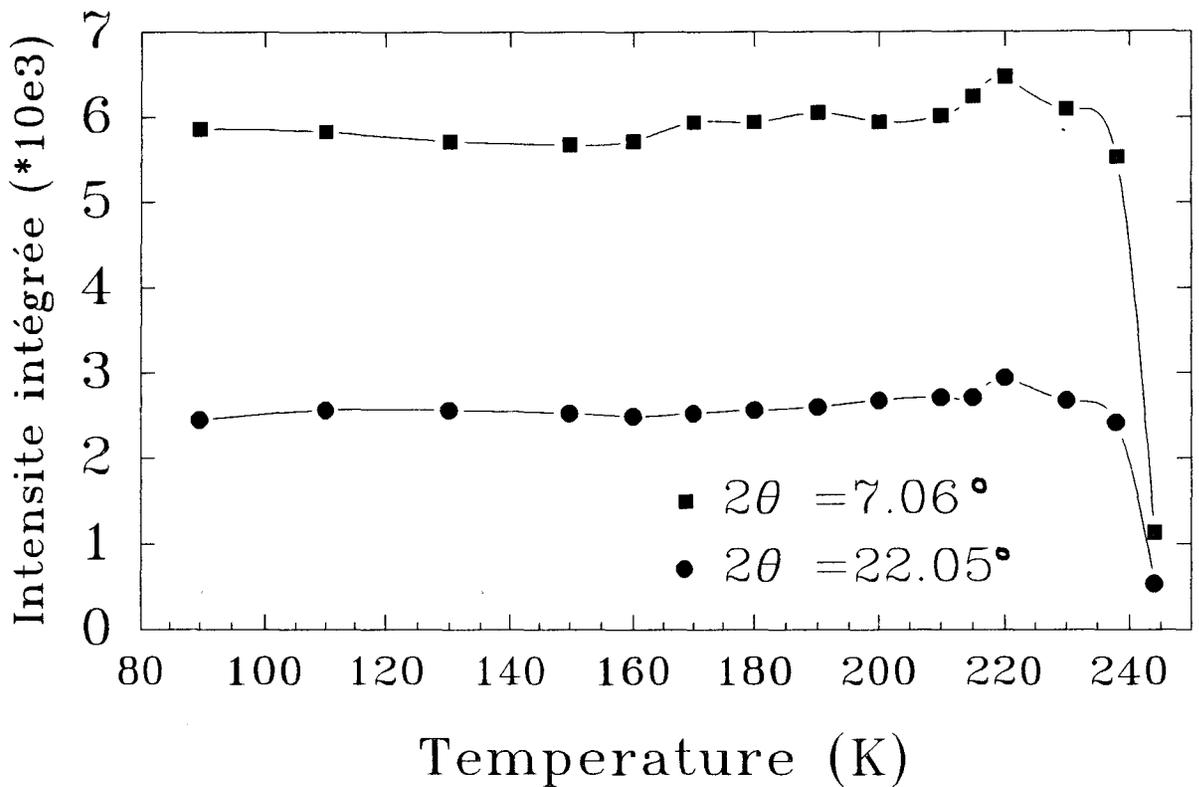


Figure III-25: Evolution de l'intensité des deux raies, positionnées à $2\theta = 7.06^\circ$, et $2\theta = 22.05^\circ$ au réchauffage.

qu'à T = 241,5 K, l'intensité chute brutalement révélant la fusion de la phase cristalline. A T = 242 K on retrouve le diagramme de rayons X classique d'un liquide. L'accord avec la valeur déterminée calorimétriquement est très satisfaisant. Il y a donc identité avec la phase cristalline détectée en DSC.

γ) Indexation du spectre de diffraction X de la phase cristalline stable à basse température, α .

A partir de la position des raies obtenue grâce au programme INEL et à l'étalonnage réalisé avec le standard classique (silicium), le programme Treor [17], a permis une tentative d'indexation de ces raies. Les résultats les plus satisfaisants sont présentés dans le tableau III-26. Ils conduisent à proposer une structure monoclinique dont les paramètres sont les suivants :

$$\begin{aligned} a &= 17.12 \text{ \AA} \\ b &= 5.145 \text{ \AA} \\ c &= 12.96 \text{ \AA} \\ \beta &= 118.029^\circ \end{aligned}$$

Compte tenu du polymorphisme détaillé dans le paragraphe suivant, nous désignerons par α cette phase ultimement stable.

H K L	2-th observés (°)	2-th calculés (°)
-1 0 1	7.172	7.163
0 0 2	15.470	15.469
1 1 0	18.193	18.196
0 1 1	18.885	18.893
- 2 1 1	20.226	20.240
- 1 1 2	22.076	22.081
4 0 0	23.496	23.517
- 3 1 2	24.359	24.370
3 1 0	24.751	24.706
- 4 1 2	27.507	27.445
- 4 0 4	28.978	28.938
0 1 3	29.171	29.112
- 6 0 1	32.569	32.71
3 1 2	33.519	33.53

Tableau III-26 : Résultats de la tentative d'indexation des 17 premières raies de la phase ultimement stable.

III-2) Polymorphisme cristallin : Mise en évidence d'une phase métastable β

α) Obtention et identification de la phase métastable β

Au cours de plusieurs investigations basse température par diffraction X de la méta-toluidine, nous avons obtenu des diagrammes de rayons X, notablement différents de celui de la phase α .

La figure III-26 présente un de ces spectres obtenu à la fin d'un recuit isotherme à 227 K pour un échantillon ayant préalablement séjourné à très basse température.

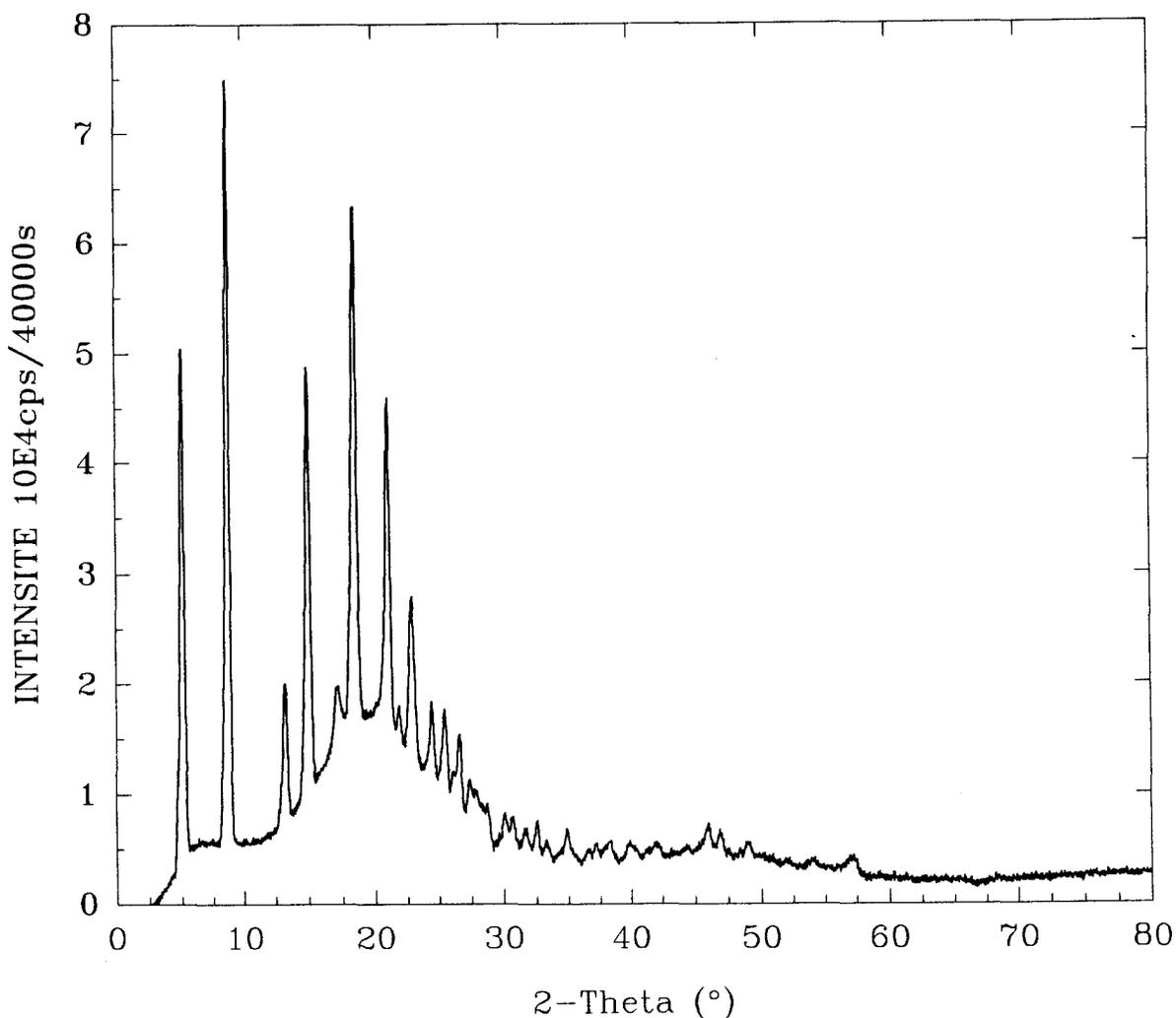


Figure III-26 : Spectre de rayons X, obtenus au cours d'un vieillissement isotherme à 227 K, après une trempe préalable à 90 K.

Par comparaison avec un spectre de la phase α (figure III-21), on peut noter les différences suivantes :

⇒ Contrairement au spectre de la phase α qui est caractérisé par la présence d'un pic de Bragg isolé situé à 7.05° , on note l'existence de deux raies nettement séparées du reste du spectre, respectivement situées à $2\theta = 4,87^\circ$ et $2\theta = 8,52^\circ$, notées respectivement β_1 et β_2 .

⇒ L'allure globale du spectre, est différente :

Il présente moins de raies qui s'affaiblissent assez rapidement avec l'angle de Bragg. On ne peut en pratique détecter de raies au delà de $2\theta=30^\circ$ (pour la phase α on en détecte jusqu'à 60° en 2θ).

Par ailleurs, on peut noter sur la figure III-27, que pour un même domaine angulaire, les raies sont nettement plus larges (de l'ordre de 4 fois la largeur d'une raie de silicium de l'échantillon de référence dans le même domaine angulaire).

On note par ailleurs un flux diffusé beaucoup plus important que celui enregistré pour la phase α .

Comme pour les raies de la phase α , le développement le plus rapide de ce nouveau spectre se produit vers 225-230 K au réchauffage.

La cinétique de croissance des raies, a pu être suivie à 227 K - température identique à celle de l'étude cinétique de l'installation de la phase α présentée au paragraphe II-1.

La cinétique d'évolution des deux raies aux plus petits angles est présentée sur la figure III-28. L'allure ainsi que l'échelle de temps du processus est identique à celui du développement de la phase α . La saturation est clairement atteinte après 20h. C'est à ce moment que le spectre présenté sur la figure III-26 a été enregistré.

De ces résultats, on peut conclure que nous avons obtenu un spectre d'une phase cristalline β différente de la phase α . Le traitement thermique permettant d'obtenir cette phase de manière reproductible n'a pu être précisé. De manière qualitative, on peut noter que le spectre de diffraction laisse penser que la phase β est plus désordonnée que la phase α . Il n'a toutefois pas l'allure d'un spectre typique de phase plastique pour lesquels n'apparaît en général qu'un nombre très limité de raies de Bragg.

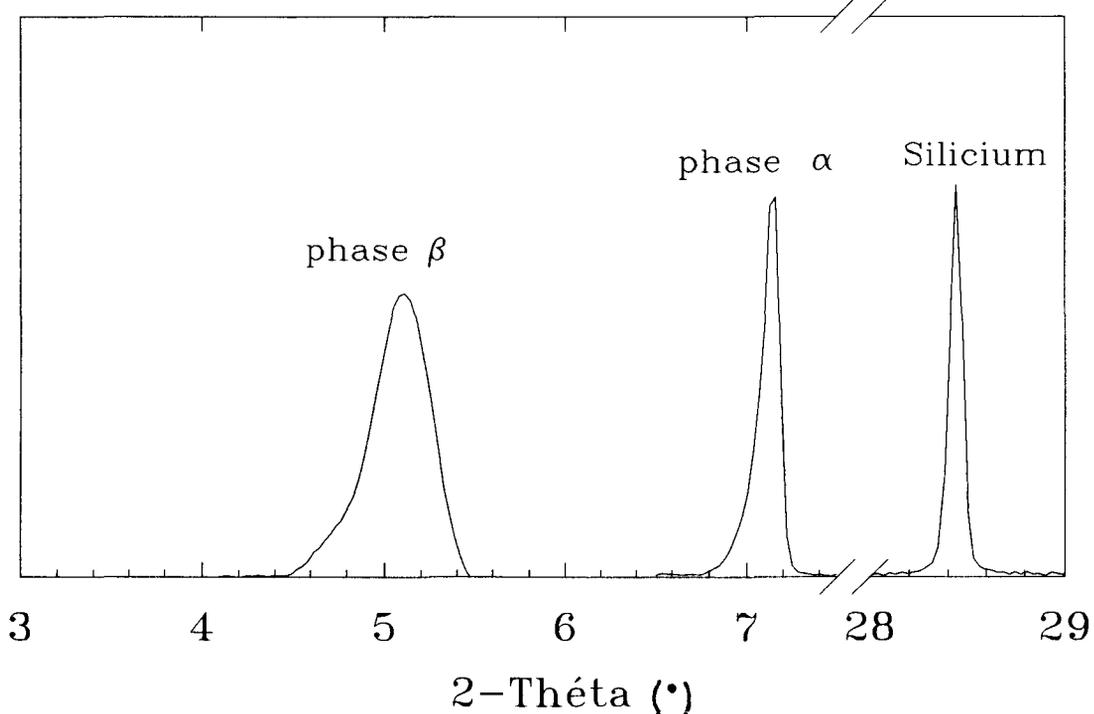


Figure III-27 : Comparaisons entre les largeurs de raies des phases α , β et du silicium.

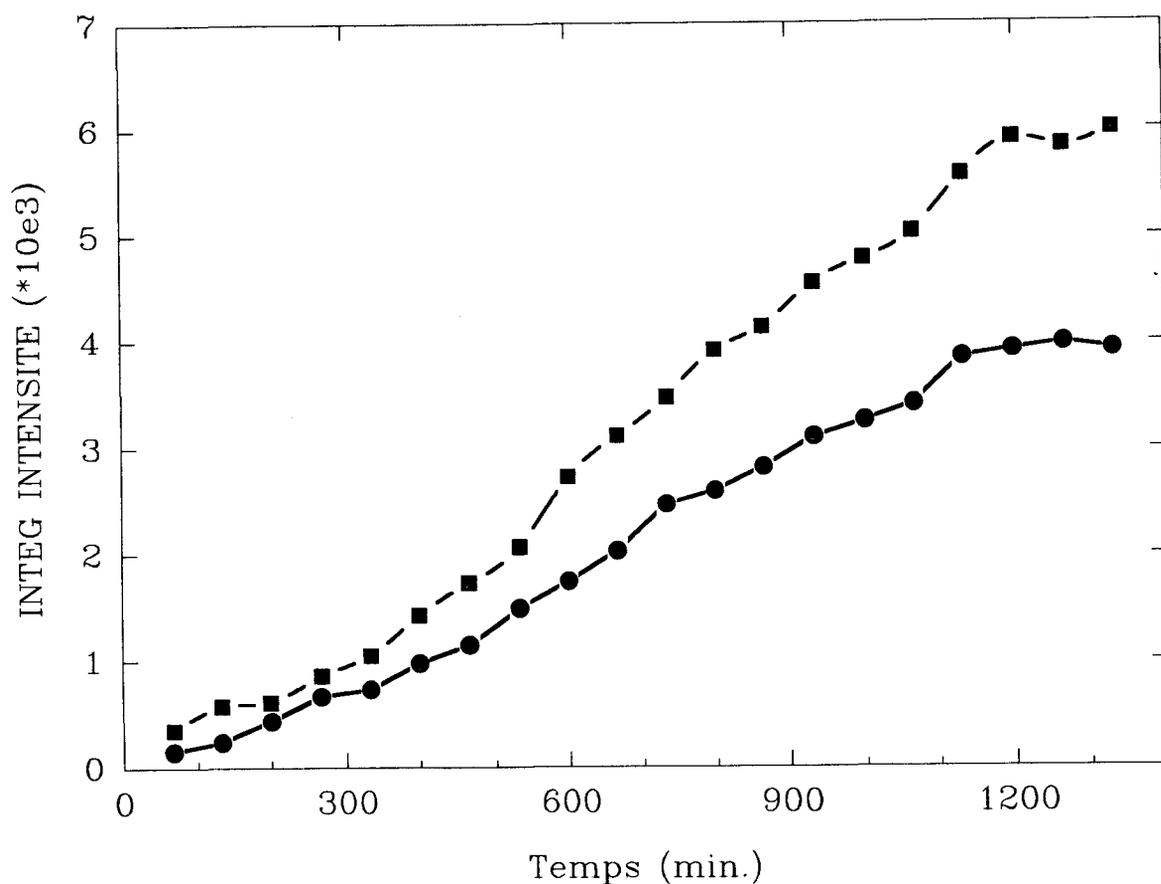


Figure III-28 : Evolution de l'intensité intégrée de deux raies situées à $2\theta = 8,52^\circ$ et à $2\theta = 22^\circ$ au cours du temps et à la température de 227 K (phase β).

β) Transitions impliquant les phases stables, métastables et liquides

A la fin d'un traitement thermique particulier réalisé à très basse température (traitement décrit dans la légende de la figure III-29), nous avons pu observer lors d'un réchauffage le développement d'un nouveau type de spectre.

La figure III-29 présente un diagramme de rayons X obtenu après 10H de recuit à 207K. La caractéristique notable de ce spectre est l'existence de trois raies isolées de petits angles situées à :

$$2\theta = 4.87^\circ$$

$$2\theta = 7.04^\circ$$

$$2\theta = 8.52^\circ$$

Les positions angulaires coïncident exactement avec les deux premières de la phase β et la première de la phase α . L'enchevêtrement des raies situées à plus grands angles ne permet pas une identification claire.

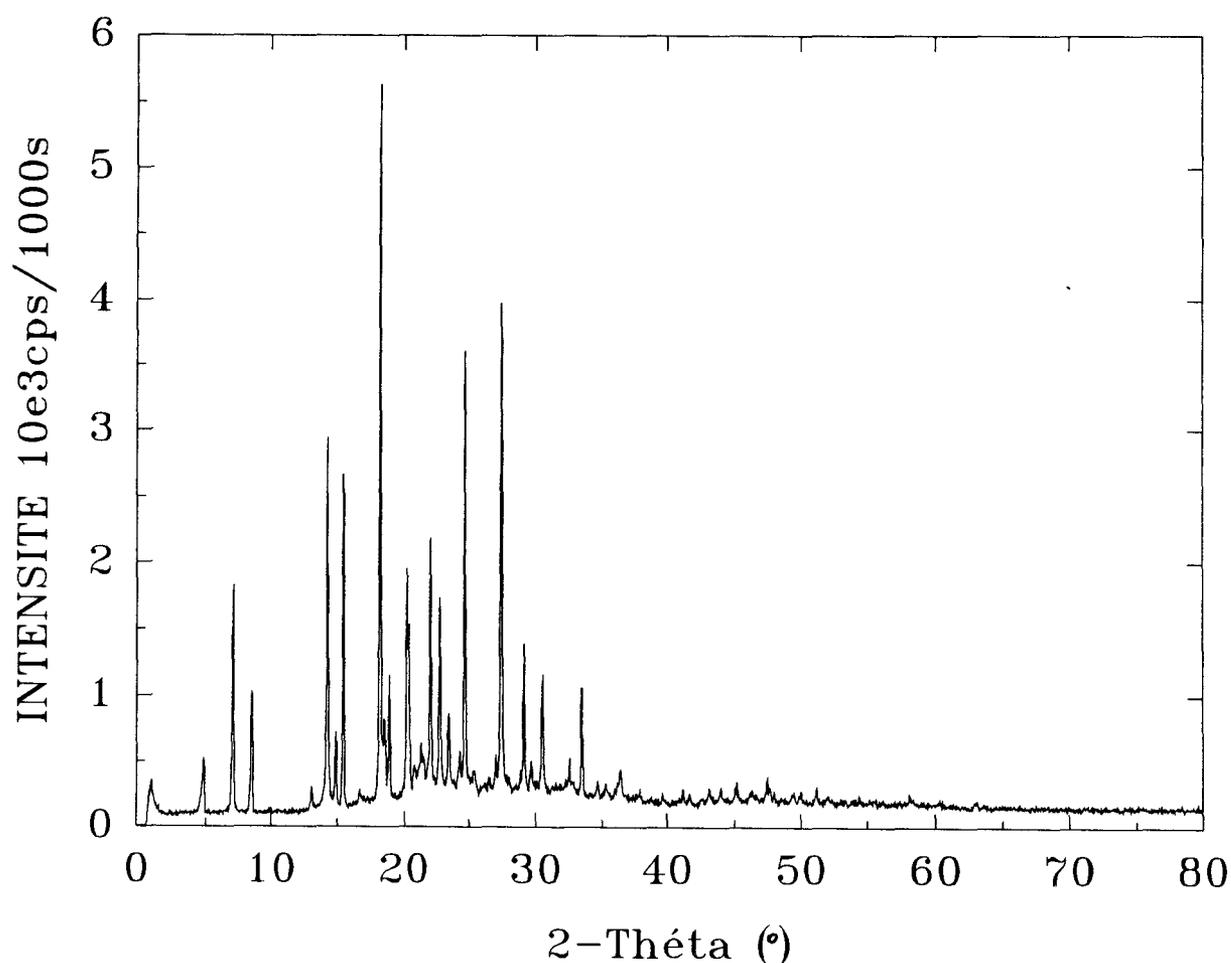


Figure III-29 : Spectre de rayons X obtenu à 207 K sur un échantillon préalablement vieilli 24 h à 155 K puis 15h au voisinage de 187 K.

La cinétique de développement de cet état cristallin à 207 K est représentée sur la figure III-30 au travers de l'évolution des trois raies situées aux petits angles, et décrite ci-dessus.

On peut noter que la croissance de ces trois raies se produit simultanément. Elle est rapide puisque la saturation est atteinte après 2 h. Après saturation, le système apparemment composé des deux phases α et β est stable. L'enregistrement d'une quarantaine de spectres au cours d'un vieillissement isotherme de 12 heures à 207 K n'a révélé aucune modification ultérieure.

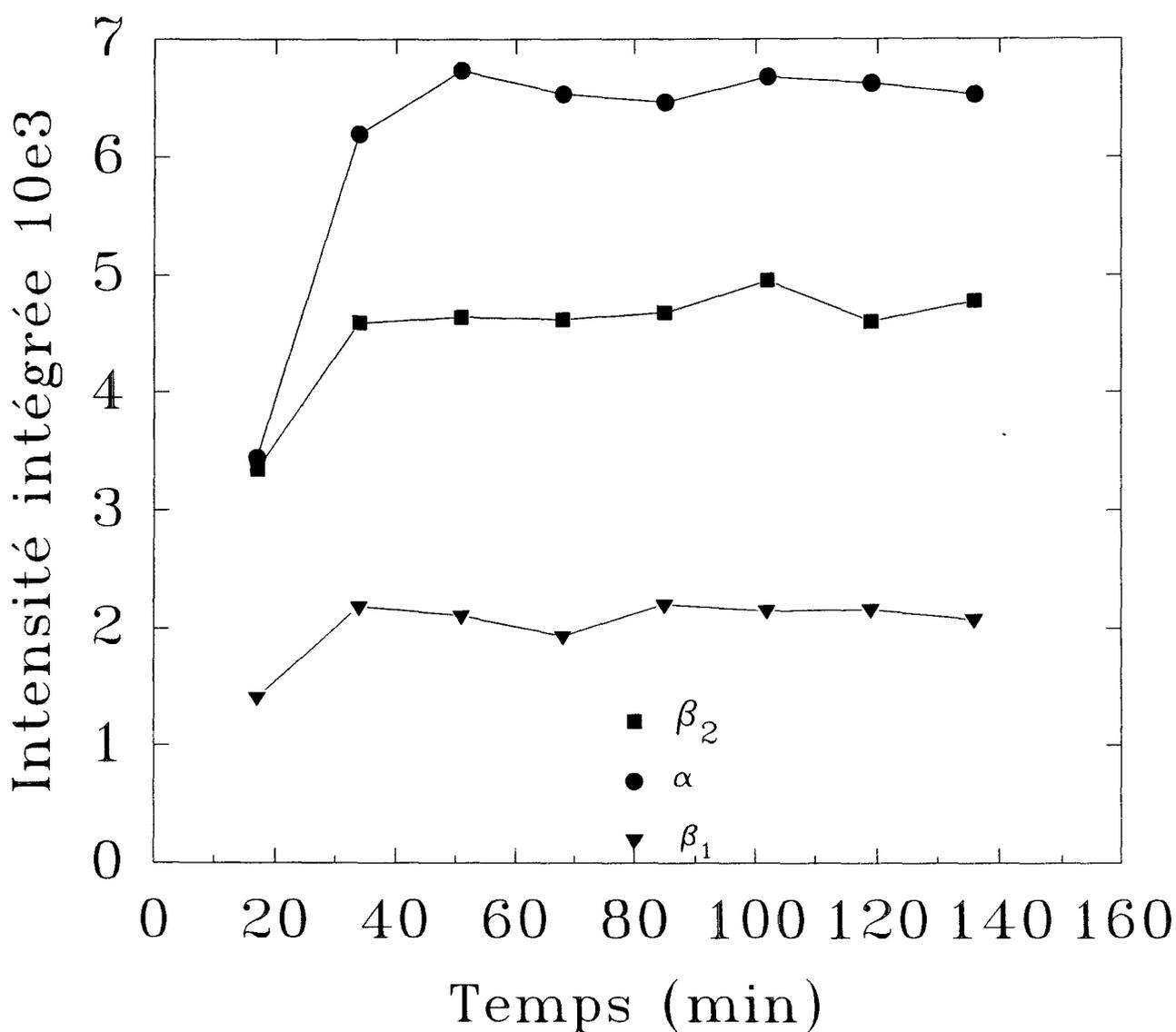


Figure III-30 : Cinétique de croissances simultanées des trois premières raies du spectre représenté figure III-29

Afin de détecter les transformations de phase du système, un lent réchauffage du composé a été appliqué (un spectre est enregistré tous les 2 K et pendant 1000s). La figure III-31 montre l'évolution de l'intensité intégrée des trois premières raies du spectre présenté figure III-29.

