



**HAL**  
open science

# Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères

Cecile Dalle-Ferrier

► **To cite this version:**

Cecile Dalle-Ferrier. Transition vitreuse et hétérogénéités dynamiques dans les liquides moléculaires et les polymères. Analyse de données, Statistiques et Probabilités [physics.data-an]. Université Paris Sud - Paris XI, 2009. Français. NNT: . tel-00431262

**HAL Id: tel-00431262**

**<https://theses.hal.science/tel-00431262>**

Submitted on 11 Nov 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THÈSE

Présentée pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR EN SCIENCES  
DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD 11

Spécialité : Chimie-Physique

par

Cécile DALLE-FERRIER

<p><b>TRANSITION VITREUSE ET HÉTÉROGÉNÉITÉS DYNAMIQUES DANS LES LIQUIDES MOLÉCULAIRES ET LES POLYMÈRES</b></p>
--

Soutenue le 02 Juillet 2009

Jury composé de :

Dr. François Boué (rapporteur)

Dr. Ludovic Berthier (rapporteur)

Dr. Giulio Biroli

Dr. Giulio Monaco

Prof. Juan Colmenero

Prof. Mehran Mostafavi

Dr. Christiane Alba-Simionesco (directrice de thèse)



---

## Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier ma directrice de thèse, Christiane Alba-Simionesco, qui m'a fait découvrir l'univers de la recherche dont je rêvais. Elle m'a ouvert à de nouveaux horizons et a su partager mon enthousiasme au long de ces trois années. Merci à tous les membres de mon jury pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail, et plus particulièrement à mes deux rapporteurs François Boué et Ludovic Berthier pour leurs commentaires et questions autour du manuscrit, et à Mehran Mostafavi, à la fois pour avoir présidé ce jury et pour m'avoir accueillie au sein du LCP pour y effectuer ma thèse. Je tiens à remercier tout particulièrement Kristine Niss, pour le temps qu'elle m'a consacré pendant sa dernière année de thèse afin de m'initier à la transition vitreuse, mais aussi pour ses conseils avisés et pour les bons moments passés devant des manip jusqu'à tard dans la nuit. J'espère qu'on aura de nouveau l'occasion de travailler ensemble à l'avenir. Je voudrais également remercier tous ceux qui m'ont entourée pour les expériences sur les grands instruments. Merci notamment à Bernhard Frick, Jacques Ollivier, Helmut Schober, Lambert Van Eijck, Tinka Spehr et Stefan Eibl à l'ILL. Merci à Giulio Monaco, Beatrice Ruta, Valentina Giordano, Jorge Serrano et Michael Krisch à l'ESRF. Merci à Katia Pappas pour ces trois super semaines à Berlin. Merci à Stéphane Longeville, Nathalie Malikova et Jean-Marc Zanotti pour leur aide au LLB. Merci à tous ceux avec qui j'ai pu collaborer, pour nos discussions très intéressantes et pour m'avoir fait découvrir de nouveaux sujets et de nouvelles techniques. Merci en particulier à Alexei Sokolov, Sindee Simon, Greg McKenna et tous les membres de Dynhet. Merci à Gilles Tarjus pour avoir su rendre si accessibles des points de théorie complexes. Je tiens aussi à remercier tous les membres du LCP que j'ai pu croiser au cours de ces trois années : Fabrice, Gilberte, Nancy, Christelle, Fred, Markus, Pierre-Arnaud, Angela, Fabien, Kaf, FX, Céline, Nicolas, Van Oanh, Peyman, Delphine, Germain, Séverine, et tous les autres. Ils ont rendu ces trois années très agréables, par leur participation à "l'esprit TESMAC", notamment à travers les grandes discussions des déjeuners et les vendredis matins autour des croissants. Merci plus particulièrement à Bernard et Anne qui ont été très présents pour moi pendant cette dernière année de thèse. Merci à Jean-Marie l'informaticien aux doigts d'or à qui ni mon portable récalcitrant, ni les programmes de traitement de données plus bizarres les uns que les autres n'ont jamais résistés. Enfin un grand merci à Marie qui m'a supportée comme voisine de bureau pendant la période la plus difficile de la thèse et avec qui j'ai beaucoup partagé sur tous les plans. Je voudrais également remercier Emilie pour sa présence à mes côtés pendant ces trois années, nos échanges sur les réussites et les déboires d'une thèse. C'était une super coïncidence qu'on ait choisi le même labo pour nos thèses et c'est sûr que ça va me faire vraiment bizarre de ne plus pouvoir partager le trajet du retour en papotant. Enfin, un immense merci à Gabriel, à mes amis et à ma famille qui m'ont beaucoup aidée et encouragée pendant ces trois années et ont participé à leur réussite.



# Table des matières

<b>I</b>	<b>Introduction</b>	<b>9</b>
<b>1</b>	<b>Principaux aspects de la transition vitreuse</b>	<b>11</b>
1.1	Aspect thermodynamique . . . . .	12
1.2	Aspect structural . . . . .	13
1.3	Aspect dynamique . . . . .	14
1.4	Aspect cinétique . . . . .	17
1.5	Une grande variété de systèmes . . . . .	21
<b>2</b>	<b>Aspects théoriques de la transition vitreuse</b>	<b>23</b>
2.1	Quelques approches théoriques et modèles . . . . .	24
2.2	Notion de coopérativité . . . . .	26
2.3	Hétérogénéités dynamiques . . . . .	27
<b>3</b>	<b>Dynamique des systèmes polymériques</b>	<b>33</b>
3.1	Echelles de taille . . . . .	34
3.2	Dynamiques associées . . . . .	35
3.3	La transition vitreuse des polymères . . . . .	36
<b>4</b>	<b>Des questions dans l'étude de la transition vitreuse</b>	<b>39</b>
4.1	Longueur(s) et transition vitreuse . . . . .	40
4.2	Dynamiques rapide et lente . . . . .	41
4.3	Corrélation entre la fragilité et d'autres propriétés . . . . .	42
4.4	Paramètres de contrôle . . . . .	42
<b>5</b>	<b>Les grandeurs mesurées et les observables</b>	<b>45</b>
5.1	Les grandeurs mesurées . . . . .	46
5.2	Les observables . . . . .	47
<b>II</b>	<b>Quelle(s) longueur(s) pour la transition vitreuse ?</b>	<b>59</b>
<b>1</b>	<b>Longueurs associées à la transition vitreuse</b>	<b>61</b>
1.1	Un nouvel apport théorique . . . . .	62

1.2	Détermination expérimentale . . . . .	67
1.3	Quelles approximations dans le calcul de $N_{corr}$ ? . . . . .	69
<b>2</b>	<b>Nature chimique des interactions</b>	<b>73</b>
2.1	Choix des préfacteurs thermodynamiques . . . . .	74
2.2	Evolution comparée de $N_{corr,T}$ en fonction de $\tau_\alpha$ . . . . .	75
2.3	Corrélation à la fragilité . . . . .	78
2.4	Effets comparés densité/température . . . . .	79
2.5	Comparaison entre liquides moléculaires et polymères . . . . .	81
<b>3</b>	<b>Limite haute température</b>	<b>83</b>
3.1	Le glycérol . . . . .	84
3.2	Un autre système modèle : la <i>m</i> -toluidine . . . . .	93
3.3	Autres formes pour la fonction de relaxation . . . . .	96
<b>4</b>	<b>Influence de la pression</b>	<b>107</b>
4.1	Travailler sous pression . . . . .	108
4.2	Traitement direct des données . . . . .	112
4.3	Utilisation d'une équation maîtresse . . . . .	121
4.4	Généralisation à d'autres systèmes . . . . .	130
<b>III</b>	<b>Gel du liquide et propriétés du verre</b>	<b>139</b>
<b>1</b>	<b>Généralités</b>	<b>141</b>
1.1	Conditions expérimentales . . . . .	142
1.2	Comparaison de différents systèmes . . . . .	145
1.3	Effet de la pression . . . . .	151
<b>2</b>	<b>Masse molaire et architecture</b>	<b>159</b>
2.1	Présentation des systèmes étudiés . . . . .	160
2.2	Transition vitreuse et fragilité . . . . .	162
2.3	Facteur de non-ergodicité et vitesse du son . . . . .	167
2.4	Déplacement carré moyen . . . . .	177
2.5	Pic de Bose et densité d'états vibrationnels . . . . .	183
<b>3</b>	<b>Effet du mélange</b>	<b>191</b>
3.1	Quelques généralités sur les mélanges . . . . .	192
3.2	Propriétés thermodynamiques et fragilité . . . . .	192
3.3	Corrélations . . . . .	198
3.4	Structure des verres . . . . .	199
3.5	Dynamique vitreuse : pic de Bose . . . . .	200
3.6	Discussion . . . . .	205
3.7	Conclusion . . . . .	212

---

<b>IV</b>	<b>Annexes</b>	<b>219</b>
<b>A</b>	<b>Spectroscopie diélectrique</b>	<b>221</b>
A.1	Principe . . . . .	221
A.2	Description des spectres . . . . .	222
A.3	Conclusion . . . . .	223
<b>B</b>	<b>Diffusion de neutrons et de rayons X</b>	<b>225</b>
B.1	Principe général . . . . .	225
B.2	Diffusion inélastique de neutrons . . . . .	228
B.3	Diffusion inélastique de rayons X . . . . .	232
B.4	Spectromètre à rétrodiffusion . . . . .	233
B.5	Analyse de la polarisation . . . . .	234
<b>C</b>	<b>Calorimétrie différentielle à balayage</b>	<b>239</b>
C.1	Principe de la mesure . . . . .	239
C.2	Expérience des mélanges de polymères . . . . .	243
C.3	Modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) . . . . .	245
	<b>Bibliographie</b>	<b>245</b>





# Première partie

## Introduction



# Chapitre 1

## Principaux aspects de la transition vitreuse

### Sommaire

---

<b>1.1 Aspect thermodynamique</b> . . . . .	<b>12</b>
1.1.a Définition de la transition vitreuse . . . . .	12
1.1.b Mise en évidence expérimentale . . . . .	12
<b>1.2 Aspect structural</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>1.3 Aspect dynamique</b> . . . . .	<b>14</b>
1.3.a Relaxation structurale . . . . .	14
1.3.b Autres processus . . . . .	16
<b>1.4 Aspect cinétique</b> . . . . .	<b>17</b>
1.4.a Ralentissement visqueux . . . . .	17
1.4.b Fragilité . . . . .	19
1.4.c Entropie configurationnelle . . . . .	19
<b>1.5 Une grande variété de systèmes</b> . . . . .	<b>21</b>

---

Le verre est connu et utilisé par les hommes depuis des millénaires. Les propriétés mécaniques et optiques exceptionnelles des verres en font des matériaux de choix pour de nombreuses applications industrielles. Cependant, la compréhension fine de l'état vitreux est encore une des questions fondamentales de la physico-chimie de la matière condensée aujourd'hui. Les verres ressemblent aux solides cristallins de par leur rigidité mécanique, aux liquides de par leur structure qui montre un désordre local similaire.

Des verres peuvent être obtenus à partir de systèmes très variés : des matériaux inorganiques aux métaux, des liquides organiques aux polymères. La transition vitreuse présente une phénoménologie assez semblable pour tous ces matériaux, mais aussi de grandes disparités qui rendent la compréhension globale de la physique de la transition vitreuse ardue.

## 1.1 Aspect thermodynamique

### 1.1.a Définition de la transition vitreuse

Par refroidissement d'un liquide en dessous de sa température de fusion  $T_m$ , on obtient généralement le cristal correspondant. Cependant si l'on refroidit le liquide suffisamment rapidement, la cristallisation peut être évitée. Le système reste liquide à température inférieure à  $T_m$  : il est alors dans un état métastable appelé liquide surfondu. Si l'on diminue encore la température du système, sa viscosité augmente très fortement et il devient alors solide d'un point de vue macroscopique : le système se fige. Il est hors d'équilibre dans un état appelé état vitreux.

### 1.1.b Mise en évidence expérimentale

Le passage de l'état liquide à un état solide vitreux peut être suivi par la mesure de grandeurs thermodynamiques. En effet, comme le montre la figure 1.1, un changement de pente dans la dépendance en température du volume, de l'enthalpie ou de l'entropie a lieu à la température de transition vitreuse  $T_g$  (la fusion étant elle caractérisée par un saut abrupt de ces propriétés).

Les valeurs de leurs grandeurs dérivées (le coefficient de dilatation isotherme et la capacité calorifique à pression constante respectivement) changent brutalement autour de la température de transition vitreuse : on parle de "saut" de capacité calorifique par exemple.

La transition vitreuse n'est pas une transition thermodynamique. En effet, la température de transition vitreuse  $T_g$  est définie comme la température à laquelle un liquide devient "trop" visqueux pour couler en un temps raisonnable. La définition de  $T_g$  est arbitraire et généralement choisie pour une viscosité du système

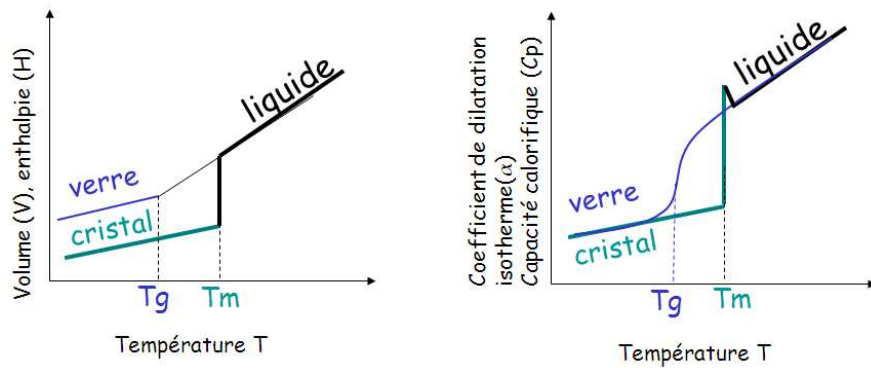


FIGURE 1.1: Représentation schématique de la dépendance en température du volume ou de l'enthalpie (sur la gauche) et de la capacité calorifique à pression constante et le coefficient de dilatation isotherme (sur la droite).

de l'ordre de  $10^{12}$  ou  $10^{13}$  Poises (ce qui correspond à des temps de relaxation de l'ordre de 100 ou 1000s déjà longs à l'échelle humaine). La valeur de la température de transition vitreuse dépend également de la vitesse de refroidissement : plus un liquide est refroidi rapidement plus sa  $T_g$  est élevée. Cela explique l'importance primordiale des échelles de temps et des traitements thermiques appliqués aux échantillons dans cette étude.

## 1.2 Aspect structural

Un matériau sous forme vitreuse est un solide au point de vue macroscopique, mais contrairement aux solides cristallins, il ne présente pas d'ordre à longue portée. Le facteur de structure statique d'un système vitreux montre que ce dernier présente une organisation très proche de celle du liquide dont il est issu, ce qui est illustré par la figure 1.2. Elle représente le facteur de structure statique de la *m*-toluidine (liquide organique moléculaire) mesuré par diffusion élastique de neutron (Laboratoire Léon Brillouin, CEA, Saclay) à trois températures différentes : 175K (dans le verre, en dessous de  $T_g$ ), 191K (dans le liquide surfondu, entre  $T_g$  et  $T_m$ ) et 248K (dans le liquide au dessus de  $T_m$ ). L'effet de la température sur le facteur de structure est faible mis à part le décalage du premier pic du facteur de structure (celui situé légèrement en-dessous de  $2 \text{ \AA}^{-1}$ ) vers les plus petits vecteurs d'onde à température plus haute. L'explication en est simple : quand le liquide est chauffé sa densité diminue et la position du maximum du premier pic est directement modifiée par cet abaissement de la densité du système.

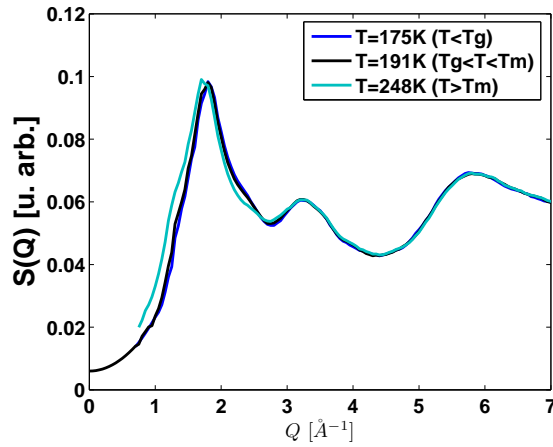


FIGURE 1.2: Facteur de structure statique de la *m*-toluidine à pression atmosphérique et à trois températures différentes : dans le liquide, le liquide surfondu et le verre, tiré de [121].

## 1.3 Aspect dynamique

### 1.3.a Relaxation structurale

Les méthodes usuelles de caractérisation de la dynamique d'un système correspondent à la mesure d'une fonction de relaxation. Le système est soumis à une perturbation extérieure faible, il relaxe ensuite avec le temps. La fonction de relaxation est la mesure de sa réponse à la perturbation extérieure en fonction du temps.

La fonction intermédiaire de diffusion, accessible par des mesures de diffusion de neutrons est une fonction de relaxation. Plus précisément, elle correspond à la fonction d'autocorrélation à deux points densité/densité. La fonction intermédiaire de diffusion de la *m*-toluidine, obtenue par combinaison de deux types d'expériences de diffusion de neutrons (temps de vol et écho de spin, voir l'annexe B) est donnée sur la figure 1.3. Les mesures ont été réalisées à cinq températures comprises entre 243K et 270K (la température de transition vitreuse de ce système étant  $T_g=187\text{K}$  à 100s).

La partie de droite de la figure 1.3 montre la dépendance en temps de la fonction de diffusion intermédiaire obtenue pour un système Lennard-Jones à différentes températures par simulation. On distingue principalement trois régimes dans ces courbes (ces trois régions existent aussi sur les courbes expérimentales de la *m*-toluidine mais de manière moins marquée, son plateau est plus court) :

- Aux temps très courts, on voit une première étape de relaxation correspondant à la relaxation partielle du système, appelée relaxation microscopique ou relaxation  $\beta$ .

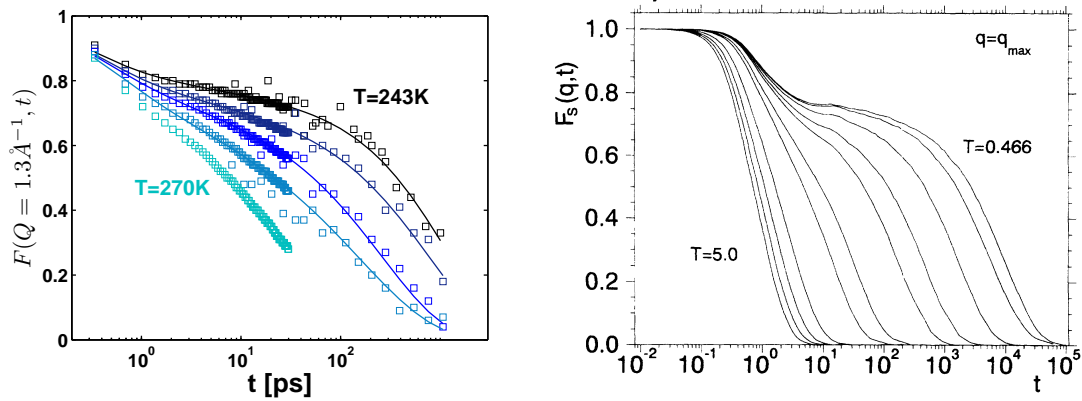


FIGURE 1.3: A gauche : Fonction intermédiaire de diffusion mesurée par deux techniques de diffusion quasiélastique de neutrons combinées (TOF sur Mibémol au LLB et NSE sur IN11 à l'ILL). A droite : Dépendance en temps de la fonction intermédiaire de diffusion à plusieurs températures dans un mélange binaire de particules Lennard Jones, tiré de [99]

- Elle est suivie aux temps intermédiaires par un plateau où le système ne relaxe plus et qui peut couvrir plusieurs décades en temps aux températures les plus basses. Ce plateau trouve son explication dans un phénomène appelé "effet de cage". Il correspond dans un fluide dense au piégeage temporaire d'une molécule par ces voisines, qui finit par s'échapper de cette cage au bout d'un moment. Une telle séquence de piégeage, libération de la cage permet la diffusion à longue distance. Plus la température est basse, plus les molécules sont coincées longtemps dans une cage, jusqu'à disparition de la diffusion à l'état vitreux.
- Aux temps longs : le système relaxe complètement et la fonction intermédiaire de diffusion finit par devenir nulle : c'est la relaxation  $\alpha$  ou relaxation structurale du système. Le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  qui correspond à cette étape de relaxation augmente quand la température diminue.

Le processus de relaxation  $\alpha$  mesuré par cette fonction intermédiaire de diffusion aux temps longs pour la *m*-toluidine n'a pas une décroissance pouvant être décrite par une exponentielle simple. On ajuste généralement cette décroissance par une fonction appelée Kohlrausch-Williams-Watt (KWW) ou fonction exponentielle étirée, de la forme :

$$\Phi(t) = \Phi_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right], \quad (\text{I.1.1})$$

où  $\Phi_0$  est un préfacteur à l'exponentielle,  $\tau_{KWW}$  représente le temps de relaxation caractéristique moyen du système à la température étudiée et  $\beta_{KWW}$  est appelé



coefficient d'étirement. A basse température (près de  $T_g$ ), le coefficient d'étirement est en général compris entre 0,3 et 0,7.

La fonction intermédiaire de diffusion permet une mesure de la dynamique du système en fonction du temps, de nombreux types d'expériences apportent une information équivalente en fréquence. C'est le cas par exemple des spectroscopies diélectrique et mécanique. Nous présentons schématiquement sur la figure 1.4 la susceptibilité dynamique (équivalent en fréquence d'une fonction de relaxation) sur de nombreuses décades en fréquence et à deux températures différentes. La courbe de gauche correspond à la température la plus basse, au temps de relaxation le plus long et donc à la fréquence la plus courte.

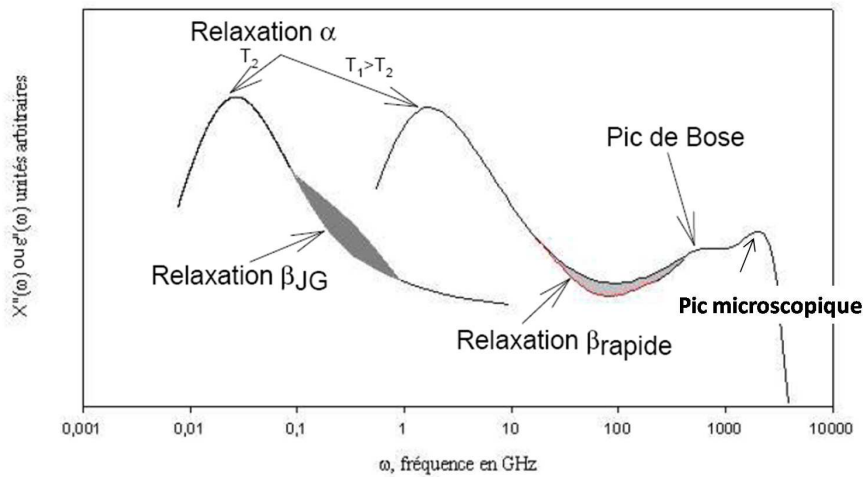


FIGURE 1.4: Représentation schématique de la susceptibilité dynamique à deux points en fonction de la fréquence à deux températures avec  $T_1 > T_2$ . On peut voir le pic principal correspondant à la relaxation structurale et d'autres processus dynamiques qui ont lieu à des fréquences plus élevées.  $\beta_{JG}$  représente ici la relaxation  $\beta$  Johari-Goldstein. Figure extraite de [11].

Le pic principal correspond à la relaxation structurale ou relaxation  $\alpha$ , il est équivalent à la transformée de Fourier des fonctions de relaxation de la figure 1.3. Le caractère étiré de la fonction intermédiaire de diffusion se traduit dans l'espace des fréquences par un caractère non-lorentzien de ce pic (équivalent d'un caractère non-Debye en temps).

### 1.3.b Autres processus

Sur la figure 1.4, de nombreux autres processus relaxationnels sont visibles à des fréquences plus grandes que celle de la relaxation structurale jusqu'à la limite à très haute fréquence où apparaissent des modes de vibrations. Nous nous

sommes intéressés dans cette étude à la fois à la relaxation  $\alpha$  et à ces processus supplémentaires. Sur la figure, on peut distinguer la relaxation  $\beta$  rapide (entre 10 et 1000 GHz) qui est associée à la relaxation structurale. A fréquence plus élevée, suivant le système un pic de Bose (excès dans la densité d'états vibrationnels) peut apparaître ainsi qu'un pic microscopique, généralement attribué à un effet de cage.

Le rapport de ces processus supplémentaires à la transition vitreuse n'est pas clair. On pourrait envisager que ces processus haute fréquence soient des précurseurs nécessaires à l'établissement de la relaxation  $\alpha$  ou bien qu'ils en soient une conséquence. Ils régissent en particulier les propriétés du verre formé. Dans le cadre d'une meilleure compréhension de la transition vitreuse, leur étude est donc tout aussi centrale que celle de la relaxation structurale.

## 1.4 Aspect cinétique

### 1.4.a Ralentissement visqueux

Comme nous avons pu le voir précédemment, une des caractéristiques principales de la transition vitreuse est une augmentation très importante de la viscosité du système à l'approche de  $T_g$ . La viscosité ou le temps de relaxation du système sont donc des grandeurs idéales pour suivre la transition vitreuse (voir la figure 1.5).

Le temps de relaxation d'un système à une température donnée est accessible à partir des susceptibilités dynamiques (du type de celles présentées sur la figure 1.4), ou des fonctions de relaxation (comme celles de la figure 1.3). L'ajustement de ces courbes par une fonction adaptée permet la détermination d'un temps de relaxation moyen du système  $\tau_\alpha$ . Les données de viscosité peuvent quant à elles être effectuées par des mesures de viscosimétrie.

L'augmentation de la viscosité (ou du temps de relaxation) à l'approche de la transition vitreuse a lieu sur une gamme de température plus ou moins grande suivant le système. On décrit généralement cette augmentation par la formule d'Arrhénius :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp[E_a(T)/T], \quad (\text{I.1.2})$$

où  $\tau_0$  est la limite haute température du temps de relaxation, et  $E_a(T)$  une énergie d'activation effective, dépendante de la température. La nécessité du recours à une énergie effective d'activation dépendante de la température est une caractéristique centrale de la transition vitreuse. La dépendance de l'énergie d'activation avec la température varie fortement d'un système à l'autre.

A partir de l'équation I.1.2, on peut par inversion estimer l'énergie effective d'activation du système et sa dépendance en température. Pour la *m*-toluidine, ce calcul a été effectué à partir des temps de relaxation représentés sur la figure

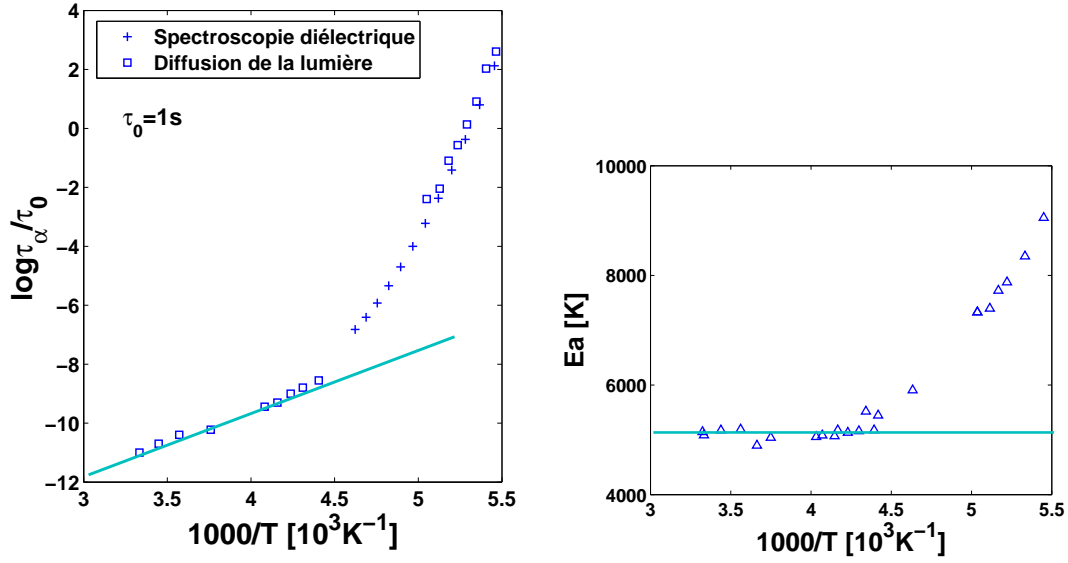


FIGURE 1.5: A gauche : logarithme du temps de relaxation de la *m*-toluidine en fonction de la température. Le domaine Arrhénien où la variation de  $\log(\tau_\alpha/\tau_0)$  est linéaire avec la température [ligne continue verte]. A droite : énergie d'activation effective de la *m*-toluidine en fonction de la température. Le domaine Arrhénien où elle est indépendante de la température est figuré par le trait continu vert [14].