♦ A part une faible variation en sens inverse et apparemment corrélée des raies β et α qui se produit à 211 K, on ne note de changement notable qu'au delà de 217 K.

♦ Au voisinage de 214 K, on observe une diminution progressive des raies de type β et la croissance de la raie de type α . Ces évolutions antagonistes se produisent en profonde concomitance.

♦ Au-delà de 227 K, le spectre de diffraction est typique de celui de la phase α . La fusion du composé cristallisé se produit vers 241 K en accord avec les mesures antérieures et les observations calorimétriques.

L'ensemble des expériences montre clairement l'existence d'un polymorphisme de la méta-toluidine cristalline. La phase α est clairement la phase stable immédiatement en dessous de la température de fusion à 241 K et au moins jusqu'à 227 K.

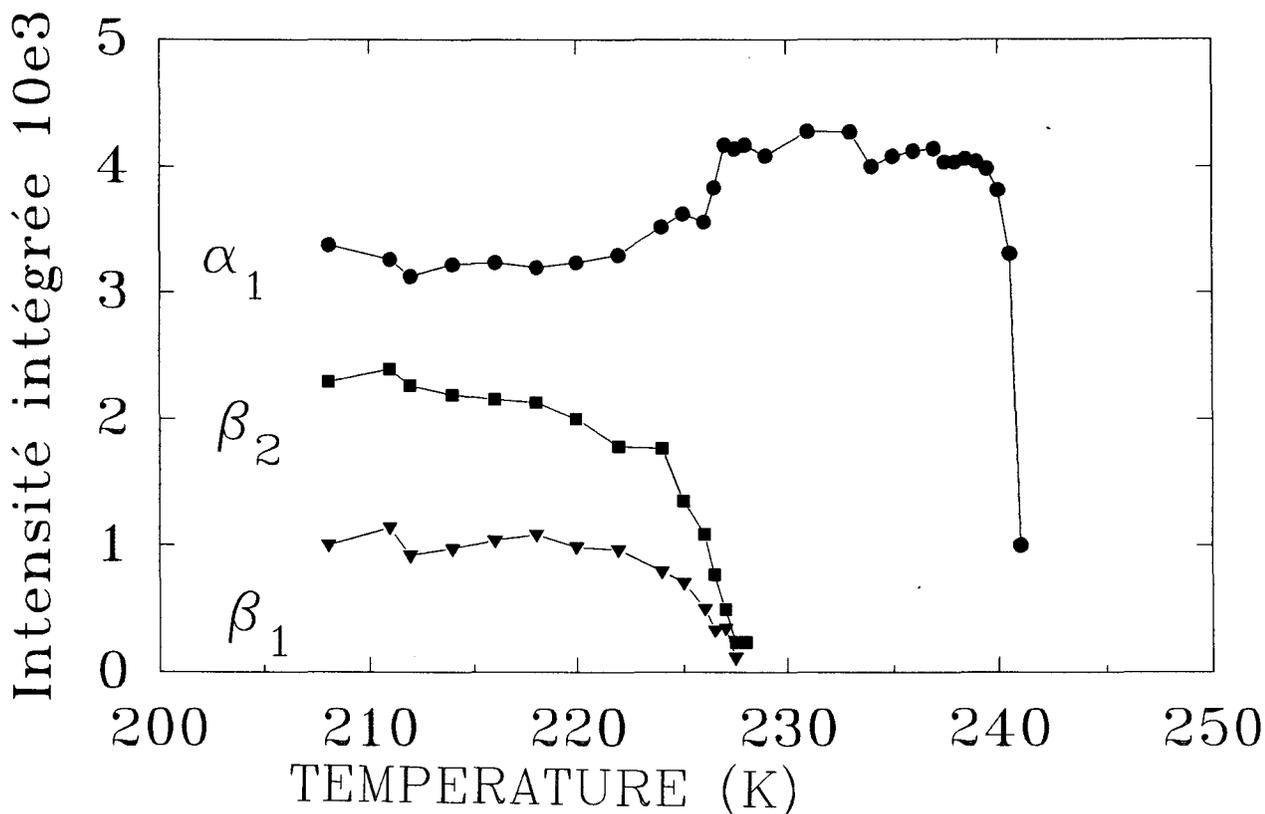


Figure III-31 : Evolution en température de l'intensité des trois raies au réchauffage.

En conclusion

Nous discutons le **diagramme de phase du composé [1, 18,19]:**

Etant donné la transformation $\beta \Rightarrow \alpha$ mise en évidence vers 227 K, on peut a priori hésiter entre deux types de diagrammes d'enthalpie libre de Gibbs (figure III-32). Compte tenu de nos résultats, le diagramme 1 semble à écarter car l'échantillon cristallisé en phase α demeure stable dans cet état jusqu'aux plus basses températures étudiées.

La phase β est donc métastable par rapport à α et on a donc un diagramme de Gibbs de type 2.

Il reste à identifier la conversion $\beta \Rightarrow \alpha$ observée entre 217 K et 227 K. Dans une situation thermodynamique décrite par le diagramme de Gibbs 2, on peut envisager qu'elle corresponde à la fusion de la phase monotrope β (à une température $T(\beta)$)

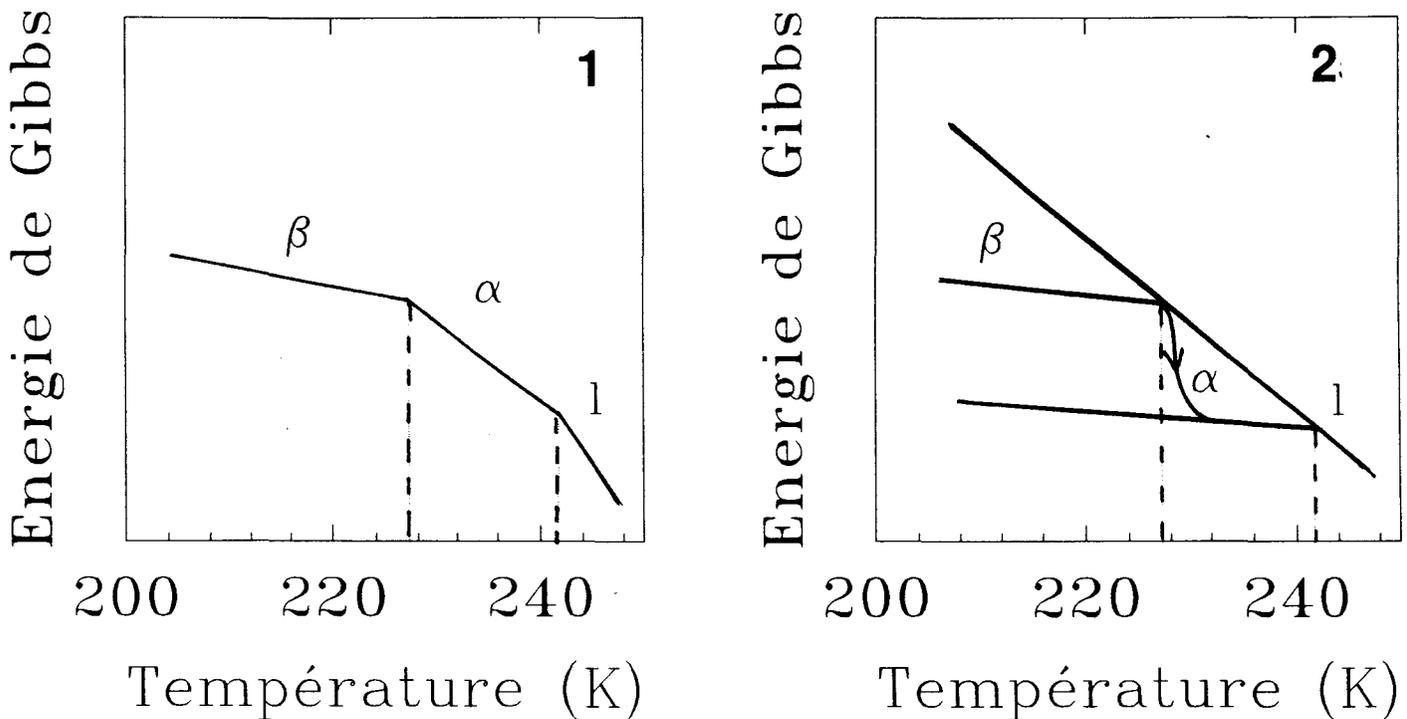


Figure III-32 : Représentation schématique des diagrammes de Gibbs envisageables, qui sont commentés dans le texte.

suivie immédiatement du développement de α au sein de la fraction convertie en liquide.

Le processus étant achevé à 227 K, cela conduirait à situer $T_{\beta I}$ à une température inférieure. Cependant, l'expérience reproduite sur la figure III-26 montre clairement que l'on peut observer le développement isotherme de la phase β à 227 K, ce qui conduit à écarter ce mécanisme.

Le processus le plus vraisemblable est donc l'observation entre 215 K et 227K, de la conversion de β en α par un processus cinétique (de nucléation croissance probablement). La température de conversion ne correspond pas à une température de transition d'équilibre mais à un domaine de température où le processus cinétique de transformation est le plus rapide. L'étendue de ce domaine par lui-même semble confirmer ce processus que nous avons situé de manière schématique sur la figure III-32.

Bibliographie

- [1] Mayer J, Rachwalska M, Sciesinska P, Sciesinski J, J Phys France vol 51, p857 (1990)
- [2] Hodge IM, J of Non Cryst-Solid, vol169, p211 (1994)
- [3] Moynihan CT, Macedo PB, Montrose CJ, Gupta PK, DeBolt MA, Dill JF, Dom BE, Drake PW, Easteal AJ, Elterman PB, Moeller RP, Sasabe H, Wilder JA, Ann NY Acad Sci, vol 279, p15 (1976)
- [4] Boehm L, Ingram MD, Angell CA, J of Non-Cryst Solids vol 44, p305 (1991)
- [5] Petrie, J of Polymer Science, vol 108, p225 (1989)
- [6] Angell CA, Mac Farlane DR, Oguni M, An of N.Y. Aca. of Sc, vol 484, p241 (1986)
- [7] Tool , J Am Ceram Soc, vol 29, p240 (1946)
- [8] Ritland HN, J Am Ceram Soc, vol 37, p370 (1954)
- [9] Narayanaswamy OS, J Am Ceram Soc, vol 54, p491 (1971)
- [10] Moynihan CT, Easteal AJ, BeBolt MA, J Am Ceram Soc, vol 59, p12 (1976)
- [11] DeBolt MA, Easteal AJ, Macedo PB, Moynihan CT, J Am Ceram Soc, vol 59, p16 (1976)
- [12] Angell CA, J of Non Cryst Solids, vol 102, p205 (1988)
- [13] Avrami J Chem Phys, vol 7, p1103, (1939); vol 8, p212, (1940), vol 9, p177, (1941)
- [15] Delcourt O, thèse d'université (1993)
- [16] Benzakour N, thèse d'université (1992)
- [17] Werner PE, Erikson Z, Wesdahl M, J of Applied cryst, vol 18, p367 (1985)
- [18] Anderson M, Bosio L, Bruneaux-Poule J, Fourme R, J de Chim Phys, vol 74, 1, p 68 (1977).
- [19] Bruneaux-Poule J, Defrain A, Trong N, J Chem Phys, vol 1, 76 (1972)

**Chapitre 4 : étude de
l'ordre à courte portée
se développant
dans la méta-toluidine liquide.**

I - Introduction

Comme noté par Jackle [1], le fait le plus remarquable tiré de l'observation de la chaleur spécifique d'excès est que la structure du liquide sous refroidi change avec la température à l'approche de la transition vitreuse. La nature de ces évolutions structurales doit être étudiée par d'autres techniques expérimentales et dépend beaucoup de la nature chimique du matériau. On peut citer divers travaux révélant la réalité de ces changements structuraux. La mesure du facteur de structure statique du gallium en phase liquide réalisée par Bizid et al [2] indique clairement que la structure du liquide sous refroidi présente des similitudes avec la phase β métastable. Par une simulation de l'argon liquide sous refroidi, Abraham et Steindardt [3] [4] ont mis en évidence une évolution de la fonction de distribution radiale $g(r)$ et de l'ordre orientationnel qui traduit le développement d'un ordre local icosaédrique.

Pour mettre en évidence des changements structuraux, les liquides fragiles semblent être les meilleurs candidats. Ce sont en effet ceux pour lesquels on a la meilleure chance d'observer une éventuelle singularité près de T_g . Parmi ceux-ci, la méta-toluidine semble particulièrement intéressante puisqu'elle présente une durée de vie d'état métastable apparemment très longue entre T_g et T_m . Cela permet de réaliser des mesures de diffraction de rayons X dans une gamme étendue de température et avec une très bonne résolution.

II - Investigation par diffraction de rayons X des états liquides stables, métastables et vitreux de la méta-toluidine.

II - 1) Expériences

α) Protocole expérimental

Les expériences de diffraction de rayons X, présentées à la suite de ce paragraphe, ont été réalisées à partir d'une source conventionnelle ($\lambda_{K\alpha} = 1,541\text{\AA}$).

L'appareillage utilisé est décrit au chapitre 1. L'intensité diffusée est recueillie par un détecteur multicanal. Le temps d'acquisition d'un spectre permettant avec notre appareillage d'obtenir une résolution satisfaisante est de l'ordre de 20 000 s.

L'évolution du système au refroidissement a été suivie par palier (de 10 K en 10 K). A chaque palier de température et après stabilisation, un spectre de diffusion est enregistré. Le dispositif basse température adéquat est un cryostat spécialement conçu pour le montage expérimental et décrit au chapitre 1. Il permet d'éviter tout risque de givre au niveau de l'échantillon et assure une excellente stabilité de la température (au 0,5 K près).

Toutefois, ce dispositif donne lieu à une diffusion parasite notable dans l'intervalle $[0 ; 2 \text{ \AA}^{-1}]$ du spectre de diffusion. Il s'agit là d'un handicap important dans la mesure où ce domaine angulaire est précisément celui où se développent les accidents caractéristiques du spectre de diffusion du liquide. En outre, nous avons noté une évolution en température très importante de cette "intensité parasite". C'est la raison pour laquelle, la diffusion d'un capillaire de Lindemann vide, placé dans le cryostat, a été enregistrée à toutes les températures étudiées et avec un temps de comptage identique. La figure IV-1, met en évidence l'évolution en température de la diffusion parasite due à l'environnement de l'échantillon (enregistrements à $T = 297 \text{ K}$ et $T = 90 \text{ K}$).

En toute rigueur, la correction des données brutes nécessite le calcul d'un terme multiplicatif $A(2\theta, \mu)$, permettant de soustraire la part de la diffusion imputable à l'environnement pour accéder à l'intensité de diffusion du produit seul, $I_s(2\theta)$, par la formule [5] :

$$I_s(2\theta) = I_{s+c}(2\theta) - A(2\theta, \mu) \times I_c(2\theta)$$

où $I_{s+c}(2\theta)$ et $I_c(2\theta)$ sont respectivement l'intensité brute expérimentale et l'intensité de diffusion de l'environnement. Le facteur $A(2\theta, \mu)$ dépend de l'angle de diffusion 2θ et du coefficient d'absorption μ .

Pour les besoins de notre étude, nous l'avons grossièrement évalué à 1. Mais une investigation plus poussée imposerait un calcul plus précis.

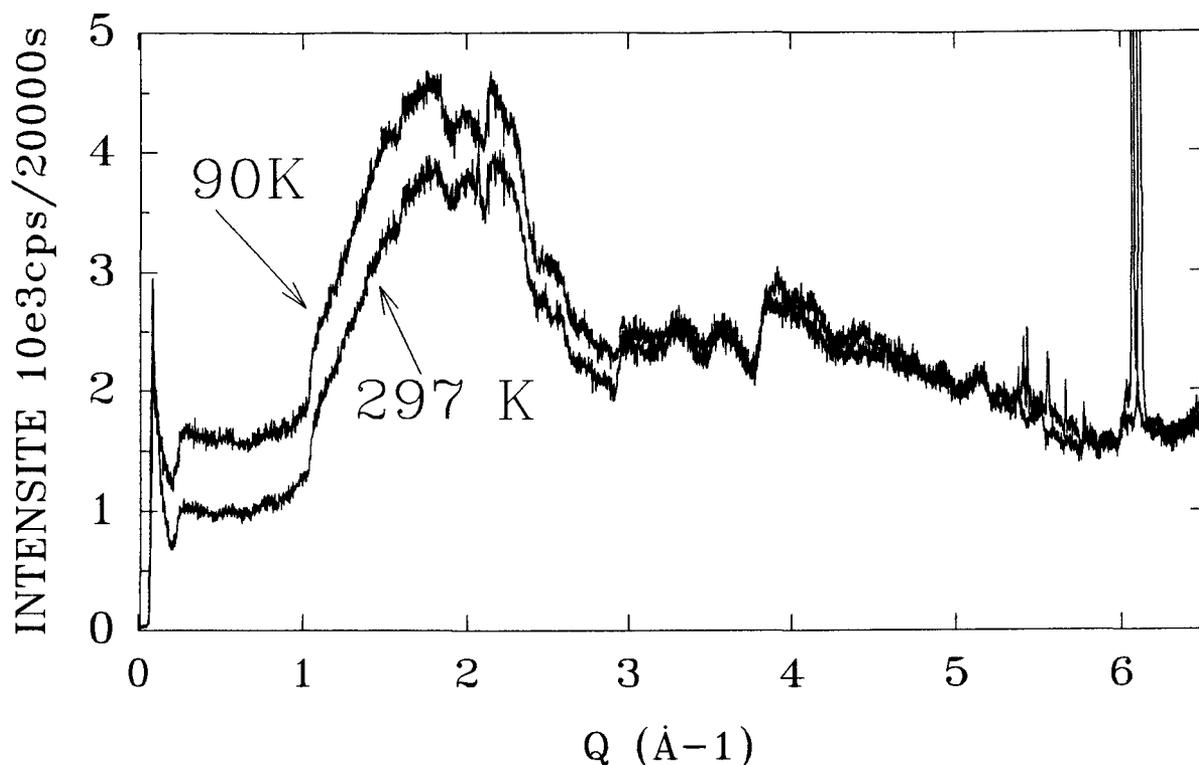


Figure IV- 1 : Evolution en température du spectre de diffusion du système diffractant en l'absence de produit.

β) Description de l'évolution en température des spectres de diffusion

L'ensemble des spectres corrigés, enregistrés entre la température ambiante et 90 K est représenté sur la figure IV-2. Ils sont tracés en fonction du module du vecteur de diffusion $|\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$ où λ est la longueur d'onde et θ le demi-angle de diffusion.

◆ Spectre enregistré à la température ambiante.

Le spectre corrigé enregistré à température ambiante (TA) se compose d'un pic principal large et intense dont le maximum se situe à $Q_1 \approx 1,27 \text{ \AA}^{-1}$; ce qui correspond dans l'espace réel à une distance égale à $\frac{2\pi}{Q_1} \approx 4,94 \text{ \AA}$. Aux plus grands angles de diffusion, on note la présence d'un épaulement sur ce pic principal vers $Q_2 \approx 1,8 \text{ \AA}^{-1}$, puis celles de deux pics secondaires, moins intenses, respectivement situés à $Q_3 \approx 3,23 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_4 \approx 5,12 \text{ \AA}^{-1}$.

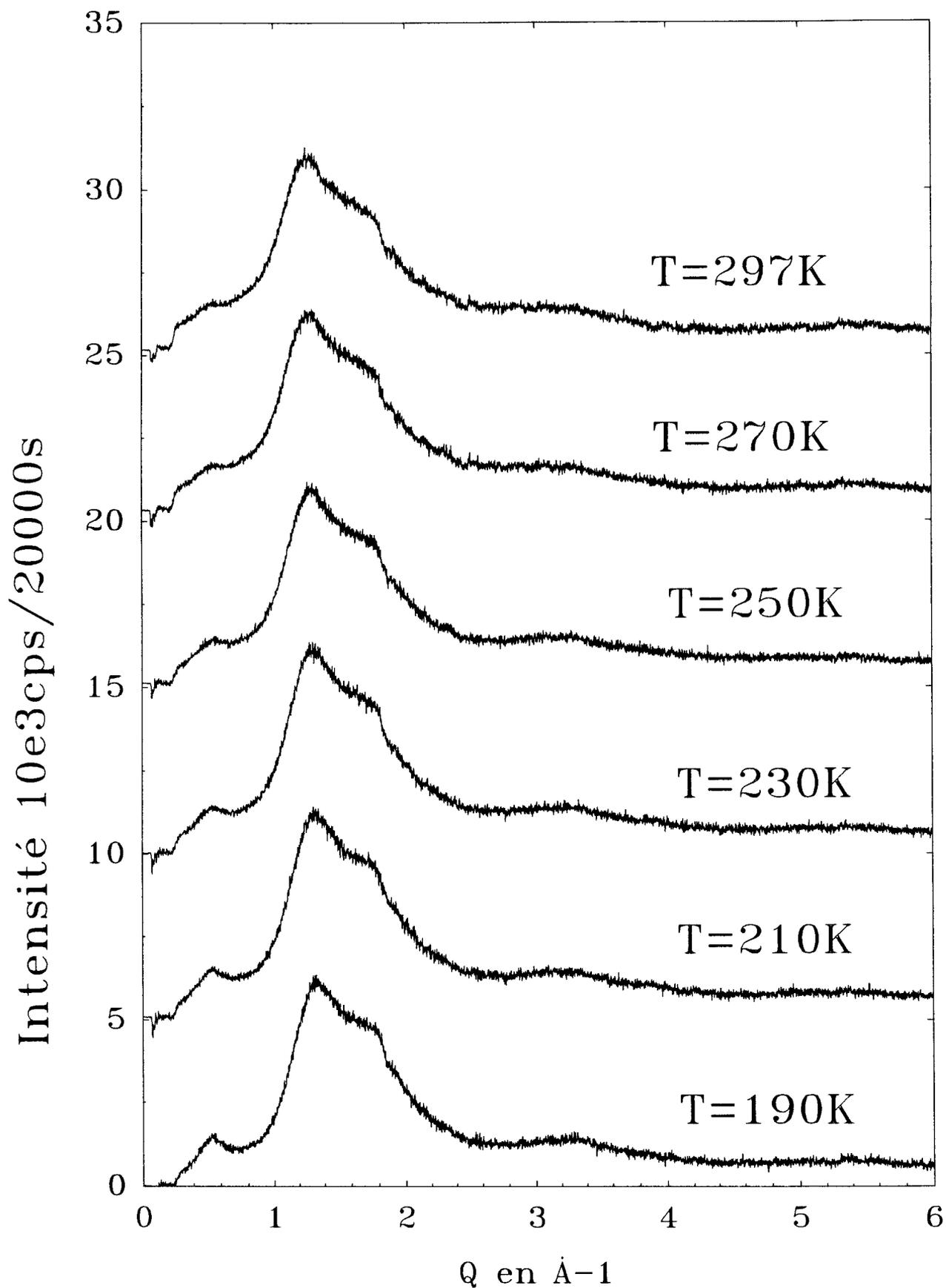


Figure IV-2a : Evolution, au cours du refroidissement, des spectres de diffusion de la méta-toluidine enregistrés à température ambiante, et dans les domaines liquides stables et métastables

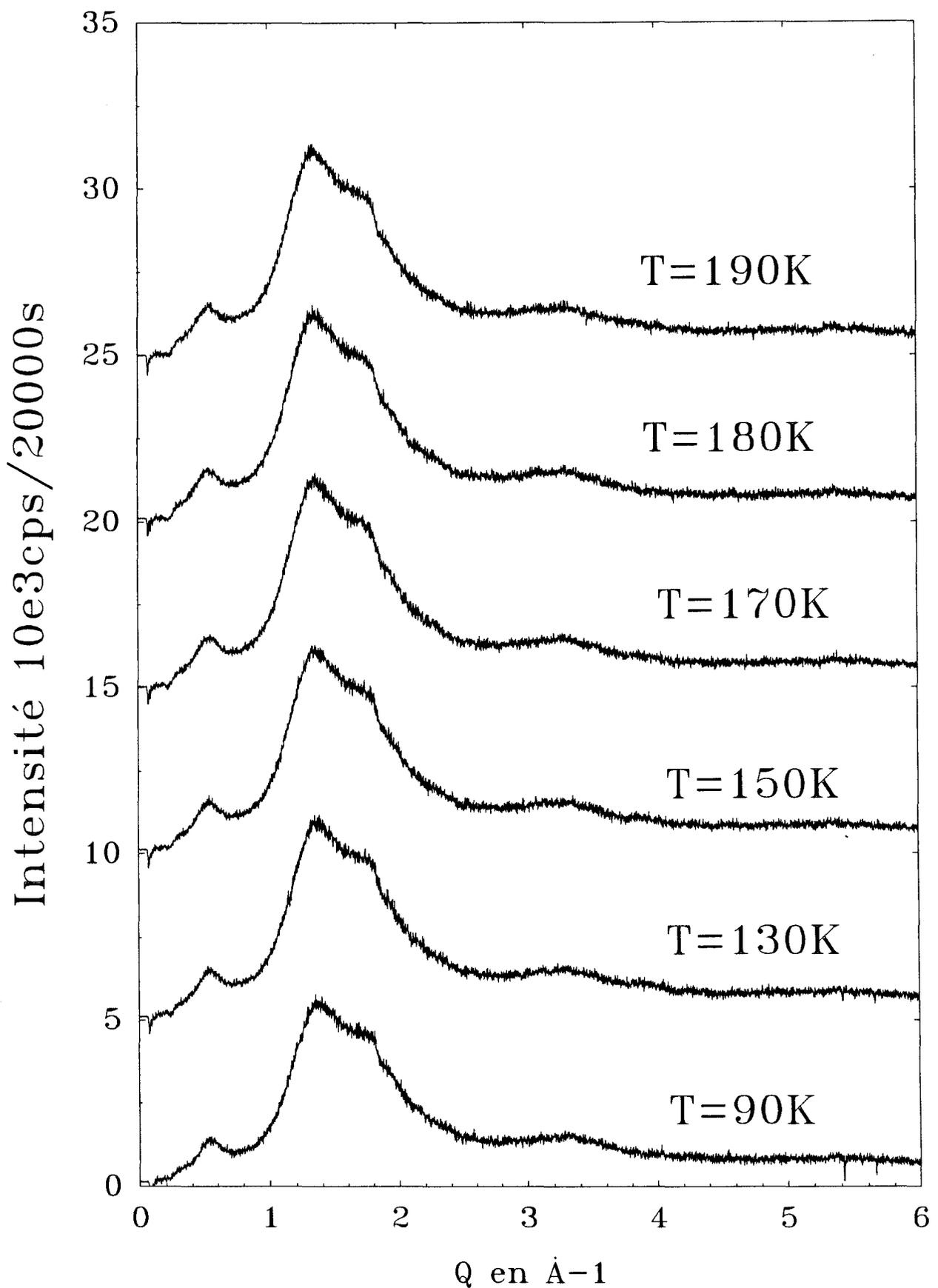


Figure IV-2b Evolution au cours du refroidissement des spectres de diffusion de la méta-toluidine, enregistrés dans les domaines liquides métastables et vitreux

◆ **Domaine de stabilité du liquide $T_m < T < T_A$.**

Sur les spectres de diffusion enregistrés à $T = 270$ K et $T = 250$ K, il n'apparaît aucune évolution notable dans le domaine [3Å^{-1} ; 7Å^{-1}]. Cela n'est pas étonnant puisque c'est le domaine où l'on n'attend que des effets de corrélations intramoléculaires. A l'inverse, on observe des modifications importantes aux plus petits angles de Bragg. Il s'agit de :

- ◆ de l'affinement du pic principal.
- ◆ du développement d'un amas diffus, très nettement séparé du pic principal, et situé aux plus petits angles, au voisinage de $Q = 0,5 \text{Å}^{-1}$.

◆ **Domaine de métastabilité du liquide $T_g < T < T_m$**

Ce domaine a pu être exploré par des mesures isothermes longues puisque la cristallisation de ce composé ne se produit pas lors d'un refroidissement.

Les spectres ont été enregistrés à quatre températures : 230 K , 210 K, 200 K et 190 K.

On note une amplification continue des modifications observées en deçà du pic principal pour les températures supérieures à celle de la fusion. A 230 K, l'amas diffus observé vers les petits angles donne naissance à un pic bien défini que nous désignerons par le terme "prépic". Son maximum mieux localisé se situe à $Q_{pp} = 0.523 \text{Å}^{-1}$ pour $T = 230$ K. Sa position semble très peu sensible aux effets de température. En effet, à $T = 190$ K, il se situe à $Q_{pp} = 0.528 \text{Å}^{-1}$.

L'intensité du prépic croît de façon importante entre $T = 230$ K et $T = 190$ K. A $T = 190$ K, elle est cependant 10 fois moins importante que celle correspondant au maximum du pic principal. La simple observation des spectres ne révèle pas de changement considérable de sa largeur.

◆ **Le domaine vitreux $T < T_g$.**

Les spectres caractéristiques de ce domaine ont été enregistrés jusqu'à 90K.

Leur comparaison met en évidence un gel du glissement des positions en Q des principaux accidents de la courbe $I(Q)$. Ce gel se produit au voisinage de la transition calorimétrique.

En ce qui concerne le niveau d'intensité lui-même, on note en dessous de $T=160\text{K}$, une diminution globale qui se manifeste nettement au niveau des accidents principaux.

La figure IV-3 rassemble les spectres enregistrés à deux températures inférieures à T_g : 90 K et 160 K, et révèle une baisse notable de l'intensité diffusée. Cette dernière modification intervient près de 30 K en dessous de la température de transition calorimétrique, i.e. dans le domaine où se créent brutalement des fissures dans le verre. On peut de ce fait penser qu'il en résulte une diminution du volume de l'échantillon illuminé.

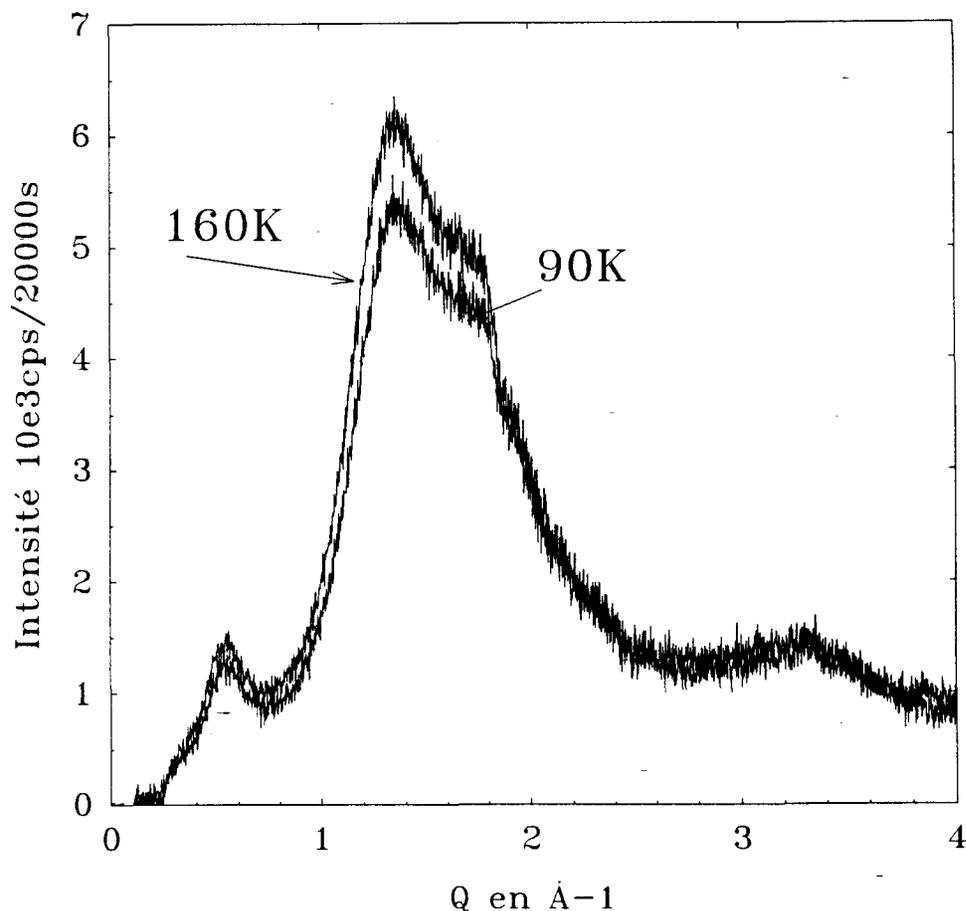


Figure IV-3 : Evolution du spectre à basse température ($T < 170\text{ K}$). On note la baisse globale de l'intensité diffusée relevée en dessous de $T=155\text{ K}$.

La figure IV- 4 rassemble les spectres enregistrés à $T = 297\text{ K}$, $T = 230\text{ K}$ et $T = 170\text{ K}$, et permet ainsi de corréler les diverses évolutions intervenant dans les phases liquide stable et sous refroidie.

Il apparait clairement que le glissement apparent du pic principal et son léger rétrécissement sont causés par l'effondrement progressif de son flanc gauche.

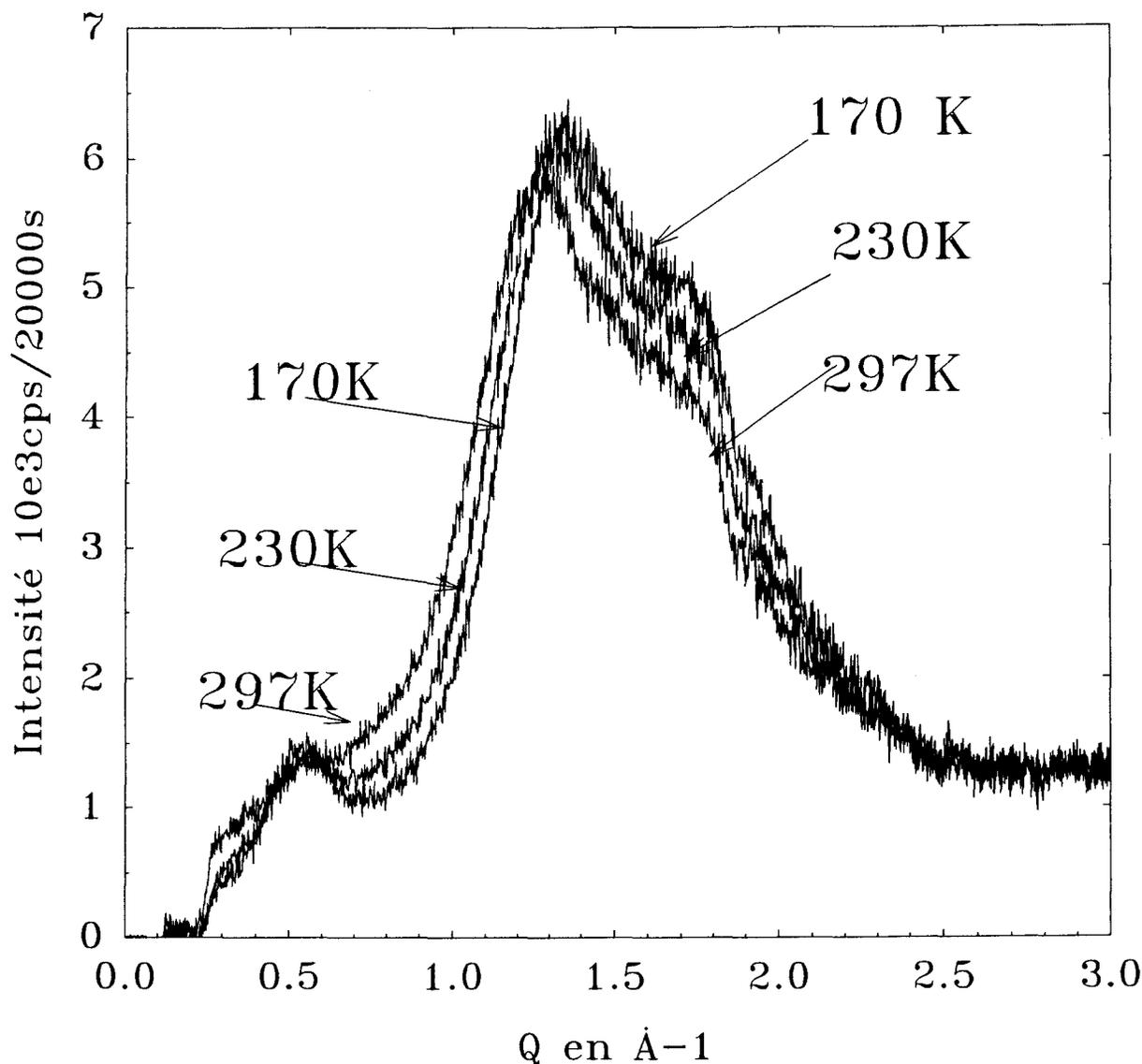


Figure IV-4 : Spectres de diffusion enregistrés à trois températures : $T=297$ K, 230 K et 170 K. On note :

Un effondrement de l'intensité diffusée de part et d'autre du maximum du pic.

Un déplacement de la position du pic principal vers les grandes valeurs de Q

Une notable évolution de l'épaullement du pic principal

Les figures 5-a et 5-b montrent l'influence du passage à T_g des paramètres caractéristiques du pic principal (position du flanc gauche et du maximum). On note dans les deux cas, un ralentissement de leur évolution aux basses températures. Cet effet est encore plus notable sur la position du flanc gauche.

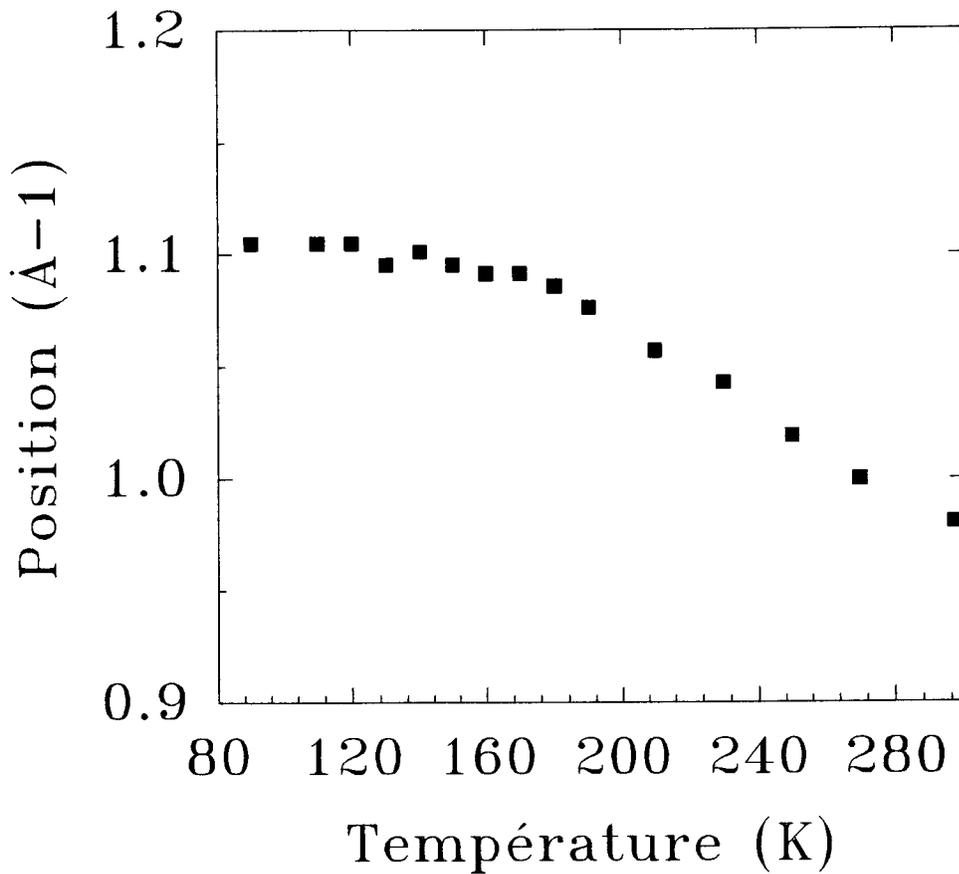


Figure IV-5a : Evolution en température de la position du flanc gauche du pic principal mesurée à mi-hauteur.

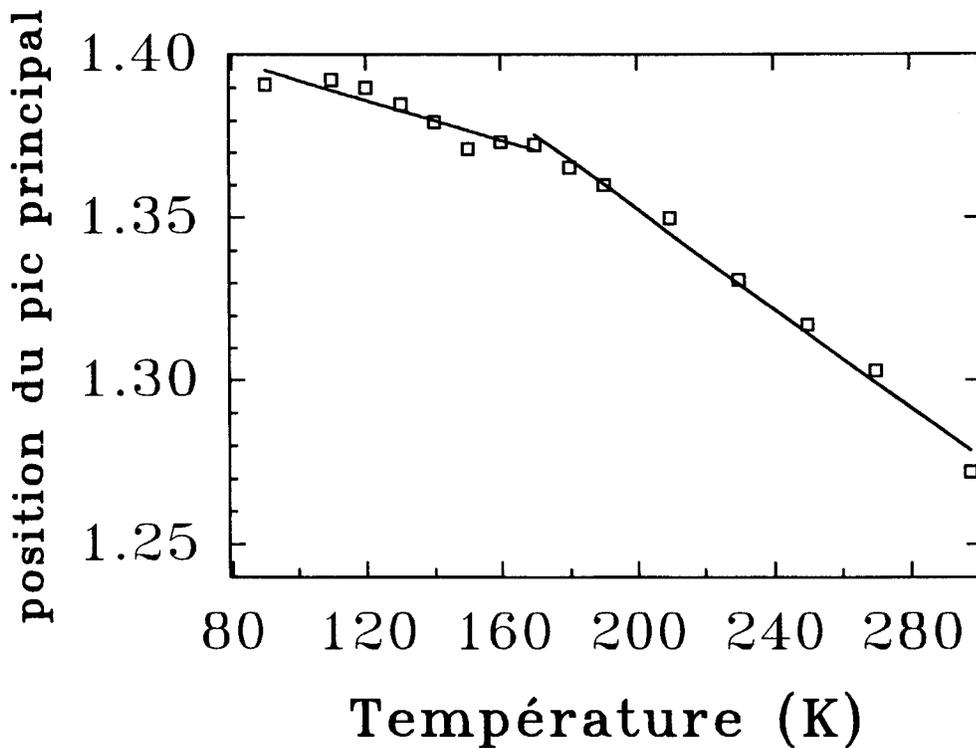


Figure IV-5b : Evolution en température de la position du maximum du pic principal (ajusté sur une gaussienne)

La figure IV-6 met en évidence l'origine du développement apparent du précipité. Il résulte, de l'effet corrélé d'une augmentation d'intensité légère (+10%) en $Q=0.55 \text{ \AA}^{-1}$ et d'un effondrement progressif de l'intensité dans les ailes. L'influence sur le précipité du passage de T_g se traduit par un blocage de l'évolution de l'intensité en son maximum. Par contre, la diminution d'intensité dans les ailes ne semble pas être affectée par la transition vitreuse.

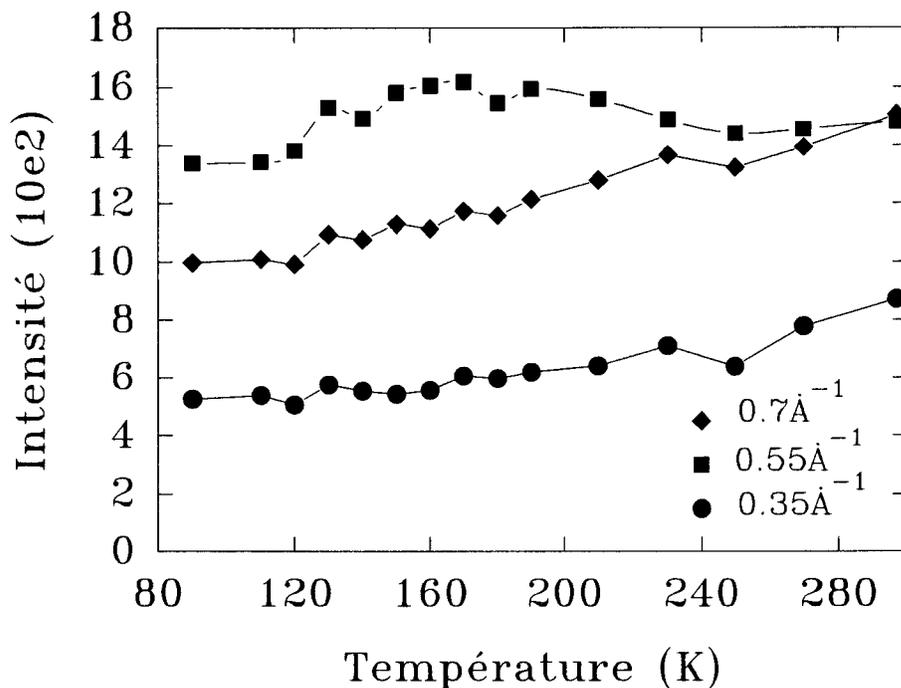


Figure IV-6 : Evolution en température de l'intensité mesurée pour quelques valeurs de Q au voisinage (0.55 \AA^{-1}) et de part et d'autre (0.35 \AA^{-1} et 0.75 \AA^{-1}) du précipité.

γ) Réversibilité du spectre de la phase sous-refroidie

Le précipité, qui se développe fortement à l'état liquide sous refroidi, est assez fin et intense pour laisser supposer qu'il pourrait correspondre à une raie de Bragg du système en début de cristallisation.

Dans le cas de noyaux de petite taille, on s'attend en effet, que les raies de Bragg soient nettement élargies. La question est donc de savoir si les évolutions concernant le précipité sont ou non révélatrices de perturbations de l'ordre se développant dans le système et associées à un état cristallin.

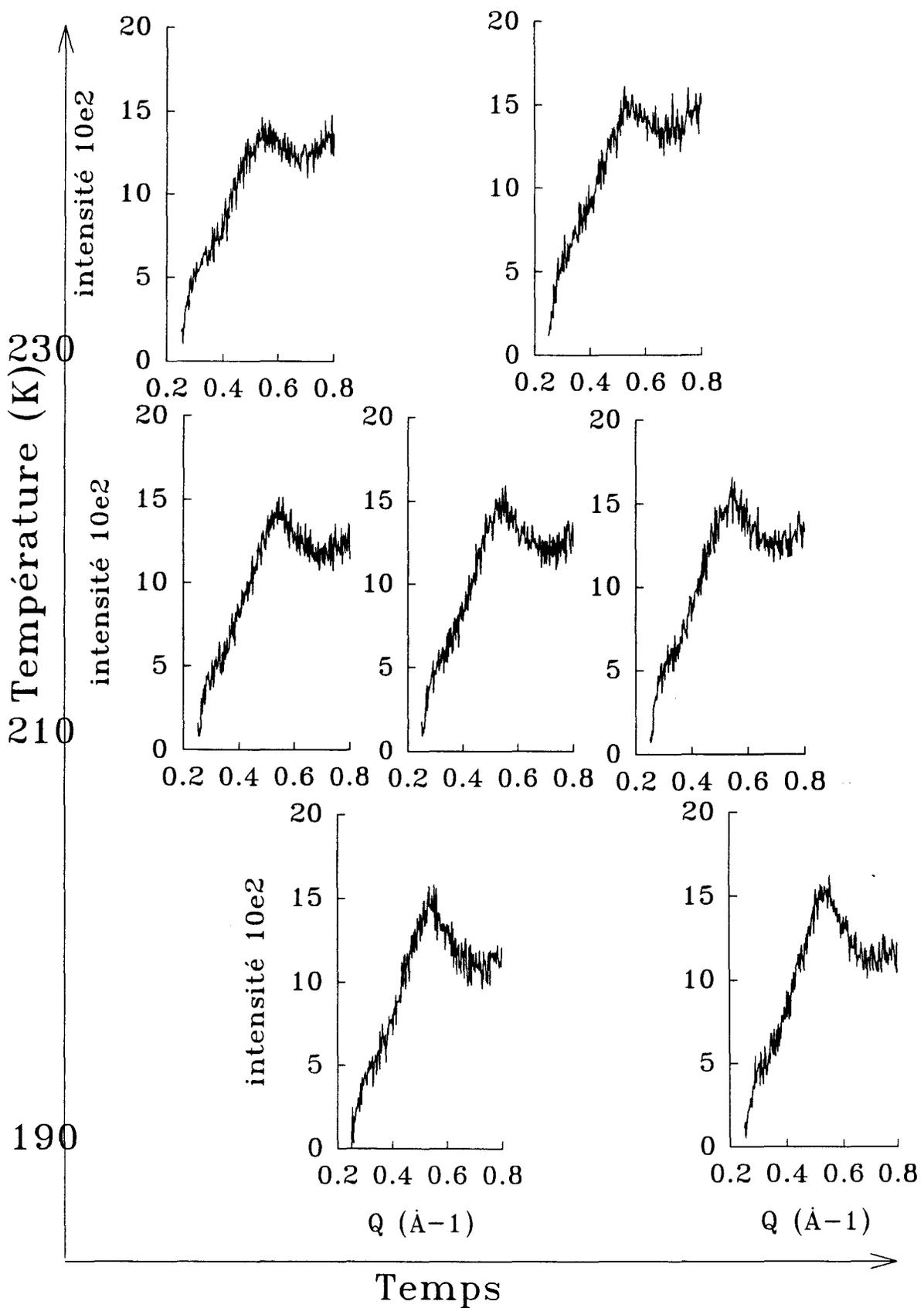


Figure IV-7 : Evolution de l'intensité diffusée au voisinage du précip, enregistrée au cours de cycles thermiques dans le domaine de métastabilité. Il apparait clairement que le précip croit quand la température décroît et décroît si la température croît.