1.5 et l'énergie effective obtenue a été tracée sur la droite de cette figure. Sur ces figures, on peut distinguer deux régimes : le régime Arrhénien où l'énergie d'activation effective est indépendante de la température (et le logarithme du temps de relaxation varie linéairement en  $1/T$ ), qui est concrétisé sur la figure 1.5 par les lignes continues dans les deux figures, et un régime où  $E_a(T)$  croît quand la température diminue. La température de séparation entre les deux régimes est généralement appelée température de cross-over ( $T^*$ ). Cette température est décrite par différentes approches théoriques, en particulier la théorie des domaines limités par la frustration (FLDT) [185].

L'énergie effective d'activation peut atteindre  $30k_B T$  à la température de transition vitreuse pour certains systèmes, ce qui est une valeur importante. De fortes disparités en terme d'énergie effective d'activation existent entre systèmes et leur origine est encore mal comprise. Pour les systèmes dits forts, comme la silice,  $E_a(T)$  est quasiment indépendante de la température entre la température de fusion et celle de transition vitreuse. Dans d'autres liquides, dits fragiles,  $E_a(T)$  augmente très significativement (d'un facteur 2 à 4) quand la température diminue, comme c'est le cas ici pour la *m*-toluidine. Suivant le système considéré, cette énergie d'activation peut correspondre à des processus de relaxation élémentaires nécessitant la déformation ou même la rupture d'une liaison covalente, ou bien à des processus collectifs qui font intervenir un grand nombre de particules

simultanément. Dans le cas des liquides fragiles, l'énergie effective d'activation à la température de transition vitreuse peut valoir jusqu'à quatre fois celle à haute température, ce qui est souvent associé à un caractère de plus en plus collectif de la dynamique à l'approche de la transition vitreuse.

### 1.4.b Fragilité

Pour une comparaison plus facile des systèmes entre eux, le logarithme du temps de relaxation est généralement représenté en fonction de la température de transition vitreuse de chaque système divisée par la température, comme proposé par A. Angell dans [12] et représenté sur la figure 1.6. Dans une telle représentation toutes les courbes ont un point commun à  $T_g/T = 1$  et au temps correspondant à la définition choisie pour la température de transition vitreuse, généralement  $\tau_\alpha = 100s$ . On peut alors facilement comparer leur comportement à l'approche de  $T_g$ , et notamment quantifier la valeur de la pente de ces courbes mesurées à pression constante et à la température de transition vitreuse par un indice appelé fragilité et défini par :

$$m_P = \left[ \left( \frac{\partial \log_{10}(\tau_\alpha)}{\partial (T_g/T)} \right)_P \right]_{T=T_g}. \quad (\text{I.1.3})$$

La fragilité  $m_P$  varie entre 16 pour les liquides les plus forts (comme la silice) et pas loin de 200 pour certains polymères. Elle est généralement proche de 50-90 pour les liquides organiques vitrifiables typiques. Les différences dans la dépendance en température du temps de relaxation sont parfois quantifiées à travers d'autres indices définis à la température de transition vitreuse où à tout autre temps de relaxation choisi [53, 78].

Il est admis que la dynamique à basse température (près de  $T_g$ ) des systèmes fragiles est dominée par des processus activés (sauts de barrières d'énergie permis par les fluctuations thermiques entre deux minima). Les énergies effectives d'activation sont relativement importantes dans cette gamme de température (autour de  $40 k_B T$ ) à cause du caractère collectif des processus mis en jeu. Dans le cas des systèmes forts, la dynamique est dominée par des processus activés quelle que soit la température, elle est associée à l'énergie nécessaire à casser les liaisons dans les réseaux tridimensionnels tels que la silice ou l'oxyde de bore.

### 1.4.c Entropie configurationnelle

L'entropie du système varie fortement entre la température de fusion et la température de transition vitreuse. Le fait que la valeur de la capacité calorifique du liquide soit plus grande que celle du cristal signifie par ailleurs que l'entropie du liquide surfondu décroît plus vite avec la température que celle du cristal. Pour

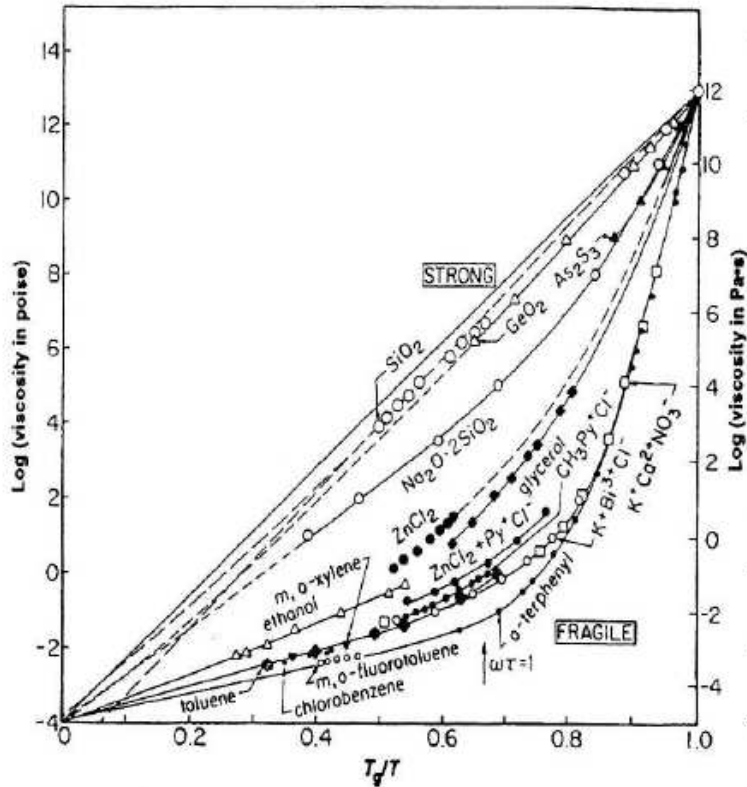


FIGURE 1.6: Représentation proposée par A. Angell pour comparer les comportements de différents systèmes à l'approche de la transition vitreuse, figure tirée de l'article [13].

les liquides fragiles, l'entropie configurationnelle est définie par extrapolation des données, comme étant la différence entre ces deux entropies (en considérant les parties vibrationnelles de l'entropie comme inchangées entre les deux états) :

$$S_c = S_{liq} - S_{cris}. \quad (I.1.4)$$

Parallèlement à l'augmentation de l'énergie effective d'activation, on peut observer une diminution importante de l'entropie configurationnelle du système. L'extrapolation de cette diminution à des températures plus basses que celles qui peuvent être mesurées conduit au paradoxe de Kauzmann. On peut en effet imaginer un régime où l'entropie du liquide métastable serait égale à celle du cristal, et donc où l'entropie configurationnelle s'annulerait. Ce paradoxe, ainsi que l'existence du ralentissement visqueux suggèrent l'existence d'une transition de phase thermodynamique vers un verre idéal, qui serait évitée expérimentalement (ou impossible à mesurer à cause de la divergence du temps de relaxation). Cette transition de phase hypothétique est à la base de certaines théories de la transition vitreuse, mais n'a jamais pu être observée expérimentalement.

## 1.5 Une grande variété de systèmes

Le désordre structurel, la dynamique fortement ralentie jusqu'à un point d'arrêt, la rhéologie complexe, et les effets de mémoire dans le verre sont des caractéristiques universelles de la phénoménologie de la transition vitreuse.

Les systèmes concernés sont extrêmement variés : ce sont aussi bien les liquides organiques qu'inorganiques, les métaux, les protéines ou les polymères que les systèmes colloïdaux ou les matériaux granulaires. Tous ces systèmes présentent des propriétés universelles caractéristiques de la transition vitreuse, malgré leurs particularités plus ou moins prononcées.

Par ailleurs, les verres ont une grande importance dans de nombreux autres domaines scientifiques comme la géologie ou bien la biologie. De ces deux points de vue, la transition vitreuse est un problème fondamental.



# Chapitre 2

## Aspects théoriques de la transition vitreuse

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Quelques approches théoriques et modèles . . . . .</b>	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>Notion de coopérativité . . . . .</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Hétérogénéités dynamiques . . . . .</b>	<b>27</b>
2.3.a	Origine de l'idée de dynamique hétérogène . . . . .	27
2.3.b	Mise en évidence expérimentale . . . . .	27

---



Dans ce chapitre, nous allons présenter brièvement quelques uns des modèles qui décrivent la transition vitreuse. Aucun d'eux n'est pour l'instant tout-à-fait satisfaisant pour comprendre entièrement les observations expérimentales, mais la recherche d'une bonne description est aujourd'hui une des questions centrales de nombreux travaux [35].

## 2.1 Quelques approches théoriques et modèles

Différentes théories ont été proposées pour essayer de décrire le ralentissement visqueux observé à l'approche de la température de transition vitreuse et aucune d'entre elles ne fait l'unanimité. Nous allons décrire ici de manière succincte les grandes tendances.

- Le modèle du *volume libre* repose sur l'idée qu'un liquide contient des "trous" puisque le volume moyen par molécule est plus grand que le volume d'une molécule [49]. Chaque molécule est coincée dans une cage formée par ses voisines qui s'ouvre occasionnellement grâce à une fluctuation de densité, et en sort si le volume disponible est suffisant (supérieur à un certain volume  $V^*$ ) [41]. Lorsque la probabilité d'avoir un espace libre de volume  $V^*$  devient trop faible : le liquide devient un verre. La transition vitreuse aurait alors lieu à un volume fixé. Ce type d'approche est très utilisé dans les polymères. Il est cependant en contradiction notable avec un certain nombre de mesures du temps de relaxation sous pression, qui ont permis de montrer que la transition vitreuse n'a pas lieu à volume constant [74].

En supposant la variation du volume libre linéaire avec la température, on peut remonter dans le cadre de ce modèle à une variation de l'entropie configurationnelle en  $S_c(T) = S_\infty - K/T$  et donc à une expression du temps de relaxation de la forme :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{DT_0}{T - T_0}\right), \quad (\text{I.2.1})$$

déjà proposée par Vogel-Fulcher-Tamman et connue sous le nom de fonction VTF [192, 183, 69], et où  $D$  représente le changement de la courbure de  $\tau_\alpha(T)$  équivalent à une mesure de la fragilité,  $T_0$  la température où le temps de relaxation diverge. Une expression totalement équivalente est utilisée pour les systèmes polymériques sous le nom d'équation de Williams-Landel-Ferry [198].

- *La théorie de couplage de modes* [77] repose sur la résolution des équations hydrodynamiques de Langevin avec des termes non-linéaires d'effet mémoire. Elle prédit l'existence d'une température critique  $T_C$  au-dessus de la température de transition vitreuse et une fonction de relaxation en deux étapes :

une première, rapide, associée à une relaxation nommée  $\beta$  rapide, et une deuxième plus lente correspondant à la relaxation structurale  $\alpha$ . La variation du temps de relaxation serait alors en loi de puissance :  $\tau_\alpha \propto (T - T_C)^\gamma$ , avec un exposant  $\gamma > 1,795$ . Cette approche a permis de prédire un certain nombre d'observations expérimentales, mais ne décrit pas la dynamique jusqu'à  $T_g$ , puisqu'elle décrit une divergence du temps de relaxation à  $T_C$ . Quelques détails supplémentaires sur cette approche sont donnés plus loin dans la deuxième partie.

- La théorie des domaines limités par la frustration [95] propose l'existence d'une structure locale énergétiquement favorable dans le liquide. Cette structure devrait s'étendre lorsque la température diminue, mais n'y arrive pas à cause de contraintes géométriques. On parle de frustration, liée à la coexistence d'interactions à courte et longue distance. La transition de phase évitée aurait lieu à la température  $T^*$  de l'ordre de la température de fusion.  $T^*$  correspond aussi à la fin du régime Arrhénien. Le temps de relaxation s'écrirait alors :

$$\begin{aligned} \tau_\alpha &= \tau_\infty \exp \left[ \frac{E_\infty}{T} \right] && \text{pour } T > T^* \\ \tau_\alpha &= \tau_\infty \exp \left[ \frac{E_\infty}{T} + \frac{FT^*}{T} \left( \frac{T^* - T}{T^*} \right)^{(8/3)} \right] && \text{pour } T \leq T^* \end{aligned} \quad (\text{I.2.2})$$

- Dans la théorie de Gibbs et DiMarzio [73], c'est l'entropie configurationnelle qui serait à l'origine du ralentissement visqueux. A température proche de la température de transition vitreuse, la dynamique serait dominée par l'existence de barrière d'énergie potentielle supérieure à l'énergie thermique disponible dans le système. La relaxation serait alors liée à des processus thermiquement activés permettant au système de passer d'un minimum de l'énergie potentielle à un autre. Le ralentissement visqueux serait alors une conséquence de la diminution du nombre de minima potentiellement accessibles. Pour les quantifier, on définit l'entropie configurationnelle comme le logarithme du nombre de ces minima accessibles à une température donnée. Les barrières énergétiques à franchir à  $T_g$  seraient tellement importantes que la transition de phase correspondant à l'annulation de l'entropie configurationnelle prendrait un temps infini et ne serait donc jamais vraiment observée.

Cette idée est à la base du travail d'Adam et Gibbs [2] sur les régions se réarrangeant coopérativement (Cooperatively Rearranging Regions ou CRR), qui propose de relier la hauteur des barrières à franchir au nombre de molécules qui devraient relaxer collectivement pour les franchir.

Nous allons détailler dans le paragraphe suivant cette approche de la transition vitreuse qui contient un concept clé de la compréhension du ralentissement visqueux : la coopérativité.

## 2.2 Notion de coopérativité

Adam et Gibbs [2] ont introduit dans les années soixante, la notion de coopérativité pour expliquer le ralentissement visqueux. Leur idée est que plus la température est basse, plus le nombre de molécules devant bouger coopérativement pour que le système relaxe, est élevé. On peut ainsi ramener le problème de l'augmentation extrêmement importante du temps de relaxation à celui de l'existence d'une longueur de coopérativité croissante dans le milieu. La hauteur de la barrière à franchir pour relaxer serait alors proportionnelle au volume de la région où les molécules sont coopératives, et aurait la forme suivante :

$$\tau_\alpha(T) = \tau_0 \exp \left[ N_{coop} \frac{\Delta\mu}{k_B T} \right], \quad (\text{I.2.3})$$

avec  $N_{coop}$  le nombre de molécules qui bougent coopérativement et  $\Delta\mu$  la barrière élémentaire à franchir.

La diminution de l'entropie configurationnelle  $S_c$  observée lors du refroidissement d'un liquide peut être justifiée par l'augmentation du nombre de molécules bougeant de manière coopérative. Le modèle propose de relier cette entropie configurationnelle au nombre de molécules coopératives par la relation suivante :

$$N_{coop} \propto \frac{k_B}{S_c(T)}. \quad (\text{I.2.4})$$

Il présente l'avantage de relier les propriétés thermodynamiques et dynamiques. Certaines études ont estimé à partir de ce formalisme la taille de ces CRR autour de  $\xi_c = 3nm$  [60, 125, 141], ce qui correspond à un nombre de molécules dynamiquement corrélées à la température de transition entre 4 et 8 selon le système [201]. Cela paraît très peu au regard des valeurs d'énergie d'activation notamment. Même si son évaluation quantitative est souvent remise en question, ce modèle joue un rôle important dans la communauté. L'idée de chercher une longueur de taille croissante quand on refroidit le système et qui serait à l'origine du ralentissement visqueux semble fondamentale.

Cette vision est compatible avec un certain nombre de faits expérimentaux, notamment le fait que la dépendance en température de l'entropie configurationnelle soit plus forte dans les liquides fragiles que dans les liquides forts.

## 2.3 Hétérogénéités dynamiques

### 2.3.a Origine de l'idée de dynamique hétérogène

Le caractère étiré des fonctions de relaxation, (présentées sur la figure 1.3) peut être expliqué par deux modèles distincts. Un scénario *homogène* où il serait intrinsèque au système (chaque point du matériau aurait une relaxation étirée); et un scénario *hétérogène* qui explique l'étirement des fonctions de relaxation par la superposition de différents temps de relaxation dans le système. Ces deux modèles sont schématisés sur la figure 2.3. L'hypothèse d'une distribution de temps de relaxation repose sur l'existence de régions plus lentes (et d'autres plus rapides) que la moyenne du système à un temps donné. La relaxation apparaîtrait alors en moyenne comme non-exponentielle dans ce dernier cas. Les régions de dynamique différente sont désignées sous le terme d'hétérogénéités dynamiques.

Comme nous allons le voir au paragraphe suivant, les expériences tendent à montrer que c'est effectivement ce dernier scénario qui décrit le mieux la réalité. Il faut rappeler que les systèmes où ces hétérogénéités dynamiques sont étudiées sont homogènes d'un point de vue chimique et ne présentent aucune signature évidente dans la structure ou dans la densité. Le caractère hétérogène du système ne concerne donc que la dynamique.

### 2.3.b Mise en évidence expérimentale

Le caractère spatialement hétérogène de la dynamique a pu être mis en évidence par des mesures directes de spectroscopie confocale dans le cas des systèmes colloïdaux qui présentent une échelle de temps et de taille parfaitement adaptée à ce type d'étude (voir la figure 2.1).

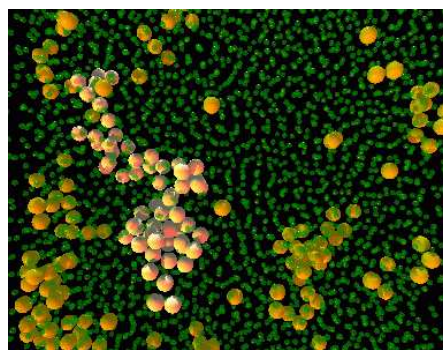


FIGURE 2.1: Image de spectroscopie confocale d'une solution colloïdale stériquement stabilisée dans l'état surfondu. Les 5% de particules les plus rapides sont grossies et représentées en orange. On voit très clairement des groupes de particules rapides, notamment celui mis en évidence sur cette image tirée du site internet de E. Weeks [196].

Chaque région a un temps de relaxation propre bien défini et différent de celui

des régions voisines, et ceci pendant un certain temps avant une évolution vers une nouvelle répartition de temps dans le système. On peut ainsi définir des régions lentes ou rapides à un temps donné. Elles vont évoluer dans le temps et leur positionnement dans l'espace varie comme le symbolise bien la figure 2.2.

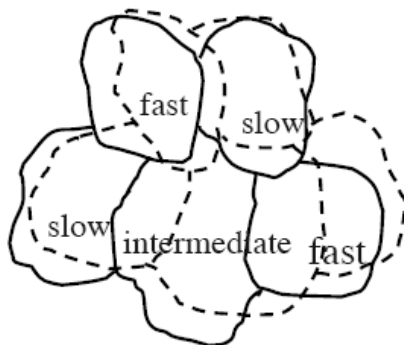


FIGURE 2.2: Représentation schématique des hétérogénéités dynamiques dans un liquide à l'approche de la transition vitreuse. Les traits pleins représentent les hétérogénéités dynamiques à un temps  $t$  donné, et les pointillés, les représentent plus tard dans le temps. Les hétérogénéités dynamiques ne sont pas statiques, elles évoluent au cours du temps. Une région plus rapide que la moyenne aura tendance à être freinée par les régions voisines de dynamique plus lente et son temps de relaxation tendra vers le temps de relaxation moyen du système et inversement pour les régions les plus lentes. Figure d'après M.D. Ediger [55].

En ce qui concerne les liquides moléculaires, l'échelle de taille étant bien inférieure à celle des colloïdes (à peine quelques nanomètres contre plusieurs centaines de nm au moins), aucune méthode optique ne permet de visualiser ces hétérogénéités. Différentes autres techniques ont donc été développées. Nous détaillerons notamment ici les techniques de RMN multi-dimensionnelle, de blanchiment photochimique, la dynamique de solvation et une technique de spectroscopie diélectrique appelée hole-burning non résonant. Elles ont permis de démontrer clairement le caractère hétérogène de la dynamique.

Une expérience visant à étudier les hétérogénéités dynamiques doit fournir plus d'informations que celles données par la relaxation macroscopique dans des régimes de réponses linéaires. Les techniques que nous allons détailler reposent toutes sur une même idée : sélectionner un sous-ensemble dynamique (les régions lentes par exemple) et l'observer sélectivement. Cette idée est illustrée sur la partie droite de la figure 2.3 : on particularise un sous-ensemble dynamique du reste du système et on étudie sa relaxation pour la comparer à la relaxation moyenne du système.

Les expériences de *RMN multidimensionnelles* comportent deux étapes de filtration qui éliminent les spins se réorientant d'un angle donné en un temps donné

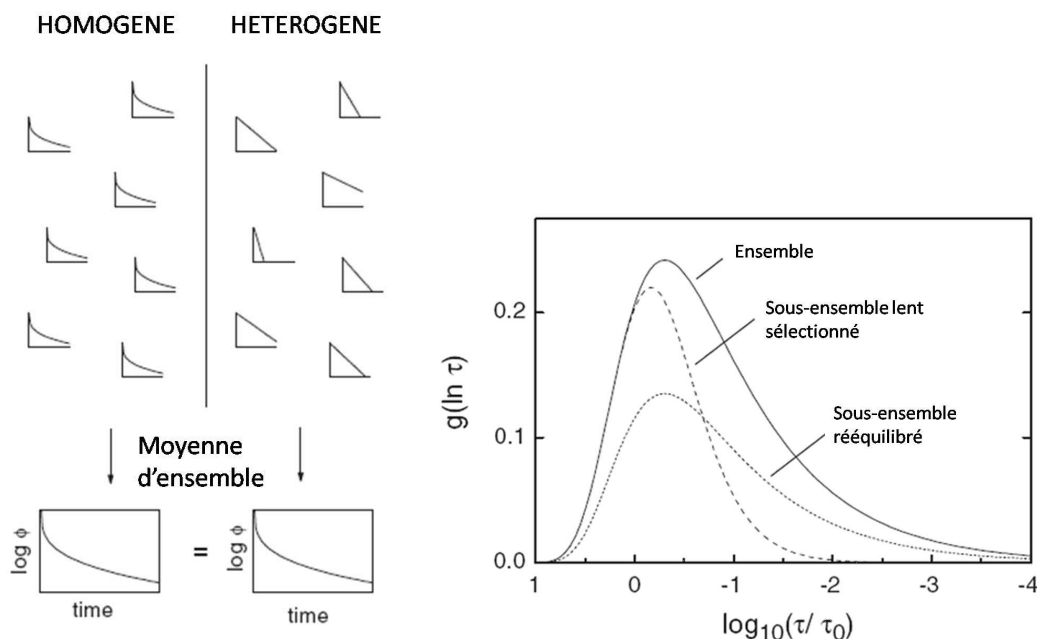


FIGURE 2.3: A gauche : modélisation des deux scénarios possibles pour expliquer le caractère étiré des fonctions de relaxation. A droite : Représentation schématique du concept de filtre spectral en terme de probabilité de densité de temps de relaxation  $g(\ln \tau)$ . La ligne pleine représente l'ensemble complet non filtré, la ligne avec des tirets représente le spectre juste après filtration sélective des molécules les plus lentes, la ligne pointillée représente la distribution filtrée après qu'elle ait relaxé, le sous-ensemble sélectionné retrouve alors une forme similaire à la distribution initiale avec une amplitude moindre, puisque seules certaines molécules sont considérées. Figure d'après R. Richert dans [142].

pour ne garder que les spins qui se réorientent plus lentement que la moyenne choisie par le filtre. Une mesure de la fonction de corrélation à deux points est ensuite réalisée sur la population du sous-ensemble sélectionné. On peut ainsi prouver le caractère hétérogène de la dynamique. Des degrés de sophistication supplémentaires permettent de mesurer le temps de vie de ces hétérogénéités (en jouant sur un temps d'attente entre les deux premières étapes de filtrage pour laisser le temps aux modes sélectionnés de se rééquilibrer) et d'estimer de manière relativement indirecte l'extension spatiale de ces hétérogénéités (par des méthodes de diffusion de spins entre les  $^{13}\text{C}$  et les  $^1\text{H}$ ) [22, 161].

La méthode de *blanchiment photochimique* ("photobleaching") [39] est une mesure de la réorientation d'une molécule sonde. Les molécules sondes sont dispersées en quantité très faible dans le liquide surfondu étudié et irradiées à l'aide d'une lampe polarisée sur un temps court par rapport au temps de réorientation des molécules dans le liquide. On mesure ensuite le temps de réorientation des molécules sondes (censé être directement lié à celui des molécules du liquide au-

quel elles sont mélangées). Dans le cas du "deep photobleaching" on irradie de manière irréversible 10% des molécules, qui sont oxydées photochimiquement. On peut ensuite sonder les molécules restantes, on voit qu'elles se rééquilibrent en moyenne plus lentement qu'avant cette oxydation d'une partie d'entre elles. Pour sonder les hétérogénéités dynamiques on effectue en général une première étape de deep photobleaching, qui sert de filtre spectral. Elle est suivie plus ou moins rapidement d'une étape de blanchiment normal pour mesurer la réorientation des molécules.

La *dynamique de solvation* [195] consiste à mesurer les spectres d'émission de chromophores sensibles aux interactions avec les molécules de solvant. On observe des spectres d'émission dépendants du temps du fait de la réponse du solvant aux excitations des chromophores au cours de la vie de l'état excité. Cette technique permet de sonder l'hétérogénéité du milieu à différentes échelles de temps (autour de la relaxation structurale pour des états excités triplets de longue durée de vie ou à des temps bien plus courts grâce à d'autres états excités). Les chromophores sont répartis dans le liquide surfondu et sont soumis à des réponses différentes du liquide suivant leur position. On observe donc un élargissement du spectre d'émission directement lié à l'existence des hétérogénéités dynamiques.

La *spectroscopie hole burning non résonante* consiste à réaliser une première mesure de spectroscopie diélectrique du système, puis une deuxième après que le système ait été chauffé par un champ électrique oscillant. Pour un système homogène, la chaleur apportée par le champ doit faire glisser le spectre diélectrique vers des fréquences plus élevées sans en modifier la forme. Par contre, pour une réponse hétérogène, un trou doit se développer à certaines fréquences dans le spectre. Cette modification de la forme du spectre a en effet été observée par Schiener *et al.* dans [159] et [160] et dure un temps suffisamment long (si l'on travaille à une température suffisamment proche de la température de transition vitreuse) pour être observée grâce à une spectroscopie résolue en temps.

Ces différentes techniques ont prouvé le caractère hétérogène à l'approche de la transition vitreuse de la dynamique des systèmes vitrifiables. Elles ont dans un premier temps permis une estimation du temps de vie des hétérogénéités dynamiques de l'ordre du temps de relaxation du système, et puis dans un deuxième temps, de leur taille autour de 1 à 5 nm. Pour le PvAc et l'*o*-TP la taille des hétérogénéités serait de l'ordre de  $3 \pm 1$  nm [189, 138], pour le glycérol à 1 nm environ [139] et pour le polystyrène à 2 nm [193]. L'estimation de ces longueurs reste très indirecte.

Ces méthodes ont permis l'étude de systèmes très différents de part leur fragilité, leur température de transition vitreuse et leur composition chimique. Malheureusement aucune d'elles ne permet l'étude des hétérogénéités dynamiques sur toute la gamme de température de  $T_m$  à  $T_g$ , puisqu'elles sont limitées par leur fenêtre temporelle. Elles ne permettent de réaliser cette mesure que légèrement au-dessus de  $T_g$ .

Les fonctions de corrélations généralement mesurées lors des études de la dynamique des liquides surfondus sont des fonctions de corrélation à deux points (dans le temps). Elles quantifient par exemple la modification de l'orientation des molécules entre un temps  $t_0$  et  $t_0 + t$ , en moyenne sur tous les  $t_0$  (le temps  $t$  étant constant). Si l'on regarde un système avec des zones rapides et d'autres plus lentes, la fonction de corrélation mesurée sera une moyenne sur ces deux types de zone. Elle présentera alors une diminution initiale rapide à cause des régions rapides et une "queue" plus longue à cause des régions plus lentes. Ce ralentissement étiré est généralement décrit par une exponentielle étirée. Les fonctions de relaxation à deux points ne permettent pas de savoir si la fonction de corrélation est intrinsèquement étirée (scénario homogène) ou si elle apparaît comme telle à cause d'une superposition de régions lentes et rapides (scénario hétérogène) et il a donc fallu des expériences complémentaires pour distinguer les deux scénarios que nous venons de décrire. Seules des fonctions de corrélations d'ordre supérieur permettent une caractérisation des hétérogénéités dynamiques du système. Elles quantifient l'extension de la corrélation spatiale entre des événements dynamiques ayant lieu à différents endroits du système entre 0 et  $t$ .