Dans ce paragraphe nous essayons d'éclaircir ce problème. On peut dès à présent noter que si on avait effectivement affaire à un processus de recristallisation on pourrait s'attendre à une évolution temporelle isotherme du processus. Par ailleurs, après un traitement isotherme et réchauffage, on pourrait espérer un développement rapide de cristallisation vers 230 K, là où un exotherme important est observé en D.S.C. Or il n'est rien apparu de tel dans les expériences de diffraction X. Un des caractères essentiels du phénomène de recristallisation est sa non réversibilité dans le domaine métastable : une fois développé, le cristal n'est amené à disparaître qu'à la température de fusion. Nous avons testé ce point en réalisant des cycles thermiques de mesures dans le domaine métastable, et en suivant l'évolution du spectre de diffusion, en particulier au niveau du prépic. Ils sont présentés dans le diagramme Temps-Température de la figure IV-7 de manière à situer l'ordre chronologique dans lequel ils ont été enregistrés. Cette figure met clairement en évidence la réversibilité totale du spectre à toutes températures supérieures à T_g . Ce point est quantitativement mis en lumière par la figure IV-8 qui représente l'évolution correspondante de l'intensité au niveau du prépic sur un bruit de fond extrapolé de part et d'autre.

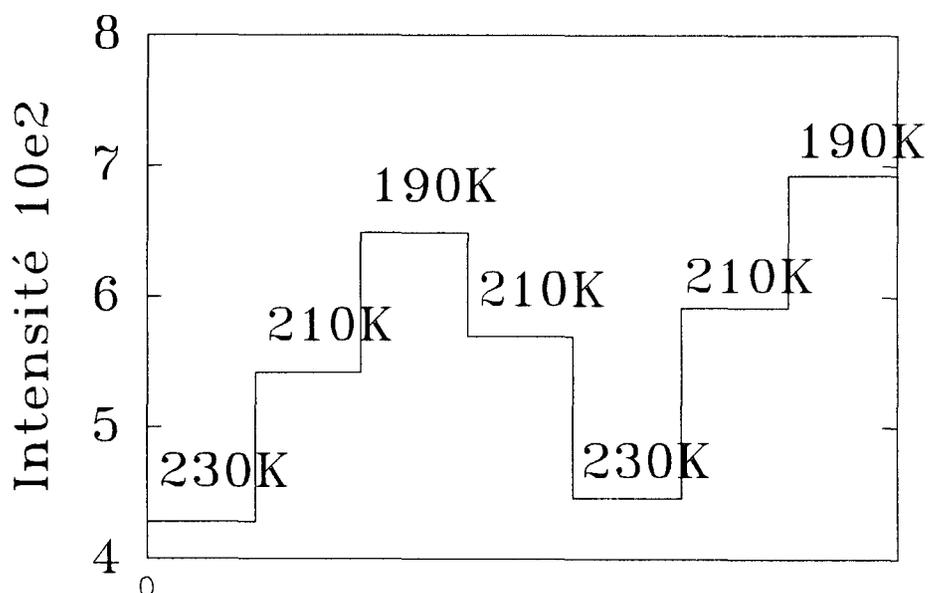


Figure IV- 8: Evolution temporelle au cours de cycles en température de la hauteur du prépic.

En conclusion, de part les évolutions observées, il est clair que le prépic ne peut correspondre à un pic de Bragg résultant d'une nucléation. On peut résumer l'ensemble des observations présentées ci-dessus, de la manière suivante : il se développe un prépic en $Q=0.5 \text{ \AA}^{-1}$:

- ◆ dont l'intensité augmente continûment à l'état liquide sous refroidi, quand T décroît.
- ◆ dont l'intensité varie réversiblement avec la température dans le domaine sous refroidi
- ◆ qui persiste à l'état liquide stable.

Par ailleurs, on ne détecte :

- ◆ Aucune discontinuité à T_m de la dépendance en température de l'intensité du prépic.
- ◆ Aucune évolution temporelle isotherme du spectre dans le domaine sous refroidi. Les différents spectres enregistrés entre T_m et T_g en particulier sont le reflet intrinsèque de la structure du liquide étudié. Ils correspondent donc à un état métastable de ce liquide en équilibre interne.

III Analyse de l'évolution d'un ordre à courte portée se développant dans la méta-toluidine liquide

III-1) Généralités sur l'analyse structurale de spectre de diffusion d' un liquide

Avant d'entamer l'analyse des spectres, nous rappelons très brièvement de quelle manière les informations portant sur l'ordre intermoléculaire sont contenues dans un spectre de diffusion.

\vec{k}_0 et \vec{k} sont respectivement les vecteurs d'onde du rayonnement incident et diffusé, et sont illustré sur le schéma de la figure IV-7. On définit le vecteur de diffusion comme:

$$\vec{Q} = \vec{k} - \vec{k}_o$$

dont le module est

$$|\vec{Q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$$

où λ est la longueur d'onde et θ le demi-angle de diffusion.[6]

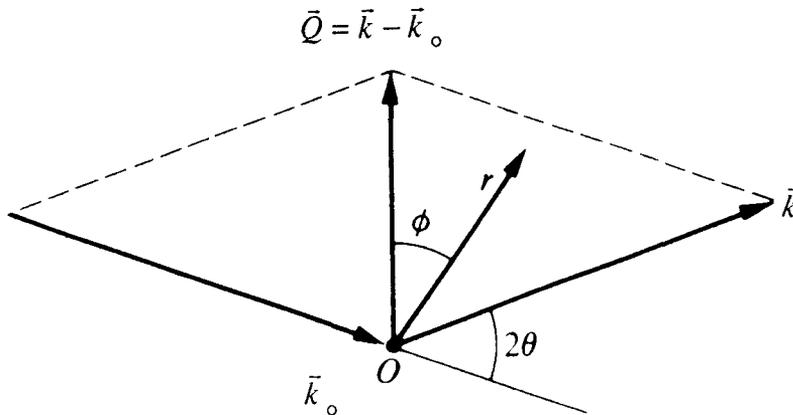


Figure IV- 9 : Représentation schématique d'une expérience de diffraction de rayons X.

Le facteur de structure $S(Q)$ d'une assemblée de molécules diffusantes s'exprime comme [7]:

$$S(Q) = \frac{1}{(\sum f_i(Q))^2} \left\langle \sum_i \sum_j f_i(Q) f_j(Q) \exp(\vec{Q} \cdot \vec{R}_{ij}) \right\rangle$$

Dans cette expression, $f_i(Q)$ est le facteur de diffusion attaché à l'atome i et R_{ij} est la distance séparant les atomes i et j . Les crochets indiquent une moyenne d'ensemble .

Dans le cas d'un liquide moléculaire, la double somme peut être scindée en deux contributions [7]:

$$S(Q) = F_1(Q) + D_m(Q)$$

⇒Le premier terme **F1(Q)** est obtenu en faisant la somme sur tous les atomes d'une même molécules. Il rend donc compte **des corrélations intramoléculaires**.

⇒Le second terme **Dm(Q)** s'obtient en sommant sur les atomes des molécules différentes et permet ainsi d'évaluer **les corrélations intermoléculaires**, en accédant à la fonction de corrélation de paire ($g(r)$) par transformée de Fourier de $Dm(Q)$.

$$4\pi r \rho (g(r) - 1) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q Dm(Q) \sin Qr dQ \quad [8]$$

Le calcul du terme $F1(Q)$ révèle que, sur un spectre de diffusion, le domaine des valeurs de Q inférieures à 4 \AA^{-1} est attribuable aux corrélations inter-moléculaires et celui des valeurs supérieures aux corrélations intra-moléculaires.

L'analyse structurale d'un liquide moléculaire consiste en principe en la détermination de la fonction de corrélation globale $G(r)$ par transformée de Fourier du terme $Dm(q)$. Pour réaliser cette transformée de Fourier dans de bonnes conditions, il est nécessaire de posséder un enregistrement expérimental sur un large domaine de valeurs de Q ($Q > 15 \text{ \AA}^{-1}$).

Dans le cas où la diffusion développe un amas diffus, bien localisé et fin, ce qui est le cas du précipité que développe le spectre de la méta-toluidine à basse température, on peut adopter un point de vue de "physiciens du solide" et tenter une analyse d'ordre local comme c'est le cas dans l'analyse des phénomènes pré-transitionnels [9].

On peut alors considérer ce pic de $S(Q)$ comme une entité individuelle, c'est-à-dire qu'elle correspond à la transformée de Fourier d'une fonction périodique de l'espace réel d'extension limitée. On fait alors l'hypothèse que l'on a localement un ordre à moyenne portée quasi-cristallin. La période de cette fonction dans l'espace cristallin est déterminée par la position Q_0 du pic dans l'espace réciproque :

$$d = \frac{2\pi}{Q_0}$$

La largeur du pic Γ , provient de l'amortissement de l'amplitude des oscillations sur une longueur de cohérence caractéristique notée ξ qui est inversement proportionnelle à Γ comme l'illustre la figure IV-10.

$$\xi \approx \frac{2\pi}{\Gamma}$$

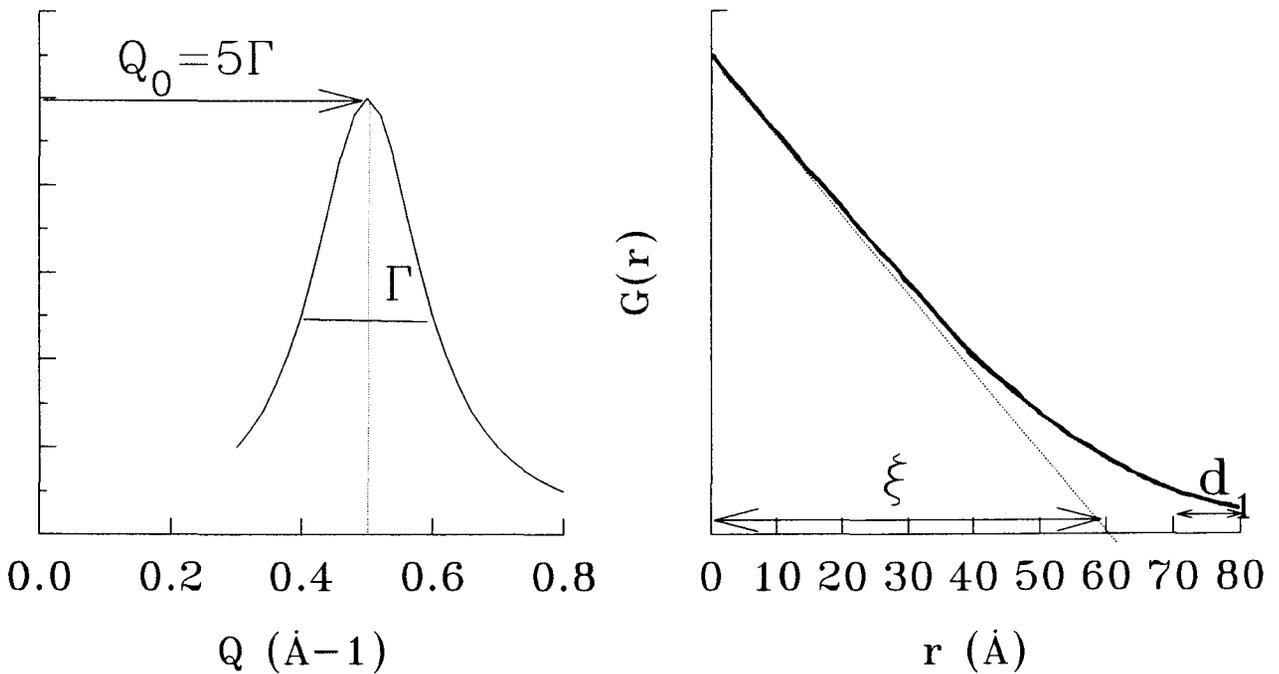


Figure IV-10 : Représentation schématique des propriétés que l'on peut associer à un prépic, dans les espaces réciproques a, et direct b.

Diverses origines peuvent être attribuées à cet amortissement [10]:

- i) un ordre local homogène caractérisé par une fonction de corrélation
- ii) une mise ordre dans un cluster de taille limitée

i) **Sur la base d'une hypothèse de désordre continu**, l'ordre local se développe en moyenne de manière identique à partir de chaque molécule. Il se caractérise par une fonction de type Ornstein Zernicke [11], telle qu'on la rencontre dans la description en champ moyen des phénomènes critiques. La fonction de corrélation de paire est décrite par :

$$G(r) \approx \frac{\exp\left(\frac{-2r}{L(T)}\right)}{r}$$

où $\frac{L(T)}{2}$ est la longueur de corrélation à la température T.

Dans ce cas la forme du spectre autour de la position correspondant au maximum d'intensité est une **lorentzienne** d'expression:

$$\chi(Q, T) = \frac{1}{\left(\frac{1}{L(T)}\right)^2 + (\pi Q)^2}$$

La demi-largeur à mi-hauteur de cette courbe donne la longueur de corrélation

$$L(T) = \frac{1}{\pi} \Gamma^{-1}(T)$$

Ce schéma prédit donc une évolution de l'intensité au pic de diffusion comme le carré de l'inverse de la largeur du pic.

ii) **L'autre hypothèse extrême est celle de micro domaines** parfaitement ordonnés du point de vue orientationnel mais d'extension limitée. Cela peut être modélisé par un cube d'arête a . Dans une direction principale $Q=(h,0,0)$, la fonction d'interférence s'exprime par :

$$G(Q)^2 = L^6 \frac{\sin^2(\pi \times L \times h)}{(\pi \times L \times h)^2}$$

La demi-largeur de cette courbe donne la dimension du domaine

$$L(T) = 0.44 \times \Gamma^{-1}(T)$$

dans ce dernier cas, on prédit une évolution de l'intensité comme la puissance 6 de l'inverse de la largeur à mi-hauteur.

Pour les faibles valeurs de Q , on peut assimiler la fonction d'interférence à une **gaussienne** :

$$G(Q)^2 = \exp\left(-\frac{(\pi \times Q \times L)^2}{5}\right)$$

Le diamètre du domaine est alors

$$L(T) = 0.577 \times \Gamma^{-1}(T) [6]$$

III-2) Similitude avec un spectre de la phase stable cristalline

Le domaine où se développe le pic principal est sensible aux effets intermoléculaires. Nous avons montré, au tout début de ce chapitre, que la structure particulière du spectre est inhérente à l'état liquide et ne peut être imputée à la diffraction par des noyaux cristallins. Nous allons cependant montrer qu'il existe une corrélation étroite entre le spectre de la phase cristalline et celui du liquide métastable, plus nette encore à l'approche de T_g . Ce point est mis en évidence sur la figure IV- 11 qui rassemble les spectres du liquide et de la phase cristalline α , enregistrés à la même température.

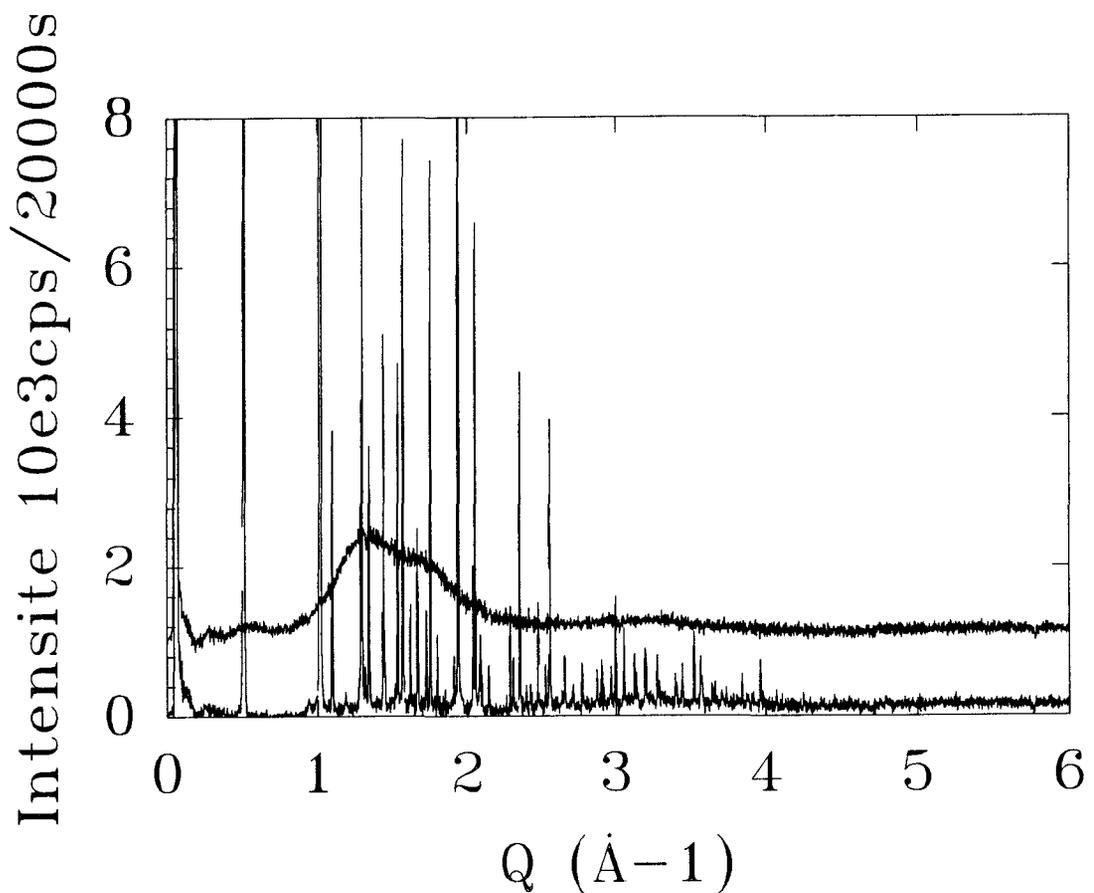


Figure IV-11 : Superposition des spectres de diffusion du liquide, et de diffraction de la phase α enregistrés à la même température.

On note que :

- ◆ Les pics de Bragg intenses du cristal sont rassemblés dans le domaine angulaire où, justement on attend dans le liquide la prééminence des corrélations inter-moléculaires ($Q < 4 \text{Å}^{-1}$).

- ◆ Le domaine angulaire du pic principal du liquide correspond à celui de la forêt de pics de Bragg. La présence de l'épaule situé aux plus grands angles est en particulier très nettement corrélé à l'existence de nombreux pics de Bragg rapprochés dans le cristal.

- ◆ Le pic de Bragg isolé de petits angles ($Q = 0.5 \text{Å}^{-1}$), correspondant à la plus grande distance inter-réticulaire, coïncide avec le maximum du prépic.

Cette parenté entre le prépic et le premier pic de Bragg apparaît également dans le parallélisme d'évolution en fonction de la température de leur position. On déplore une incertitude importante sur la localisation du maximum du prépic à haute température. Cependant on peut noter que ces derniers sont tous les deux très peu sensibles à la température, comme en témoigne la figure IV-12.

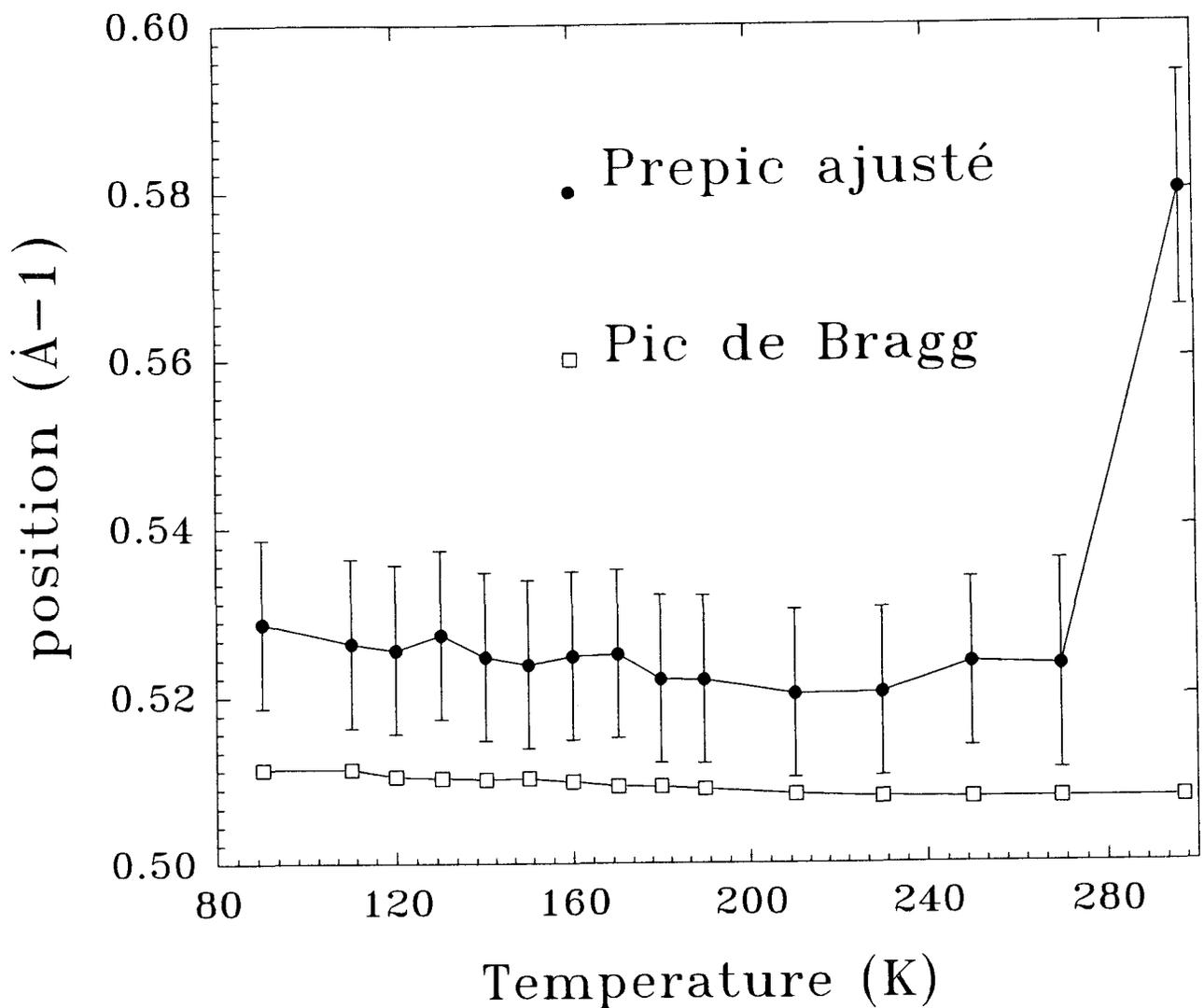


Figure IV-12 : Evolutions en température de la position du maximum du prépic et de la première raie du spectre de diffusion de la phase α .

On peut clairement attribuer ce pic à l'existence de corrélations intermoléculaires qui sont réminiscentes de la structure cristalline, sans toutefois qu'il y ait de confusion possible avec l'existence de fluctuations hétérophases. L'ordre correspondant mettrait en jeu des répétitions périodiques de motifs moléculaires, répétition caractérisée par une translation de longueur équivalente à la plus grande translation de la maille cristalline.

On est amené à conclure qu'il s'agit de la manifestation d'un ordre local homogène se développant dans le liquide métastable. L'apparence de l'existence locale de l'invariance par translation sous tend, dans ce type de système moléculaire, la nécessité d'existence d'un ordre local d'orientation des molécules. On peut imaginer qu'il s'agit d'un ordre du type de celui qui se développe en phase para électrique à l'approche d'un point de Curie, ordre décrit par des fonctions de corrélations de type Ornstein Zernicke.

III-3) Analyse

α)Hypothèse d'ordre local quasi-cristallin de type α

Ces considérations nous ont amenés à tenter un ajustement à toutes les températures étudiées du prépic sur une gaussienne, puis une lorentzienne comme le suggèrent les modèles de référence. Nous avons, pour cela, considéré que le bruit de fond évolue linéairement avec Q.

Du simple point de vue des spectres, les deux types d'ajustement peuvent reproduire grossièrement la forme du prépic comme l'illustre la figure IV-13. La différence essentielle apparaît dans la hauteur compatible du bruit de fond, on note cependant que, dans les deux cas, il n'y a pas un ajustement parfait de $I(Q)$ dans les ailes. On ne peut donc espérer, à partir de la seule forme des spectres trancher entre un modèle ou un autre.