Les études précédentes ont principalement porté sur la relaxation  $\alpha$ , même si d'autres relaxations à des fréquences plus élevées et/ou en-dessous de  $T_g$  ont aussi été étudiées et se trouvent être hétérogènes. Ces études ont abouti à de nombreuses questions :

- Comment les différentes échelles de temps et de longueur coexistent-elles ?
- Quelle forme possède la fonction de relaxation d'un sous-ensemble ? (est-elle ou non intrinsèquement étirée ?)
- Quelle est la durée de vie d'une hétérogénéité dynamique ? Sa taille ?
- Quel est le rôle joué par les hétérogénéités dynamiques en dessous de  $T_g$  ?
- Existe-t-il *une* (ou plusieurs) longueur(s) caractéristique(s) responsable(s) du ralentissement visqueux ?

A l'heure actuelle, ni l'origine, ni la taille, ni la nature, ni l'évolution en température de ces hétérogénéités dynamiques ne sont encore vraiment connues. Nous décrirons plus en détails dans la deuxième partie de la thèse, de nouvelles approches qui ont été proposées pour avoir accès à une longueur et à sa dépendance en température, et présenterons des résultats expérimentaux obtenus grâce à l'application de ce formalisme. Dans le restant de cette partie, nous allons continuer de discuter certains grands enjeux de la transition vitreuse.





# Chapitre 3

## Dynamique des systèmes polymériques

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Echelles de taille</b> . . . . .	<b>34</b>
3.1.a	A l'échelle de la chaîne ( $\geq 10\text{nm}$ ) . . . . .	34
3.1.b	A l'échelle intermédiaire ( $\approx \text{nm}$ ) . . . . .	35
3.1.c	A l'échelle locale ( $0,1\text{nm}$ ) . . . . .	35
<b>3.2</b>	<b>Dynamiques associées</b> . . . . .	<b>35</b>
3.2.a	A grande échelle ( $\geq 10\text{nm}$ ) . . . . .	35
3.2.b	A une beaucoup plus petite échelle ( $0,1\text{nm}$ ) . . . . .	36
<b>3.3</b>	<b>La transition vitreuse des polymères</b> . . . . .	<b>36</b>

---

La question des différentes échelles de taille et de temps et de leur coexistence est particulièrement cruciale dans le cas de polymères. En effet, ils présentent une échelle de taille supplémentaire qui correspond à la chaîne dans son intégralité et qui n'existe pas en général<sup>1</sup> dans les liquides moléculaires.

## 3.1 Echelles de taille

Un polymère est un système formé d'un ensemble de macromolécules, issues elles-mêmes de l'assemblage covalent d'un grand nombre d'unités répétitives. De par leur définition, on comprend immédiatement que la coexistence de différentes échelles de tailles est fondamentale pour l'étude de la dynamique des polymères.

### 3.1.a A l'échelle de la chaîne ( $\geq 10\text{nm}$ )

Un polymère flexible se présente dans son état fondu (dénomination spécifique de l'état liquide dans les polymères) sous la forme d'une pelote de taille typique de l'ordre de la dizaine de nanomètres, dépendant notamment des caractéristiques physico-chimiques de la chaîne considérée et de sa longueur. La taille de cette pelote est généralement mesurée à travers le rayon de giration  $R_g$  (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) défini par

$$R_g^2 = 1/N \sum_{n=1}^N \langle (\vec{R}_n - \vec{R}_G)^2 \rangle,$$

avec  $N$  le degré de polymérisation,  $\vec{R}_n$  la position du  $n$ ème monomère et  $\vec{R}_G$  celle du centre de gravité.

Le polymère est composé dans le cas le plus simple d'une succession de monomères tous identiques et reliés par des liaisons covalentes. Il existe une distance (appelée distance de Kuhn  $b$ ) au delà de laquelle deux monomères peuvent prendre des orientations complètement décorréées. Pour minimiser l'énergie de la conformation de la macromolécule, deux monomères voisins ont en effet nécessairement des orientations corrélées, cet effet s'atténue plus ou moins vite avec la distance suivant la composition chimique du système. On peut donc imaginer une macromolécule comme un enchaînement de segments rigides de la longueur de Kuhn pouvant prendre des orientations arbitraires et exprimer la distance bout-à-bout de la chaîne par  $\bar{R} = \sqrt{N}b$  avec  $N$  le nombre de segments de Kuhn et  $b$  la longueur d'un segment.

Le vecteur bout-à-bout et le rayon de giration peuvent alors être reliés par l'équation  $R_g = \bar{R}/\sqrt{6}$ , qui a été vérifiée expérimentalement pour des polymères en solution.

1. On pourrait d'un certain point de vue considérer que les réseaux de liaisons hydrogène imposent eux aussi une taille supplémentaire au système organique où ils existent.

### 3.1.b A l'échelle intermédiaire ( $\approx$ nm)

La longueur de Kuhn est très similaire à une autre grandeur appelée longueur de persistance et qui caractérise la longueur à partir de laquelle on peut considérer une macromolécule comme flexible. Ces deux longueurs sont généralement de l'ordre du nanomètre (2nm pour le polystyrène et 1,2nm pour le polyisobutylène).

### 3.1.c A l'échelle locale (0,1nm)

L'échelle de taille la plus petite est celle liée à la structure chimique du polymère. A l'échelle de quelques dixièmes de nanomètre (c'est-à-dire de quelques monomères), on est à une échelle complètement comparable à celle qui existe dans les liquides moléculaires. Deux types de distances caractéristiques coexistent alors : les distances entre plus proches voisins sur une même chaîne (intrachaîne) ou entre les plus proches voisins de deux chaînes différentes (ou du repliement de la même chaîne). Ces deux longueurs peuvent être caractérisées par diffusion de neutrons et correspondent à deux pics distincts du facteur de structure.

## 3.2 Dynamiques associées

Chacune de ces échelles de taille est associée à un (ou des) processus dynamique(s) particulier(s). On peut en effet observer des mouvements mettant en jeu un groupe latéral de la chaîne, quelques monomères, ou bien toute la chaîne du polymère. Le temps caractéristique associé sera propre à chaque processus dynamique, ainsi que sa sensibilité à des effets extérieurs comme la température, la pression, la longueur de la chaîne...

### 3.2.a A grande échelle ( $\geq$ 10nm)

A une échelle relativement grande ( $\geq$  10nm), on peut observer la diffusion de la chaîne, sa reptation et la dynamique de Rouse. Ces processus sont complètement indépendants de la nature chimique du polymère considéré et reposent sur des effets de nature entropique.

Le modèle de Rouse est le modèle de dynamique de fondu de polymère le plus simple, il considère une chaîne sous forme de pelote gaussienne dans un bain thermique. Il décrit des modes de relaxation de la chaîne et le temps caractéristique associé à ses modes. Malgré sa simplicité ce modèle donne des résultats compatibles avec les expériences jusqu'à des longueurs de chaînes de l'ordre de la masse entre enchevêtrements  $M_e$ .

Lorsque la longueur de la chaîne augmente, on assiste en effet à un ralentissement de la dynamique, généralement expliqué en terme d'enchevêtrements, c'est-à-dire de contraintes topologiques liées à l'impossibilité pour les chaînes de se

croiser. Il faut alors considérer une contrainte supplémentaire pour la dynamique qui est généralement modélisée sous la forme d'un tube représentant l'espace limité dans lequel le polymère peut se mouvoir (reptation).

### 3.2.b A une beaucoup plus petite échelle (0,1nm)

A l'échelle du dixième de nanomètre, on retrouve les processus dynamiques que nous avons décrits dans le chapitre 1 dans le cas général des systèmes vitreux : de la relaxation structurale aux relaxations secondaires. Ces processus peuvent être étudiés par des techniques expérimentales variées (spectroscopie diélectrique, mesures de calorimétrie ...)

Certaines difficultés expérimentales supplémentaires peuvent apparaître pour des mesures de spectroscopie diélectrique sur des polymères. La dynamique de relaxation du moment dipolaire de la molécule n'est en effet pas toujours liée de manière simple avec la dynamique de relaxation des monomères. C'est en particulier le cas pour les polymères dont le moment dipolaire est situé sur une chaîne latérale [1]. Par ailleurs, dans certaines mesures de la dynamique structurale, des processus supplémentaires liés à des modes spécifiques des polymères peuvent apparaître. On verra par exemple la contribution des rotations des groupes latéraux dans la mesure du déplacement carré moyen des atomes.

## 3.3 La transition vitreuse des polymères

Les polymères sont des systèmes tout aussi étudiés que les liquides moléculaires en ce qui concerne la transition vitreuse et peut être même plus. Ils présentent de manière générale un avantage très important par rapport à ces derniers puisqu'ils cristallisent rarement (voire pas du tout). Aucun problème d'obtention du verre n'est généralement rencontré, mais en contrepartie les comparaisons au cristal sont souvent impossibles. Par ailleurs, les polymères sont souvent vitreux à température ambiante, ce qui augmente fortement leur potentiel en terme d'application industrielle.

Les polymères présentent des propriétés très proches de celles des liquides moléculaires en terme de transition vitreuse, comme nous le verrons dans la suite de ce travail. La dynamique des polymères contient cependant, en plus de la relaxation  $\alpha$ , des relaxations à plus grande échelle qui reflètent les réponses collectives liées à la connectivité et aux enchevêtrements. De ce fait, une des questions importantes de leur étude est de savoir s'il existe une influence de ces relaxations sur la transition vitreuse, c'est-à-dire si la dynamique propre aux polymères influence leur dynamique vitreuse. On peut aussi poser cette question sous la forme suivante : à quel moment une molécule devient-elle un polymère ? Cette question est une des raisons de l'intérêt de mener des études sur une famille de polymères de différentes longueurs de chaînes pour aller du monomère au polymère de grande

masse molaire. Ce genre de travail sur l'influence de la longueur de la chaîne devrait notamment permettre une meilleure compréhension des fragilités  $m_P$  atteintes par les polymères (près de 200) qui sont très élevées par rapport à celles atteintes par les liquides moléculaires (très rarement supérieures à 100).

Un certain nombre de modèles de la transition vitreuse proviennent d'étude sur la dynamique des polymères : leur étude est donc très complémentaire de celles pouvant être menées sur les liquides organiques.

La théorie du volume libre a par exemple historiquement été développée dans le cadre des systèmes polymériques. Elle repose sur l'idée qu'une partie du volume apparemment rempli dans l'état condensé par un polymère, n'est pas occupé par ses atomes constitutifs qui provient d'une constatation expérimentale : le volume occupé par une solution de polymère est inférieur à la somme des volumes de chacun des constituants. Ce volume inoccupé est appelé volume libre et proviendrait dans le cas des polymères de l'impossibilité de groupements d'occuper tout l'espace offert à cause du respect des angles de valence. L'origine de cette approche repose sur des propriétés des systèmes polymériques.

De même, la théorie thermodynamique de Gibbs et Di Marzio considère que la température de transition vitreuse correspond à la température où la chaîne de polymère ne peut plus adopter qu'une seule conformation statique (l'entropie configurationnelle d'une chaîne, qui peut être calculée, est alors nulle). Là aussi, ce sont les systèmes macromoléculaires qui sont à l'origine du modèle.

## Conclusion

Les polymères sont des systèmes parfaits pour l'étude de la transition vitreuse, même si l'interprétation des observations dans ce type de système doit toujours être faite en gardant à l'esprit leur caractère connexe, et l'existence d'une échelle de longueur plus grande que celle qui concerne la transition vitreuse, mais ayant elle aussi des conséquences dynamiques sur le système.

Maintenant que nous avons étudié les particularités des polymères, nous allons faire le point sur certaines grandes questions de la transition vitreuse dans les liquides moléculaires ou les polymères.



# Chapitre 4

## Des questions dans l'étude de la transition vitreuse

### Sommaire

---

4.1	Longueur(s) et transition vitreuse . . . . .	40
4.2	Dynamiques rapide et lente . . . . .	41
4.3	Corrélation entre la fragilité et d'autres propriétés .	42
4.4	Paramètres de contrôle . . . . .	42

---



Pour essayer de comprendre les causes du ralentissement visqueux à l'approche de la température de transition vitreuse, les différents aspects fondamentaux de la transition vitreuse (thermodynamique, cinétique, dynamique et structural) doivent être étudiés et compris dans leur globalité.

On peut distinguer différentes approches pour l'étude de la transition vitreuse. Nous allons en présenter deux ici, qui ont été les nôtres au cours de ce travail : la recherche d'une longueur qui augmenterait lors du refroidissement et qui serait à l'origine du ralentissement visqueux, et l'établissement de corrélations entre différentes grandeurs dynamiques dans le liquide comme dans le verre afin de cerner les informations importantes pour la compréhension de la transition vitreuse.

## 4.1 Longueur(s) et transition vitreuse

Un des problèmes centraux de la transition vitreuse est la compréhension de la structure des verres. Les verres sont isotropes si on les regarde à une échelle suffisamment grande, mais ils présentent aussi un certain ordre (visible en diffraction des rayons X) à l'échelle atomique ou moléculaire. Il existe nécessairement une échelle intermédiaire où l'ordre visible à très courte distance devient aléatoire. L'échelle et le mécanisme de ce passage d'un état relativement ordonné, à courte distance, à un état désordonné à longue distance sont mal connus aujourd'hui. On peut cependant estimer cette échelle clé autour de 5 ou 10 nm. La fréquence (l'énergie) qui correspond à cette échelle en taille est de l'ordre du THz (du meV), si l'on considère une vitesse du son usuelle de l'ordre de quelques milliers de  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les processus dynamiques visibles dans cette gamme de fréquence ou d'énergie pourraient être une signature de cette longueur clé et à ce titre nous intéressent.

L'existence de cette longueur occupe une place centrale dans de nombreuses théories de la transition vitreuse [96] comme dans les interprétations de différents résultats empiriques. Nous nous sommes donc intéressés à des mesures qui nous donneraient soit directement accès à cette longueur soit à la mesure d'autres propriétés dans le domaine d'énergie (et de vecteur d'onde) correspondant à cette échelle de longueur (telles que les ondes sonores, les vibrations et les propriétés thermiques du système).

Des expériences ont permis de mettre en évidence l'existence d'hétérogénéités dites dynamiques dans les liquides vitrifiables (voir chapitre 2.3). La question du lien éventuel entre les hétérogénéités de la dynamique, caractérisées par une longueur dynamique, et les hétérogénéités de la structure qui pourraient être caractérisées par une longueur structurale reste posée. Malheureusement, si différentes techniques existent aujourd'hui pour confirmer, à défaut d'estimer précisément, l'existence d'une taille des hétérogénéités dynamiques, aucune signature d'une quelconque longueur structurale n'a pu être mise en évidence dans les liquides organiques et les polymères pour l'instant, mis à part une longueur de corrélation

triviale issue de la fonction de distribution radiale. Pour essayer de répondre à cette question, nous avons cherché différentes méthodes nous permettant d'imposer un désordre structural aux systèmes étudiés, avant de sonder leur dynamique et d'y trouver peut-être une conséquence du désordre imposé.

Quelles sont les grandeurs dynamiques intéressantes pour sonder des hétérogénéités aussi bien dynamiques que structurales ? De nombreuses propriétés du verre sont reliées à un désordre structural : le pic de Bose, le facteur de non-ergodicité, la vitesse du son, la limite de validité du milieu élastique continu en terme d'échelle de taille, le niveau de Debye, l'entropie configurationnelle... On peut s'appuyer sur des mesures de la dynamique sur plus de 15 décades en temps dans les liquides permettant de caractériser différents processus dynamiques, qui nous apportent chacun des informations complémentaires dans la compréhension globale du tableau de la transition vitreuse.

## 4.2 Quel lien entre dynamique rapide et dynamique lente ?

La dynamique qui nous intéresse s'inscrit sur une gamme de fréquences très étendue, et présente différents processus relaxationnels, comme le montre la figure 1.4. On distingue ainsi la dynamique lente (autour de la seconde) qui correspond principalement à la relaxation  $\alpha$  (fréquence de l'ordre du Hz), et la dynamique rapide qui correspond aux processus apparaissant à plus haute fréquence (GHz-THz) et donc à des temps très courts. Il convient aussi de différencier la dynamique du liquide, où le système est à l'équilibre dans un état métastable (l'état thermodynamique  $(T,P)$ , où il est étudié, est indépendant du chemin suivi pour y parvenir) et la dynamique de vieillissement du verre mesurée dans un système hors d'équilibre (dont l'état est mal défini). Aucune relation de causalité claire n'a pour l'instant pu être mise en évidence entre les deux domaines rapide et lent de la dynamique, même si un certain nombre de faits expérimentaux et de simulations numériques [197] pointent dans cette direction.

Établir des liens de causalité entre les processus de dynamiques rapides et la relaxation structurale permettrait une grande avancée dans la compréhension du ralentissement visqueux. De nombreuses corrélations ont été proposées entre la fragilité et différentes propriétés du liquide ou du verre. Celui-ci est censé conserver et figer les propriétés du liquide dont il est issu à la température de transition vitreuse. L'utilisation de nouveaux paramètres extérieurs pour modifier la fragilité, comme la pression ou la masse molaire dans le cas des polymères pourrait permettre de comparer leur effet sur la fragilité et sur les autres propriétés et de faire des avancées significatives.

### 4.3 Corrélation entre la fragilité et d'autres propriétés

L'hypothèse d'une relation possible entre les dynamiques lente et rapide repose sur un certain nombre de faits expérimentaux [134, 167, 126, 178, 177, 54, 27, 28], et de discussions [53, 54, 134, 133]. Il a été suggéré des corrélations entre la fragilité (propriété du liquide à l'équilibre, puisqu'elle est définie à  $T_g$ ) et des propriétés dynamiques du verre ou du liquide surfondu, dont :

- l'étirement de la fonction de relaxation à la température de transition vitreuse, quantifié par le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  [23],
- l'amplitude relative du pic de Bose à la température de transition vitreuse [178, 177],
- la dépendance en température du déplacement carré moyen autour de  $T_g$  [28, 53, 126],
- le rapport entre l'intensité élastique et inélastique mesurée par diffusion inélastique de rayons X [167],
- le rapport de Poisson (entre le module d'Young et le module de cisaillement) [134],
- la dépendance en température du module de cisaillement haute fréquence du liquide et la fragilité (shoving model [54]).

Nous reviendrons en détail par la suite sur la définition de toutes les grandeurs impliquées dans ces corrélations et les méthodes dont nous disposons pour y accéder. Les raisons fondamentales de l'existence de ces corrélations ne sont pas connues. Leur validité est controversée, elles semblent notamment dépendre du type de système étudié [203, 202, 86]. Un des buts de leur étude est de tester et de développer des modèles ou théories de la dynamique des liquides vitrifiables.

### 4.4 Paramètres de contrôle

De quelles techniques disposons-nous pour imposer un désordre structural ? Les interactions intermoléculaires qui sont propres à chaque liquide (liquides à liaisons H, liquides de van der Waals) influencent leur structure, il paraît donc intéressant de comparer au niveau dynamique des liquides présentant des interactions variées. On peut aussi choisir de mettre sous pression un liquide pour en modifier la structure locale et étudier ensuite sa dynamique. Dans le cas des systèmes polymériques, on peut jouer sur la longueur de chaîne des macromolécules et sur leur architecture. Pour modifier plus drastiquement encore l'ordre structural, on peut aussi faire des mélanges "idéaux" de deux systèmes et regarder les conséquences sur la dynamique, ou encore imposer une taille de confinement.

La comparaison de l'influence de la température sur de nombreux systèmes différents à travers la fragilité permet dans une certaine mesure d'améliorer notre

compréhension de la transition vitreuse. On peut ainsi mettre en évidence l'importance fondamentale des interactions inter-moléculaires. Des liquides à interactions fortes, comme la silice ou l'oxyde de bore sont en général forts, alors que des liquides à interactions plus faibles, type van der Waals, comme le dibutylphtalate sont plus fragiles. Cependant, ce type de comparaison atteint très vite ses limites. Elle ne permet par exemple pas d'expliquer facilement pourquoi des liquides comme la décaline ou le sorbitol sont tellement plus fragiles que d'autres liquides organiques similaires. La généralisation est difficile car les effets observés sont souvent ad-hoc et jamais sous la maîtrise de l'expérimentateur.

Dans de telles études, le paramètre de contrôle considéré est la température. Cependant, lors d'une étude menée à pression atmosphérique en refroidissement, la densité change aussi. La séparation de la contribution purement énergétique et de celle liée au changement de densité ne peut se faire qu'en introduisant un autre paramètre de contrôle : la pression. La fragilité ainsi qu'un grand nombre des propriétés du verre et du liquide sont dépendantes de la pression, on peut ainsi à système constant étudier différentes transitions vitreuses sur différentes isobares ou isochores par exemple.

D'autres approches peuvent être proposées dans la même veine. Pour les systèmes polymériques, on peut ainsi envisager de comparer non plus différentes sortes de polymères entre elles, mais de garder la composition chimique de la chaîne constante et d'en faire varier la longueur (masse molaire) ou bien l'architecture (chaîne linéaire, branchée, en étoile, cyclique), comme illustré dans la troisième partie de ce travail.

La dernière approche que nous verrons au cours de cette étude est celle des mélanges. L'idée est de faire varier très facilement et de manière tout-à-fait contrôlée la fragilité d'un système en le mélangeant à une autre espèce.

## Conclusion

Nous avons essayé de poser dans ce chapitre, certaines des grandes questions autour de la transition vitreuse auxquelles nous nous sommes intéressés. La suite de ce travail est en particulier centrée sur deux points importants : l'étude d'une longueur de corrélation dans le liquide surfondu et sa relation au ralentissement visqueux d'une part, et d'autre part, l'existence possible d'un lien entre la dynamique rapide mesurée dans le verre ou le liquide surfondu et la dynamique lente, notamment la fragilité. Au cours du chapitre suivant, nous allons revenir plus en détails sur les observables auxquelles nous nous sommes intéressés et les techniques permettant d'y avoir accès.



# Chapitre 5

## Les grandeurs mesurées et les observables

### Sommaire

---

<b>5.1</b>	<b>Les grandeurs mesurées</b> . . . . .	<b>46</b>
5.1.a	Le facteur de structure statique . . . . .	46
5.1.b	Les grandeurs thermodynamiques . . . . .	46
5.1.c	Les fonctions de relaxation . . . . .	46
<b>5.2</b>	<b>Les observables</b> . . . . .	<b>47</b>
5.2.a	Facteur de non-ergodicité . . . . .	47
5.2.b	Densité d'état vibrationnelle (VDOS) . . . . .	49
5.2.c	Déplacement carré moyen . . . . .	54

---

Nous allons revenir ici un peu plus en détail sur les différentes grandeurs structurales et dynamiques auxquelles nous nous sommes intéressés et sur les conditions de leur obtention (propriétés du verre, du liquide, techniques expérimentales associées...).

## 5.1 Les grandeurs mesurées

### 5.1.a Le facteur de structure statique

La structure des matériaux étudiés peut être obtenue en fonction de la température par diffusion de neutrons ou diffraction de rayons X. Il est généralement supposé que la structure du verre correspond à la structure du liquide telle qu'elle a été gelée à la température de transition vitreuse. Si le ralentissement visqueux est gouverné par la structure, ou bien s'il a des conséquences en terme de structure on pourrait imaginer observer des structures différentes pour des verres issus de liquides de fragilités différentes : c'est-à-dire observer une signature de la fragilité dans la structure du verre. L'influence de la température sur la structure peut donc a priori sembler intéressante.

Malheureusement, comme nous l'avons déjà souligné dans le chapitre 1, aucune signature propre à la transition vitreuse n'a pu être mise en évidence pour l'instant dans la structure. Nous allons voir par la suite que le problème principal réside dans le fait que le facteur de structure correspond à une corrélation de paire uniquement, qui ne permet pas d'accéder aux les effets subtils qui pourraient être liés à l'existence d'hétérogénéités dans le système.

### 5.1.b Les grandeurs thermodynamiques

Les mesures de calorimétrie différentielle à balayage (DSC) donnent accès à des grandeurs thermodynamiques comme la capacité calorifique du système et sa température de transition vitreuse, mais aussi à des informations cinétiques du type de la fragilité ( $m_P$ ) en jouant sur les vitesses de refroidissement utilisées lors des mesures. Elles sont à ce titre un bon complément aux mesures de spectroscopie diélectrique pour déterminer la fragilité des systèmes présentant un faible moment dipolaire en particulier.

### 5.1.c Les fonctions de relaxation

Les fonctions de relaxation sont accessibles à des temps très courts par diffusion de neutrons par écho de spin (ps-ns). Une gamme de temps allant jusqu'à la seconde ou même plus, peut être couverte par diffusion de la lumière. La transformée de Fourier de la fonction intermédiaire de diffusion  $F(q, t)$  mesurée par diffusion de la lumière ou par diffusion de neutrons à écho de spin est appelée

facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$  et peut être mesurée directement dans l'espace des fréquences par certaines techniques de diffusion de neutrons.

Les susceptibilités dynamiques sont, par ailleurs, accessibles par spectroscopie diélectrique sur une gamme de fréquence relativement étendue mais correspondant à des temps plus longs (Hz-GHz soit entre la microseconde et la seconde). Les expériences de spectroscopie diélectrique sont relativement standard, en tout cas sur une gamme raisonnable de fréquence et peuvent être réalisées avec une très bonne statistique sur de nombreux systèmes et dans de nombreuses conditions expérimentales. Les susceptibilités dynamiques peuvent donc être relativement facilement mesurées en fonction de la température ou de la pression. La spectroscopie diélectrique est à ce titre la technique de choix pour déterminer le temps de relaxation d'un système et sa fragilité. L'accès aux temps plus courts par diffusion de neutrons requiert une technique plus lourde et longue, et ne peut qu'être appliquée sur des systèmes bien choisis et dans des conditions expérimentales mûrement réfléchies.

Tous ces types de mesures nous donnent accès aux fonctions de relaxation (ou aux susceptibilités dynamiques) et donc à un temps de relaxation et à l'étirement de la fonction de relaxation en fonction de la température, depuis le liquide stable jusqu'à la formation du verre.

## 5.2 Les observables

### 5.2.a Facteur de non-ergodicité

#### Définition

Le facteur de non-ergodicité  $f(Q, T)$  est défini en dessous de  $T_g$  comme étant la limite aux temps longs de la fonction de corrélation densité-densité  $F(Q, t)$  normalisée par le facteur de structure statique  $S(Q)$ . Cette quantité est généralement appelée corrélateur des densités :  $\Phi_Q(t) = \frac{F(Q, t)}{S(Q)}$ , et il peut être obtenu à partir de la fonction de relaxation correspondante, mesurée par exemple par diffusion de neutrons ou de rayons X. A la température de transition vitreuse et au-dessus,  $f(Q, T)$  représente l'amplitude de la relaxation  $\alpha$ .

Dans un verre à basse température, on peut décomposer le facteur de non-ergodicité selon l'équation :

$$F(Q, t) = e^{-W(Q)}[S_{IS}(Q) + F_{inel}(Q, t)], \quad (\text{I.5.1})$$

où  $e^{-W(Q)}$  est le facteur de Debye-Waller,  $F_{inel}(Q, t)$  représente la contribution des vibrations atomiques autour des positions d'équilibre et  $S_{IS}(Q)$ , le facteur de structure inhérent (facteur de structure statique du liquide avec les atomes dans leur position d'équilibre) quantifie la contribution liée à l'arrangement des atomes en l'absence de fluctuations.



$[1 - f(Q, T)]$  quantifie l'importance de la décorrélation introduite par la dynamique vibrationnelle qui dépend de l'amplitude des vibrations (elle-même dépendante de la température).

Le facteur de non-ergodicité s'écrit :

$$\begin{aligned} f(Q) &= \lim_{t \rightarrow \infty} \Phi_Q(t) = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{S_{IS}(Q) + F_{inel}(Q, t)}{S_{IS}(Q) + S_{inel}(Q)} \\ &= \frac{1}{1 + S_{inel}(Q)/S_{IS}(Q)}, \end{aligned} \quad (\text{I.5.2})$$

avec  $S_{inel}(Q) = F_{inel}(Q, t = 0)$ .

### Mesure expérimentale

Le facteur de non-ergodicité peut être obtenu à une température donnée à partir du facteur de structure dynamique du système  $S(Q, \omega)$ . D'après les équations détaillées dans le paragraphe précédent,  $S(Q, \omega)$  peut être décomposé selon l'équation :

$$S(Q, \omega) = e^{-W(Q)} [S_{IS}(Q)\delta(\omega) + S_{inel}(Q, \omega)]. \quad (\text{I.5.3})$$

D'un point de vue expérimental, le facteur de non-ergodicité a été défini en 2003 par Scopigno *et al.* dans [167] comme le rapport de l'aire du pic élastique sur l'aire totale sous le facteur de structure dynamique cohérent  $S_{coh}(Q, \omega)$  mesuré par diffusion inélastique de rayons X (IXS), ce qui correspond bien aux équations I.5.2 et I.5.3.

La diffusion inélastique de neutrons permet, elle aussi, une mesure du facteur de structure cohérent (si elle est réalisée sur des échantillons deutérés) ou incohérent (si elle est réalisée sur des échantillons hydrogénés). La définition d'un facteur de non-ergodicité cohérent, et d'un facteur de non-ergodicité incohérent sont donc possibles. La différence principale entre les facteurs de non-ergodicité cohérent et incohérent est surtout grande aux petits vecteurs d'onde [16], le facteur de non-ergodicité cohérent oscillant avec le facteur de structure statique du système. Les neutrons permettraient donc a priori une étude tout-à-fait identique à partir de données cohérentes, et similaires, à la dépendance en vecteur d'onde près à partir de données incohérentes.

### Corrélation à la fragilité

Scopigno *et al.* ont corréler dans [167] les propriétés du verre et la fragilité. L'idée de ce type de corrélation repose sur le fait que la fragilité est définie autour de la température de transition vitreuse à laquelle se forme le verre. Lors de la

transition vitreuse, le liquide étant "gelé", on peut imaginer que le verre formé conserve dès lors des informations sur le liquide telle une photographie instantanée de celui-ci. Cette idée est équivalente à celle consistant à chercher un lien entre dynamiques rapide et lente. Le but de ce genre d'études est d'aboutir, on l'espère, à certaines relations de causalité.

D'après les résultats obtenus dans [167], il existerait une corrélation entre les propriétés vibrationnelles du verre en dessous de la température de transition vitreuse et la fragilité. Les propriétés vibrationnelles du verre sont caractérisées à travers le facteur de non-ergodicité, ou plus précisément à travers la quantité  $(1 - f(Q, T))$  qui quantifie la décorrélation introduite par la dynamique vibrationnelle dans le système. A très basse température et dans l'approximation harmonique, on peut relier  $f(Q, T)$  et les propriétés vibrationnelles du verre (sous sa forme simplifiée) par l'équation :

$$f(Q \rightarrow 0, T) = \frac{1}{1 + \alpha T/T_g}, \quad (\text{I.5.4})$$

où  $\alpha$  est un paramètre sans dimension qui inclut les données particulières au système comme le potentiel d'interaction et le désordre structural.

Nous détaillerons les résultats de cette corrélation plus loin, et présenterons des résultats de son étude sous pression dans le chapitre 1.3 et en fonction de la masse molaire pour les polymères dans le chapitre 2.3 dans la dernière partie.

### Vitesse du son

Les mesures de diffusion inélastique de rayons X donnent accès aussi à la vitesse du son. Elle est estimée à partir de la dépendance en vecteur d'onde de la fréquence des pics Brillouin du spectre. La mesure de la vitesse du son peut aussi se faire de manière plus standard par diffusion de la lumière mais à des vecteurs d'onde plus faibles.

### 5.2.b Densité d'état vibrationnelle (VDOS)

#### Définition

La densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$  donne le nombre  $N$  de modes élémentaires  $\omega_j$  dans un intervalle de fréquence. Elle est définie par :

$$g(\omega) = \frac{1}{3N} \sum_{j=1}^{3N} \delta(\omega - \omega_j). \quad (\text{I.5.5})$$

Sa connaissance permet, à travers des modèles, d'accéder aux propriétés thermiques telles la chaleur spécifique ou la conductivité thermique du matériau. Elle peut être déterminée de manière expérimentale aussi bien pour des systèmes cristallins que pour des systèmes vitreux.

La partie basse fréquence du spectre vibrationnel des verres est considérée comme un des grands problèmes non résolu aujourd'hui de la physique de la matière condensée. On ne comprend toujours pas pourquoi le désordre des verres modifie les vibrations basses fréquences (inférieures au THz, soit de l'ordre de quelques meV) par rapport à celles observées dans un système cristallin et donc la densité d'états vibrationnels mais aussi les propriétés thermodynamiques à basse température (inférieures à 10K), qui sont fortement sensibles à ces vibrations.

Dans les cristaux, les vibrations de fréquence proche du THz (fréquence correspondant à des longueurs de l'ordre de 5 nm et plus) peuvent être décrites en terme d'ondes sonores par le modèle de Debye. Le modèle de Debye pour les milieux élastiques continus permet de prédire une variation quadratique de la densité d'états vibrationnels en  $g_D(\omega) = \frac{3\omega^2}{\omega_D^3}$  avec  $\omega_D$  la fréquence de Debye. On peut alors facilement calculer la contribution de ces modes à la capacité calorifique ou à la conductivité thermique. Dans un verre, les ondes sonores à basse fréquence coexistent avec d'autres types d'excitations (comme les vibrations, des relaxations...).

Dans le modèle de Debye, du fait de la relation entre la densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$  et la capacité calorifique à volume constant  $C_v$  :

$$C_v = 3Nk_B \int_0^{\omega_{max}} \left( \frac{\omega}{k_B T} \right)^2 \frac{\exp(\omega/k_B T) g(\omega)}{[\exp(\omega/k_B T) - 1]^2} d\omega, \quad (I.5.6)$$

la dépendance en température de la capacité calorifique à volume constant peut être exprimée sous la forme :  $C_{v,Debye} \propto T^3$ . Un maximum est généralement observé autour de 10K dans une représentation de  $C_v/T^3$  en fonction de la température. Cette gamme de température correspond par ailleurs à la température de fin du plateau de la conductivité thermique du matériau en fonction de la température. Cet excès d'états vibrationnels (en terme de différence  $g(\omega) - g(\omega_D)$  au niveau de Debye ou de rapport  $g(\omega)/g(\omega_D)$ ) a donc des conséquences importantes notamment en terme de propriétés thermiques du matériau. Il est appelé *Pic de Bose*, du fait de sa dépendance en température qui suit la statistique de Bose-Einstein.

A des grandes échelles de l'ordre de 5-10 nm et plus, il est raisonnable de considérer aussi bien les solides amorphes que les cristaux comme étant homogènes en terme de structure. Cristaux et verres devraient donc tous deux se comporter comme des solides élastiques continus en ce qui concerne la dynamique vibrationnelle. Cette échelle de taille définirait la limite en taille des hétérogénéités dites élastiques. A des échelles plus petites, cette description continue est perdue. Les tailles caractéristiques ainsi définies ont des implications en terme de forme et d'amplitude du pic de Bose.

### Obtentions expérimentales de la VDOS

L'excès de modes vibrationnels peut être caractérisé par des mesures de diffusion inélastique de neutrons, de lumière ou de rayons X et par des expériences de diffusion nucléaire ou bien encore par des expériences de calorimétrie à basse température.

**Raman** La diffusion inélastique de lumière (ou Raman) est l'étude de la modification de la fréquence d'une onde lumineuse lors de son passage à travers un échantillon. Les modifications de fréquences sont de l'ordre de  $10^{11}$  à  $10^{14}$  Hz et elles correspondent à des interactions avec des excitations d'énergie dans la gamme du meV à l'eV. Le vecteur d'onde est proche de  $10^{-2}\text{nm}^{-1}$ , presque au centre de la zone de Brillouin : la diffusion Raman correspond à des interactions avec des phonons optiques du centre de zone et des phonons acoustiques à basses fréquences.

On peut décomposer les contributions à l'intensité Raman à basses fréquences en un produit de 2 termes : la densité d'états vibrationnels et un coefficient de couplage lumière-phonon. En Raman, l'intensité mesurée peut donc s'écrire sous la forme :  $I(\omega) = g(\omega)C(\omega)\frac{n(\omega)+1}{\omega}$  où  $C(\omega)$  est appelé coefficient de couplage vibration-photon,  $g(\omega)$  représente la densité d'états vibrationnels dans le système,  $n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$  est le facteur de Bose-Einstein. Ce coefficient de couplage  $C(\omega)$ , a priori inconnu mais dont on estime qu'il varie linéairement en énergie sur la gamme du pic de Bose représente le problème majeur de ce type de mesures qui ne permettent pas de ce fait de remonter à une densité d'états vibrationnels de manière simple.

Par ailleurs, si les mesures de diffusion Raman ou hyper Raman permettent d'obtenir une excellente résolution à haute fréquence (THz), ces mesures sont limitées à des vecteurs d'onde de centre de zone (très petits) et contraintes par des règles de sélection qui rendent certains modes invisibles en Raman (mais visibles en hyper Raman).

**Diffusion inélastique de neutrons (INS)** Les neutrons ont une énergie de l'ordre du meV, proche de celle des phonons et un vecteur d'onde de  $10\text{nm}^{-1}$  environ, du même ordre de grandeur que la distance inter-atomique. C'est donc la technique de choix pour étudier les vibrations sur toute la zone de Brillouin. Suivant la technique utilisée, on peut aussi bien observer des changements dans la structure (à travers l'étude de la diffusion élastique), que des relaxations (par la diffusion quasi-élastique) et des vibrations (diffusion inélastique). L'intensité de neutrons diffusés inélastiquement en fonction de l'énergie et du vecteur d'onde donne accès à la courbe de dispersion et à la densité d'états vibrationnels.

Par ailleurs la longueur de pénétration des neutrons est bien plus importante que celle de la lumière, cela permet d'être sûr de sonder l'intérieur du matériau et non sa surface qui est plus sensible à des dégradations.

Lors d'une expérience de diffusion inélastique de neutrons, on mesure simultanément le changement de direction et d'énergie des neutrons. L'intensité mesurée à un angle  $\theta$  et une énergie  $\omega$  correspond donc à la portion de section efficace de diffusion  $\frac{d\sigma}{d\Omega d(\hbar\omega)}$  sur l'angle solide  $\Omega$  et à l'énergie  $\omega$ . Les couplages entre les neutrons et la matière étant mieux décrits que ceux avec la lumière (coefficient de couplage phonon-photon  $C(\omega)$  inconnu), la densité d'états vibrationnels s'obtient directement à partir des données de diffusion inélastique de neutrons. Les différentes méthodes pour le calcul de la densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$  sont présentées dans l'annexe B.2.c. La relation entre le facteur de structure dynamique et la densité d'états vibrationnels s'écrit :

$$S_{inel,inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2M} \exp\left(-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}\right) Q^2 \frac{n(\omega)}{\omega} g(\omega), \quad (I.5.7)$$

avec  $M$  la masse de la molécule,  $\langle u^2 \rangle$  le déplacement carré moyen et  $n(\omega)$  le facteur de Bose. Le facteur de structure dynamique est directement proportionnel à la densité d'états vibrationnels.

**Diffusion inélastique de rayons X (IXS)** Les rayons X ont des vecteurs d'onde similaires à ceux des neutrons mais une énergie beaucoup plus importante (10eV à 10keV), ce qui rend la mesure de la diffusion inélastique beaucoup plus difficile. Les rayons X ne présentent pas la limitation cinétique des neutrons et permettent l'étude des excitations collectives quelle que soit la vitesse du son, alors que les neutrons sont limités à des vitesses du son inférieures à  $1000\text{m.s}^{-1}$  (voir les annexes B pour plus de détails).

On peut clairement voir sur cette équation que la densité d'états vibrationnels peut être obtenue, comme dans le cas de la diffusion de neutrons, à partir de la détermination du facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$  sur une grande gamme de vecteur d'ondes.

**Diffusion nucléaire résonante (Nuclear resonance scattering)** Une des opportunités ouvertes par la construction de synchrotron est la possibilité d'exciter des noyaux de leur état fondamental vers des états excités. Si l'on considère par exemple l'excitation à 14,4 keV du  $^{57}\text{Fe}$ , la durée de vie de l'état excité est de 140 ns. A l'absorption liée à cette excitation du noyau est associée une section efficace de diffusion très importante (équivalente à celle d'environ 500 électrons). Le temps de vie de l'état excité de 140 ns permet de séparer la contribution de la résonance nucléaire des phénomènes instantanés.

Les distributions de charges et de moment magnétique influencent l'état excité. Les modifications de l'état excité permettent de sonder le milieu dans lequel se trouve le noyau étudié.

La diffusion de résonance nucléaire mesure l'intégrale sur le moment de transfert de la distribution d'énergie de l'absorption nucléaire inélastique (absorption

d'un rayon X et émission/absorption simultanée d'un phonon). Elle permet la mesure des facteurs de Lamb-Mössbauer et des densités d'états de phonons partielles ou globales.

Dans le cas des échantillons résonants, le noyau actif de l'échantillon joue le rôle de l'analyseur et on détecte la radiation émise par un détecteur ultra rapide. Pour les noyaux non résonants, on doit ajouter à l'échantillon une espèce résonante pour en sonder la réponse.

Toutes ces techniques permettent d'accéder plus ou moins facilement à la densité d'états vibrationnels. Au cours de cette étude, nous avons uniquement utilisé la diffusion inélastique de neutrons qui permet une obtention relativement directe de la VDOS, même si nous avons aussi comparé nos résultats à ceux obtenus par d'autres méthodes.

### Relation entre pic de Bose et ondes sonores

La question de la forme des courbes de dispersion dans l'état vitreux alimente de nombreux débats et reste essentielle au développement d'une théorie du solide désordonné. Des expériences récentes de diffusion inélastique de rayons X, ont permis de montrer pour divers matériaux que la courbe de dispersion était linéaire jusqu'à des énergies bien supérieures à celle du maximum du pic de Bose [113]. Une autre étude sur le glycérol de G. Monaco *et al.* [120] souligne le rôle central des excitations acoustiques dans la compréhension des anomalies basses température du verre. D'après leurs observations sur le glycérol, le modèle de Debye (qui considère le milieu comme continu) n'est plus valable dans les verres à partir d'énergies proches de celles du pic de Bose. Ces observations suggèrent l'existence d'une relation entre les ondes sonores et le pic de Bose, ainsi que de nombreux modèles empiriques le prédisent.

Il est généralement admis que le modèle de Debye décrit bien les ondes sonores dans les verres aux fréquences inférieures à 500GHz (environ la fréquence du pic de Bose). Cette fréquence correspond à peu près à un libre parcours moyen des molécules de l'ordre de la longueur d'onde. Cette limite de distance (ou de fréquence) est appelé limite de Ioffe-Regel et correspond à la limite supérieure de fréquence où les ondes sonores seraient bien définies dans le verre.

Dans la région de fréquence du pic de Bose, l'absorption est cependant tellement importante que la validité de la description des ondes en terme d'ondes sonores peut être remise en question. La densité d'états vibrationnels dépasse celle de Debye d'un facteur 1,3 à 6 suivant le système [177]. Deux scénarii principaux ont été proposés. Le premier (modèle du potentiel mou) postule l'existence de modes supplémentaires sur toute la gamme de fréquence du pic de Bose. Le deuxième modèle suppose l'existence d'une augmentation de la densité d'états vibrationnels due à une diffusion des ondes sonores par le désordre. En tout cas, il existe un

lien fondamental entre ondes sonores et pic de Bose, même si à cause du caractère amorphe des systèmes étudiés les descriptions précises sont difficiles.

L'intérêt pour l'étude des vibrations est double : elles sont à l'origine des propriétés thermiques du milieu (capacité calorifique et conductivité thermique) qui montrent un comportement particulier dans les verres à basse température et elles sont une façon indirecte de sonder la structure des verres. Les vibrations sont sensibles à différents types de désordre de l'échelle de l'atome (impuretés) à l'échelle macroscopique (hétérogénéités). On peut même imaginer que regarder le pic de Bose est une façon indirecte de sonder l'existence d'hétérogénéités structurales dans le système vitreux étudié.

### Relation entre pic de Bose et fragilité

Une corrélation a été proposée [178] entre la fragilité isobare  $m_P$  et le paramètre  $R_{BP}$ , défini par le rapport entre l'intensité de la diffusion quasi-élastique et celle au maximum du pic de Bose à la température de transition vitreuse. Cette corrélation semble fonctionner pour de nombreux liquides moléculaires et polymères. Nous y reviendrons en détails par la suite, dans le cadre des études sous pression et dans le cadre des études en fonction de la longueur de la chaîne de polymères dans la dernière partie de cette thèse.

### 5.2.c Déplacement carré moyen

Le déplacement carré moyen quantifie la mobilité des atomes du système en fonction de la température et peut être obtenu à partir de données de rétrodiffusion de neutrons pour un temps donné. Des détails sur cette technique et l'obtention du déplacement carré moyen figurent dans l'annexe B.

Le déplacement carré moyen est lié à la densité d'états vibrationnels par :

$$\langle u^2 \rangle = \frac{\hbar}{2m} \int_0^\infty \frac{G(\omega)}{\omega} (2n(\omega) + 1) d(\omega). \quad (\text{I.5.8})$$

La dépendance en température du déplacement carré moyen donne une information sur le caractère harmonique ou non des mouvements. Il permet de caractériser des transitions de phase ou des relaxations.

Étonnamment, les mesures de déplacement carré moyen traduisant des mouvements rapides microscopiques sur des temps très courts (grâce à la résolution instrumentale) reflètent très nettement la transition vitreuse  $T_g$  par un changement de la dépendance en température bien distinct, alors qu'elle est généralement mesurée par des techniques ayant des temps caractéristiques beaucoup plus longs autour de 100 ou 1000s. Cela a été souligné par U. Buchenau *et al.* dans [28] dans le cas du sélénium, où il a été proposé que la dynamique lente et la dynamique rapide du système pourraient être corrélées.

### Relation déplacement carré moyen et fragilité

Une corrélation a été proposée entre la pente du déplacement carré moyen juste au-dessus de la température de transition vitreuse et la fragilité du système. Elle pourrait être expliquée par différents arguments :

- La barrière d'activation pourrait être liée à la relaxation  $\alpha$  par :

$$E(\rho, T) \propto \frac{T}{a^2 \langle u^2 \rangle (T)},$$

avec  $a$  la distance typique entre les unités relaxantes [53, 181]. Cela conduirait à une expression du type pour le temps de relaxation :

$$\tau(T) = \tau_0 \exp\left(\frac{Ca^2}{\langle u^2 \rangle (T)}\right).$$

- La barrière d'activation pourrait aussi être liée à la partie non-harmonique du déplacement carré moyen plutôt qu'au déplacement carré moyen dans son entier. Alors la barrière s'écrirait

$$E(\rho, T) \propto \frac{T}{\langle u^2 \rangle_{loc} (T)},$$

avec  $\langle u^2 \rangle_{loc} (T) = \langle u^2 \rangle (T) - \langle u^2 \rangle_{harm} (T)$  [28, 126, 127].

Cette deuxième explication proposée pour expliquer la corrélation entre la pente du déplacement carré moyen et la fragilité considère la relaxation rapide comme une relaxation vibrationnelle provenant de l'anharmonicité du potentiel d'interaction, ce qui permet d'établir une connexion possible entre la transition vitreuse macroscopique et ces processus rapides [126]. L'intensité plus importante des processus rapides et du déplacement carré moyen à haute température proviendrait dans cette hypothèse de l'augmentation de l'anharmonicité avec la température.

L'intensité du processus de relaxation rapide et l'étirement de la fonction de relaxation auraient alors la même origine : l'anharmonicité du potentiel d'interaction. Ngai propose donc dans [126] une corrélation empirique entre le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  et le déplacement carré moyen à la fois pour les liquides moléculaires et les polymères, et donc indirectement une corrélation avec la fragilité. D'après cette étude, plus le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  est petit (fonction de relaxation très étirée), plus la valeur du déplacement carré moyen à  $T/T_g$  est grande et plus elle augmente rapidement en température. Nous reviendrons sur ces relations de façon critique dans la troisième partie de la thèse.

Cette corrélation entre fragilité et pente du déplacement carré moyen doit être considérée avec prudence. Il est en effet nécessaire que les mesures de déplacement carré moyen de tous les systèmes comparés aient été effectuées sur des instruments de résolutions similaires.



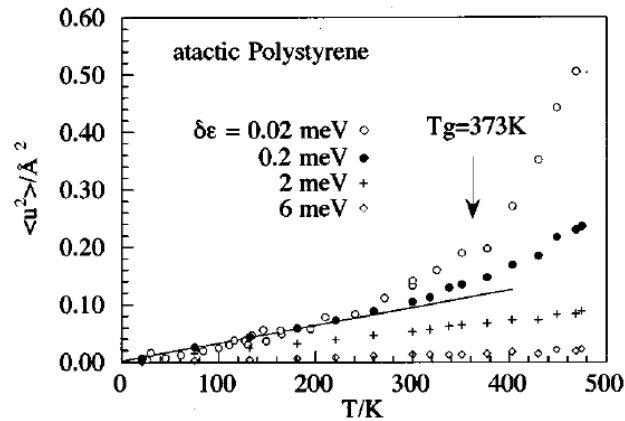


FIGURE 5.1: Influence de la résolution temporelle de l'instrument sur le déplacement carré moyen du polystyrène, image tirée de [91]. Pour des résolutions supérieures à 0,2meV (environ  $10^{-12}$ s), on ne détecte que des contributions vibrationnelles avec une dépendance linéaire en température.

La figure 5.1 montre en effet dans le cas du polystyrène que la résolution influence fortement la forme du déplacement carré moyen avec la température et donc sa pente à proximité de la température de transition vitreuse. Il faut donc souligner qu'il est nécessaire d'utiliser des mesures réalisées avec une même résolution pour tester la corrélation.

## Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les points centraux de notre étude des propriétés du verre et du liquide surfondu et des corrélations possibles entre ces propriétés et la fragilité : la densité d'états vibrationnels, le déplacement carré moyen et le facteur de non-ergodicité. Nous avons présenté ici leurs définitions ainsi que les différentes techniques pour y accéder expérimentalement. Nous reviendrons en détails sur ces grandeurs dans la dernière partie de cette thèse qui présente leur sensibilité à différents paramètres extérieurs.

# Conclusion de la première partie

Cette première partie de la thèse a pour objet de la description des grandes lignes de la phénoménologie associée à la transition vitreuse et des modèles proposés comme explication des observations expérimentales.

Elle nous a notamment permis de mettre en évidence le rôle crucial joué par les échelles de longueur dans la compréhension du ralentissement visqueux. Une des grandeurs clé est le nombre de molécules dont la dynamique est corrélée et son évolution avec la température. Nous allons présenter dans la deuxième partie de ce travail une nouvelle façon d'analyser les données qui a été proposée récemment. Elle permet d'avoir accès aux nombres de molécules dynamiquement corrélées dans le liquide et d'étudier son évolution avec la température, la pression et le type de système étudié.

L'autre aspect crucial du phénomène de transition vitreuse est l'imbrication fondamentale existant entre différents processus dynamiques qui couvrent plus de 15 décades en temps. Nous présenterons dans la dernière partie de ce travail les liens possibles entre la dynamique lente et la dynamique rapide en particulier dans un type de système donné : les polymères. Nous essaierons aussi de voir en quoi les processus de dynamique rapide pourraient être liés à l'existence de longueur(s) dans le système et donc à l'évolution du nombre de molécules corrélées.



## Deuxième partie

Quelle(s) longueur(s) pour la  
transition vitreuse ?



# Chapitre 1

## Longueurs associées à la transition vitreuse

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Un nouvel apport théorique</b>	<b>62</b>
1.1.a	La bonne observable	63
1.1.b	Obtention de $\chi_4(t)$ pour les liquides moléculaires	64
<b>1.2</b>	<b>Détermination expérimentale</b>	<b>67</b>
1.2.a	Longueur de corrélation ou nombre de molécules corrélées	68
<b>1.3</b>	<b>Quelles approximations dans le calcul de <math>N_{corr}</math> ?</b>	<b>69</b>

---

Nous avons déjà souligné le caractère crucial de l'étude des longueurs dans la compréhension de la transition vitreuse. Dans cette partie, nous introduirons plus en détails les conséquences du travail théorique de L. Berthier *et al.* [17, 18, 19] sur l'estimation d'un nombre de molécules dynamiquement corrélées dans les liquides à l'approche de la transition vitreuse. Nous présentons dans ce premier chapitre, la technique d'analyse permettant d'y accéder à partir de données expérimentales. Dans les chapitres suivants, nous étudierons l'influence du choix du système et des conditions expérimentales sur le nombre de molécules dynamiquement corrélées afin de souligner les limites et les forces de ce type d'approche.

## 1.1 Un nouvel apport théorique

L'idée d'utiliser des fonctions de corrélations d'ordre supérieur à deux, accessibles notamment par simulations, pour étudier la dynamique des liquides, est présente dans la littérature depuis longtemps [171]. L'avancée décisive a été de montrer que la susceptibilité dynamique à 4 points contient des informations sur l'extension spatiale des hétérogénéités dynamiques [63]. Partant de cette idée, différentes équipes ont pu accéder à une information sur la taille des hétérogénéités dynamiques dans des systèmes vitrifiables à partir de la susceptibilité à 4 points, en particulier par des simulations ou par certaines expériences sur les systèmes colloïdaux [40].

La susceptibilité à 4 points n'est malheureusement pas accessible directement expérimentalement dans le cas des liquides moléculaires ou des polymères. Cependant Berthier *et al.* [17] ont fourni dans leur article une relation entre la susceptibilité à 4 points et une susceptibilité dynamique à 3 points accessible, elle, expérimentalement et qui serait une bonne borne inférieure à la précédente. Elle nous donnerait ainsi accès à l'extension spatiale des hétérogénéités dynamiques. Cela nous a permis d'étudier l'évolution du nombre de molécules corrélées de différents liquides moléculaires et polymères dans des conditions expérimentales variées.

Les expériences qui ont permis de mettre en évidence l'existence d'hétérogénéités dynamiques, comme la RMN multidimensionnelle, le hole-burning ou les films de microscopie confocale (pour les colloïdes), ne donnent pas accès à une information spatiale aussi complète que celle contenue dans la susceptibilité dynamique à 4 points. La fonction de corrélation utilisée en RMN multidimensionnelle n'est en effet pas une vraie fonction de corrélation à quatre points, mais plutôt à deux fois deux points. De même, les films de microscopie confocale ne représentent que les particules corrélées sur une fenêtre de temps présélectionnée (le temps caractéristique de l'expérience). Ils ne donnent donc pas directement d'information spatiale sur les corrélations (la taille des zones plus rapides sur la figure 2.1 est liée au seuil choisi pour définir ce qu'est une particule rapide qui a été choisi ici

à 5%). Cependant, ces expériences de microscopie confocale permettent d'accéder aux trajectoires de toutes les particules et de mesurer la fonction de corrélation à 4 points. Toutes les techniques présentées dans le chapitre 2.3.b reposent sur la sélection d'un sous-ensemble dynamique particulier et n'apportent donc pas d'information spatiale sur l'ensemble des régions de l'espace. L'introduction de la susceptibilité dynamique à 4 points comme une nouvelle observable et d'une méthode pour la rendre accessible, y compris dans les liquides moléculaires représente donc une grande avancée dans la compréhension de la transition vitreuse.

### 1.1.a La bonne observable

La fonction de corrélations à 4 points est une estimation des fluctuations spatio-temporelles des fonctions de corrélation, elle se définit par :

$$\begin{aligned} C_4(r, t) &= \langle \frac{1}{V} \int dr' \delta\rho(r', 0) \delta\rho(r', t) \delta\rho(r' + r, 0) \delta\rho(r' + r, t) \rangle \\ &- \langle \frac{1}{V} \int dr' \delta\rho(r', 0) \delta\rho(r', t) \rangle \\ &\langle \frac{1}{V} \int dr' \delta\rho(r' + r, 0) \delta\rho(r' + r, t) \rangle, \end{aligned} \quad (\text{II.1.1})$$

avec  $\delta\rho(r, t)$  une fluctuation de densité à la position  $r$  et à l'instant  $t$ . Elle représente la probabilité pour qu'une fluctuation située en  $r' + r$  se décorrèle sur un intervalle de temps  $t$ , sachant qu'il y a en  $r$  une fluctuation se décorrélant sur ce même intervalle de temps  $t$ . C'est donc une mesure des corrélations spatiales entre la densité locale du liquide en deux points de l'espace à deux moments différents.