◆ Evolution en température de l'intensité

L'évolution de l'intensité au pic déduit de l'ajustement sur une gaussienne est donné figure IV-13. On note une évolution notable de l'intensité quand la température décroît jusqu'à T_g . La courbure vers le haut de l'ensemble du diagramme suggère même un comportement divergent. Cette tendance ce bloque à T_g . 30 K en dessous de T_g , apparaît une diminution d'intensité attribuable probablement à la formation de fissures dans le matériau.

◆ Evolution de la largeur

Compte tenu de l'incertitude sur l'évaluation de la largeur à mi-hauteur, on ne peut déceler d'évolution systématique en température de la largeur du prépic corrélée à l'évolution notable de l'intensité.

Entre T_m et T_g , l'intensité augmente d'un facteur 4. Si on se réfère à un modèle Ornstein Zernicke d'ordre local, on attendrait alors une diminution de la largeur d'un facteur 2 ($I(L)=L^{-2}$) qui devrait être décelable malgré l'incertitude importante ($\frac{\Delta\Gamma}{\Gamma} \approx 25\%$). On peut donc en déduire qu'un tel modèle est incapable de rendre compte de l'évolution.

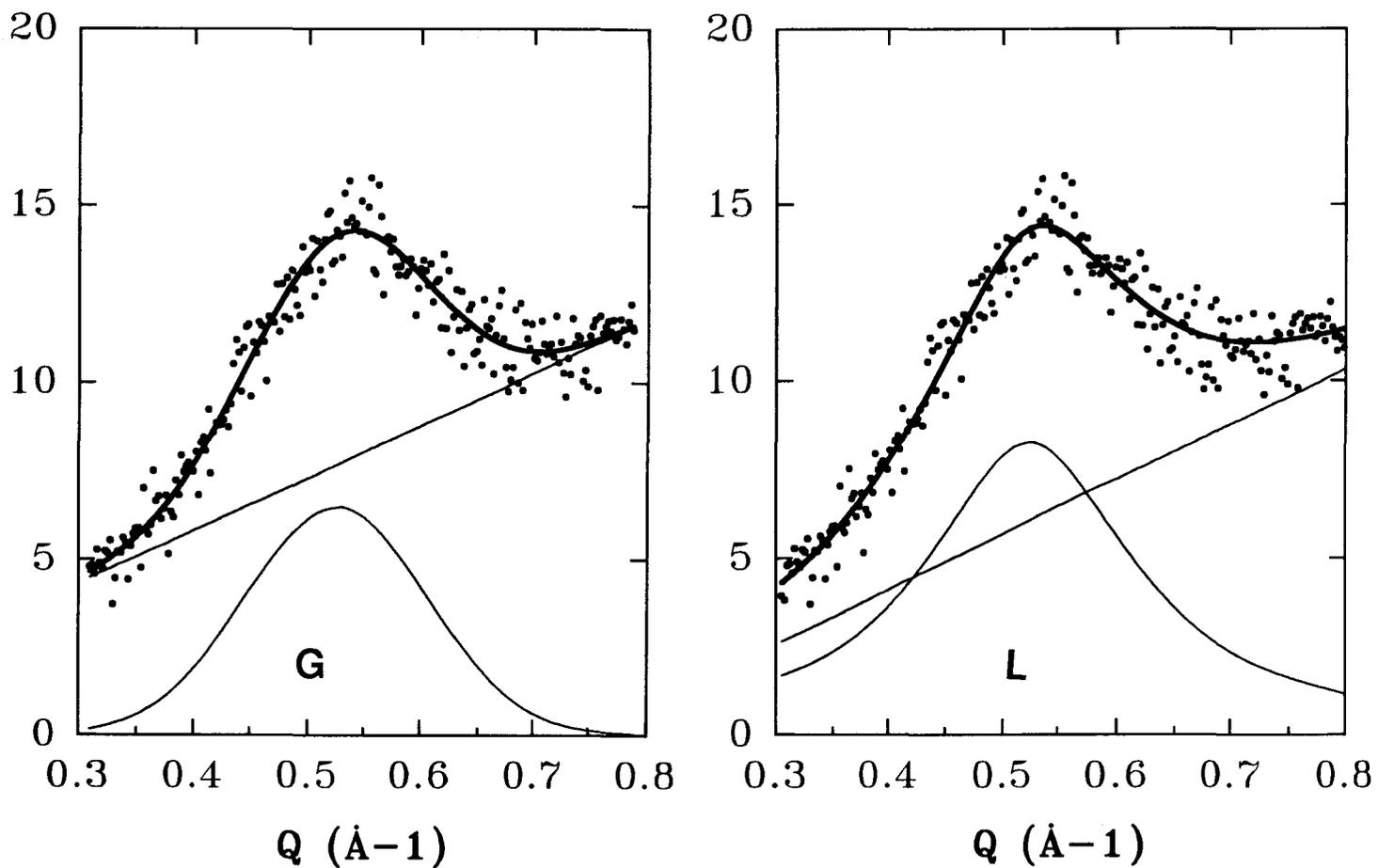


Figure IV-13 : Ajustements de l'intensité au voisinage du maximum du prépic ($T=190$ K), sur une gaussienne puis une lorentzienne.

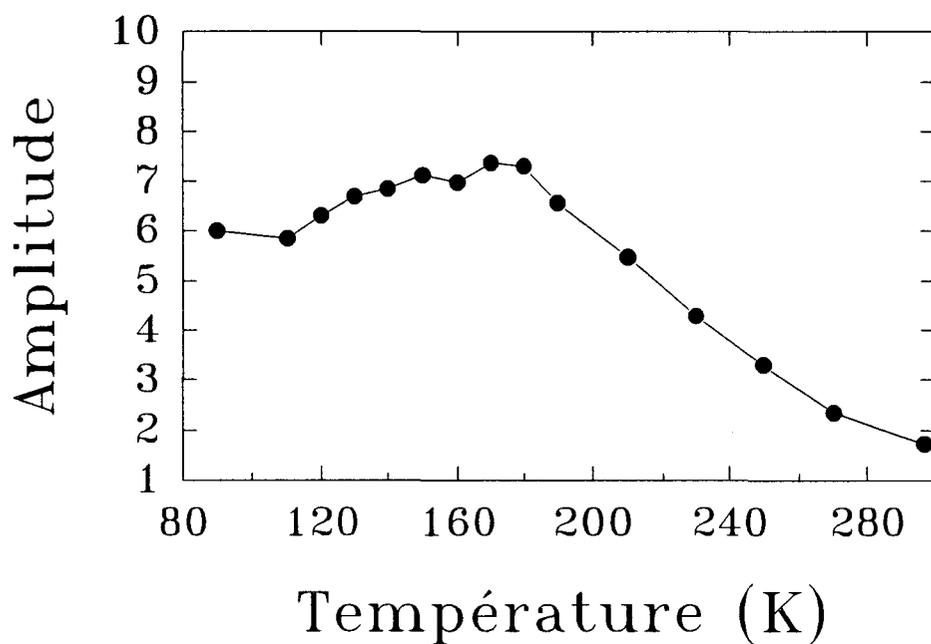


Figure IV-14 : Evolution en température de l'intensité au pic déduit de l'ajustement sur une gaussienne.

Il n'est pas exclu qu'un modèle prévoyant une plus forte évolution de intensité $I(L)$ en fonction d'une longueur caractéristique L , $I(L) \sim L^{-x}$ avec $2 < x < 6$ soit compatible avec nos mesures

β) Coexistence d'ordres locaux de type α et β .

Nous avons tenté un autre mode d'ajustement du prépic suggéré par les trois remarques suivantes :

◆ A toute température, il y a un décalage léger entre la position du pic de Bragg isolé, développé en phase α , et le maximum du prépic à l'état liquide.

◆ Au refroidissement, l'intensité du prépic augmente de façon plus que significative alors que sa largeur n'évolue quasiment pas.

◆ Une observation attentive des spectres sur un domaine angulaire plus étendu révèle une modulation systématique d'intensité. Il apparaît une légère augmentation d'intensité dans tous les spectres vers 0.35 \AA^{-1} aux petits angles qui donne l'apparence d'un épaulement sur le prépic entre 0.3 \AA^{-1} et 0.5 \AA^{-1} . Or, il s'agit précisément de la zone où se développe les deux premiers pics de Bragg β_1 et β_2 (voir figure III-29) de la phase métastable β décrite précédemment.

Cela laisse penser que la structure révélée par le prépic pourrait être la mémoire locale des structures cristallines α et β simultanément.

Nous avons donc tenté un ajustement sur trois gaussiennes de l'ensemble du spectre aux petits angles centrées sur les positions imposées des pics β_1 , β_2 , et α .

Comme le montre la figure IV-15, on obtient un ajustement d'excellente qualité.

Une analyse plus fine pourrait porter sur l'évolution comparée des intensités des couples (α , β_1 , β_2) et sur leurs largeurs.

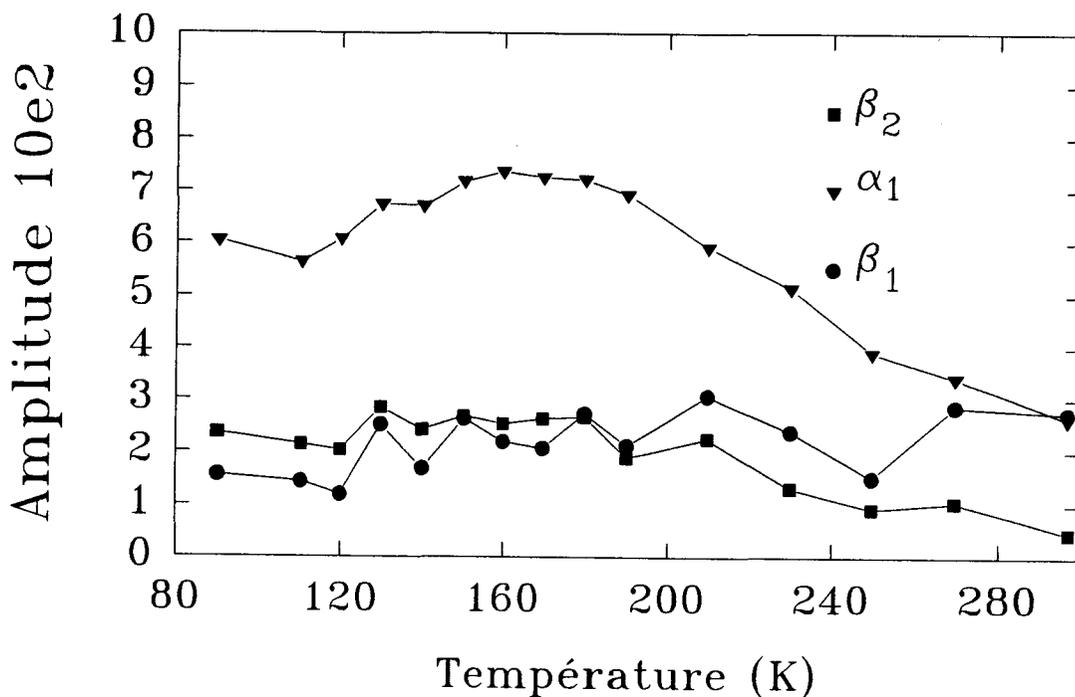
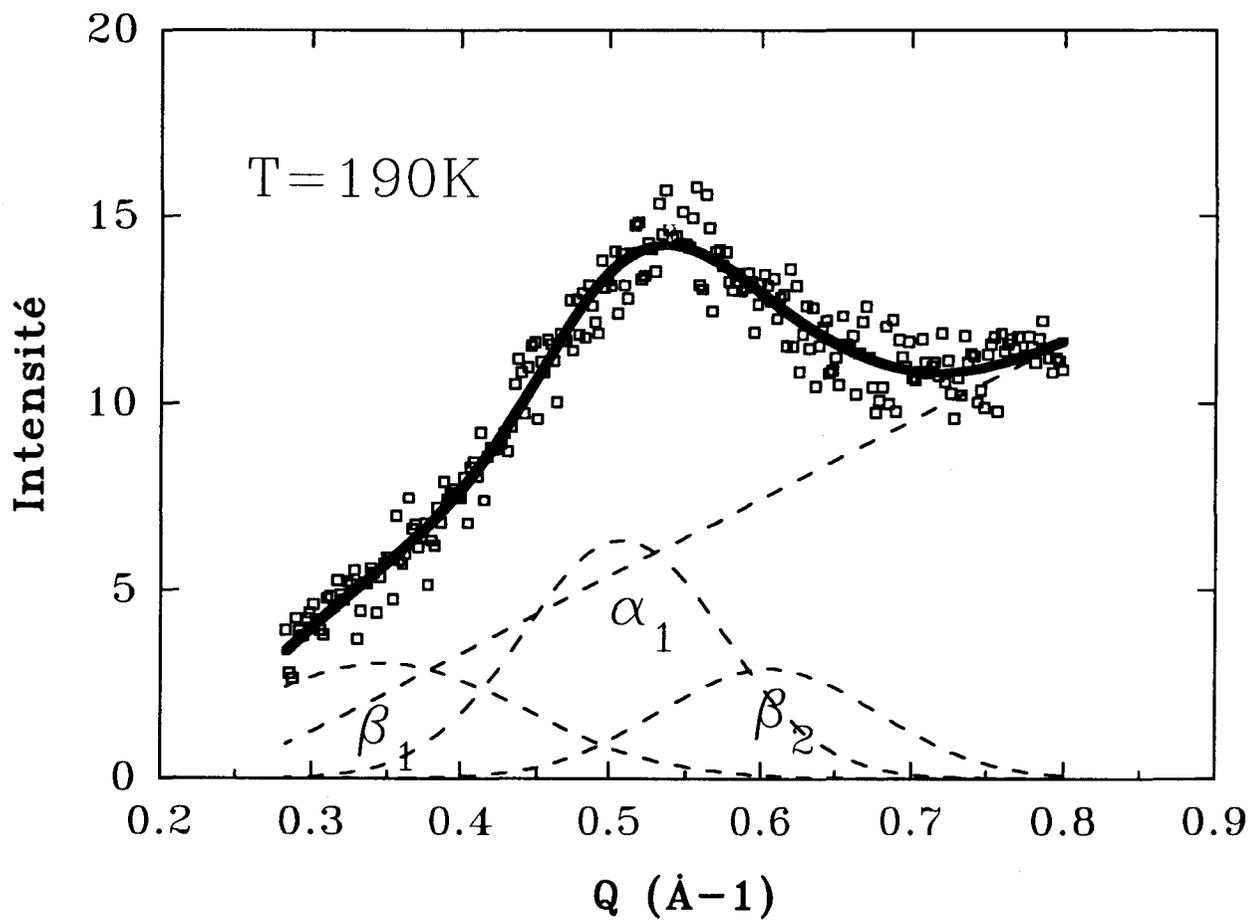


Figure IV-15 : Ajustement sur trois gaussiennes de l'ensemble du spectre aux petits angles centrées sur les positions imposées des pics β_1 , β_2 et α
Evolution en température de l'intensité des trois gaussiennes.

γ) tentative de mise en évidence d'une singularité

Si on se réfère à un modèle d'évolution d'ordre local, l'augmentation de l'intensité du prépic à l'approche de T_g évoque l'accroissement critique de l'intensité diffusée près d'une transition du 2^{ième} ordre.

La question de l'existence d'une singularité thermodynamique dans les verres est une question ouverte. Il en est de même de l'existence d'une longueur de corrélation divergente à basse température. Nous avons cherché si l'évolution en température du prépic permettait de détecter une telle singularité. Nous nous sommes pour cela inspirés des analyses de diffusion critique tel qu'on les mène au voisinage des transitions ordre-désordre des alliages [13] ou des points spinodaux quand la transition est du premier ordre.

Dans ce cadre, on considère que la fonction de diffusion $S(Q)$ associée au seul prépic est la transformée de Fourier de la fonction de corrélation des entités diffusantes qui s'ordonnent localement à basse-température.

$$S(Q) \propto \sum_{\mathbf{r}} \left(\left\langle \mu_0 \mu_{\mathbf{r}} \right\rangle - \left\langle \mu_0 \right\rangle \left\langle \mu_{\mathbf{r}} \right\rangle \right) \exp(i\bar{Q} \cdot \bar{r})$$

D'après le théorème de fluctuation dissipation, qui associe la susceptibilité généralisée $\chi(Q)$ à la fonction de corrélation, on peut encore écrire.

$$S(Q) = kT\chi(Q)$$

Près d'une transition de phase du second ordre ou au voisinage d'un point spinodal, on attend une divergence de $\chi(Q)$ au voisinage du point de l'espace réciproque Q_0 , caractérisant le mode de répétition périodique qui se développe localement. En champ moyen, on prévoit alors une évolution critique en température de

$\chi_{Q_0}(T)$ comme

$$\chi_{Q_0}(T) \approx \frac{1}{(T - T_c)}$$

où T_c désigne la température critique.

Nous avons testé cette hypothèse en traçant l'évolution en température de la susceptibilité généralisée déduite de l'intensité $I(Q_0)$ mesurée au maximum d'intensité du prépic ajusté sur une lorentzienne :

$$\chi^{-1}(Q_0 \approx 0.5 \text{ \AA}^{-1}) = \frac{T}{I(Q_0)}$$

La courbe représentative est tracée sur la figure IV-16

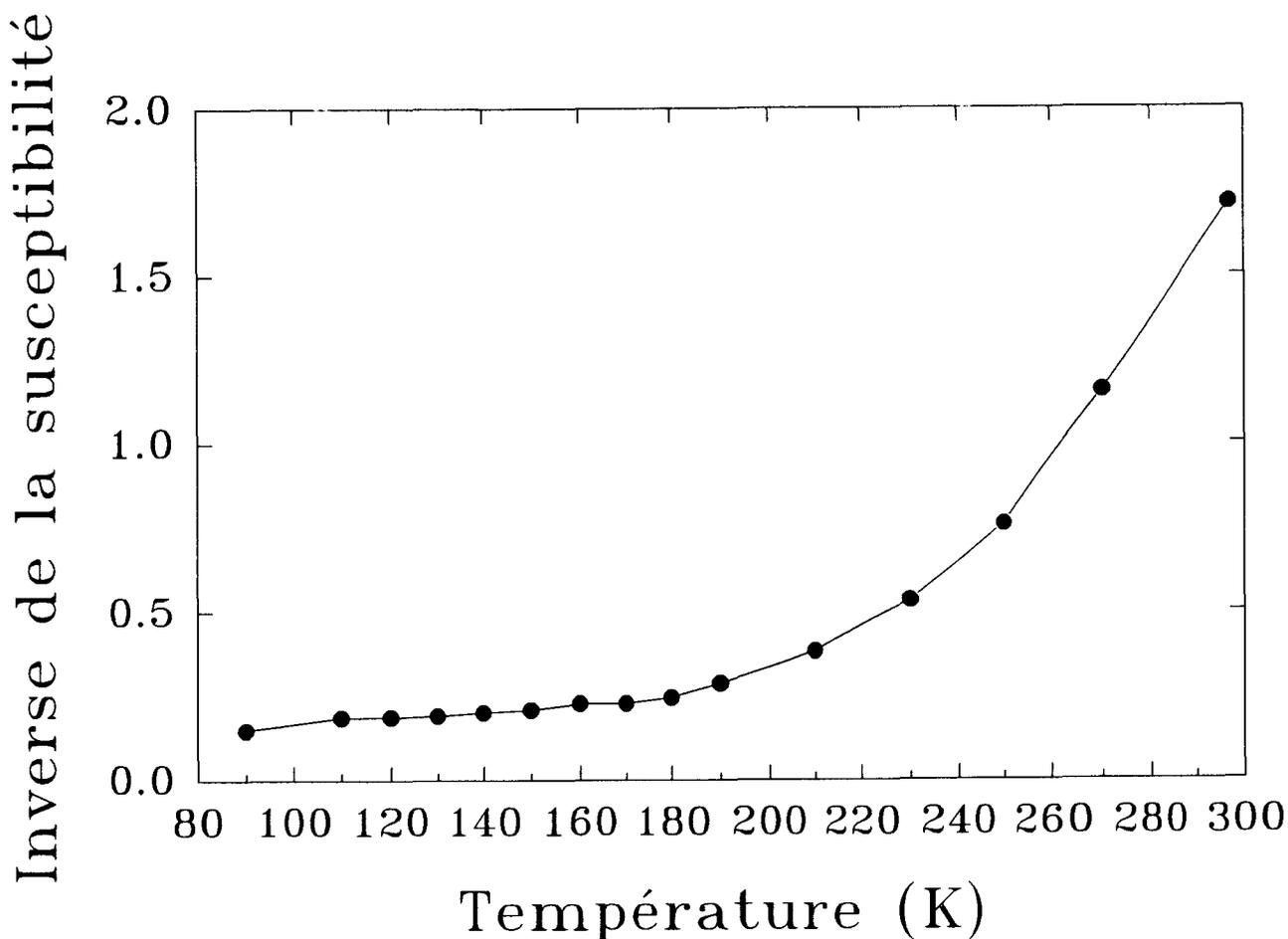


Figure IV-16 : Evolution en température de l'inverse de la susceptibilité généralisée.

A l'approche de T_g , cette courbe révèle naturellement le blocage d'intensité.

Pour $T > T_g$, on note une évolution linéaire seulement pour $T > 250$ K.

Par contre, dès l'entrée du liquide dans le domaine métastable, on note une déviation systématique de la courbe qui ne permet pas de déceler par simple extrapolation l'existence d'une singularité proche de T_g .

Cette courbe met en évidence l'intervention d'un phénomène de blocage pour une température assez supérieure à T_g .

Bibliographie

- [1] Jackle, Report on progress in Physic, vol 49, p171(1986)
- [2] Bizid A, Defrain A, Bellissent R, Tournand G, J Physique, vol 39, p554 (1978)
- [3] Abraham FF, J Chem Phys, vol 43, p139 (1965)
- [4] Steinhart PJ, Nelson DR, Ronchetti M, Phys Rev B, vol 28,p784 (1983)
- [5] Paalman HH, Pings CJ, J of Applied Physics, vol 33, 8, p2635 (1962)
- [6] Guinier A, Théorie et techniques de la radiocristallographie.
- [7] Powles JG, Adv in Physics, vol 22, p1 (1973)
- [8] Dore JC, Inst Phys Conf Ser No101, p1 (1989)
- [9] Elliott SR, Physics of amorphous, Longman Scientific et Technical, 2nd Edition (1989).
- [10] Descamps M, Caucheteux C, J Phys C, Solid State Phys, vol 20, p5073,(1987)
- [11] Stanley E, Introduction to phase transition and critical phenomena, Clarendon Press.
- [12] Ludwig KF, Stephenson GB, Jordanswelt JL, Phys rev lett, vol 61, p 1859 (1988).

**Chapitre 5 : Etude par calorimétrie
et par diffraction des rayons X
d'un autre benzène disubstitué :
le méta-crésol**

I Introduction

Ce chapitre concerne l'étude du méta-crésol. Sa molécule se compose d'un cycle benzénique auquel sont rattachés un radical méthyl et un hydroxyde. Il appartient donc à la famille des benzènes di-substitués, au même titre que la méta-toluidine.

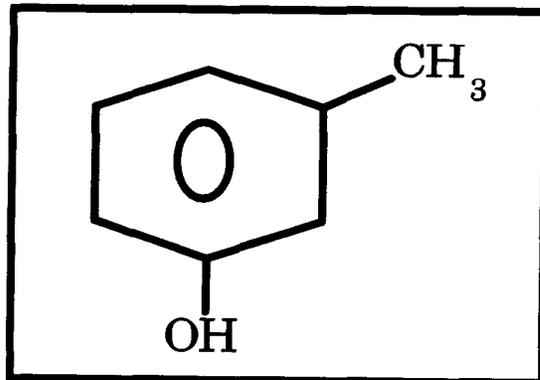


Figure V-1 : Représentation schématique de la molécule de méta-crésol.

Les propriétés thermodynamiques en phase condensée des crésols ont été déterminées par L Mbazé Meva'a et A Lichanot [1]. Les grandeurs de fusion ont été reportées dans le tableau V-2:

	T fusion (K)	ΔH de fusion (kJ/mol)	ΔS de fusion (J/mol.K)
Para-crésol	307.2	11.8	38
Ortho-crésol	303.9	14.8	49
Méta-crésol	280.6	9.1	32

Tableau V-2 : Propriétés thermodynamiques de fusion des crésols [1].

La transition vitreuse du méta-crésol se produit à $T_g=198.6K$ [2]. Dans cet article, la température de Kauzman est estimée à 168K.

La position méta des substituants entraîne comme pour la méta-toluidine, une gêne stérique ce qui favorise la vitrification [2].

Le radical hydroxide laisse présager l'existence de liaisons hydrogènes plus fortes que dans la méta-toluidine [2].

En outre, le rapport $\frac{T_g}{T_K}$ du méta-crésol vaut 1.17 [3]. Il est quasiment égal à celui de la méta-toluidine, qui est de 1.18. Ce sont les valeurs les plus faibles connues à ce jour. Il s'agit, d'après CA Angell et al [3], d'une indication de leur caractère fragile.

Ces divers points montrent sa parenté avec la méta-toluidine. La connaissance de la structure cristalline du méta-crésol, déterminée par C Bois [4], nous a aidé à interpréter l'ordre à moyenne portée qui se développe en phase liquide. Nous verrons que ces informations seront précieuses pour interpréter les éléments révélés par l'investigation menée sur la méta-toluidine.

◆ Le premier paragraphe consiste en une étude calorimétrique permettant la caractérisation du composé. nous avons précisé l'aptitude de ce composé à vitrifier ou à cristalliser. Cette étude nous a amené comme dans la méta-toluidine à mettre en évidence un polymorphisme très riche impliquant plusieurs phases en compétition. Nous proposons un diagramme de Gibbs décrivant les transformations de phases de ce système.

◆ Une investigation par diffraction des rayons X des phases liquides stable et sous refroidies ainsi que de l'état cristallin, similaire à celle menée sur la métatoluidine fait l'objet du second paragraphe. La confrontation de nos résultats à ceux de l'analyse structurale sur monocristaux [4], nous permet de proposer une caractérisation de l'ordre local se développant à l'état liquide dans la méta-toluidine et le méta-crésol.

II - Diagramme de phase du méta-crésol

Nous avons mené une étude calorimétrique du méta-crésol de manière à préciser son diagramme de phase (fusion-polymorphisme) et les conditions de vitrification.

II-1) Condition de vitrification

La figure V-2 présente le thermogramme de la remontée en température ($V = 20 \text{ K/min}$) après une trempe à 173K depuis l'ambiante où il est à l'état liquide. Ce dernier révèle le saut de C_p relatif à la transition vitreuse à $T_g = 196,6\text{K}$, ce qui confirme les valeurs obtenues précédemment [2].

Il s'agit de la plus haute température de transition vitreuse T_g , mise en évidence dans la famille des benzènes di-substitués supérieure de près de 100K à celle de la méta-fluorotoluène [2]. D'après Angell, cela semble indiquer la présence de liaisons hydrogène, dans le méta-crésol. A ce sujet, nous signalons que ce même auteur a noté dans l'évolution du C_p au réchauffage, l'existence, 80 K au dessus de la transition vitreuse, d'une anomalie endothermique de faible intensité mais étalée sur une vingtaine de K. Pour, les auteurs de l'article, cette anomalie révèle la présence de liaisons hydrogène fortes au sein du système.

L'amplitude du saut de C_p à la transition vitreuse est importante et semble comparable à celui de la méta-toluidine figure II-13 ou de l'o-terphenyl [5]. A première vue, cette observation devrait tendre à classer le méta-crésol parmi les liquides fragiles. Toutefois, Angell et al [2] ont noté que des liquides relativement forts, mais se caractérisant par la présence de liaisons hydrogène fortes, peuvent présenter un saut de C_p important à la transition vitreuse.

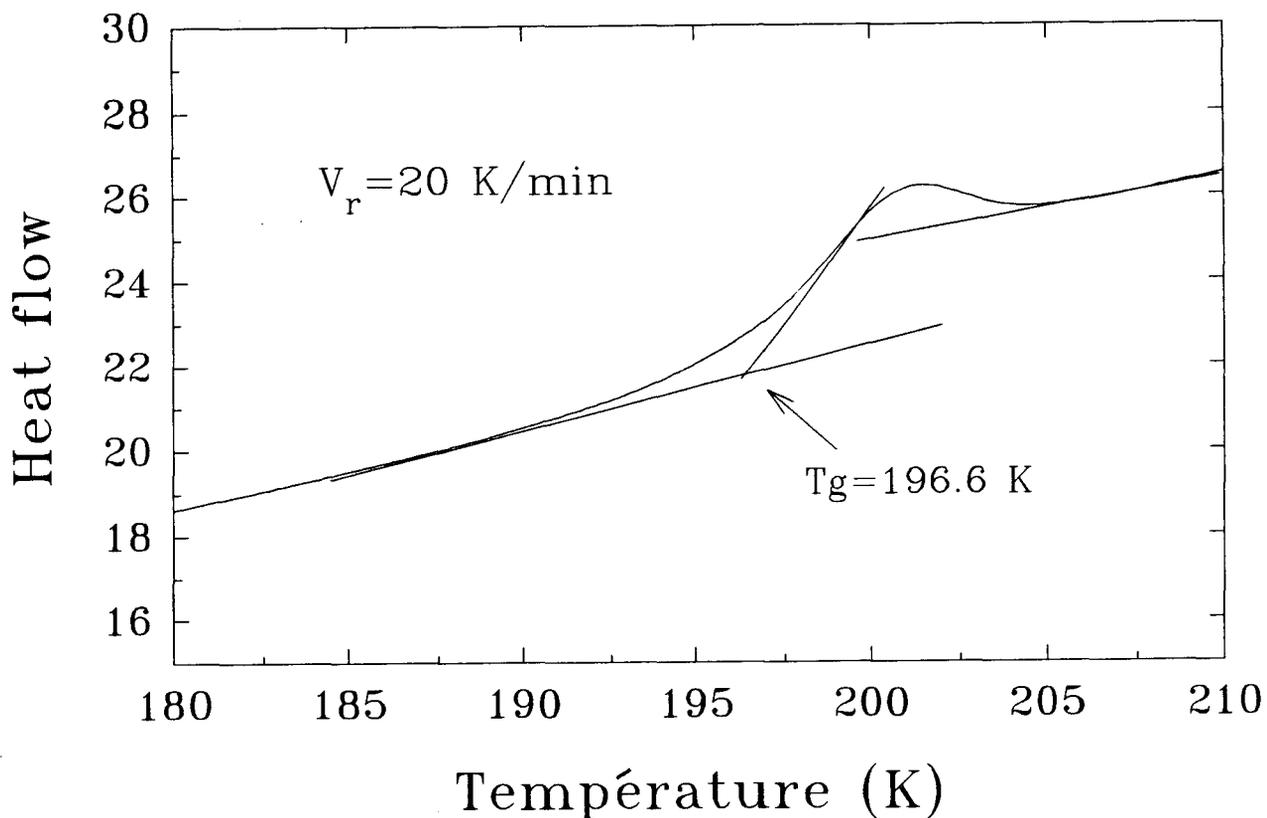


Figure V-2 : Thermogramme de la remontée en température à la vitesse de 20K/min après une trempe à 173 K.

II-2) Polymorphisme à l'état cristallin

Pour préciser l'aptitude du méta-crésol à cristalliser, et étudier son diagramme de phase, nous l'avons soumis à plusieurs traitements thermiques impliquant des descentes en température jusqu'au domaine vitreux ($T_g=196$ K) à différentes vitesses de balayage (20 K/min et 5 K/min) et en intercalant des étapes intermédiaires de vieillissement.

α) Cycle composé d'une descente et d'une remontée en température à $V_r=20K/min$

La figure V-3 présente les thermogrammes obtenus au refroidissement et au réchauffage. Au refroidissement, à cette vitesse, on ne note pas de cristallisation, mais l'existence à $T = 196$ K du saut de C_p (*), révélant le passage de l'échantillon de l'état liquide sous refroidi à l'état de verre.

Au réchauffage, on observe la transition vitreuse à $T_g=196.6K$. A $T=238.18K$, un pic exothermique d'intensité importante traduit la recristallisation de l'échantillon.

Sa forme irrégulière suggère un mécanisme de transformation imbriqué plus complexe.

A plus haute température, on note la présence de deux pics endothermiques, aux températures 264.04K et 266.8K. Le premier est précédé d'un épaulement. La fusion se manifeste dans le grand pic endothermique à $T_1=275.41$ K.

Tous les accidents du thermogramme V-3, révèlent un diagramme assez complexe impliquant certainement plusieurs phases cristallines. En particulier, la nature des premiers pics endothermes n'est pas claire. Ils peuvent aussi bien correspondre à des fusions monotropes de plusieurs phases qu'à des conversions solide-solide.

Pour tenter de préciser le mécanisme de transformations impliquant ces diverses phases cristallines, nous avons fait subir à l'échantillon un balayage lent après vieillissement prolongé à une température $T=272.82$ K un peu inférieure à celle de fusion mais supérieure à celle du massif constitué des deux petits pics. De là, on peut espérer faire cristalliser le système dans la phase cristalline stable à haute température et révéler des transformations cristal-cristal à partir de cette phase.

β) Balayage lent du système partiellement cristallisé

La figure V-4 présente le thermogramme obtenu au cours de la descente lente à 173 K de l'échantillon, ayant préalablement séjourné à une température inférieure à celle de fusion. On note deux pics exothermiques, très espacés, d'intensité assez faibles et se produisant aux températures :

$$T_a = 258 \text{ K}, T_b = 233 \text{ K}.$$

La suite du thermogramme ne révèle aucun accident, en particulier aucun saut de C_p pouvant révéler une transition vitreuse, ce qui confirme que l'échantillon est totalement cristallisé.

Au réchauffage (figure V-4), on note l'absence du saut de C_p , caractéristique de la transition vitreuse. A l'inverse, on retrouve la trace des deux pics, à $T=264$ K et $T=266$ K, révélés lors du balayage rapide et précédant le pic de fusion (figure V-3). Les enthalpies impliquées dans ces deux pics sont de l'ordre de grandeur de celles mise en jeu à T_a et à T_b au refroidissement.

Il semble que les deux pics obtenus pour les deux sens de balayage, bien que décalés, traduisent deux transformations probablement réversibles. Etant donné la condition de préparation initiale de l'échantillon, ce sont certainement des transitions de type solide-solide.

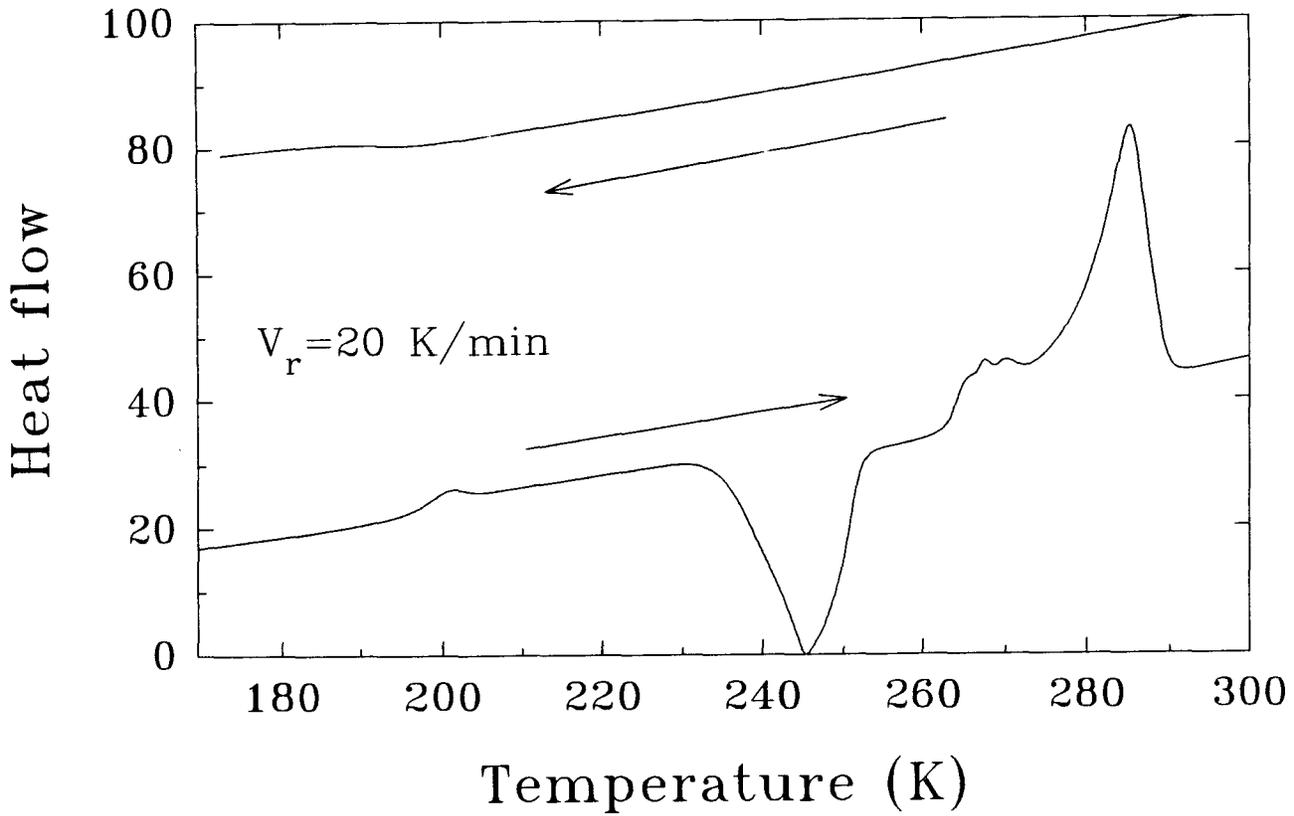


Figure V-3 : Thermogrammes enregistrés à la descente et à la remontée en température à la vitesse $V = 20$ K/min.

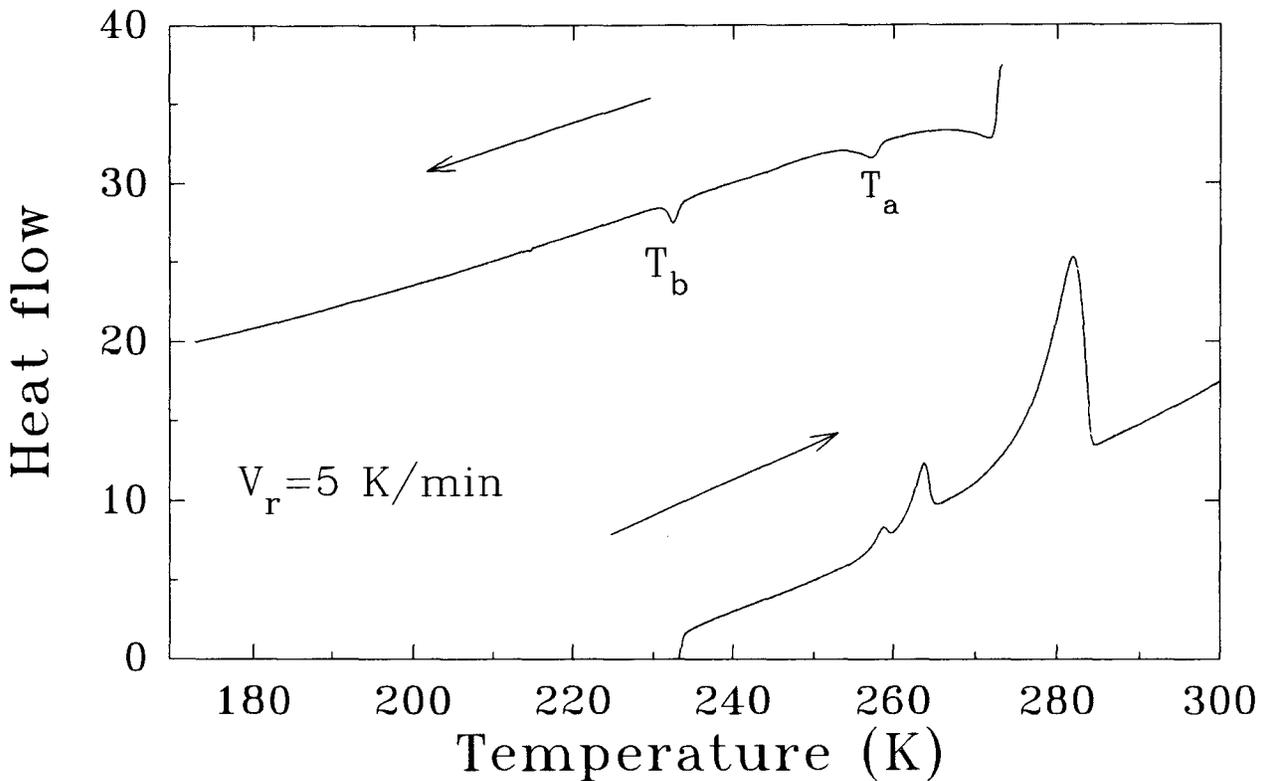


Figure V-4 : Thermogrammes enregistrés à la descente et à la remontée en température à la vitesse $V = 5$ K/min.

Le diagramme de Gibbs pouvant décrire cette situation, est schématisé sur la figure V-5. Il implique très probablement trois phases α , β et γ . Les températures de transition du 1^{er} ordre mise en jeu, $T_{\gamma\beta}$ et $T_{\beta\alpha}$, sont très proches mais présentent un retard important au refroidissement.

Il ne faut pas exclure totalement la possibilité d'une fusion monotrope tout au moins pour l'une des deux phases γ ou β lors de la remontée en température (figure V-4).

Cette première investigation du diagramme de phase du méta-crésol révèle un polymorphisme riche impliquant des transitions proches et également proches de la fusion. Les phases en cause sont donc d'enthalpies libres voisines. Elles manifestent toutes des aptitudes au sous-refroidissement importantes.

Comme pour la méta-toluidine, il est troublant de constater l'existence dans ce composé vitrifiable de phases en compétition. Se pose la question générale du rôle essentiel d'une telle compétition dans l'aptitude à vitrifier et dans le processus de gel lui-même.

Le méta-crésol semble être un bon candidat pour étudier cet aspect de la dualité diagramme de phase cristallin relativement à l'aspect vitreux. Une première approche consiste à confronter l'ordre cristallin (où les ordres cristallins) à l'ordre local éventuellement détectable dans le liquide. C'est ce que nous présentons dans le paragraphe suivant.

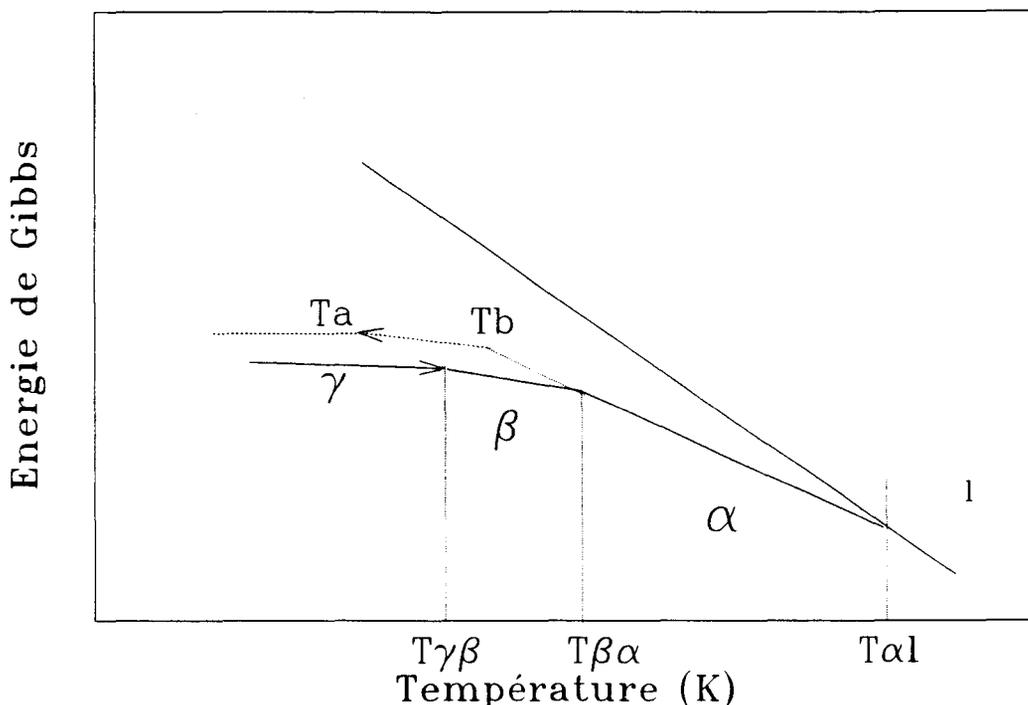


Figure V-5 : Proposition de diagramme de Gibbs impliquant les phases cristallines du méta-crésol vues au refroidissement et au réchauffage.

III - Investigations par diffraction des rayons X des états stables et métastables du méta-crésol:

Nous avons entamé un étude en température du méta-crésol par diffraction des rayons X.

III-1) Etude de la phase cristalline

α) Rapels concernant la structure cristalline

La structure cristalline du méta-crésol a été résolue par C. Bois [4], et pour les besoins de notre étude, nous en présentons ici les principaux résultats.

Il est utile de rappeler les conditions d'obtention des cristaux signalés par ces auteurs, car étant donné le polymorphisme que nous venons de mettre en évidence, il révèle une ambiguïté sur la nature de la phase dont la structure a été publiée.

Il est signalé dans la publication que les monocristaux qui ont fait l'objet de cette étude, ont été obtenus par introduction dans le liquide surfondu à la $T = 265$ K de germes obtenus par trempe à la température de l'azote. Les enregistrements ont eu lieu à 173 K.

A partir de ces seules informations et de notre expérience du système, nous ne comprenons pas le mode d'obtention des germes cristallins. Compte tenu du polymorphisme décrit dans le dernier paragraphe, on peut imaginer que les enregistrements sont à attribuer à la phase α sous-refroidie, ou à la phase γ , ce qui est envisageable si les transitions basse température du 1^{er} ordre sont suffisamment peu énergétiques et n'entraînent pas la destruction au refroidissement des monocristaux préparés à plus haute température.

La phase cristalline du méta-crésol, obtenue dans ces conditions, est monoclinique, de groupe P21/c. La maille élémentaire contient 24 molécules.

Ses paramètres sont :

$$a = 25.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$b = 6.14 \pm 0.06 \text{ \AA}$$

$$c = 33.06 \pm 0.2 \text{ \AA}$$

$$\beta = 133.9 \pm 0.2^\circ$$

La figure V- 6 illustre la position des 6 molécules dans un quart de maille (plan (\bar{a}, \bar{c})). Le point important de cette étude est la mise en évidence de chaînes de molécules reliées entre elles par des liaisons hydrogène (symbolisées en pointillés sur la figure V-7). L'existence de ces dernières est confirmée par les distances entre atomes d'oxygène. On a deux séries de chaînes non équivalentes qui s'établissent parallèlement à l'axe binaire. La première est formée des molécules V, IV II (notées sur la figure V-6). La deuxième concerne les molécules III, I* (déduite de I par l'opération de symétrie $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$) VI. La cohésion du cristal est donc supérieure suivant \bar{b} qui coïncide avec la direction d'allongement des cristaux. Les trois liaisons issues d'un même oxygène sont coplanaires et leur plan est voisin de celui de la molécule. L'implication des molécules et des liaisons est représentée sur la figure V-7.

Des liaisons de Van der Waals assurent la cohésion du cristal. En effet, les distances interatomiques les plus courtes entre molécules voisines n'appartenant pas à une même chaîne sont 3.48 et 3.49 Å.

β) Obtention et indexation d'un spectre de diffraction de la phase cristalline du méta-crésol

Nous avons suivi par diffraction des rayons X un échantillon de méta-crésol, au cours d'un refroidissement lent ($\cong 5$ K/min).

La figure V-8 présente le spectre de diffraction enregistré à 258 K après une descente en température par palier, depuis l'ambiante. Il se compose de raies fines et intenses concentrées dans le domaine angulaire $[20^\circ, 40^\circ]$ en 2θ , à l'exception des quelques raies isolées et se situant aux petits angles.

L'indexation du spectre a été réalisée en confrontant les distances d_{hkl} observées, aux d_{hkl} calculés dans l'hypothèse d'une structure monoclinique avec les paramètres de l'étude structurale [4] :

Le tableau V-9 met en coincidence les valeurs de d_{hkl} calculées et observées, ainsi que des indices correspondants pour les raies de petits angles, qui nous seront utiles pour établir une confrontation avec le spectre du liquide.

Il est à noter que l'étalonnage a été réalisé à partir d'un spectre de silicium qui ne donne de raies que pour $2\theta > 24^\circ$.