La susceptibilité dynamique à 4 points du système est quant à elle l'intégrale spatiale de la fonction de corrélation à 4 points :  $\chi_4(t) = \int C_4(r, t) dr$ . Elle est difficilement accessible expérimentalement pour les liquides moléculaires. La susceptibilité à quatre points dépend du temps de façon non-monotone et présente un maximum au temps de relaxation moyen du système. Sa dépendance temporelle est représentée sur la figure 1.1 : le maximum est atteint au temps de relaxation structurale du système. Elle présente différents régimes des temps courts vers les temps longs (ballistique, élastique, régime  $\beta$ , plateau et régime  $\alpha$ ). La valeur maximale de  $\chi_4(t)$  donne accès au nombre de molécules dont la dynamique est corrélée sur un temps correspondant au temps de relaxation moyen du système.

La susceptibilité dynamique à 4 points, ainsi définie, permet la quantification directe d'un volume de corrélation, c'est à dire d'un nombre de molécules dont la dynamique est corrélée sur un temps de l'ordre de grandeur du temps de relaxation moyen du système. On notera ce nombre de molécules dont la dynamique est corrélée  $N_{corr,4}$ , défini comme étant la valeur du maximum de la susceptibilité dynamique à 4 points en fonction du temps :

$$N_{corr,4} = \max_t \chi_4(t). \quad (\text{II.1.2})$$



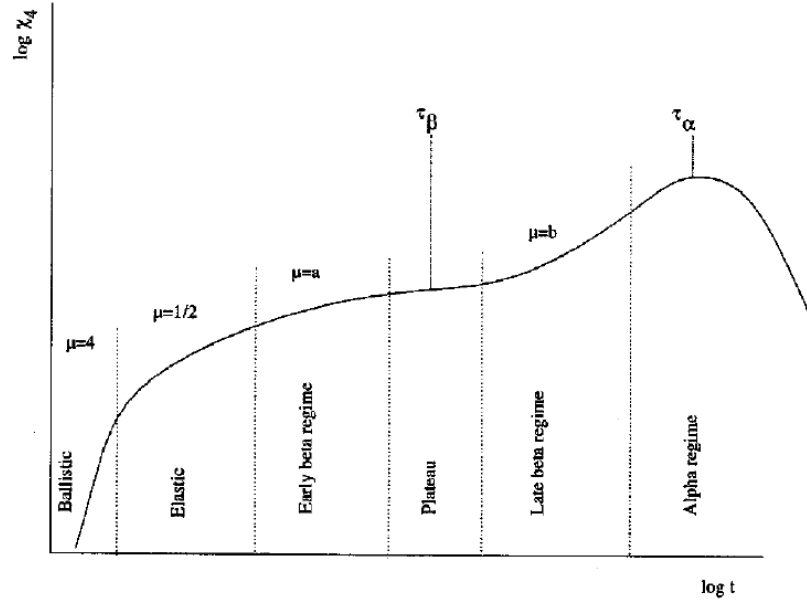


FIGURE 1.1: Représentation schématique de la variation du logarithme de la susceptibilité dynamique à 4 points  $\chi_4$  avec le logarithme du temps, à température donnée (ici juste supérieure à  $T_C$  de la théorie MCT), tirée de [187]. Les exposants donnés sur cette figure sont liés à la théorie du couplage de modes (MCT).

On peut montrer que ce maximum correspond généralement à un temps proche du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  du système à la température considérée.

### 1.1.b Obtention de $\chi_4(t)$ pour les liquides moléculaires

L. Berthier *et al.* ont proposé dans [17] un moyen indirect de mesurer cette susceptibilité dynamique à 4 points en la reliant par le théorème de fluctuation-dissipation à une susceptibilité à trois points accessible expérimentalement  $\chi_x(t)$ . Cette dernière est définie par la réponse d'un corrélateur  $F(t)$  à un champ extérieur  $x$ , comme la température. On peut prendre pour le champ extérieur  $x$ , la température  $T$  et définir la susceptibilité dynamique à 3 points :  $\chi_T(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial T}$  ou bien la densité  $\rho$  et  $\chi_\rho(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial \rho}$  ou encore la fraction volumique  $\Phi$  dans le cas des colloïdes et  $\chi_\Phi(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial \Phi}$ .

Si l'on travaille dans l'ensemble  $NVT$ , la relation entre ces deux susceptibilités dynamiques s'écrit sous la forme :

$$\chi_4^{NVT}(t) = \frac{R}{C_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2 + \chi_4^{NVE}(t), \quad (\text{II.1.3})$$

$C_v$  est la capacité calorifique molaire du matériau étudié et  $R$  la constante des gaz parfaits. Les susceptibilités sont indexées du nom de l'ensemble dans lequel elles sont calculées pour plus de précision, ainsi  $\chi_T^{NVT}(t)$  correspond à la dérivée d'une fonction de relaxation  $F(t)$  en fonction de la température à *volume* constant alors que  $\chi_T^{NPT}(t)$  correspond à la dérivée d'une fonction de relaxation  $F(t)$  en fonction de la température à *pression* constante. La susceptibilité dynamique dans l'ensemble  $NVE$   $\chi_4^{NVE}$   $\chi_4^{NVE}$  est une variance elle est donc toujours positive. On peut ainsi simplifier l'équation II.1.3 en :

$$\chi_4^{NVT}(t) \geq \frac{R}{C_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2. \quad (\text{II.1.4})$$

On constate que la mesure de la susceptibilité à 3 points et donc du terme  $\frac{R}{C_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2$  donne une estimation par borne inférieure de la susceptibilité dynamique qui nous intéresse  $\chi_4^{NVT}(t)$ . D'après des études de simulation [18, 24], le terme  $\chi_4^{NVE}$  est négligeable à température suffisamment basse dans le régime surfondu.

Expérimentalement, on travaille plus naturellement dans l'ensemble  $NPT$  et on peut écrire l'analogue de l'équation II.1.3 sous deux formes possibles suivant si l'on choisit ou non d'explicitier séparément la dépendance en température et en densité :

$$\chi_4^{NPT}(t) = \frac{R}{C_p} T^2 [\chi_T^{NPT}(t)]^2 + \chi_4^{NPH}(t), \quad (\text{II.1.5})$$

$$\chi_4^{NPT}(t) = \frac{R}{C_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2 + \rho^3 \mu_{eau} \frac{R}{M} T \kappa_T [\chi_\rho^{NPT}(t)]^2 + \chi_4^{NVE}(t), \quad (\text{II.1.6})$$

avec  $\mu_{eau}$  la masse volumique de l'eau,  $\rho$  la densité du système,  $M$  la masse molaire du matériau et  $\kappa_T$  sa compressibilité isotherme,  $C_p$  la capacité calorifique molaire à pression constante et  $C_v$  celle à volume constant.

La première forme II.1.5 est très similaire à celle de l'ensemble  $NVT$ , le terme  $\frac{R}{C_p} T^2 [\chi_T^{NPT}(t)]^2$  est donc lui aussi une borne inférieure pour la susceptibilité à 4 points, de bonne qualité à température suffisamment basse, et on peut écrire :

$$\chi_4^{NPT}(t) \geq \frac{R}{C_p} T^2 [\chi_T^{NPT}(t)]^2. \quad (\text{II.1.7})$$

La deuxième forme donne accès à une autre borne inférieure de la susceptibilité dynamique à 4 points et permet de prendre explicitement en compte les effets de température et ceux de densité. Elle devrait a priori être une meilleure borne inférieure à  $\chi_4^{NPT}$  puisque le terme  $\chi_4^{NVE}$  est plus petit que le terme  $\chi_4^{NPH}$ .

La relation entre un nombre de molécules corrélées et la susceptibilité est plus difficile à établir dans le cas de la susceptibilité dynamique à 3 points que

dans le cas de celle à 4 points. En effet, la susceptibilité dynamique à 3 points n'est plus une fonction d'auto-corrélation, mais une corrélation croisée entre une fluctuation de l'enthalpie à  $t = 0$  en un point de l'espace et une fluctuation de la dynamique entre  $t = 0$  et  $t = \tau_\alpha$  en un autre endroit de l'espace [45]. On peut toutefois dans une bonne approximation définir de manière similaire un nombre de molécules dont la dynamique est corrélée sur une échelle de temps proche de  $\tau_\alpha$  à une fluctuation locale d'enthalpie, comme étant la valeur maximale de la fonction de corrélation à 3 points en fonction du temps :

$$N_{corr,T}^{NPT} = \sqrt{\frac{RT^2}{C_p}} \max_t \chi_T^{NPT}(t). \quad (\text{II.1.8})$$

Ceci nous amène donc à la relation suivante en terme de nombre de molécules dynamiquement corrélées :

$$N_{corr,4}^{NPT} \geq (N_{corr,T}^{NPT})^2, \quad (\text{II.1.9})$$

ou bien sous forme plus complète :

$$\begin{aligned} N_{corr,4}^{NPT} &= N_{corr,T}^{NPT\ 2} + N_{corr,4}^{NPH} \\ &= N_{corr,T}^{NVT\ 2} + N_{corr,\rho}^{NPT\ 2} + N_{corr,4}^{NVE}, \end{aligned} \quad (\text{II.1.10})$$

$N_{corr,4}^{NPT}$  caractérise le nombre de molécules dynamiquement corrélées entre elles sur un temps de l'ordre du temps de relaxation du système, alors que  $N_{corr,T}^{NPT}$  correspond au nombre de molécules corrélées à une fluctuation d'enthalpie sur un temps de l'ordre du temps de relaxation du système. C'est la première grandeur qui est bien sûr la plus intéressante et celle naturellement liée aux hétérogénéités dynamiques du milieu. Malheureusement  $N_{corr,4}^{NPT}$  n'est pas directement mesurable, et le seul moyen d'y accéder pour les liquides moléculaires est pour l'instant l'analyse précédente, qui nous dit que le carré de  $N_{corr,T}^{NPT}$  est une bonne borne inférieure de  $N_{corr,4}^{NPT}$  à température suffisamment proche de la transition vitreuse (d'après l'équation II.1.9). Expérimentalement on n'a aucun accès au terme que l'on néglige en utilisant  $N_{corr,T}^{NPT}$  comme valeur approximative de  $N_{corr,4}$ , il est donc difficile de déterminer à partir de quelle température cette approximation devient réellement mauvaise. Plus on s'éloigne de la température de transition vitreuse, plus il faut être prudent en le négligeant.

Nous avons cherché à déterminer à partir de résultats expérimentaux des nombres de molécules dynamiquement corrélées pour différents systèmes dans des conditions expérimentales variées. Nous avons surtout utilisé des données de spectroscopie diélectrique, mais aussi données de diffusion de la lumière, ou même de diffusion de neutron par écho de spin pour avoir accès à des temps plus courts.

Dans la suite du chapitre, nous allons discuter des problèmes pratiques liés à la détermination du nombre de molécules à partir des données expérimentales. Plus loin, nous nous intéresserons à la comparaison de différents systèmes, au comportement aux temps courts (hautes températures) de la susceptibilité dynamique à 3 points, et pour finir à l'effet de la pression sur le nombre de molécules corrélées.

## 1.2 Détermination pratique de $N_{corr}$ à partir des expériences

Les équations proposées par L. Berthier *et al.* pour le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées font intervenir les fonctions de relaxation dépendantes du temps. La première étape de l'analyse de données en fréquence (comme les données de spectroscopie diélectrique) est donc une transformation par transformée de Fourier vers le domaine temporel. Pour cela, nous nous sommes basés sur le travail de Alvarez *et al.* [9] qui donne une méthode simple pour transformer en une fonction KWW équivalente, via le calcul de la distribution des temps de relaxation, un ajustement Havriliak-Negami d'un spectre diélectrique<sup>1</sup> selon :

$$\epsilon_{HN}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha})^{\gamma}}. \quad (\text{II.1.11})$$

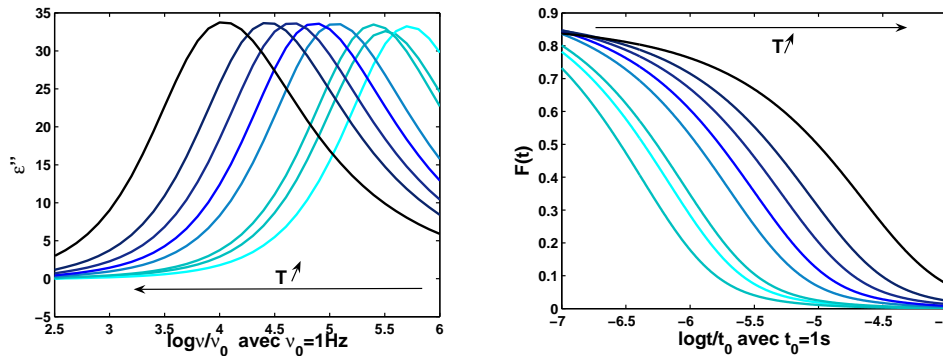


FIGURE 1.2: A gauche : Partie imaginaire des spectres de spectroscopie diélectrique du dibutylphthalate (DBP) mesurés à pression atmosphérique pour différentes températures (208K à 220K). A droite : Fonctions de relaxation correspondantes, obtenues par la méthode décrite par Alvarez *et al.* dans [9] pour chaque température.

L'étape suivante est le calcul de la susceptibilité dynamique à trois points  $\chi_T(t) = \frac{\partial F(t)}{\partial T}$  par dérivation des fonctions de relaxation  $F(t)$  interpolées en tem-

1. Quelques détails sur les mesures de spectroscopie diélectrique et sur les fonctions d'ajustement les plus utilisées dans ce domaine sont données en annexe dans A.

pérature. Puis enfin, on peut accéder à partir de la valeur au maximum du pic de la susceptibilité à 3 points au nombre de molécules corrélées par l'équation :

$$N_{corr,T} = \sqrt{\frac{RT^2}{C_p}} \max_t \chi_T(t)$$

pour chaque température (ou temps de relaxation moyen du système)<sup>2</sup>.

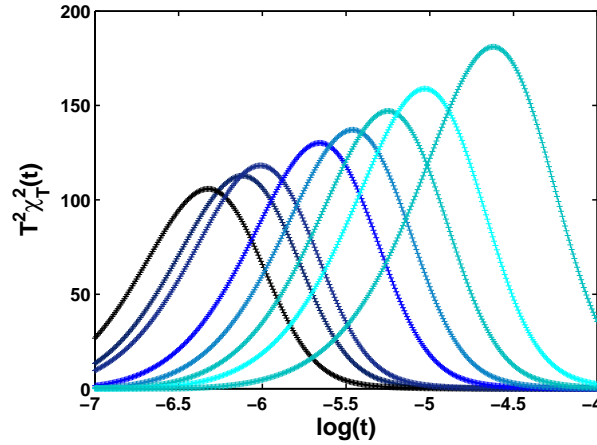


FIGURE 1.3: Susceptibilité dynamique à trois points  $\chi_T(t)$  représentée sous la forme  $T^2\chi_T^2(t)$  en fonction du temps à différentes température. Cette fonction présente un maximum à peu près situé au temps de relaxation moyen du système. Elle permet d'accéder à travers la valeur de son maximum au nombre de molécules dynamiquement corrélées dans le système à une température  $T$  donnée. Dans cette représentation, on peut déjà voir que le maximum de cette fonction (lié au nombre de molécules dynamiquement corrélées) augmente quand le temps de relaxation du système augmente.

### 1.2.a Longueur de corrélation ou nombre de molécules corrélées

Cette analyse permet d'accéder à un volume dans lequel les molécules sont dynamiquement corrélées pendant un temps équivalent au temps de relaxation du système. Elle permet donc de connaître le *nombre* de molécules dynamiquement corrélées. Il est malheureusement difficile d'estimer une longueur de corrélation à partir de ce résultat. Nous ne possédons en effet aucune information sur ce volume (sa forme, sa compacité...). On pourrait même imaginer une situation où la forme des hétérogénéités dynamiques serait modifiée lors du refroidissement [182] et où

2. Pour des raisons de clarté, nous avons décidé de ne pas surcharger la notation et d'abandonner l'exposant NPT pour  $N_{corr,T}$  et  $N_{corr,4}$  dans les cas non ambigus, et notamment dans les chapitres où la pression n'est pas discutée, comme ici.

on ne pourrait donc rien dire de la longueur caractéristique des hétérogénéités à partir de la seule connaissance du nombre de molécules corrélées.

Etant donné l'état actuel des connaissances, on ne tirera donc pas de conclusions en terme de longueur de corrélation à partir de nos résultats.

### 1.3 Quelles approximations dans le calcul de Ncorr ?

La méthode d'évaluation du nombre de molécules corrélées présentée ci-dessus nécessite d'avoir un jeu de fonctions de relaxation à différentes températures (relativement proches les unes des autres pour avoir une bonne précision lors de la dérivation), obtenues par exemple par spectroscopie diélectrique. La principale dépendance des spectres diélectriques avec la température provient de la dépendance du temps de relaxation avec la température. Dans ces conditions pourrait-on imaginer se satisfaire pour la détermination du nombre de molécules dynamiquement corrélées, de la connaissance d'une fonction de type VTF (équation 1.2.1) ?

Prendre en compte seulement la variation du temps de relaxation avec la température revient à faire l'hypothèse dans le domaine de température étudié, que la superposition temps-température marche bien, c'est-à-dire que la forme de la fonction de relaxation ne varie pas avec la température, ou encore que le facteur d'étirement  $\beta$  est constant. On peut alors écrire le nombre de molécules dynamiquement corrélées comme :

$$N_{corr,4}^{NPT} = \frac{R}{C_p} \frac{\beta^2}{e^2} \left( \frac{d \ln \tau_\alpha}{d \ln T} \right)_P^2. \quad (\text{II.1.12})$$

La valeur du nombre de molécules dynamiquement corrélées à la température de transition vitreuse du système peut alors être facilement obtenue. A la température de transition vitreuse, on peut écrire :

$$N_{corr,4}^{NPT}(T_g) \propto \frac{1}{C_p} \beta^2 m_P^2. \quad (\text{II.1.13})$$

Une forme plus complète de cette équation contenant la variation en température de  $\beta$ , s'exprime comme :

$$N_{corr,4}^{NPT} = \frac{R}{C_p} \beta^2 \left( \exp[-(t/\tau_\alpha)^\beta] \left( \frac{t}{\tau_\alpha} \right)^\beta \left[ \frac{1}{\tau_\alpha} \left( \frac{d \ln \tau_\alpha}{dT} \right)_P - \frac{1}{\beta} \left( \frac{d \ln \beta}{dT} \right)_P \ln(t/\tau_\alpha) \right] \right)^2. \quad (\text{II.1.14})$$

Afin de tester la formule approchée II.1.12, nous considérerons le système moléculaire *o*-terphényl (*o*-TP) comme exemple. Les données utilisées pour ce système

sont des données de spectroscopie diélectrique de R. Richert [143], dont la dépendance en température du temps de relaxation, estimée à partir de la position en temps du maximum du pic de la susceptibilité diélectrique, est représentée par des cercles bleus sur la figure 1.4. L'ajustement VTF de l'article de R. Richert et celui réalisé par nos soins avec une meilleure précision sur les mêmes données y figurent aussi. La dépendance en température des temps de relaxation est très similaire entre les données et les deux ajustements VTF.

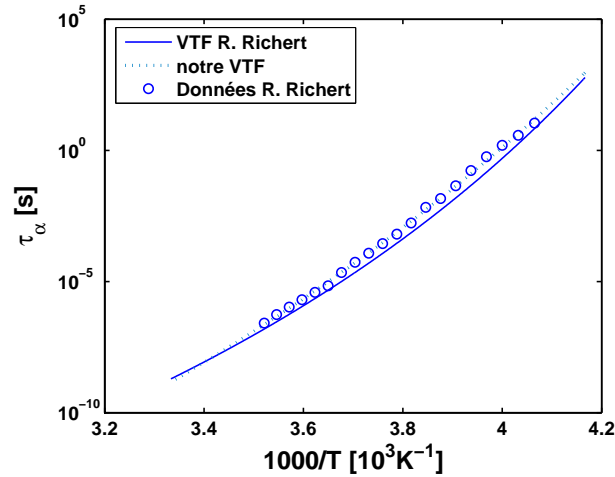


FIGURE 1.4: Temps de relaxation en fonction de l'inverse de la température pour l'*o*-TP de l'article de R. Richert [143]. Ajustement VTF de ces données réalisé par R. Richert dans cet article et celui réalisé par nos soins sur ce même jeu de données.

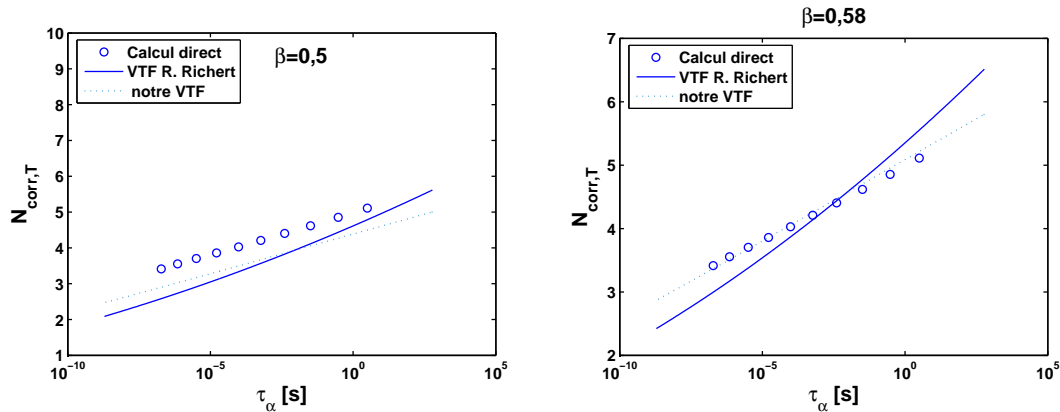


FIGURE 1.5: Evolution du nombre de molécules corrélées en fonction, à gauche, du temps de relaxation (Estimation avec la valeur de la chaleur spécifique à la température de transition vitreuse  $C_p(T_g)$ ) à partir des données expérimentales par le calcul complet II.1.5 et à partir des ajustements VTF par la formule simplifiée, II.1.12 avec un coefficient d'étirement  $\beta=0,5$  donné par R. Richert dans [143] à gauche et avec  $\beta=0,58$  à droite.

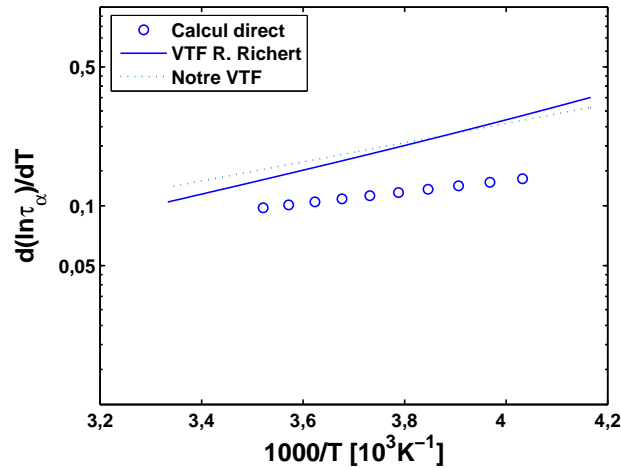


FIGURE 1.6: Estimation à partir des ajustements VTF de la dérivée du temps de relaxation en fonction de la température, et calcul de l'équivalent de ce même terme par le traitement direct des données. Le but est de mettre en évidence la différence en terme de dérivée du temps de relaxation avec la température entre les deux méthodes.

La figure 1.5 permet une comparaison du nombre de molécules dynamiquement corrélées obtenu par le calcul complet à partir de l'équation II.1.8 et par l'équation simplifiée II.1.12.

On peut remarquer deux choses sur cette figure :

- Le résultat est très sensible au choix des paramètres d'ajustement de l'équation VTF. On peut en effet à partir des deux VTF réalisés sur les mêmes données (celui de l'article de R. Richert et le nôtre) obtenir des résultats assez différents. Ici, en particulier on voit que la pente de la courbe est affectée par le choix des paramètres d'ajustement.
- De plus, entre le résultat du calcul à partir du VTF et celui du calcul direct à partir des données (par une méthode similaire à celle décrite précédemment pour le DBP, résultats représentés par des cercles bleus sur la figure 1.5), il existe là encore une différence perceptible. Cette différence est moins en terme de pente qu'en terme de valeur absolue et peut être corrigée par l'utilisation d'un coefficient d'étirement légèrement différent de celui proposé dans l'article de R. Richert ( $\beta=0,5$ ). Si l'on prend  $\beta=0,58$ , on remarque en effet une bien meilleure correspondance des résultats.

L'équation II.1.12 permet une analyse beaucoup plus facile des données, et notamment ne nécessite qu'une valeur du facteur d'étirement, en plus de la dépendance en température du temps de relaxation moyen du système. Elle demande néanmoins un ajustement de très bonne qualité de la dépendance en température des temps de relaxation, et un choix judicieux pour la valeur du coefficient d'étirement.



De minimes changements sur les paramètres du VTF entraînent des erreurs importantes sur le calcul de  $N_{corr,T}$ . En effet, même si l'estimation de la dépendance en température du temps de relaxation sur la figure 1.4 est apparemment de bonne qualité, la figure 1.6 montre que le fait de dériver les données ou les ajustements fait ressortir les différences. C'est majoritairement l'erreur sur la dérivée  $\frac{d \ln \tau_\alpha}{d \ln T}$  qui est à l'origine des différences observées en terme de nombre de molécules corrélées sur la figure 1.5 entre les deux méthodes. On pourrait imaginer réaliser une analyse similaire avec d'autres fonctions d'ajustements que VTF pour décrire la dépendance en température du temps de relaxation, comme la prédiction de la FLDT décrite par l'équation 1.2.2 par exemple.

Une partie de la différence dans le nombre de molécules corrélées provient de la définition du temps de relaxation. Dans le calcul direct, on utilise des ajustements HN des données de spectroscopie diélectrique, ce qui nous donne un temps de relaxation  $\tau_{HN}$ . Il est connu que ce temps diffère un peu de celui défini au maximum du pic et qui a été utilisé ici pour l'établissement du VTF. Cela nécessiterait une correction des temps de relaxation qui permettrait sans doute de réduire l'écart entre les dérivées obtenues, et cela explique peut-être la possibilité d'améliorer le résultat en nombre de molécules dynamiquement corrélées en jouant sur la valeur de  $\beta_{KWW}$ . Cette modification compense sans doute un peu les différences entre la définition des temps de relaxation.

Cette méthode simplifiée a été utilisée par Capaccioli *et al.* dans [32] afin d'étudier un grand nombre de polymères et de liquides moléculaires. Elle permet l'obtention de résultats de qualité satisfaisante si elle est réalisée avec soin. Certaines erreurs systématiques peuvent néanmoins en provenir (suivant la valeur de  $\beta_{KWW}$  choisie, la définition de  $\tau_\alpha$ , la qualité de l'ajustement...). Cette méthode n'apporte par ailleurs aucune information sur la forme de la susceptibilité à quatre points en fonction du temps et peut être considérée comme complémentaire de l'approche plus complète présentée ici.

## Conclusion

Ce chapitre présente une nouvelle méthode d'analyse des données permettant de calculer le nombre de molécules dynamiquement corrélées dans un liquide surfondu à l'approche de la transition vitreuse. Plusieurs formulations de ce nombre de molécules dynamiquement corrélées sont envisageables et leurs utilisations respectives sont discutées dans ce chapitre.

Nous allons maintenant nous intéresser au résultat de ce type d'analyse pour différents systèmes vitrifiables dans le chapitre suivant afin d'en comparer les résultats.

# Chapitre 2

## Rôle de la nature chimique des interactions intermoléculaires

### Sommaire

---

2.1	Choix des préfacteurs thermodynamiques . . . . .	74
2.2	Evolution comparée de $N_{corr,T}$ en fonction de $\tau_\alpha$ . . .	75
2.3	Corrélation à la fragilité . . . . .	78
2.4	Effets comparés densité/température . . . . .	79
2.5	Comparaison entre liquides moléculaires et polymères	81

---

Nous présentons dans ce chapitre l'influence de la nature du système étudié sur l'évolution en température du nombre de molécules dynamiquement corrélées [45]. Pour cela nous avons choisi d'étudier des systèmes de fragilités très différentes : de systèmes forts comme l'oxyde de bore à des systèmes fragiles comme la décaline, mais aussi des systèmes qui présentent des interactions intermoléculaires variées (avec ou sans liaisons hydrogène...) Une étude incluant les polymères a été menée par S. Capaccioli *et al.* [32] et a abouti à des résultats similaires à ceux présentés ici pour cette autre catégorie de systèmes.