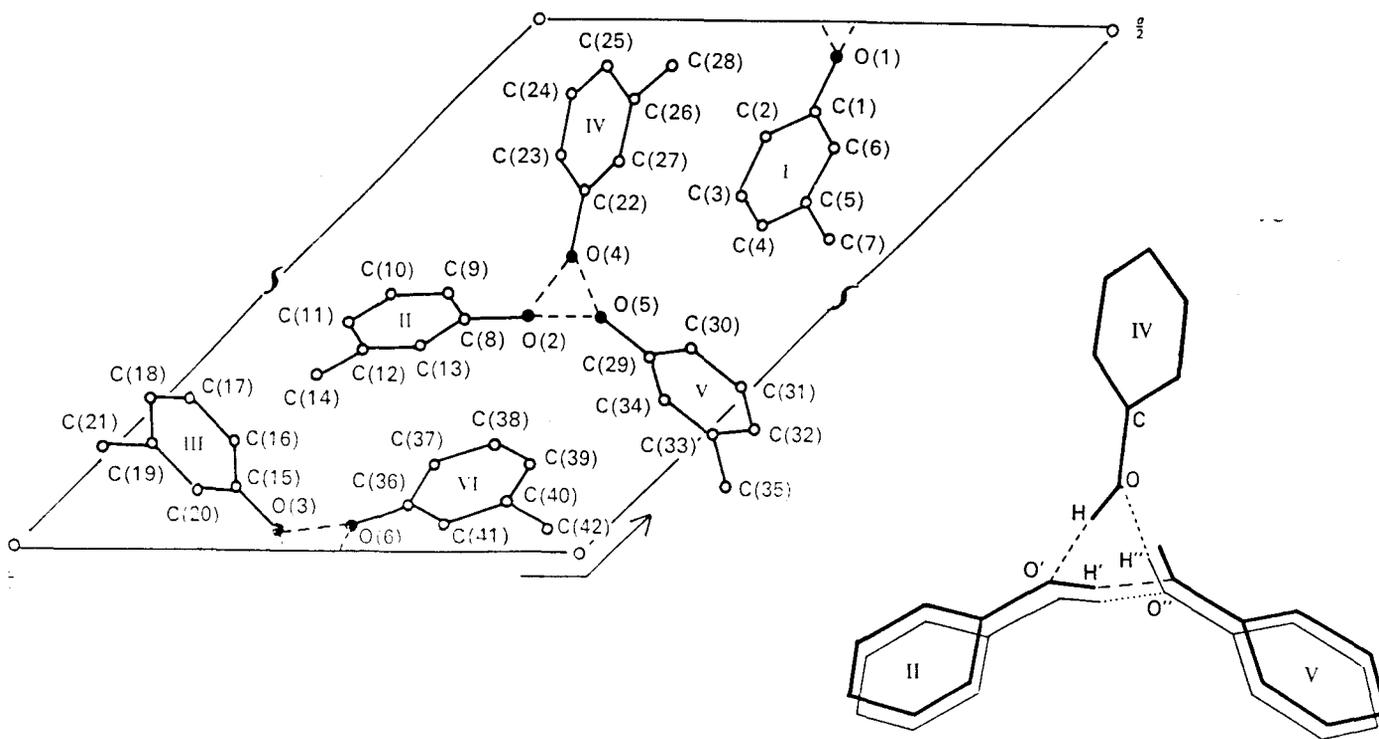


Figure V-6 : Représentation schématique de la position de 6 molécules dans le plan (\bar{a}, \bar{c}) , réduit au quart tirée de [4].

Figure V-7 : Représentation schématique des liaisons hydrogènes liant les molécules de méta-crésol tirée de [4].

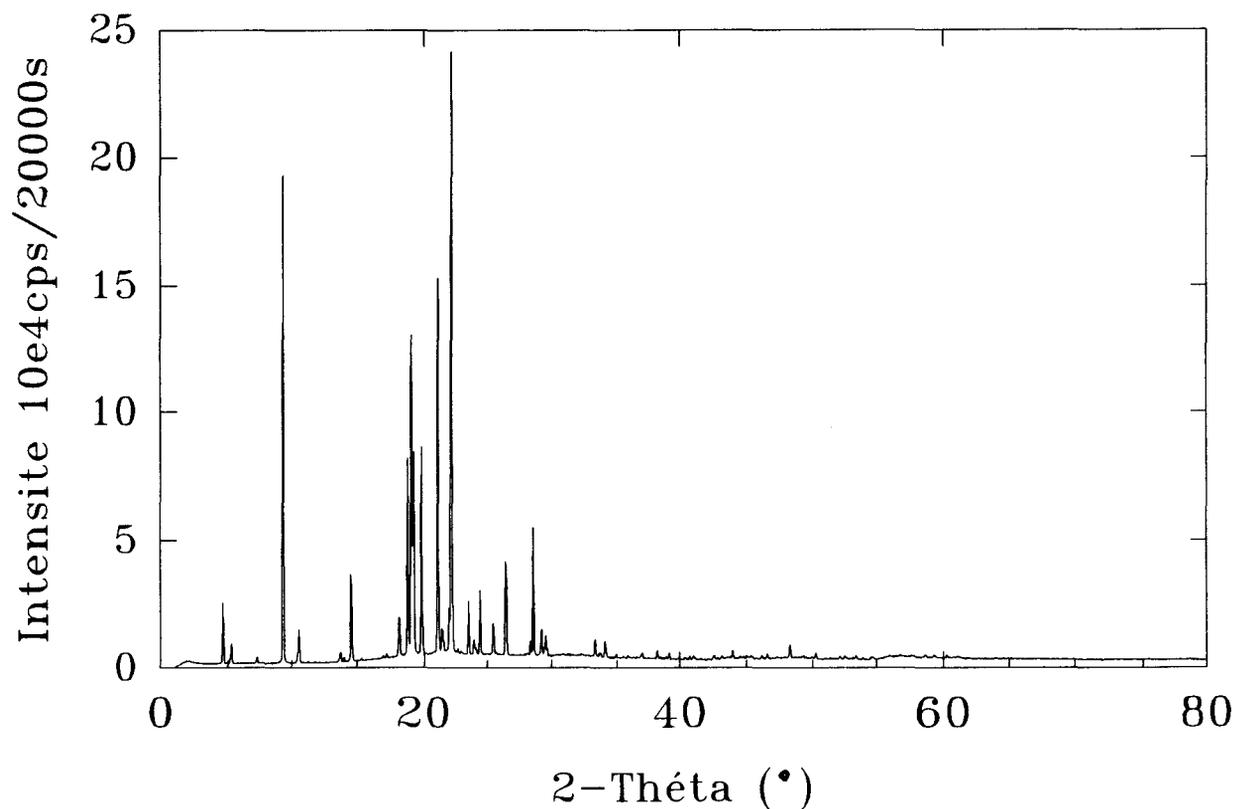


Figure V-8 : Spectre de diffraction X cristallin du méta-crésol obtenu après une descente en température à 258 K.

Par conséquent, on ne peut espérer une grande précision aux petits angles où justement le méta-crésol donne des raies intenses. Pour palier à cet inconvénient, nous nous sommes aidés du calcul du facteur de structure pour l'identification des raies les plus intenses.

2th observées	2th calculées	d _{hkl} observées	d _{hkl} calculés	(h,k,l)	F _{h,k,l} estimés
4.57	4.73	19.19	18.66	100	21.54
5.18	5.35	17.04	16.5	-102	18.82
-	6.87	-	12.85	-202	2.82
7.16	7.41	12.23	11.92	002	13.81
9.27	9.47	9.47	9.33	200	98.05
10.53	10.53	8.39	8.8	-302	17.41
10.6	10.72	8.36	8.24	-204	44.88
-	11.242	-	7.87	-102	18.78
11.27	11.39	7.84	7.76	-304	12.54
11.8	12.05	7.49	7.34	-104	10.31
13.71	13.78	6.45	6.42	-404	52.13
14.53	14.23	6.05	6.14	300	6.22
14.8	14.835	5.98	5.97	-111	73.82
14.8	14.836	5.98	5.97	-402	3.2
14.8	14.863	5.98	5.96	004	81.46
14.8	14.9	5.98	5.94	011	37
14.8	15.2	5.98	5.83	110	29.98
15.25	15.4	5.80	5.75	-112	40.53
15.25	15.6	5.80	5.68	202	11.81
15.25	15.99	5.80	5.54	-212	37.68

Tableau V-9 : Comparaison entre les distances inter-réticulaires déterminées expérimentalement et calculées à partir de :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2 \sin^2 \beta} + \frac{k^2}{c^2} + \frac{l^2}{c^2 \sin^2 \beta} - \frac{2lh \cos \beta}{ac \sin^2 \beta}}}$$

**compte tenu des extinctions du groupe P21/c, soit h 0 l avec l=2n+1
et 0 k 0 avec k=2n+1**

Nous présentons figure V-10 le spectre du méta-crésol indexé de cette manière.

La confrontation des intensités observées au facteur de structure calculé montre un bon accord général. Cependant, on déplore des effets d'orientations préférentielles, non métrisables en raison du mode de cristallisation.

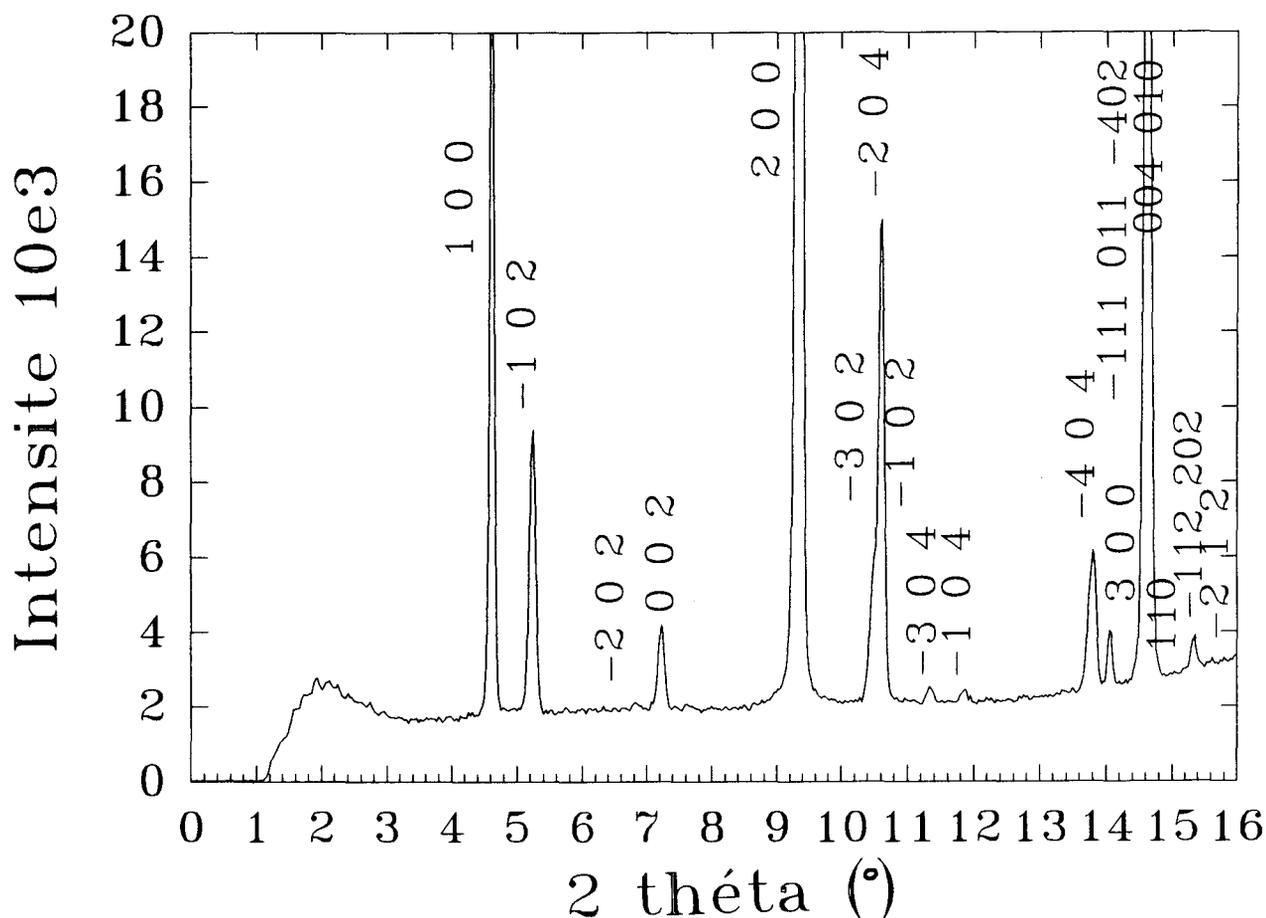


Figure V-11 : Spectre de la phase cristalline du méta-crésol, enregistré à 180K, et indexé.

γ) Fusion de la phase cristalline du méta-crésol.

Nous avons suivi au réchauffage l'intensité de quelques raies. L'évolution en température reportée sur la figure V-11 est mise en parallèle avec le thermogramme obtenu au réchauffage (figure V-3).

On note un étalement de la transition de la fusion, qui, à la simple vue de l'évolution en température des raies, pourrait même évoquer une transition du second ordre. En fait, en comparant au thermogramme, il révèle des effets préfusionnels étalés qui sont peut être à mettre en relation avec l'existence de liaisons hydrogène.

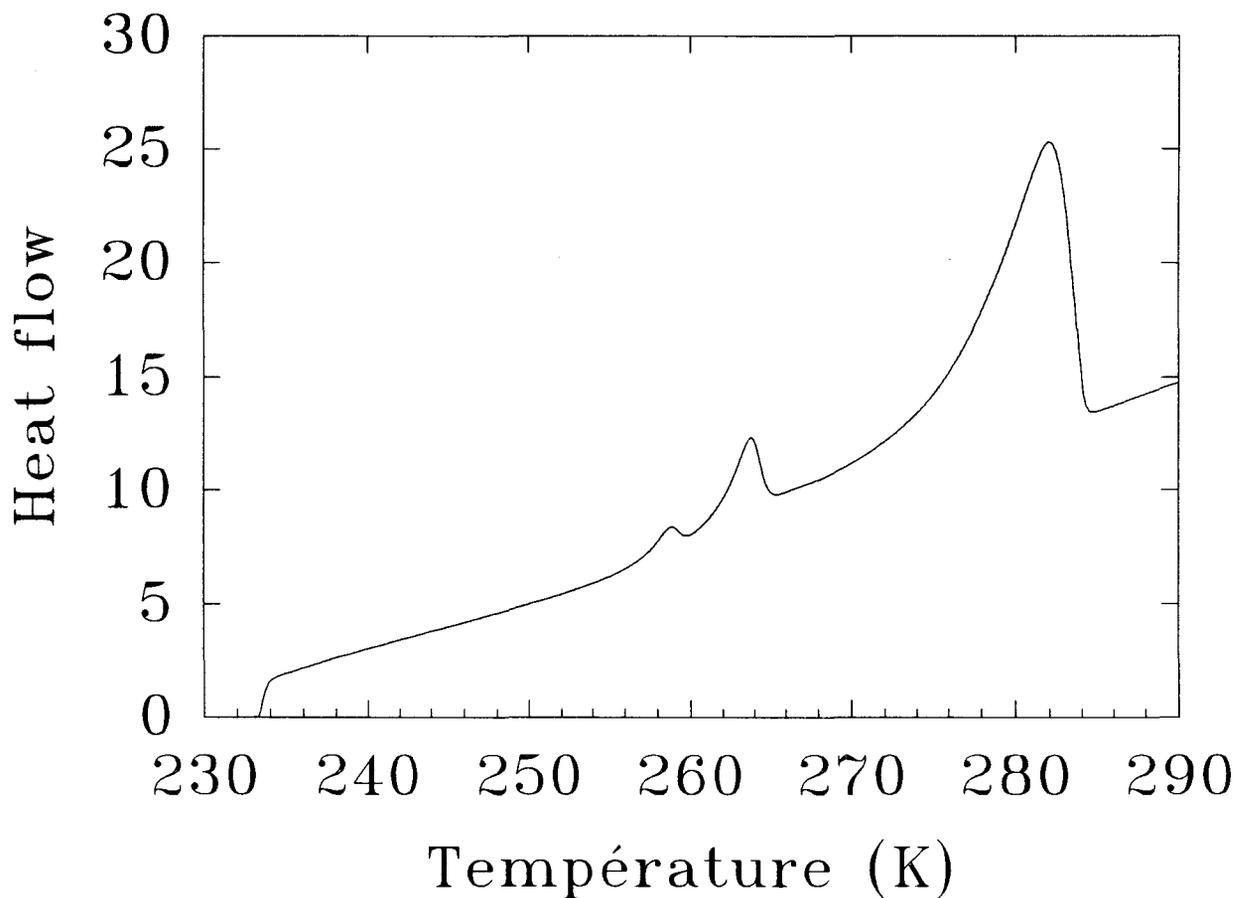
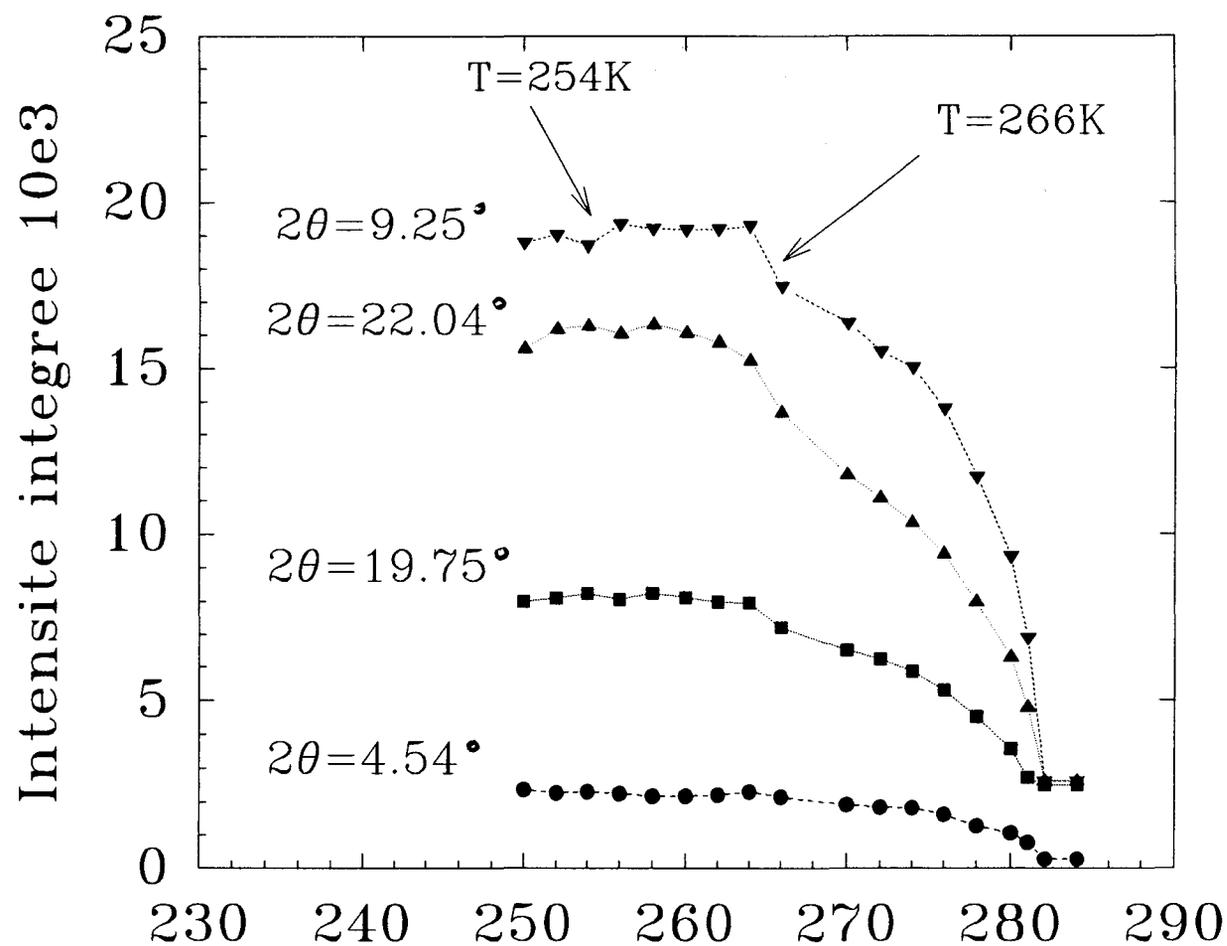


Figure V-12 :Evolution en température de quelques raies du spectre de la phase cristalline du méta-crésol, confontée au thermogramme de DSC enregistré lors d'une remontée en température (5 K/min).

De plus, il apparaît deux accidents à 263 K et à 252 K, communs à toutes les raies et qui sont vraisemblablement à mettre en relation avec les deux pics endothermiques précédant celui de fusion.

III-2) Etude des états liquides stable et métastable.

L'évolution en température du système a été suivie par diffraction de rayons X et par palier de température de l'ordre de 20 K de 413 K à 250K. A chaque palier de température et après stabilisation de la température un spectre de diffusion est enregistré durant 20000s.

L'étude en température a nécessité l'emploi d'un jet d'air chaud réglé pour les températures supérieures à la température ambiante (T_a), et du cryostat pour les températures inférieures à T_a . Ces deux techniques mettent en jeu des environnements différents. Dans chaque cas nous avons corrigé les spectres par soustraction des contributions de ces environnements. Nous verrons qu'après correction, il y a continuité des évolutions des accidents caractéristiques du spectre. Cependant, il n'y a pas raccord parfait possible, en particulier aux très petits angles des intensités mesurées par ces deux techniques. Nous n'avons pu trouver d'explication satisfaisante à ce désaccord qui a empêché toute analyse structurale par transformée de Fourier. Nous estimons que les variations en Q représentative de l'échantillon sont fiables à partir de $Q=0.3\text{\AA}^{-1}$

α) Description de l'évolution en température des spectres de diffusion.

L'ensemble des spectres corrigés, enregistrés entre 413 K et 250 K , et tracés en fonction du module du vecteur de diffusion $|\bar{Q}| = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda}$, est représenté sur la figure V-12.

◆ Domaine d'équilibre du liquide $T_m < T < 413\text{K}$.

Le domaine de stabilité de l'état liquide a été exploré grâce à l'enregistrement de spectres de diffusion, à six températures différentes comprises entre 413 K et l'ambiante.

Le spectre de diffusion du liquide, enregistré à 413 K, se compose d'un pic principal intense dont le maximum se situe à $Q_1 \approx 1.22 \text{ \AA}^{-1}$, ce qui correspond dans l'espace réel à une distance égale de $\frac{2\pi}{Q_1} \approx 5.14 \text{ \AA}$. Aux plus grands angles de diffusion, on remarque la présence de deux faibles épaulements sur le pic principal vers $Q_2 \approx 1.69 \text{ \AA}^{-1}$, puis celles de deux pics secondaires, moins intenses, respectivement situés à $Q_3 \approx 3.25 \text{ \AA}^{-1}$ et $Q_4 \approx 5.4 \text{ \AA}^{-1}$.

Lors de la descente en température, on observe :

- le développement d'un amas diffus, très nettement séparé du pic principal, et situé aux plus petits angles, au voisinage de $Q = 0,49 \text{ \AA}^{-1}$.

A 333 K, l'amas diffus donne naissance à un pic bien défini. Son maximum se situe à $Q_{pp} = 0.51 \text{ \AA}^{-1}$ à $T = 363 \text{ K}$. Sa position et son comportement montre qu'il s'agit bien d'un prépic.

- le déplacement important du pic principal vers les grandes valeurs de Q .
- une légère augmentation de l'intensité diffusée dans le domaine angulaire $3.5 \text{ \AA}^{-1} > Q > 2 \text{ \AA}^{-1}$.

◆ **Domaine de métastabilité du liquide $T < T_m$.**

Nous avons poursuivi le refroidissement de l'échantillon en deçà de la température de fusion. Le méta-crésol présente un domaine de métastabilité restreint par rapport à la méta-toluidine. Sur les spectres de diffusion enregistrés à $T = 285 \text{ K}$, 270 K , 250 K , les évolutions relevées ci-dessus se poursuivent. On note de plus, le développement de l'épaulement du pic principal.

La présence d'un prépic dans le spectre de diffusion du méta-crésol, montre une parenté de structure avec la méta-toluidine liquide.

β) Position des raies par rapport au spectre du liquide

La figure V-13 présente les spectres de la phase liquide sous-refroidie et cristalline du méta-crésol, enregistrés à la même température. Cette superposition

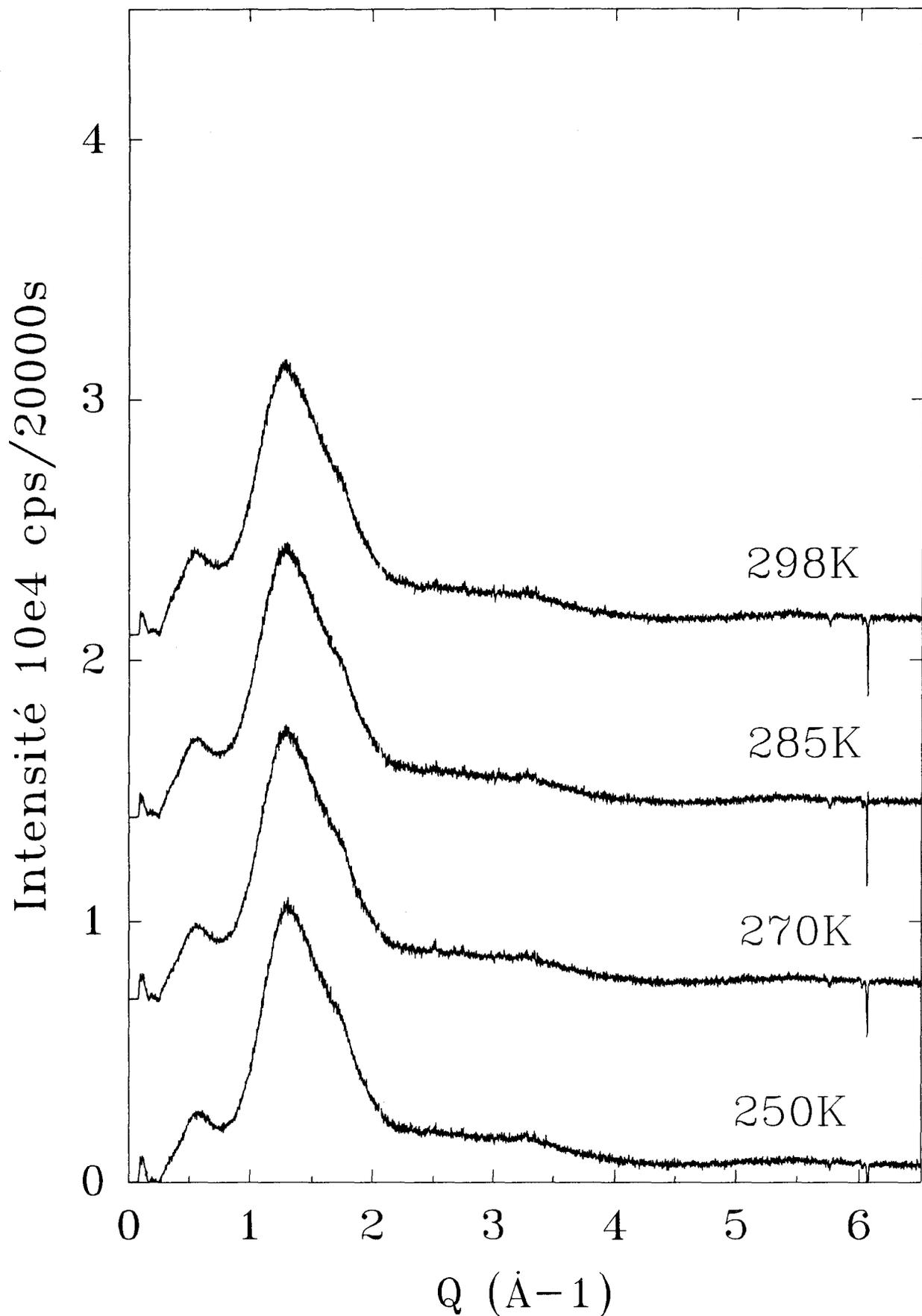


Figure V-12 a Evolution en température des spectres de diffusion enregistrés en phase liquide stable, et au dessus de la température ambiante, (système de chauffage : jet d'air chaud régulé)

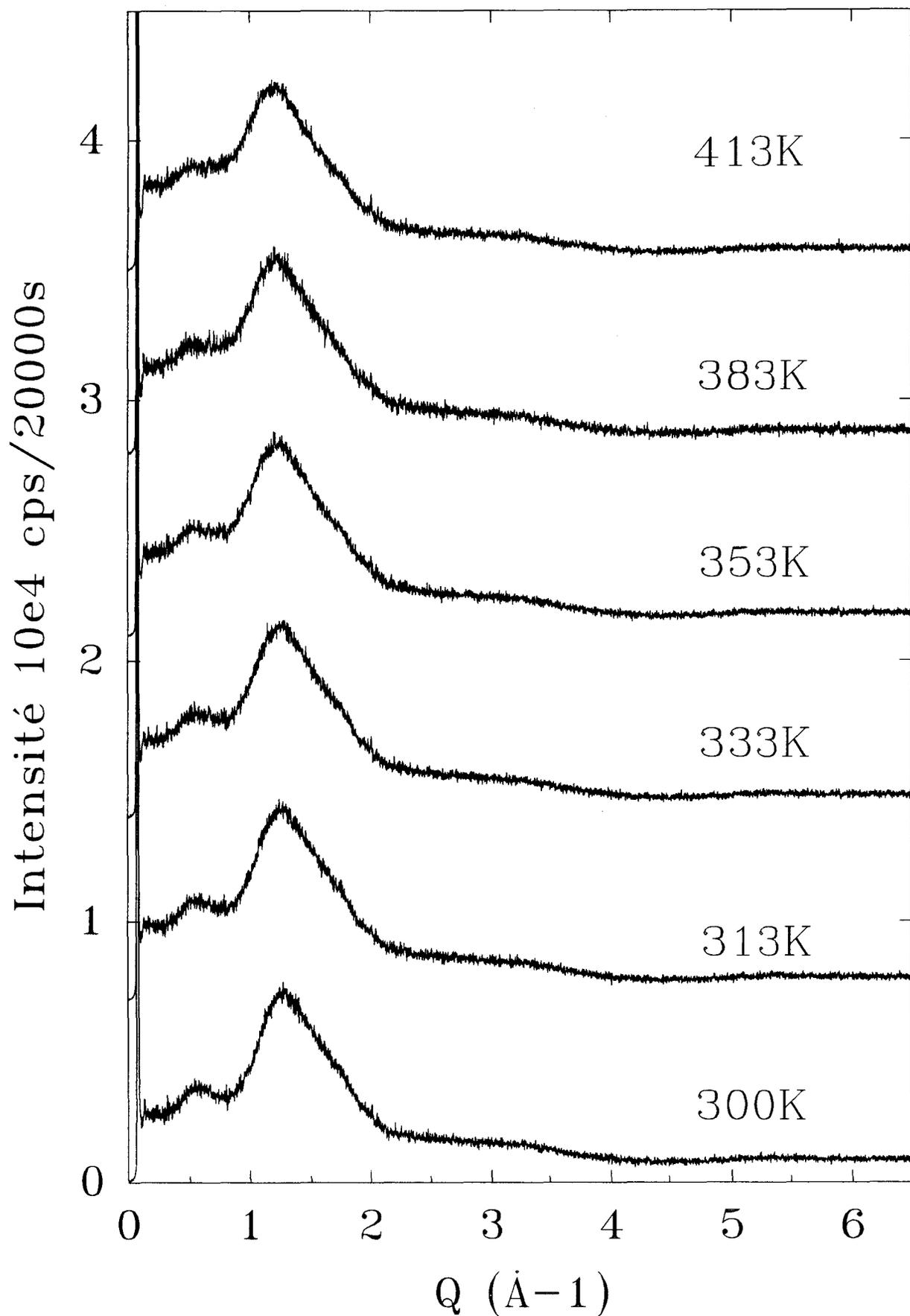


Figure V-12 b : Evolution en température des spectres de diffusion enregistrés en phase liquide métastable, (système basse température cryostat).

révèle une certaine coïncidence entre l'accident du spectre du liquide et la localisation des premières raies caractéristiques du système cristallisé.

On note des pics de diffraction isolés à petits angles, comme dans la métatoluidine mais en plus grand nombre, en particulier la présence d'un pic très intense indexé sur 200.

Le prépic du liquide n'est pas exactement centré sur ce pic intense, mais la présence d'autres pics de diffraction dans la zone du maximum en particulier 002 montre que ce prépic est très certainement l'indice d'un ordre à moyenne portée ayant les mêmes caractères structuraux que la phase cristalline.

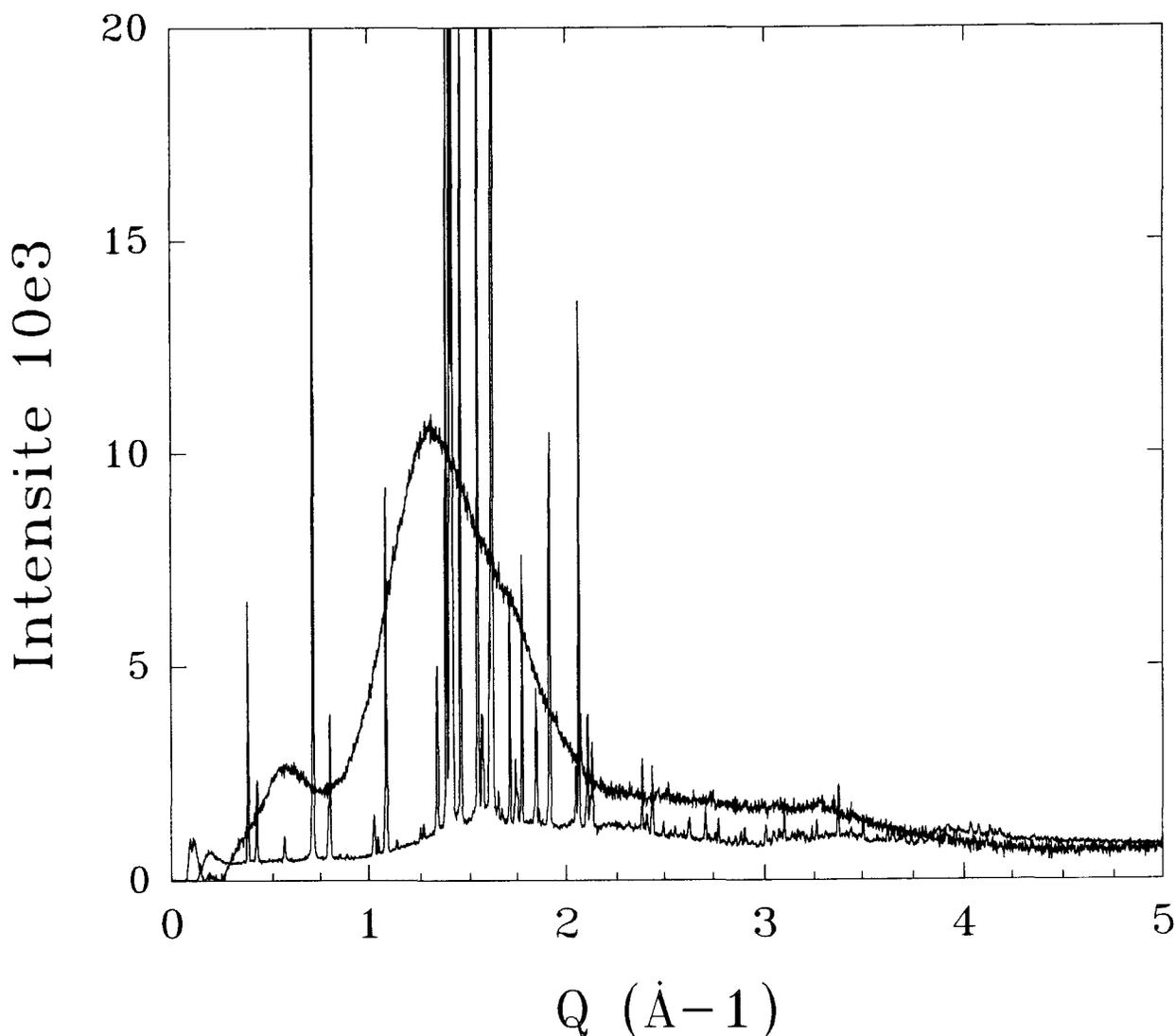


Figure V-13 Superposition d'un spectre de la phase cristalline et d'un spectre du liquide sous-refroidi enregistré à la même température : 250K.

On remarque de plus un épaulement sur ce prépic aux petits angles $Q < 0.45 \text{ \AA}^{-1}$ qui coïncide très exactement avec la présence des deux premières raies du spectre du cristal.

La forêt de pics de plus grands angles correspond au pic principal. En particulier elle permet d'établir une relation entre l'épaulement sur le pic principal et les pics nombreux du cristal dans ce domaine angulaire.

La figure V-14 montre le facteur de forme moléculaire $f_1(Q)$ non corrigé du Debye Waller. Sa confrontation au spectre expérimental montre qu'il y a coïncidence étroite de ce spectre avec le terme monomoléculaire pour $Q > 4 \text{ \AA}^{-1}$. Des déviations importantes sont notées aux plus petits angles. Il faut noter en particulier une intensité expérimentale d'excès dans le domaine de vecteur de transfert compris entre 4 \AA^{-1} et le pic principal. Le spectre du cristal donne dans cette zone de nombreux pics de diffraction d'intensité faible.

La mémoire des corrélations qu'ils révèlent est certainement à l'origine de cette intensité d'excès pour le liquide. Cette parenté entre l'ordre cristallin à longue portée et l'ordre local révélé dans le liquide permet de proposer une interprétation de l'origine structurale pour le prépic que l'on retrouve également dans la métatoluidine. Le maximum du prépic correspond au domaine angulaire $0.45 \text{ \AA}^{-1} < Q < 0.65 \text{ \AA}^{-1}$ où se développent les raies 002 et 200 de la structure monoclinique correspondante. D'après les résultats structuraux décrits précédemment on peut noter que les distances caractéristiques associées à ces deux raies correspondent aux distances séparant les chaînes qui se développent suivant l'axe \bar{b} dans le cristal. Le schéma V-6 montre l'arrangement de ces chaînes dans la maille monoclinique et leurs distances 12.53 \AA et 16.5 \AA . Cela définit dans l'espace réciproque une zone comprise entre 0.38 \AA^{-1} et 0.50 \AA^{-1} qui est exactement celle du prépic. Cette constatation laisse penser que des corrélations associées au prépic qui mettent en jeu des distances intermoléculaires grandes traduisant en fait la présence dans le liquide de clusters de molécules associées par des liaisons hydrogènes, en hélice. Ce prépic serait lié à la distance moyenne de ces clusters.

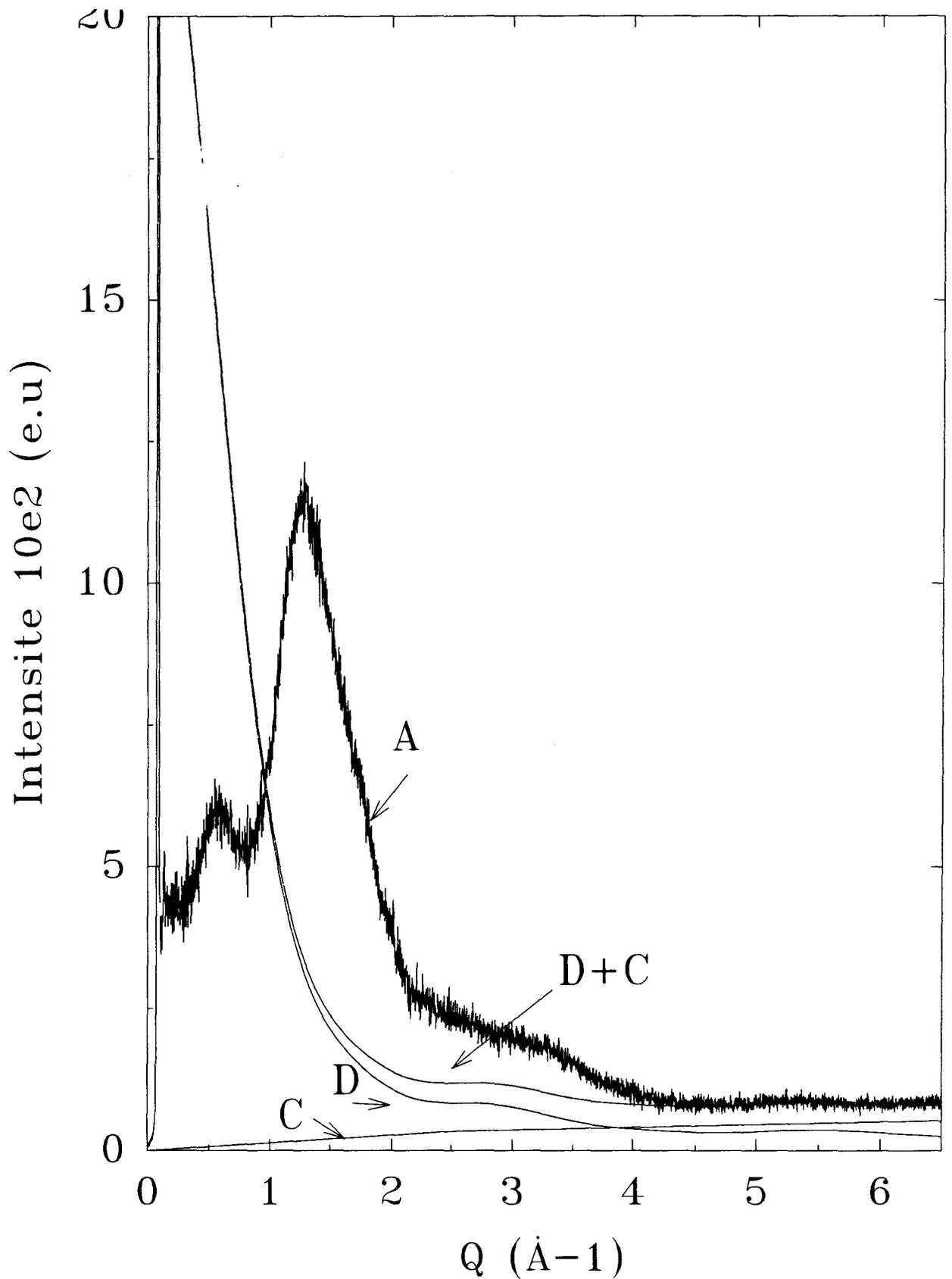


Figure V-14 : Courbe de diffusion du méta-crésol (après corection d'absorption et de polarisation [6, 7]) (A) en unité électronique ($T=298K$) comparée aux courbes de diffusion indépendante : (D) cohérent ($f_1(Q)$, facteur de forme moléculaire) [8], (C) incohérent (Diffusion compton) [8, 9, 10], (B) diffusion totale indépendante.

Bibliographie

- [1] Mbaze Meva 'a L, Lichanot A, Thermochemica Acta, vol158, p335 (1990)
- [2] Angell CA, Simionesco -Alba, J Chem Phys
- [3] Angell CA, Simionesco -Alba, Com privée
- [4] Bois C, Act Cryst, vol B29, p1011 (1973)
- [5] Chang SS, Bestul AB, J Chem Phys, vol 56, p503 (1972)
- [6] Guinier A, Théorie de la radiocristallographie,
- [7] International Tables for X-ray Crystallography, Kynoch Press, Birmingham, (1952)
- [8] Dore JC, (Paper presented at Conf Neutron and X-ray Scattering : Complementary Techniques, Kent, 1989) Inst Phys Conf Ser n°101.
- [9] Powles JG, Adv inPhys, vol 22, p1 (1973)
- [10] Compton AH, Allison SK, X-rays in Theorie and experiment, D Van Nostrand co, New York, p 781 (1935)

CONCLUSION

CONCLUSION

Nous avons étudié **les manifestations calorimétriques** de la transition vitreuse dans les composés méta-toluidine et méta-crésol, de la famille des benzènes di-substitués. La valeur importante du saut de C_p observé laisse présager de leur caractère fragile.

Cette étude calorimétrique met en évidence des **transitions vitreuses secondaires** de beaucoup plus faible amplitude à plus basse température, que l'on peut relier à des mécanismes de relaxation plus rapides dont la calorimétrie révèle le gel effectif sur une échelle de temps de l'ordre de celle impliquée dans ce type d'expérience.

Par des **mesures diélectriques basses fréquences**, couvrant un domaine de température allant jusqu'à T_g nous avons montré que les temps révélés par cette technique sont de l'ordre de 10^2 s à T_g donc que les mouvements dipolaires en jeu sont fondamentalement impliqués dans le mécanisme de gel.

Ces mouvements sont certainement à attribuer à des rotations de dipôles moléculaires.

Nous avons pu réaliser des **mesures de viscosité** jusqu'à la limite du domaine liquide stable. Ces mesures révèlent des valeurs de viscosité faibles. Leur évolution en température implique une barrière d'activation faible et ne présente pas de coude qui serait le signe d'une augmentation considérable de la viscosité, à l'approche de la transition vitreuse. Cette inflexion doit se produire aux plus basses températures. Il s'agit là d'une indication forte du caractère fragile de la méta-toluidine liquide; ce qui est en accord avec l'importance du saut de C_p mesuré à T_g .

La confrontation des résultats des mesures de viscosité et diélectrique révèle cependant, qu'il est difficile d'imaginer une continuité d'évolution en température de ces deux grandeurs. Ce résultat tendrait à montrer que les mouvements moléculaires de translation qui sont impliqués dans la viscosité gèlent à une température inférieure à celle des mouvements de rotation. Cela met en évidence un

certain découplage des mouvements révélés par les différentes techniques et que le gel des mouvements moléculaires débute par celui des rotations. La signature calorimétrique associée à la relaxation enthalpique coïncide avec ce dernier effet

Nous avons étendu les mesures classiques de calorimétrie aux très faibles vitesses de balayage en température. Nos résultats montrent que la dépendance de la température de transition vitreuse en fonction de la vitesse, dévie fortement du comportement strictement arrhénien attendu. Cela tendrait à confirmer l'hypothèse d'une température limite de transition vitreuse. L'étalement de la transition s'annule lui aussi pour une vitesse de balayage limite. Ces deux points indiquent que la manifestation de la transition vitreuse semble découplée de l'échelle des temps expérimentaux pour des vitesses suffisamment faibles.

Une grande partie de ce travail a consisté à suivre en température et en temps **les évolutions structurales de la méta-toluidine** dans ses états liquides et cristallins.

Nous nous sommes en particulier intéressés dans un premier temps à la compréhension du mécanisme de **cristallisation** de ce composé. Il avait été noté antérieurement [1] que celle-ci est atypique : pour induire la dévitrification à haute température, il faut de manière empirique, amener préalablement le liquide surfondu à très basse température (T_g-55K).

L'étude détaillée de ce mécanisme que nous avons menée par DSC et diffraction de rayons X, nous a amenés à mettre en évidence **l'existence d'une température critique** dans le déclenchement de la nucléation. Cette température se situe vers 153K soit T_g-32K .

Une mesure optique parallèle a montré que cette température correspond exactement à la création de fissures dans le matériau vitreux sur lesquelles se forment les noyaux par un mécanisme de **nucléation hétérogène**. Cette nucléation est révélée indirectement par la croissance de ces noyaux à une température proche de celle de la fusion. La nécessité d'une trempe profonde est indiscutablement associée à ce mécanisme de nucléation hétérogène.

Nous avons cependant noté que la "guérison" des fissures se produit au réchauffage à une température clairement inférieure au T_g calorimétrique. La nucléation même hétérogène n'a donc pu se produire qu'à des températures plus basses, entre T_g-15K et T_g-32K . Cela est difficile à concevoir dans le cadre des

mécanismes classiques de nucléation puisque l'on attend alors, un ralentissement du processus de nucléation par le double effet du comportement de la vitesse de nucléation stationnaire $N(T)$ (qui à ces températures devrait suivre la dynamique de diffusion des molécules) et de l'intervention de phénomènes transitoires additionnels longs.

Nous suggérons deux mécanismes qui permettraient de rendre compte d'un phénomène de nucléation de ce type.

La première est fondée sur l'effondrement de la barrière de nucléation, à l'approche d'une singularité thermodynamique qui pourrait correspondre à la température de Kauzmann. La nucléation se produirait alors selon un processus non classique pouvant être rapide.

La seconde explication résulte de la constatation que le T_g calorimétrique correspond au seul gel des orientations alors que la viscosité semble indiquer un gel des processus de diffusion à plus basse température. Cela serait cohérent avec l'observation de la guérison des fissures à T_g-15K . Dans ce cas, il y aurait une diffusion en volume suffisamment rapide des molécules pour continuer de concevoir un mécanisme classique même à T_g-15K .

Nous avons suivi par **diffraction de rayons X** résolue en temps **la cinétique de recristallisation**. Lors de cette étude systématique, nous avons mis en évidence différents types de spectres qui révèlent la possibilité d'obtenir la méta-toluidine sous **deux formes cristallines**. L'analyse des évolutions en température de ces spectres nous a permis de proposer un diagramme de phase du composé. Celui-ci révèle que les deux phases cristallines sont d'enthalpies très voisines. L'une est métastable. Sa fusion peut être observée transitoirement dans des conditions favorables. Il en résulte une compétition entre elles lors de la cristallisation.

Le fait marquant de l'investigation par **diffraction des rayons X des formes liquides** stables, métastables et vitreuses des composés étudiés, réside dans la mise en évidence d'un **prépic** dans le spectre de diffusion du liquide. Persistant à l'état liquide, il se développe au refroidissement à l'approche de la transition vitreuse. Dans les deux cas, nous avons clairement mis en évidence une parenté entre l'ordre cristallin à longue portée et l'ordre local révélé par le prépic. Cela nous a permis de proposer une interprétation de l'origine structurale de ce dernier. En effet, les corrélations associées au prépic mettent en jeu des distances intermoléculaires grandes, qui traduisent très vraisemblablement la présence dans le liquide de clusters de molécules liées par ponts hydrogénéés.

Nous avons analysé en détail l'évolution de ce prépic en température dans le cas de la méta-toluidine qui supporte un étudé dans tout le domaine métastable. Cela nous a permis de montrer clairement que l'ordre qui se développe est réversible. Il n'est donc pas le signe d'une germination hétérophase et a plutôt un caractère homophase propre à l'état liquide lui-même. Il n'a clairement pas une évolution très forte à l'approche de T_g qui permettrait de le mettre en parallèle avec l'évolution de la viscosité ou du gel orientationnel détecté par relaxation diélectrique. L'analyse du profil de ce prépic est difficile mais semble révéler le développement de deux types d'ordres locaux précurseurs des deux phases cristallines en compétition. Il serait intéressant d'étudier le rôle que cette apparente frustration pourrait jouer sur deux aspects du comportement vitreux de la méta-toluidine :

la vitrification elle même dans la mesure où ces ordres locaux compétitifs nécessitent des réarrangements importants pour induire la formation des germes de l'une ou l'autre des phases cristallines

Le mécanisme de gel lui-même au sein de la phase liquide.

Une analyse détaillée par diffusion Raman ou infra-rouge de l'évolution des liaisons hydrogène seront de ce point de vue très instructives.

Ce travail pourrait être prolongé par une analyse structurale plus fine de l'état liquide. Cela nécessite des enregistrements de $S(Q)$ sur un domaine large de valeurs de Q . En collaboration avec le Professeur J Dore, nous avons commencé à explorer la possibilité de mesures à assez petits angles sur la source synchrotron anglaise de Daresbury. Ce système est également certainement très favorable pour étudier l'évolution des spectres de diffusion neutronique inélastiques $S(Q)$ en fonction du vecteur de transfert Q .