Ce chapitre commence par une discussion sur le choix des préfacteurs thermodynamiques qui interviennent lors du calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées, puis se poursuit par la comparaison des résultats obtenus pour des systèmes à interactions intermoléculaires variées. Il se termine sur quelques pistes d'interprétation de ces résultats en terme de fragilité et de compétition entre effet de température et de densité notamment.

## 2.1 Choix des préfacteurs thermodynamiques

Le calcul de la susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$  par l'équation II.1.5 fait intervenir la capacité calorifique du matériau  $C_p$  pour la normalisation des fluctuations d'énergie. En réalité, une application physique du théorème de fluctuation-dissipation n'incluerait dans l'expression de  $\chi_T(t)$  que la contribution à la capacité calorifique des modes qui sont gelés à la température de transition vitreuse, c'est-à-dire le saut de capacité calorifique à la transition vitreuse : soit  $\Delta C_p$  et non pas la capacité calorifique  $C_p$ . Par définition,  $\Delta C_p$  est calculé à partir de la capacité calorifique du liquide  $C_{p,l}$  et de celle du verre  $C_{p,g}$  par :  $\Delta C_p = C_{p,l} - C_{p,g}$ .

L'utilisation de  $\Delta C_p$  est plus convaincant d'un point de vue théorique puisque cette grandeur inclut seulement les modes impliqués dans la transition vitreuse. Son utilisation est néanmoins plus difficile d'un point de vue pratique, et en particulier si l'on souhaite conserver la dépendance en température du préfacteur thermodynamique. Nous allons essayer d'estimer dans ce paragraphe l'erreur commise par l'utilisation de  $C_p$  à la place de  $\Delta C_p$  dans l'analyse du nombre de molécules dynamiquement corrélées, afin de juger de l'importance de ce choix.

Nous avons étudié l'importance du choix du préfacteur thermodynamique sur trois systèmes pour lesquels nous disposons de données thermodynamiques particulièrement précises et complètes : le glycérol, la *m*-toluidine et l'*o*-terphényl. La figure 2.1 représente pour ces trois systèmes le nombre de molécules dynamiquement corrélées en fonction du temps de relaxation du système calculé en faisant intervenir la capacité calorifique à la température de transition vitreuse  $C_p(T_g)$ , la capacité calorifique dépendante de la température  $C_p(T)$ , le saut de capacité calorifique à la température de transition vitreuse  $\Delta C_p(T_g)$  ou bien dépendant de la température  $\Delta C_p(T)$ .

Deux remarques peuvent être faites :

- la prise en compte explicite de la dépendance en température de  $C_p$  (comparaison de  $C_p(T)$  avec  $C_p(T_g)$ ) ou de  $\Delta C_p$  (comparaison de  $\Delta C_p(T)$  avec  $\Delta C_p(T_g)$ ) n’influence que très peu le résultat de l’analyse. Inclure la dépendance en température des données thermodynamiques n’est donc pas nécessaire. Cette conclusion est d’autant plus importante pour  $\Delta C_p(T)$  dont la détermination est difficile. Elle nécessite en effet une extrapolation à température supérieure à la température de transition vitreuse de la capacité calorifique du verre  $C_{p,g}(T)$ .
- la forme des courbes est la même qu’on utilise  $C_p$  ou  $\Delta C_p$ , seule la valeur absolue obtenue est affectée. La valeur du rapport  $C_p/\Delta C_p$  dépend du système, il peut varier de 1/2 à 1/10 suivant l’espèce considérée. Pour nos trois systèmes, on a  $C_p/\Delta C_p=1,9$  pour le glycérol, 2,2 pour la *m*-toluidine et 3 pour l’*o*-terphényl. Comparer les systèmes à partir des estimations avec  $C_p$  ou  $\Delta C_p$  modifie les valeurs absolues obtenues pour le nombre de molécules dynamiquement corrélées (voir le tableau dans [45]) mais pas la forme de la dépendance en température.

Pour conclure, l’utilisation de  $\Delta C_p$  a plus de sens physique, mais sa valeur est plus difficile à obtenir que celle de la capacité calorifique  $C_p$ . Pour cette raison, nous avons fait le choix ici, pour comparer différents systèmes, d’utiliser plutôt la capacité calorifique à la température de transition vitreuse, car elle est disponible pour un plus grand nombre de systèmes. Nous avons pu constater que ce choix est une approximation relativement faible pour la plupart des systèmes et n’influe pas trop sur nos conclusions, et plus particulièrement pour la forme de la dépendance en température. Ce résultat est compatible avec des essais similaires présentés dans [32].

## 2.2 Evolution comparée de $N_{corr,T}$ en fonction de $\tau_\alpha$

Ce paragraphe présente l’évolution en fonction du temps de relaxation du nombre de molécules dynamiquement corrélées estimé à partir de données de la littérature pour différents systèmes. Les systèmes étudiés à partir de données de spectroscopie diélectrique sont le glycérol et l’*o*-terphényl à partir des données de [143], la *m*-toluidine [132], le salol [48], le propylène carbonate, la *m*-fluoroaniline et le propylène glycol, tous trois issus de [21], [20] et la décaline [51]. L’oxyde de bore  $B_2O_3$  a été étudié par spectroscopie de corrélation de photons [170], le 2-biphénylméthanol (BPM) [29] et le salol [82] par effet optique Kerr. Nous avons aussi ajouté les résultats de simulations pour deux systèmes modèles usuels, le modèle de van Beest, Kramer, et Van Santen (BKS) pour la silice [19] et un mélange binaire de Lennard-Jones [19]. Pour la silice BKS, nous avons pris  $\tau_0=1ps$ , et

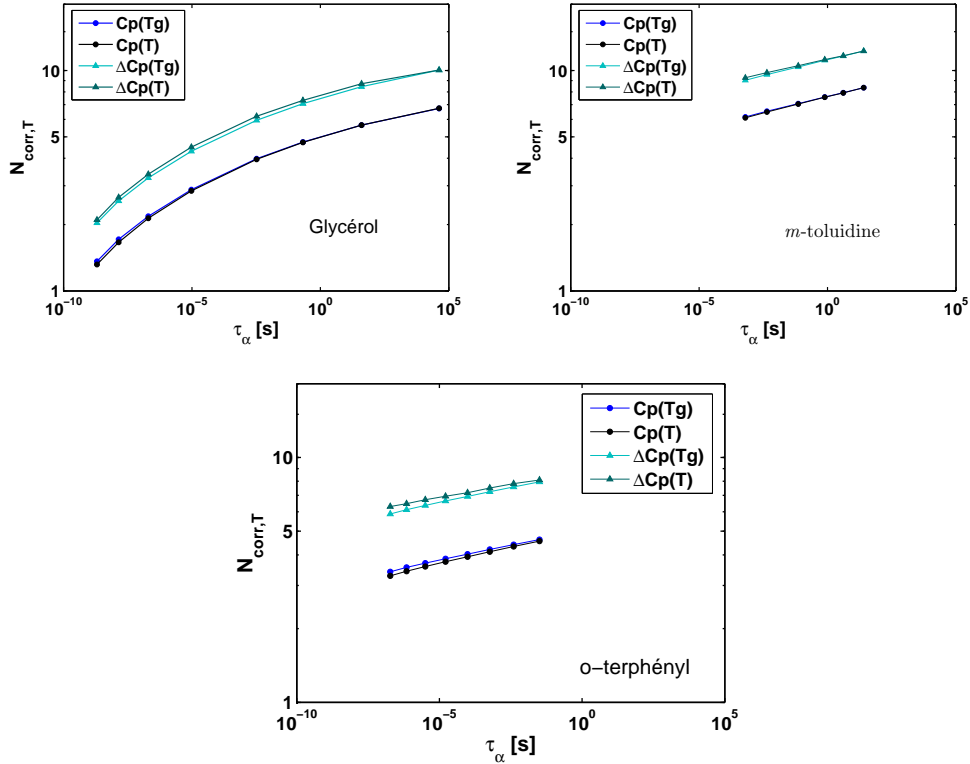


FIGURE 2.1: Effet du choix du préfacteur thermodynamique sur la dépendance en temps de relaxation de  $N_{corr,T}$ . Comparaison des courbes calculées avec la capacité calorifique constante sur toute la gamme de température à sa valeur à la température de transition vitreuse  $C_p(T_g)$ , avec la capacité calorifique dépendante de la température  $C_p(T)$ , le saut de capacité calorifique à la transition vitreuse pris comme constant à sa valeur à  $T_g$  :  $\Delta C_p(T_g)$ , ou dont la variation en température est prise en compte  $\Delta C_p(T)$ .

pour le mélange binaire Lennard-Jones, l'unité de temps Lennard-Jones standard comme unité de temps microscopique :  $\tau_0 = 0,3\text{ps}$ . Pour finir nous avons inclus des données pour un système colloïdal type sphères-dures à partir des résultats publiés dans [17] et en prenant  $\tau_0=1\text{ms}$ . Pour tous les liquides moléculaires, nous avons utilisé  $\tau_0=1\text{ps}$ .

Quel que soit le système étudié les courbes de la figure 2.2 ont toutes une forme assez similaire. On observe un premier régime où le nombre de molécules corrélées augmente très rapidement et où la théorie du couplage de modes pourrait décrire de façon satisfaisante la dynamique du système. On observe ensuite à temps plus long un second régime où le nombre de molécules corrélées atteint une valeur plateau qui varie relativement peu avec le temps de relaxation. C'est le régime où la dynamique est dominée par des processus activés (sauts de barrières entre deux minima énergétiques permis par les fluctuations thermiques). La croissance de la dynamique devrait alors être lente et de type logarithmique, ce que l'on retrouve

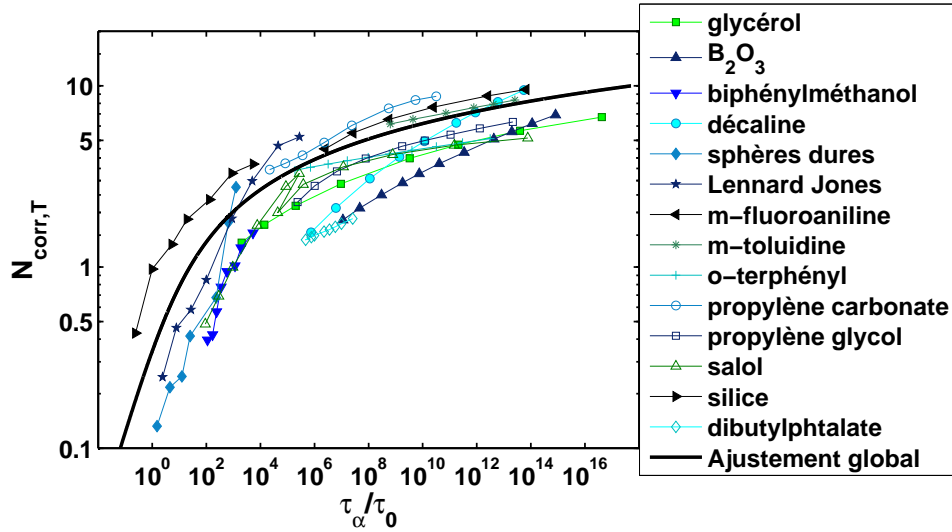


FIGURE 2.2: Evolution de  $N_{corr,T}$  à l'approche de la transition vitreuse pour différents systèmes. L'échelle est une échelle log-log,  $\tau_0$  correspond à un temps microscopique choisi pour permettre la comparaison des différentes expériences et des simulations, voir [45]. Pour la silice BKS simulée, il vaut 1ps, pour les Lennard Jones c'est l'unité de temps standard de l'ordre de 0,3ps, pour les colloïdes sphères dures 1ms, et pour les données expérimentales 1ps.

bien ici.

Pour décrire ces deux régimes, on peut utiliser une fonction empirique qui combinerait ces deux descriptions (MCT et processus activés) de la forme :

$$\tau_\alpha \simeq A \left( \frac{N_{corr,T}}{N_0} \right)^\gamma \exp \left[ \left( \frac{N_{corr,T}}{N_0} \right)^\Psi \right] \quad (\text{II.2.1})$$

On trouve pour un ajustement global, représenté en trait épais continu noir sur la figure 2.2, sur tous les systèmes  $A=4$ ,  $N_0=0,8$ ,  $\gamma=2$  et  $\Psi=1,4$ . Ces valeurs sont indicatives car les quatre paramètres sont relativement couplés et toute une série de valeurs seraient possibles. La valeur obtenue pour  $\gamma$  est cohérente avec celle qui serait attendue par une description du type théorie de couplage de modes (MCT).

On peut par ailleurs souligner qu'aucune évolution simple du nombre de molécules dynamiquement corrélées avec la nature des interactions intermoléculaires ne peut être identifiée, que ce soit en terme de valeur du nombre de molécules corrélées à la température de transition vitreuse ou en terme de dépendance en température.

## 2.3 Corrélation à la fragilité

Dans de nombreux modèles le ralentissement visqueux est expliqué par l'existence d'une longueur qui croîtrait à l'approche de la transition vitreuse dans le système. De ce fait, il semble tout-à-fait intéressant de comparer la croissance des longueurs de corrélation avec la croissance respective de leur temps de relaxation. Pour une comparaison plus aisée des systèmes et dans le même esprit que la représentation dite d'Angell (figure de gauche de la figure 2.3) qui fait apparaître la fragilité, nous avons tracé sur la droite de la figure 2.3 le nombre de molécules corrélées normalisé par sa valeur pour chaque système à la température de transition vitreuse, en fonction de  $T/T_g$ . Cette étude étant réalisée en fonction de la température, seuls les systèmes liquides moléculaires ont pu être représentés sur cette figure.

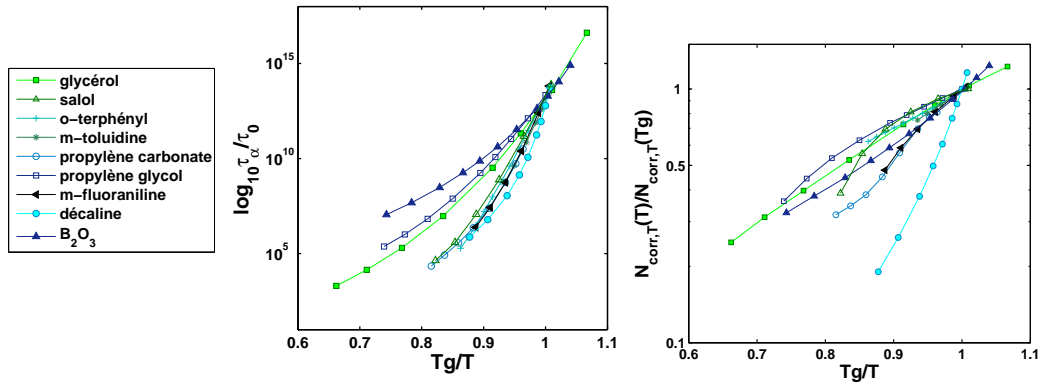


FIGURE 2.3: Diagramme d'Angell pour les différents systèmes moléculaires étudiés, et sa contrepartie en terme de nombre de molécules corrélées recalé à  $T_g$ .

La comparaison entre la dépendance en température du temps de relaxation et celle du nombre de molécules dynamiquement corrélées montre que la corrélation est globalement peu convaincante, même si certains systèmes ont bien des comportements comparables dans les deux représentations. La décaline est le système le plus fragile, et c'est aussi le système ayant la pente la plus forte près de  $T_g$ . Le système le plus fort présenté ici est l'oxyde de bore, mais son comportement en température en terme de nombre de molécules dynamiquement corrélées est intermédiaire. Cependant, les différences observées ici sont assez faibles (mise à part peut être pour la décaline qui étant un mélange est très particulière) et peut être que ce type de comparaison n'est pas suffisamment précis pour pouvoir conclure.

D'après l'équation II.1.13, le nombre de molécules dynamiquement corrélées à la température de transition vitreuse  $N_{corr,T}(T_g)$  est proportionnel à  $\frac{m_P \beta}{\sqrt{C_p}}$ , ce qui explique sans doute que la corrélation du nombre de molécules dynamiquement corrélées à la fragilité isobare  $m_P$  seule ne fonctionne pas bien non plus puisque

deux autres paramètres eux aussi dépendants du système interviennent (même s'il est parfois proposé dans la littérature que ces deux grandeurs  $\beta$  et  $\Delta C_P$  soient corrélées à la fragilité).

## 2.4 Effets comparés densité/température

Lorsque l'on abaisse la température d'un système, on joue à la fois sur l'énergie disponible dans le système mais aussi sur la densité. Le nombre de molécules dynamiquement corrélées peut donc être exprimé de manière à expliciter les effets propres de la densité et de la température sous la forme :

$$\chi_4^{NPT}(t) = \frac{R}{C_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2 + \rho^3 \mu_{eau} \frac{R}{M} T \kappa_T [\chi_\rho^{NPT}(t)]^2 + \chi_4^{NVE} \quad (\text{II.2.2})$$

Il est intéressant de comparer les effets de la densité et de la température pour différents systèmes. Il se pourrait que les différences observées en terme de nombre de molécules dynamiquement corrélées entre les systèmes soient liées plutôt à l'une ou l'autre des contributions. L'équation II.2.2 permet une estimation des contributions propre aux fluctuations d'énergie et à celles de densité. La contribution au nombre de molécules dynamiquement corrélées des fluctuations de densité est représentée pour chaque système sur la figure 2.4. Sur cette même figure, sont aussi représentés les nombres de molécules dynamiquement corrélées estimés à partir des deux équations suivantes :

$$N_{corr,4}^{NPT} = N_{corr,T}^{NPT^2} + N_{corr,4}^{NPH} \quad (\text{II.2.3})$$

$$N_{corr,4}^{NPT} = N_{corr,T}^{NVT^2} + N_{corr,\rho}^{NPT^2} + N_{corr,4}^{NVE} \quad (\text{II.2.4})$$

Pour ce calcul, nous avons décidé de considérer les valeurs de  $C_p$ ,  $C_v$  et  $\kappa_T$  et non leur excès par rapport aux valeurs du cristal, qui ne sont pas facilement accessibles. Les données  $C_p(T)$  et la relation pression-volume-température utilisée proviennent de la littérature dans [164], [36], [4], [124], [44], [199] et [68]. La capacité calorifique à volume constant  $C_v$  est obtenue à partir de la relation  $C_v = C_p - \frac{T\alpha_P^2}{\rho\kappa_T}$  où  $\alpha_P$  est le coefficient d'expansivité isobare.

Afin d'estimer les deux contributions et de les comparer, nous avons utilisé pour la dépendance en densité et en température du temps de relaxation la forme suivante :

$$\tau_\alpha(\rho, T) = f[e(\rho)/k_B T],$$

avec  $f(\cdot)$  une équation maîtresse propre à chaque espèce et  $e(\rho)$  une énergie d'activation dépendante de la densité [5, 184, 34, 50] (plus de détails au sujet de cette



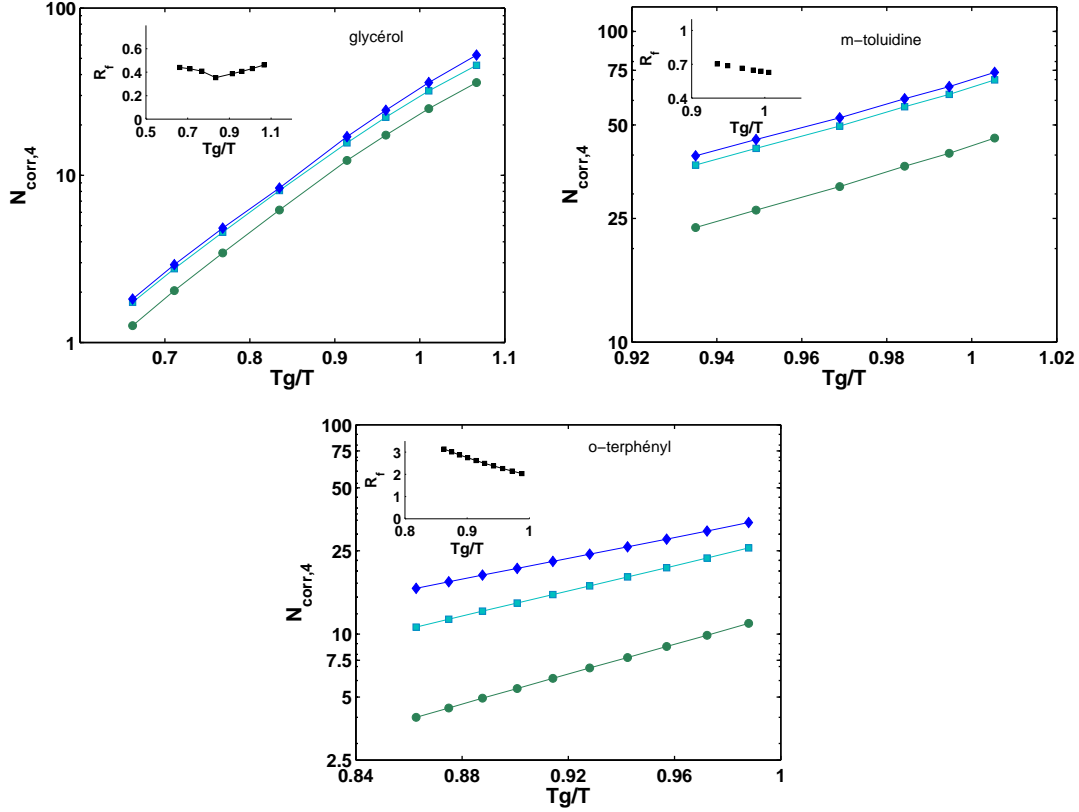


FIGURE 2.4:  $N_{corr,4}^{NPT}$  en fonction de  $T_g/T$  pour le glycérol, la *m*-toluidine et l'*o*-terphényl calculé par la borne inférieure donnée par les équations II.2.3 (carrés turquoises) et II.2.4 (losanges bleus) et contribution à  $N_{corr,4}^{NPT}$  des fluctuations d'énergie (ronds verts). En insert, on peut voir le rapport  $R_f$  en fonction de  $T_g/T$ .

équation maîtresse et des effets comparés température/densité sont donnés dans le chapitre 4 de cette partie). L'utilisation de ce formalisme permet une simplification importante de l'expression du nombre de molécules dynamiquement corrélées qui peut alors s'écrire :

$$N_{corr,4}^{NPT}(\rho, T) \geq \frac{Rm_\rho^2\beta^2}{C_v}(1 + \rho T\kappa_T C_v x^2) \quad (\text{II.2.5})$$

avec  $m_\rho = -\left(\frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \ln T}\right)_\rho$  la fragilité isochore et  $x(\rho) = \frac{\partial \ln \epsilon(\rho)}{\partial \rho}$  à peu près constant dans la gamme de température et densité considérées<sup>1</sup>.

Cette étude doit être menée en terme de susceptibilité dynamique à 4 points et non à 3 points pour permettre une comparaison facile des termes de fluctuations

1.  $x$  est en général indépendant de  $\rho$ , même si pour certains systèmes, comme le dibutylphtalate et le glycérol, étudiés à haute pression, il a été montré qu'on ne pouvait construire d'équation maîtresse qu'avec un  $x$  dépendant de la densité.

de densité et d'énergie et des termes négligés lors de l'étude. C'est pourquoi dans ce paragraphe toute l'étude est réalisée en terme de  $N_{corr,A}$  et non  $N_{corr,T}$ .

Les nombres de molécules dynamiquement corrélées calculés par les équations II.2.3 et II.2.4 sont représentés sur la figure 2.4. On peut donc dire que leur comparaison permet d'estimer la qualité des bornes inférieures de  $\chi_4^{NPT}$  fournies par chacune des deux équations (où l'on néglige respectivement  $\chi_4^{NPH}$  et  $\chi_4^{NVE}$ ). On constate que la borne inférieure obtenue par le calcul complet II.2.4 est meilleure pour les trois liquides que l'autre borne inférieure.

On peut estimer la différence relative entre les deux termes négligés :  $\frac{\chi_4^{NPH} - \chi_4^{NVE}}{\chi_4^{NPT} - \chi_4^{NPH}}$ . Sa valeur à la température de transition vitreuse est de 0,15 pour le glycérol, 0,06 pour la *m*-toluidine et 0,31 pour l'*o*-TP. Plus la contribution de la densité est grande, plus il est important d'utiliser la formule la plus complète pour le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées.

D'autre part, le rapport des contributions des fluctuations de densité sur les fluctuations d'énergie est donné par :  $R_f = \rho T \kappa_T C_v x^2$ . Il a été représenté sur la figure 2.4 pour chacun des trois systèmes en fonction de  $T_g/T$ .  $R_f$  est presque constant et égal à 0,4 pour le glycérol, varie entre 0,6 et 0,7 quand la température diminue pour la *m*-toluidine et entre 3 et 2 pour l'*o*-TP. Ces résultats sont compatibles avec l'idée que les contributions de la densité et de la température traduisent toutes deux la susceptibilité de la dynamique à une perturbation locale et partagent donc la même dépendance en température. En particulier, le rapport des deux termes varie relativement faiblement quand la température change.

La contribution de la température est généralement dominante par rapport à la contribution de la densité, sauf dans le cas de l'*o*-TP, où il a déjà été observé en terme de temps de relaxation une contribution bien plus importante de la densité à pression donnée [184]. En général pour les liquides organiques, la dynamique est dominée par le terme de fluctuations de température et cela d'autant plus que la température est faible.

Par ailleurs, une étude plus complète des contributions relatives de densité et de température a été réalisée sur un autre système, le dibutylphtalate, pour lequel nous disposons d'un jeu de données à la fois en température et en pression. Elle est présentée plus loin dans cette thèse avec des détails supplémentaires sur cette discussion.

## 2.5 Comparaison entre liquides moléculaires et polymères

Une étude similaire à la nôtre portant aussi sur des systèmes polymériques de Cappaccioli *et al.* [32] a obtenu des résultats très proches. Tous les systèmes de leur

étude ont globalement des dépendances en temps de relaxation du nombre de molécules dynamiquement corrélées qui sont très semblables les uns aux autres, mis à part les temps courts pour certains systèmes sur lesquels nous reviendrons dans le chapitre suivant. La difficulté propre aux systèmes polymériques et sur laquelle nous reviendrons est le choix des préfacteurs thermodynamiques qui interviennent dans le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées.

Dans l'article [32], une normalisation du nombre de molécules dynamiquement corrélées par l'entropie configurationnelle du système sous la forme

$$\sigma_{CRR} = \frac{S_c}{R} N_{corr,4}$$

a été proposée et donne une dispersion moins grande des résultats. Ce recalage suppose cependant un lien entre le nombre de molécules dynamiquement corrélées et l'entropie configurationnelle, qui a été proposée par Adam et Gibbs notamment, mais n'a encore jamais été prouvé clairement d'un point de vue expérimental.

## Conclusion

Nous avons pu mettre en évidence un nombre de molécules dynamiquement corrélées qui augmente quand la température diminue à l'approche de la transition vitreuse pour de nombreux systèmes. Nous avons prouvé par l'étude de trois systèmes en particulier, qu'il suffit d'utiliser la valeur  $C_p(T_g)$  comme préfacteur thermodynamique pour le calcul du nombre de molécules corrélées, que pour la plupart des systèmes la contribution des fluctuations d'énergie est majoritaire, et que sa variation en température est très similaire à celle des fluctuations de densité. Pour affiner ces résultats, deux axes d'étude semblent intéressants à poursuivre : l'évolution sous pression du nombre de molécules corrélées et la question du comportement à haute température, c'est-à-dire de la température à partir de laquelle ce formalisme est applicable, dans le chapitre suivant.

# Chapitre 3

## Limite haute température

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Le glycérol</b> . . . . .	<b>84</b>
3.1.a	Données et ajustement Kohlrausch-Williams-Watt . . . . .	84
3.1.b	Superposition temps-température . . . . .	87
3.1.c	Calcul direct du nombre de molécules corrélées à partir de ces données . . . . .	88
<b>3.2</b>	<b>Un autre système modèle : la <i>m</i>-toluidine</b> . . . . .	<b>93</b>
<b>3.3</b>	<b>Autres formes pour la fonction de relaxation</b> . . . . .	<b>96</b>
3.3.a	Théorie du couplage de modes (MCT) . . . . .	96
3.3.b	Utilisation du formalisme MCT pour le calcul de $N_{corr}$ . . . . .	97
3.3.c	Comparaison des analyses MCT et KWW . . . . .	100

---

Parmi les systèmes que nous avons étudiés au chapitre précédent et présentés sur la figure 2.2, aucun liquide moléculaire ne couvre toute la gamme de temps de relaxation et en particulier pas la zone de changement entre les deux régimes (MCT et régime de processus activés). Nous avons donc décidé de réaliser des mesures de diffusion de neutrons à écho de spin (NSE) pour différents systèmes afin de couvrir la gamme des temps courts (0,01 ns à quelques nanosecondes) pour des liquides organiques et d’acquérir une vision complète de la dynamique vitreuse du liquide surfondu entre la température de fusion et la température de transition vitreuse.

L’analyse des résultats du glycérol et de la *m*-toluidine sera présentée ici. Réaliser des expériences permettant de couvrir cette gamme de temps est intéressant d’un point de vue théorique, car aucun modèle ne prédit le passage d’une dynamique bien décrite par la théorie de couplage de modes à une dynamique activée, mais aussi d’un point de vue pratique dans le but de définir la limite haute température au delà de laquelle ce type d’analyse en terme de longueur de corrélation n’aurait plus de sens.

L’accès à la susceptibilité dynamique à 3 points ne pose aucun problème supplémentaire quand on entre dans cette gamme de temps. Il faut cependant garder à l’esprit que l’approximation de considérer cette susceptibilité comme une bonne borne inférieure à la susceptibilité à 4 points n’est probablement plus satisfaisante à température trop haute. C’est en tout cas ce qui a été observé par simulation [19, 24], où il a été montré que le terme négligé  $\chi_4^{NVE}$  devient du même ordre de grandeur que la susceptibilité dynamique à trois points.

Nous présenterons dans un premier temps les résultats obtenus (et les problèmes rencontrés) sur un système modèle simple le glycérol avant de les comparer à un autre système : la *m*-toluidine.

## 3.1 Le glycérol

### 3.1.a Données et ajustement Kohlrausch-Williams-Watt

Sur la figure 3.1 sont représentées les données de NSE obtenues pour du glycérol deutéré sur SPAN (HZB, Berlin). Ces mesures ont été effectuées à différentes températures (280K à 350K) à une longueur d’onde de  $6,5\text{\AA}$  et un vecteur d’onde moyen de  $1,5\text{\AA}^{-1}$ , correspondant au maximum du facteur de structure du glycérol. On voit nettement que la fonction intermédiaire de diffusion se déplace vers des temps plus courts lors du refroidissement de l’échantillon. Les ajustements Kohlrausch-Williams-Watt (selon l’équation I.1.1) de ces données sont représentées à leur côté pour comparaison.

Ces données sont compatibles avec des données qui existaient déjà dans la littérature, obtenues par Wuttke *et al.* [200]. De nouvelles mesures ont cependant

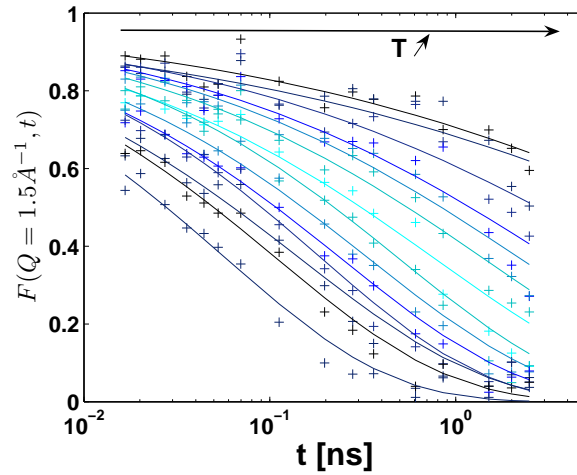


FIGURE 3.1: Fonctions intermédiaires de diffusion du glycérol deutéré obtenues par mesure de spectroscopie neutronique à écho de spin sur SPAN entre 280K et 350K à une longueur d'onde de  $6,5\text{\AA}$  et un vecteur d'onde moyen de  $1,5\text{\AA}^{-1}$  et ajustements KWW correspondants.

été nécessaires, afin de réduire le pas de température entre les différentes courbes mesurées, dans l'espoir de déterminer plus précisément la dépendance en température des paramètres KWW et d'accéder ainsi de manière plus précise au nombre de molécules dynamiquement corrélées qui nous intéresse.

Afin d'améliorer notre connaissance du système aux temps courts, nous avons pour certaines températures décidé d'effectuer des mesures sur un gamme de temps plus grande (on peut presque atteindre la picoseconde en NSE) en travaillant à une longueur d'onde de  $2,5\text{\AA}$ .

La figure 3.2 représente l'ensemble des données aux deux longueurs d'onde. Le raccord entre les deux séries de mesures à  $6,5\text{\AA}$  et à  $2,5\text{\AA}$  est très bon, sauf peut être à 310K, où il y a un léger décalage entre les deux séries de données. Les lignes représentent les ajustements KWW des données à  $6,5\text{\AA}$  pour la ligne pleine, et de l'ensemble des données pour la ligne pointillée. Le problème de raccordement à 310K est sans doute à l'origine de la différence plus importante entre les deux ajustements réalisés à cette température. Par ailleurs, pour des questions de temps de mesure, le temps de comptage étant plus long à la plus petite longueur d'onde à cause de la diminution du flux, nous n'avons pu mesurer que cinq températures.

La partie droite de la figure 3.2 montre pour plus de clarté seulement les températures où les mesures ont été effectuées aux deux longueurs d'onde et les ajustements KWW. Ils diffèrent certaines fois un peu, notamment en terme de hauteur de plateau. Nous avons représenté en particulier les courbes à 350K et 330K sur la figure 3.3, accompagnées de l'ajustement des données mesurées à  $6,5$

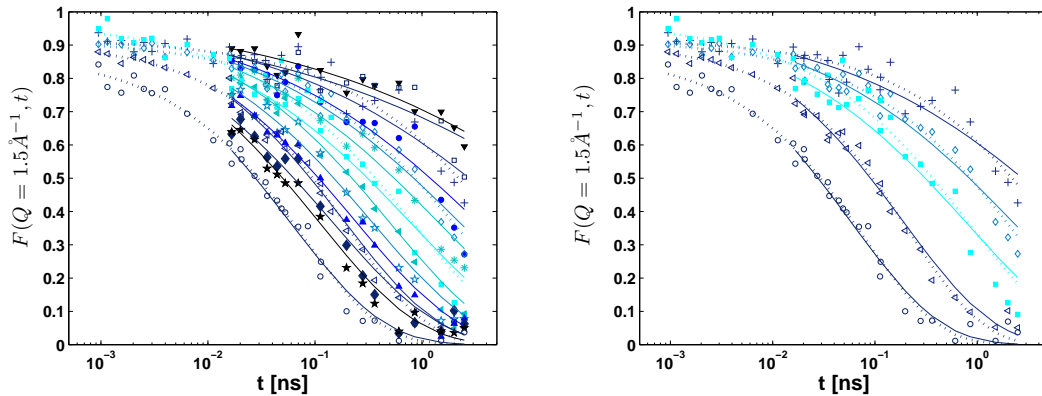


FIGURE 3.2: Fonctions intermédiaires de diffusion du glycérol deutéré entre 280K et 350K à des longueurs d'onde de  $6,5\text{\AA}$  et de  $2,5\text{\AA}$ , et à un vecteur d'onde moyen de  $1,5\text{\AA}^{-1}$  (à gauche). A droite pour plus de clarté, sont représentées seulement les données aux températures mesurées aux deux longueurs d'onde (290K, 300K, 310K, 330K et 350K). Les traits continus correspondent aux ajustements réalisés sur les données à  $6,5\text{\AA}$  et les traits pointillés à ceux réalisés sur les données aux deux longueurs d'onde.

$\text{\AA}$  seulement (en bleu continu), et de celui des données aux deux longueurs d'onde (représenté en noir pointillé). A 350K, la relaxation étant relativement bien décrite dans la fenêtre de temps accessible, presque aucune différence n'est visible entre les ajustements bleu et noir. La différence est un peu plus marquée à 330K. Si les données aux temps courts sont insuffisantes, l'erreur la plus importante commise est en général sur l'estimation de la hauteur du plateau.

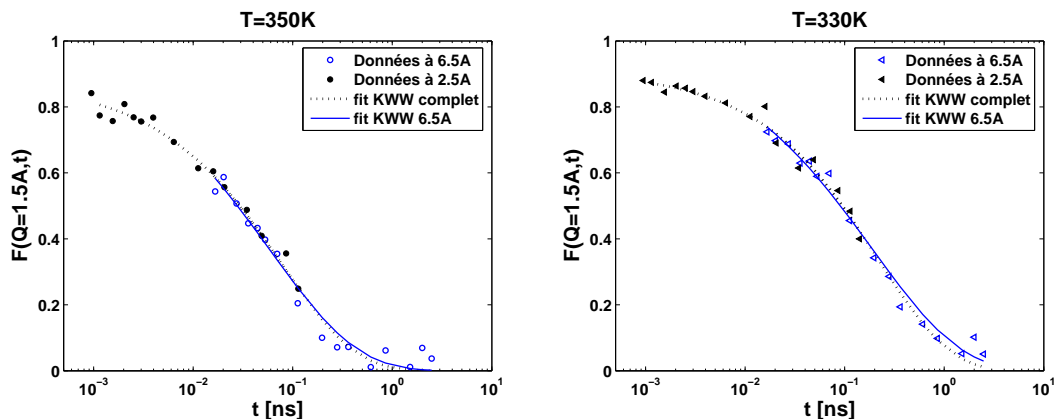


FIGURE 3.3: Fonction intermédiaire de diffusion pour le glycérol à 350K, à gauche, et 330K, à droite, aux deux longueurs d'onde mesurées ( $6,5\text{\AA}$  : symboles vides bleus et  $2,5\text{\AA}$  : symboles pleins noirs). Ajustements KWW réalisés sur l'ensemble des données aux deux longueurs d'onde (en noir pointillé) et sur les mesures à  $6,5\text{\AA}$  seulement (en bleu continu).

Pour réaliser des ajustements des données de bonne qualité sur la gamme de temps de la diffusion neutronique à écho de spin, il est nécessaire d’avoir le jeu de données le plus complet possible et plus spécialement aux temps courts. Pour cela, on peut étendre la gamme de température mesurée soit par des mesures de NSE à des longueurs d’onde plus courtes ou bien en utilisant la diffusion de neutrons en temps de vol comme méthode complémentaire (nous montrerons un exemple du résultat de la combinaison de ces deux types de mesures plus loin pour la *m*-toluidine). Le temps de vol permet en effet d’accéder aux valeurs de la fonction de diffusion intermédiaire à temps encore plus courts et ainsi de mieux décrire le plateau de nos courbes de relaxation.

### 3.1.b Superposition temps-température

Dans le domaine de température que nous avons étudié, nous avons testé le principe de superposition temps-température (abrégé tTs) pour nos données, et le résultat est présenté sur la figure 3.4.

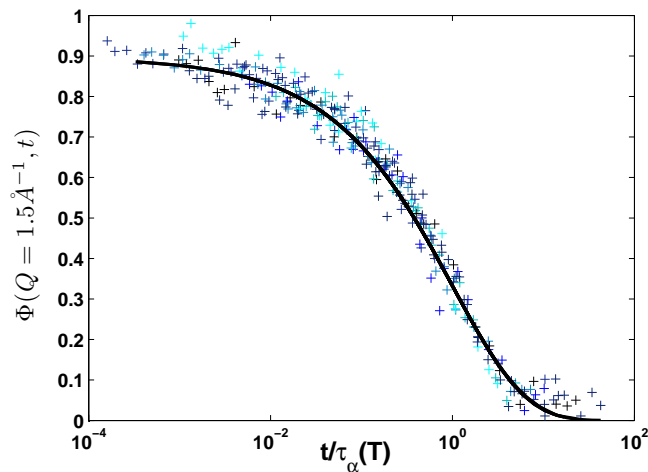


FIGURE 3.4: Superposition-temps température des fonctions intermédiaires de diffusion du glycérol par normalisation de l’axe du temps par le temps de relaxation caractéristique à chaque température. Ajustement global KWW représenté en trait continu noir épais (avec  $\beta = 0,55$ ).

Nous pouvons voir sur cette figure, que la superposition temps-température est possible sur cette gamme de température, mais de qualité moyenne. A partir de l’ajustement global de l’ensemble des données par une courbe KWW (en trait noir sur la figure), on peut extraire une valeur moyenne du coefficient d’étirement  $\beta_{KWW} \simeq 0,55$  (ordre de grandeur usuel pour les liquides organiques), qui est nettement inférieure à la valeur de 0,7 trouvée pour le coefficient d’étirement  $\beta$  par Wuttke *et al.* dans [200]. Leur valeur a été déterminée sur une série de



mesures entre 270 et 413K par une méthode d'ajustement différente de la nôtre, voir l'article [200], qui explique peut être cet écart.

La construction de la courbe maîtresse de la figure 3.4 a été réalisée en divisant l'axe des temps de chaque courbe mesurée par le temps de relaxation  $\tau_\alpha$  issu de l'ajustement KWW réalisé précédemment à cette température. Cela nous apporte une information supplémentaire sur les ajustements des courbes aux trois températures les plus basses. Les valeurs de temps de relaxation obtenues par l'ajustement KWW sont en effet surestimées à ces trois températures, il faut les diminuer pour obtenir la courbe maîtresse de la figure 3.4. Ceci n'est pas très étonnant, puisque la fonction intermédiaire de diffusion ne retourne pas à 0 à ces trois températures sur la gamme de temps mesurée (le système n'a pas le temps de relaxer complètement). L'erreur commise sur le temps de relaxation est nécessairement plus grande qu'aux températures plus hautes. Les ajustements des courbes de ces trois températures sont de qualité médiocre et ne peuvent pas permettre le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées.

### 3.1.c Calcul direct du nombre de molécules corrélées à partir de ces données

Le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées à partir de ces données est similaire en tout point à celui effectué à partir de données de spectroscopie diélectrique. Cependant, les données de diffusion neutronique à écho de spin étant déjà dans le domaine temporel, la première étape de transformée de Fourier n'est pas nécessaire ici.

L'idée de départ de cette expérience était d'espacer les différentes températures mesurées de seulement 5K, afin de travailler directement en différences finies entre les courbes mesurées pour accéder au nombre de molécules dynamiquement corrélées sans avoir recours à aucune forme d'ajustement. Une analyse similaire a été réalisée sur les données de spectroscopie diélectrique du glycérol et présentée dans [45]. Malheureusement, malgré des temps de comptage relativement longs pour chaque courbe, nous n'avons pas atteint une statistique suffisante pour nous permettre de faire cette différence finie et d'obtenir des résultats satisfaisants. Nous avons donc dû nous contenter de réaliser des ajustements sur les courbes à chaque température et d'interpoler ensuite la variation des paramètres avec la température.

Deux séries d'analyse successives ont été réalisées correspondant aux deux séries d'ajustements réalisées sur une seule longueur d'onde ou les deux. Ces deux analyses amènent à des conclusions différentes en terme de nombre de molécules dynamiquement corrélées.

Sur la figure 3.5, on peut constater que les paramètres des ajustements KWW

avec la fonction  $\Phi(t) = \Phi_0 \exp \left[ - \left( \frac{t}{\tau_{KWW}} \right)^{\beta_{KWW}} \right]$  sont sensibles à la gamme de temps sur laquelle les ajustements sont réalisés, comme l'illustre déjà la figure 3.3. La diminution du coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  aux basses températures, en particulier, est artificielle, comme le montrent les résultats des ajustements de meilleure qualité réalisés sur les deux longueurs d'onde (symboles vides). On peut considérer  $\beta_{KWW}$  constant sur toute la gamme de température mesurée, ce qui est compatible avec la possibilité de construction d'une courbe maîtresse par superposition temps-température sur presque trois décades de la figure 3.4. L'erreur commise sur la détermination de  $\beta_{KWW}$  s'accompagne d'erreur sur les deux autres paramètres  $\tau_{KWW}$  et  $\Phi_0$ . La dépendance en température du temps de relaxation est donc elle aussi influencée.

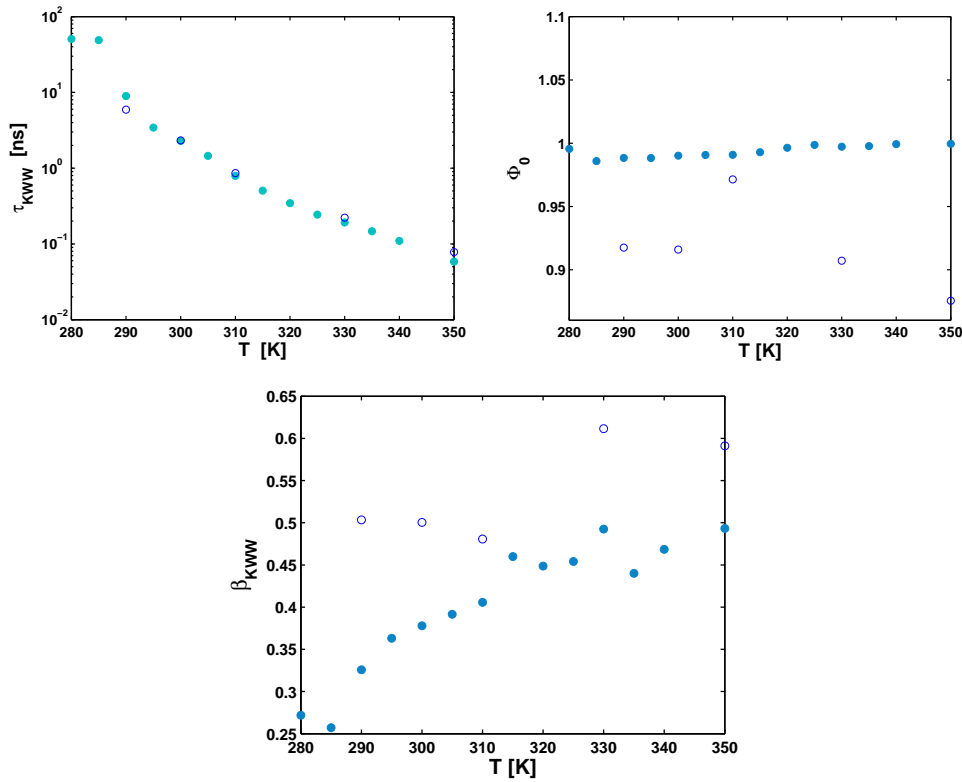


FIGURE 3.5: Dépendance en température des paramètres d'ajustement KWW ( $\tau_{KWW}$ ,  $\beta_{KWW}$  et  $\Phi_0$  le préfacteur ou facteur de non-ergodicité du système) obtenus avec les données aux deux longueurs d'onde (cercles bleus) et seulement à 6,5Å (ronds pleins verts).

Grâce aux ajustements KWW, nous avons accès à la dépendance en température du temps de relaxation du système, qui peut être comparée à des données de la littérature. La description du liquide à haute température est en général faite

en terme de liquide arrhénien possédant une énergie d'activation indépendante de la température (propre à chaque liquide et parfois relativement importante même à haute température). Pour vérifier la cohérence entre nos résultats et ceux de la littérature, nous pouvons estimer une énergie d'activation haute température dans le liquide par un ajustement de la variation du temps de relaxation avec la température. Le résultat de cet ajustement est présenté en figure 3.6, et l'énergie d'activation obtenue est de 2930K, très proche de celle donnée par P. Lunkenheimer dans [110] de 2900K. La même analyse dans le cas du traitement incluant une seule longueur d'onde donne une variation arrhénienne du temps de relaxation sur une gamme de températures plus petite, mais avec à peu près la même valeur d'énergie d'activation.

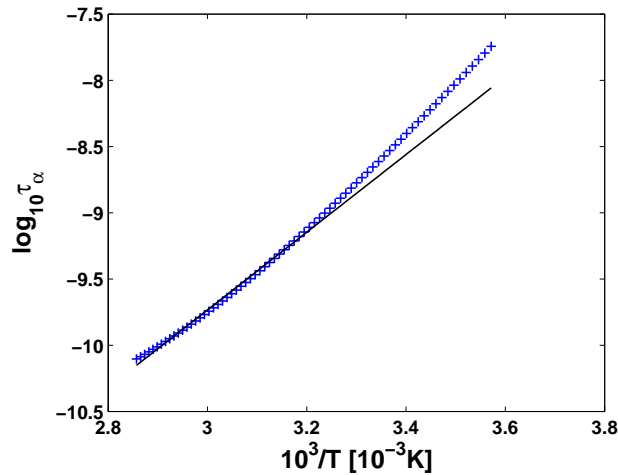


FIGURE 3.6: Temps de relaxation obtenus à partir des ajustements KWW des données de NSE représentés en fonction de l'inverse de la température. Ajustement linéaire de cette dépendance pour déterminer l'énergie d'activation du glycérol.

Afin d'éviter les problèmes d'ajustement que nous avons pu rencontrer avec une seule longueur d'onde, nous avons choisi de travailler sur les données disponibles sur une plus grande gamme de temps, à partir des fonctions intermédiaires de diffusion mesurées à 290, 300, 310, 330 et 350K pour les deux longueurs d'onde. La figure 3.7 montre le résultat de l'interpolation des fonctions intermédiaires de diffusion à partir des paramètres de ces ajustements.

Nous avons ensuite dérivé ces courbes par rapport à la température, puis calculé la susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$ . Dans toute cette partie, nous nous en tiendrons principalement à la susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$  plutôt qu'à la susceptibilité dynamique à 4 points  $\chi_4(t)$ . En effet, nous avons déjà souligné qu'à haute température nous n'avons aucune idée de la valeur du terme  $\chi_4^{NVE}$  que nous devons négliger pour pouvoir passer de  $\chi_T(t)$  à  $\chi_4(t)$ .

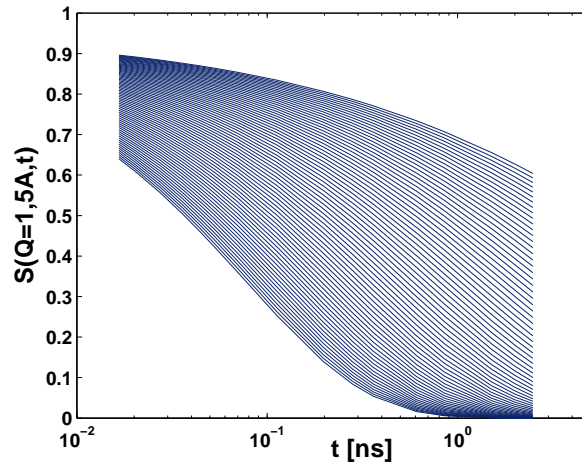


FIGURE 3.7: Résultat de l'interpolation des fonctions intermédiaires de diffusion du glycérol avec un pas de 1K entre les courbes entre 290 et 350K.

La dépendance temporelle de  $\chi_T(t)$  aux différentes températures est reproduite en figure 3.8 à gauche. Nous voyons qu'à certaines températures trop basses, le temps de relaxation n'est plus dans la fenêtre temporelle de nos mesures. Afin d'éviter toute extrapolation hasardeuse, nous nous sommes limités à cette gamme de temps et nous avons donc fait disparaître les courbes extrapolées sur la partie droite de la figure.

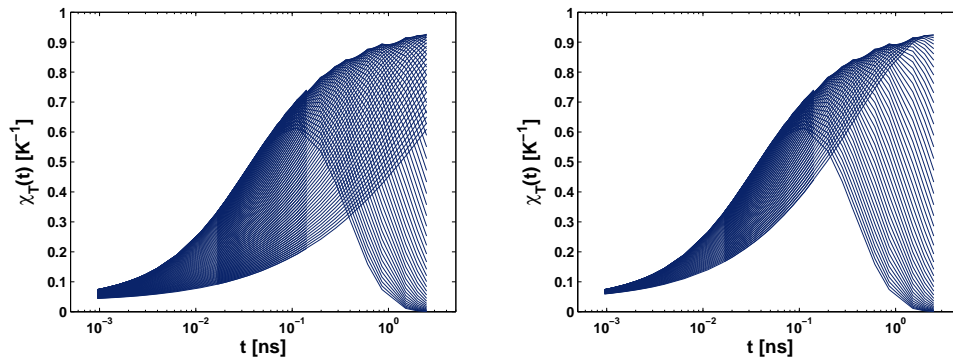


FIGURE 3.8: Susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$  du glycérol en fonction du temps, dans toute la gamme de température (à gauche) et seulement pour les températures où l'on dispose du maximum de cette fonction dans notre fenêtre temporelle (à droite).

A partir des maxima des courbes de la figure 3.8, nous pouvons ensuite calculer le nombre de molécules dynamiquement corrélées dans le système en fonction de la température. La figure 3.9 présente la dépendance en température et temps de relaxation du nombre de molécules corrélées. Pour bien montrer l'importance du choix de la gamme de temps, nous avons représenté les résultats de l'analyse

à partir des données à une seule longueur d'onde, et aux deux longueurs d'onde. Même si la forme des courbes reste inchangée entre les deux traitements, les valeurs absolues diffèrent de manière non négligeable. Les données à  $6,5\text{\AA}$  seulement présentent notamment une chute du nombre de molécules dynamiquement corrélées bien plus importante avec la température. La valeur obtenue pour le nombre de molécules dynamiquement corrélées à haute température est très liée à la qualité des ajustements KWW et il faut faire bien attention à avoir suffisamment d'informations aux temps courts pour effectuer ce type d'analyse.

Ces observations sont très générales pour tous les systèmes où nous avons pu réaliser une comparaison similaire : nous avons toujours observé que la chute est bien moins brutale si les données ajustées couvrent une gamme de temps suffisamment grande. On peut donc imaginer que ce problème d'analyse des mesures aux temps très courts explique en partie certaines chutes très brutales de la valeur du nombre de molécules corrélées présentées dans la littérature, par exemple pour certains liquides moléculaires et polymères dans [32] ou pour des systèmes colloïdaux dans [24].

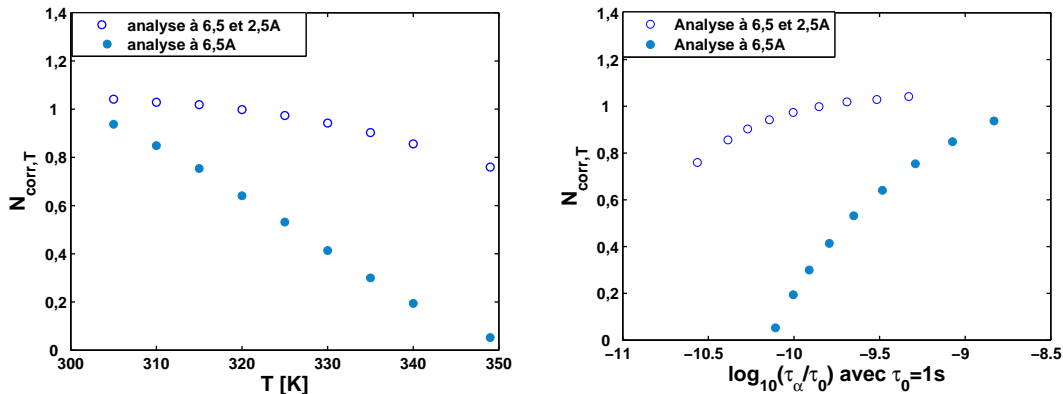


FIGURE 3.9: Nombre de molécules dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}$  en fonction de la température et du temps de relaxation à partir de l'analyse des données à une seule ou aux deux longueurs d'onde. Le résultat est extrêmement sensible à la dépendance en température du temps de relaxation, à cause de la dérivation.

Pour conclure, nous avons réussi à calculer un nombre de molécules dynamiquement corrélées pour le glycérol à haute température. Nous avons pu mettre en évidence l'importance d'avoir des données sur une grande gamme de temps pour ce type d'étude du fait de la sensibilité de la méthode de calcul. Pour compléter les données utilisées ici, nous aimerions réaliser des mesures de temps de vol sur ce même échantillon<sup>1</sup>, comme cela a été fait précédemment sur la *m*-toluidine, dont les résultats sont présentés au paragraphe suivant.

1. Un temps de mesure alloué à cette expérience nous a été accordé sur MARY à ISIS, et nous espérons ainsi compléter cette étude.

Nous aimerions aussi comprendre pourquoi nos valeurs pour les nombres de molécules corrélées sont inférieures à 1 à haute température et être capable de définir une limite d'applicabilité de notre analyse à haute température. Pour cela, nous nous proposons d'appliquer d'autres formes fonctionnelles pour l'ajustement des données haute température (et notamment une analyse à partir du formalisme de la théorie de couplage de modes et de la résolution des équations du mouvement de Langevin qui sera présentée plus loin) afin de s'assurer que cette chute à des valeurs inférieure à 1 n'est pas liée au traitement des données.

Afin de décider d'une limite possible à haute température, il est important d'étudier d'autres échantillons pour en comparer les résultats à ceux du glycérol. L'analyse de données de diffusion de neutron sur la *m*-toluidine est présentée au paragraphe suivant.

## 3.2 Un autre système modèle : la *m*-toluidine

Les fonctions intermédiaires de diffusion de la *m*-toluidine ont été mesurées avant ma thèse sur une très grande gamme de temps, par combinaison de mesures de diffusion de neutron à écho de spin (NSE) et de temps de vol (TOF), et sont représentées sur la figure 3.10.

La forme de ces courbes est légèrement différente de celle des courbes obtenues uniquement par NSE pour le glycérol car la gamme de temps mesurée est plus grande. Aux temps les plus courts, on peut observer une remontée de la fonction intermédiaire de diffusion du plateau vers une valeur proche de l'unité. La relaxation se fait en deux étapes sur la gamme de temps couverte expérimentalement, comme nous l'avons déjà souligné dans la première partie. Sur la gamme de temps mesurée pour le glycérol, nous n'avions accès qu'à la deuxième étape de la relaxation, celle qui correspond à la relaxation structurale. Cette forme de relaxation en deux étapes ne peut pas être ajustée parfaitement sur toute la gamme de temps mesurée par une fonction KWW, mais elle peut l'être en revanche sur cette gamme de temps grâce aux fonctions issues de la résolution des équations du mouvement de Langevin. Nous présenterons ici dans un premier temps un traitement tout-à-fait similaire à celui effectué sur les données du glycérol à partir d'ajustements KWW de la deuxième étape de la relaxation. Puis, nous reviendrons pour ces deux échantillons sur le traitement à partir du formalisme MCT.

L'analyse par des ajustements KWW nécessite de choisir une gamme de temps particulière pour les effectuer, puisque la fonction KWW ne décrit pas la première étape de la relaxation. La figure 3.10 représente les ajustements réalisés à chaque température sur la gamme de temps où ils ont été réalisés. Le choix de la gamme de temps pour l'ajustement est crucial : on ne souhaite pas décrire les temps trop courts où l'on pourrait avoir une contribution de la relaxation  $\beta$  (contributions mélangées des deux processus de relaxation), mais on souhaite utiliser des données

à temps suffisamment court pour éviter les problèmes du type de ceux rencontrés dans l'étude du glycérol.

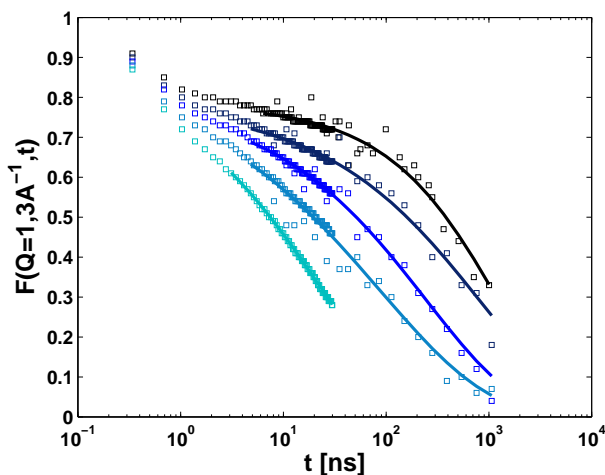


FIGURE 3.10: Fonctions intermédiaires de diffusion de la *m*-toluidine en fonction du temps à 5 températures comprises entre 243K et 270K, obtenues par combinaison de mesures de TOF et de NSE. Les traits continus représentent les ajustements KWW de la dépendance en température sur la gamme de temps où ils ont été réalisés.

Afin de discuter l'effet de la gamme de temps choisie sur le nombre de molécules dynamiquement corrélées, nous présentons ici deux séries d'ajustements sur des gammes de temps légèrement différentes. Ils sont représentés sur la gauche de la figure 3.11, avec les données ajustées pour montrer qu'ils sont de qualité équivalente et seuls pour en faire ressortir les différences (à droite).

La figure 3.12 représente le nombre de molécules dynamiquement corrélées pour le glycérol et pour la *m*-toluidine (*m*-toluidine 1 correspond à l'ajustement sur la plus petite gamme de temps en trait plein sur la figure 3.11 et *m*-toluidine 2 correspond à l'ajustement en trait pointillé sur la plus grande gamme de temps). On voit que les variations sont similaires pour les deux systèmes, même si les valeurs absolues obtenues diffèrent. La chute à haute température du nombre de molécules dynamiquement corrélées est relativement importante pour le glycérol, et d'autant plus faible pour la *m*-toluidine que la gamme de temps sur laquelle le KWW est réalisé est courte (on avait vu la même chose pour le glycérol précédemment lors de la comparaison des traitements à une ou deux longueurs d'onde).

Les valeurs inférieures à l'unité pour le nombre de molécules dynamiquement corrélées n'ont pas encore trouvé d'explications. Cependant, l'utilisation de  $\Delta C_p$  comme préfacteur plutôt que  $C_p$  pourrait déjà multiplier ce résultat par un facteur deux, nous reviendrons sur cela plus tard. Afin de poursuivre dans cette voie, nous proposons dans le paragraphe suivant une étude comparée du nombre de molécules

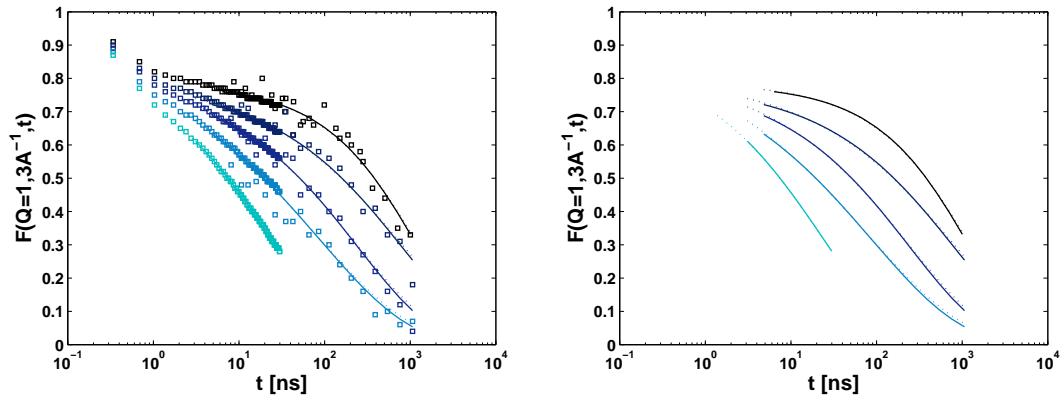


FIGURE 3.11: Fonctions intermédiaires de diffusion de la *m*-toluidine en fonction du temps à 5 températures comprises entre 243K et 270K, obtenues par combinaison de mesures de TOF et de NSE. Les traits représentent les ajustements KWW, les traits pointillés étant des ajustements réalisés jusqu'à des temps plus courts que les traits pleins, comme le souligne la figure de droite où les données n'apparaissent pas pour plus de clarté.

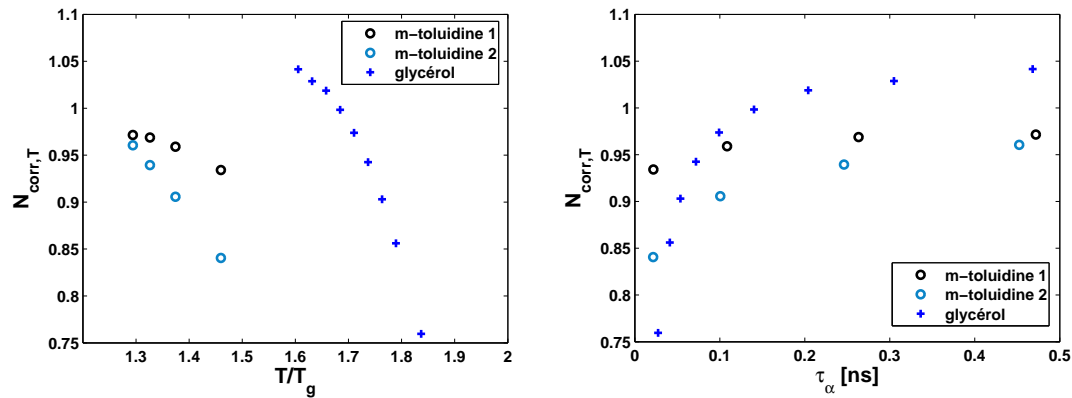


FIGURE 3.12: Nombre de molécules dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}$  en fonction de  $T/T_g$  et du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  pour le glycérol et pour la *m*-toluidine, déterminé à partir des ajustements KWW. Dans le cas de la *m*-toluidine, deux séries de résultats sont présentés issus des ajustements réalisés sur les deux gammes de temps présentés en figure 3.11 (*m*-toluidine 1 correspond à l'ajustement sur la plus petite gamme de temps en trait plein sur la figure 3.11, *m*-toluidine 2 correspond à l'ajustement en trait pointillé sur la plus grande gamme de temps).

dynamiquement corrélées déterminé à partir de différentes formes fonctionnelles pour la fonction de relaxation. Nous avons pu en effet montrer la difficulté du choix optimal de la gamme de temps pour l'ajustement KWW et nous proposons donc d'essayer d'autres ajustements que celui-ci qui seraient plus robustes.

Dans un premier temps nous avons utilisé les équations de Langevin du mouve-



ment et le formalisme de la théorie de couplage de modes, qui décrit complètement la relaxation en deux étapes du système pour affiner nos conclusions à haute température, tester la sensibilité de l'analyse à la forme fonctionnelle et le domaine de validité de la MCT. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à d'autres formes fonctionnelles très utilisées comme la description Arrhénienne à haute température par exemple.

### 3.3 Autres formes pour la fonction de relaxation

Avant d'étudier les conséquences de l'utilisation d'une autre forme fonctionnelle sur notre analyse, nous allons décrire ici brièvement le modèle de la théorie de couplage de modes. Nous allons en effet par la suite utiliser en partie son formalisme pour ajuster les fonctions de relaxation.

#### 3.3.a Théorie du couplage de modes (MCT)

La théorie du couplage de modes décrit une transition vitreuse purement dynamique vers une phase gelée à basse température. L'origine de cette transition est liée à l'existence d'une rétroaction non-linéaire sur les fluctuations de densité du système. Les fluctuations de densité sont étudiées à travers leur fonction de corrélation temporelle :

$$\Phi_q(t) = \frac{\langle \rho_q(t) \rho_q^*(0) \rangle}{\langle |\rho_q(0)|^2 \rangle} \quad (\text{II.3.1})$$

Les théories de couplage de modes cherchent à rendre compte de la dynamique d'un système uniquement à partir de variables lentes bien choisies et de leurs produits. Leur effet est pris en compte par une fonction mémoire, qui joue un rôle de friction dépendante du temps dans les équations de Langevin du mouvement :

$$\frac{d^2 \Phi_q(t)}{dt^2} + \Omega_q^2 \Phi_q(t) + \int_0^t m'_q(t-t') \frac{d\Phi_q(t')}{dt'} dt' = 0 \quad (\text{II.3.2})$$

La MCT de la transition vitreuse prédit l'existence d'une température critique  $T_C$  (supérieure à la température de transition vitreuse expérimentale) à laquelle le temps de relaxation diverge en  $\tau_\alpha \propto \left| \frac{T}{T_c} - 1 \right|^\gamma$ . Elle prédit aussi une relaxation en deux étapes, qui est bien retrouvée expérimentalement, comme l'illustre la figure 1.3. Le gel de la relaxation à la température  $T_c$  ne s'accompagne d'aucune singularité structurale ou thermodynamique [76].

La théorie du couplage de modes a permis une description relativement satisfaisante de la mise en place du ralentissement visqueux dans la zone où la température est  $T > 1,2T_g$ . En plus du processus de relaxation  $\alpha$ , une relaxation rapide (dynamique rapide) a été identifiée comme correspondant à la première

étape de la relaxation. Celle-ci est attribuée dans le cadre de la MCT à des mouvements dans la cage, alors que la relaxation  $\alpha$  serait liée à la réorganisation des cages pour permettre le mouvement.

Cependant, en dessous de  $T_c$ , la situation reste encore confuse, l'émergence de processus de relaxation plus lents et de faible amplitude est mal décrite. Plusieurs situations peuvent être observées : l'existence de modes supplémentaires à haute fréquence dans le pic de relaxation  $\alpha$ , généralement appelé 'excess wing', un second pic distinct du premier associé à un processus appelé Johari-Goldstein ou relaxation  $\beta$  lente qui existe encore dans le verre. La théorie de couplage de modes n'est donc une bonne description de ce qui se passe que dans le liquide moyennement visqueux ( $10^{-9}$ s environ).

### 3.3.b Utilisation du formalisme MCT pour le calcul de $N_{corr}$

On peut penser utiliser ce formalisme de deux manières pour l'analyse du nombre de molécules dynamiquement corrélées :

- On peut n'utiliser que la prédiction de la dépendance du temps de relaxation avec la température (comme nous l'avons fait précédemment avec une dépendance de type VTF). Cela a été fait pour des systèmes colloïdaux dans [24], et on peut alors écrire analytiquement le nombre de molécules corrélées sous la forme  $N_{corr,4} \propto \tau_\alpha^{2/\gamma} \propto (T_C - T)^{-2}$ .
- On peut aussi décider d'utiliser les équations du mouvement de Langevin et le formalisme de la MCT pour ajuster les fonctions intermédiaires de diffusion sur toute la gamme mesurée en temps (à la place de la fonction KWW précédente) aux différentes températures. A partir de ces fonctions et de la dépendance en température des paramètres décrivant la fonction mémoire, on peut alors accéder par dérivation à la dépendance en temps de susceptibilité dynamique et au nombre de molécules dynamiquement corrélées.

Les fonctions intermédiaires de diffusion obtenues pour la *m*-toluidine et le glycérol ont été ajustées après résolution des équations du mouvement de Langevin. Ce travail a été réalisé en collaboration avec S. Eibl, étudiant en thèse LCP-ILL. Les ajustements sont représentés avec les données sur la figure 3.13. On voit qu'ils sont meilleurs pour la *m*-toluidine pour laquelle nous disposons de données à temps beaucoup plus courts. Pour le glycérol, tant qu'aucune donnée de temps de vol ne sera disponible, il est difficile d'accorder beaucoup de confiance à la description de la première étape de la relaxation d'autant plus que les données NSE sont relativement bruitées aux temps courts.

La figure 3.14 représente la susceptibilité dynamique à trois points  $\chi_T(t)$  obtenue à partir des ajustements MCT de la figure 3.13, en fonction du temps. Elle montre que les deux systèmes ne sont pas équivalents en terme de forme de la

dépendance temporelle des susceptibilités dynamiques. La différence principale provient sans doute des comportements des relaxations  $\beta$  rapides dans les deux systèmes.

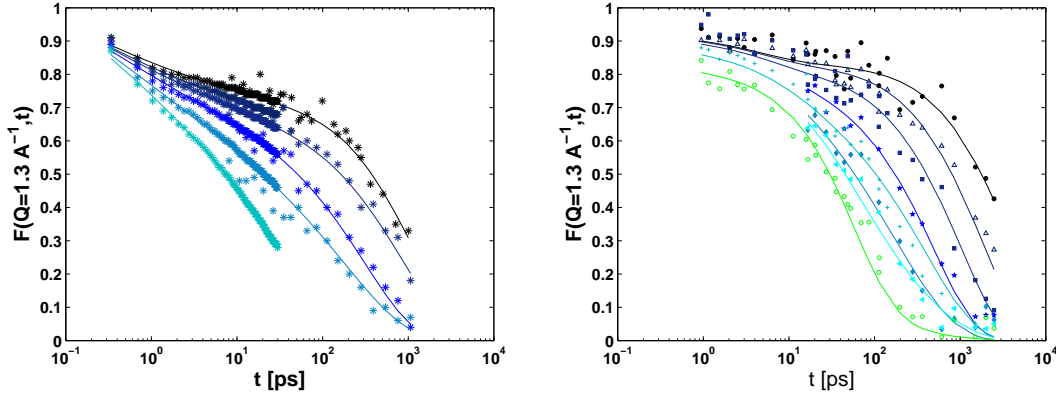


FIGURE 3.13: Fonctions intermédiaires de diffusion de la *m*-toluidine (à gauche) et du glycérol (à droite). Les symboles représentent les données expérimentales et les lignes les ajustements après résolution des équations de Langevin généralisées.

Le problème principal de l'utilisation des équations de Langevin du mouvement pour ajuster les fonctions intermédiaires de diffusion est qu'il ne nous donne pas accès directement à un temps de relaxation pour le système, comme c'était le cas avec les ajustements KWW. Deux choix s'offrent alors à nous : prendre le temps de relaxation correspondant à une valeur de  $1/e$  pour la fonction intermédiaire de diffusion, ou alors considérer le temps correspondant au maximum de la susceptibilité dynamique  $\chi_4(t)$  comme le temps de relaxation du système (on peut en effet montrer que la susceptibilité dynamique est maximale près de  $\tau_\alpha$ ). Ces deux méthodes donnent des résultats qui diffèrent légèrement (moins de 5%, ceci est illustré sur la figure 3.19 pour la *m*-toluidine où ce phénomène est le plus défavorable).

La figure 3.15 représente la susceptibilité dynamique du glycérol estimée à partir des ajustements KWW et MCT des données de NSE. On voit sur cette représentation un décalage des temps de relaxation entre les deux méthodes d'analyse des données. Il pourrait être lié à différents problèmes : le choix de la définition du temps de relaxation MCT, ou bien l'erreur commise sur la détermination du temps de relaxation avec les ajustements KWW (la courbe n'étant pas décrite jusqu'à des temps suffisamment courts). La partie droite de la figure 3.15, montre qu'en divisant l'axe des temps de l'analyse MCT par 2,2, on arrive à faire coïncider les maxima des susceptibilités dynamiques correspondant à une même température.

Par ailleurs, on peut aussi observer une différence dans la forme de la susceptibilité dynamique obtenue par les deux méthodes. A temps courts, la différence

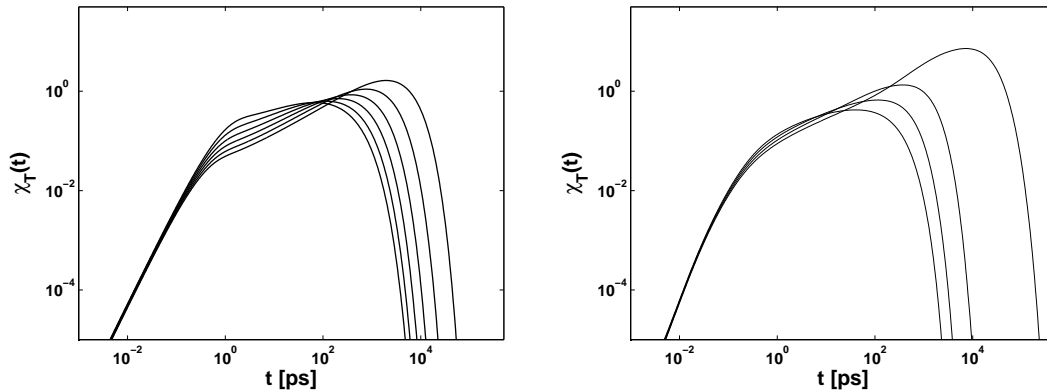


FIGURE 3.14: A gauche : Dépendance temporelle de la susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$  déterminée à partir d'ajustements MCT du glycérol à différentes températures comprises entre 290K et 350K. A droite : *m*-toluidine entre 230K et 260K.

observée entre les susceptibilités MCT et KWW est attendue, puisque le formalisme de la MCT contient une relaxation supplémentaire. Il décrit en effet une relaxation en deux étapes, qui n'est pas décrite par l'équations de KWW. Par ailleurs, les courbes obtenues pour la plus haute température par les deux méthodes se superposent bien sur l'aile des temps longs. Pour les températures plus basses, la comparaison n'est en revanche pas évidente puisque les résultats de l'analyse KWW ont été limités volontairement sur la gamme de temps mesurée. Les ajustements basés sur le formalisme de la MCT étant beaucoup plus robustes, ils ont pu plus être extrapolés sur une gamme de temps un peu plus grande, ce que nous ne nous sommes pas risqués à faire avec l'analyse KWW.

Des résultats similaires pour la *m*-toluidine dont présentés sur la figure 3.16, il est aussi nécessaire de recalibrer les temps de relaxation pour obtenir une correspondance des maxima des courbes du traitement MCT et KWW. On remarque par ailleurs de nouveau une différence de forme importante entre les deux méthodes d'analyse à la fois du côté des temps courts et des temps longs.

Pour conclure, nous avons observé qu'il faut parfois corriger un peu le temps de relaxation obtenu avec l'analyse MCT pour retrouver celui obtenu avec l'analyse KWW. Les formes des susceptibilités dynamiques obtenues par la MCT et les ajustements KWW sont différentes, ce qui était attendu. Par ailleurs, d'après des calculs de la littérature l'émergence d'un plateau dans la susceptibilité dynamique avait été prédite par la MCT (susceptibilité dynamique calculée représentée en figure 1.1). Ce plateau n'est pas très apparent ni pour la *m*-toluidine, ni pour le glycérol. Une étude plus approfondie des exposants mis en jeu, comme celle de la figure 1.1 devrait aider à mieux comprendre les courbes.

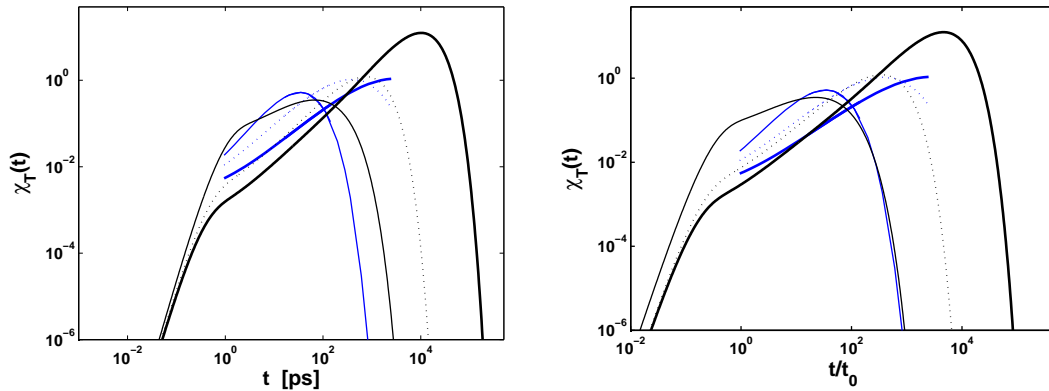


FIGURE 3.15: A gauche : Dépendance temporelle de la susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$  du glycérol déterminée à partir d'ajustement MCT (en noir) et à partir d'ajustement KWW (en bleu) à 290K, 310K et 349K. A droite : même représentation mais décalage de l'axe des temps (division par 2,2 de l'échelle de temps des données analysées avec la MCT) pour faire coïncider les maxima des deux traitements.

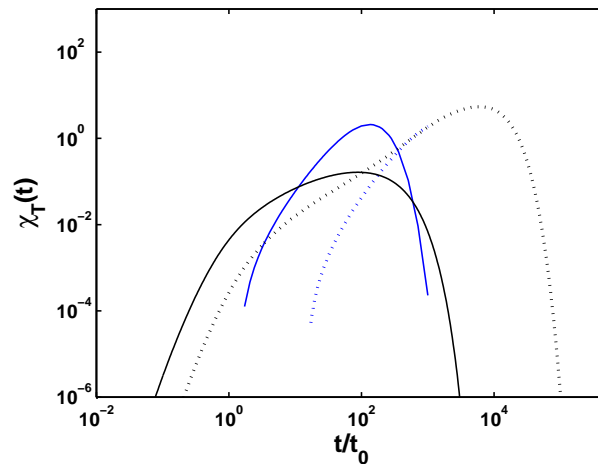


FIGURE 3.16: Dépendance temporelle de la susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T(t)$  de la *m*-toluidine déterminée à partir d'ajustement MCT (en noir) et à partir d'ajustement KWW (en bleu) à 235K et 260K. Décalage de l'axe des temps (division par 2,5 de l'échelle de temps des données analysées avec la MCT) pour faire coïncider les maxima des deux traitements.

### 3.3.c Comparaison des analyses MCT et KWW

#### Glycérol

La figure 3.17 représente en fonction de la température, le logarithme du temps de relaxation obtenu à partir des différents traitements réalisés sur les données. A l'approche de la température de transition vitreuse, nous avons reporté les résul-

tats du traitement par des ajustements GGE des données diélectriques du glycérol présenté dans [45]. Suivant la technique expérimentale utilisée, un léger recalage des temps de relaxation obtenus peut être nécessaire, nous avons choisi de prendre les données de spectroscopie diélectrique comme référence et de recalibrer les autres si nécessaire. A plus haute température, sont représentés, les temps de relaxation issus des ajustements KWW (divisés par un facteur 3) et de l'analyse MCT (multipliés par un facteur 2,2). L'ajustement arrhénien des temps de relaxation issus de l'approche KWW, déjà présenté dans la figure 3.6 est aussi représenté. La compatibilité en terme de temps de relaxation entre les différentes estimations est très bonne. Les corrections par des facteurs multiplicatifs des temps de relaxation issus de différentes techniques expérimentales sont habituelles, dans le cas du glycérol cette correction est facilitée par la continuité en température des mesures de spectroscopie diélectrique et de diffusion de neutron.

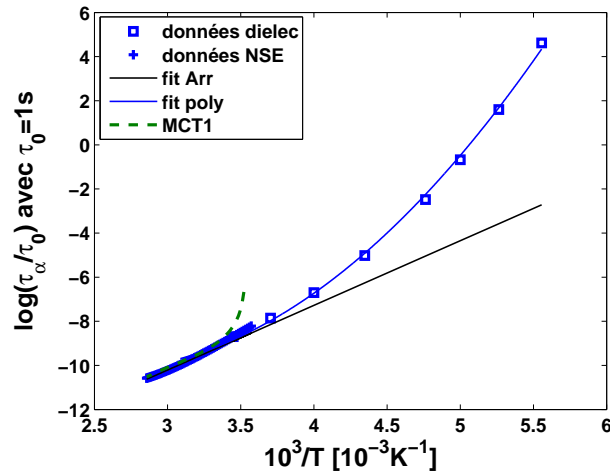


FIGURE 3.17: Logarithme du temps de relaxation en fonction de  $1000/T$  pour le glycérol. Les symboles correspondent à l'analyse des données de spectroscopie diélectrique (carré) et de diffusion de neutrons à écho de spin (croix), elles ont été ajustées respectivement par une fonction GGE et KWW pour permettre leur analyse. Les temps de relaxation KWW ont été ajustés par une division par un facteur 3 pour bien correspondre aux temps GGE. Le trait continu noir correspond à un ajustement Arrhénien de ces temps de relaxation dans la partie haute température, donnant une énergie effective d'activation de l'ordre de 2930K. Le trait vert pointillé correspond aux temps de relaxation issus de l'analyse des données de NSE avec la MCT (temps pris aux maxima des susceptibilités dynamiques) décalés du facteur 2,2 pour une meilleure correspondance aux autres résultats.

La figure 3.18 présente les nombres de molécules dynamiquement corrélées obtenues à partir de ces mêmes traitements. L'ajustement Arrhénien du temps de relaxation en fonction de la température permet d'accéder à la dépendance en température d'un nombre de molécules corrélées associées à ce comportement

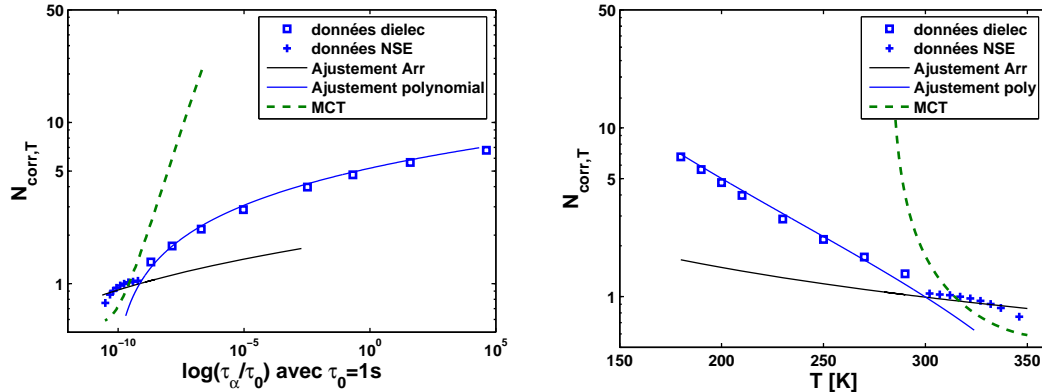


FIGURE 3.18: Même symboles sur sur la figure 3.17. A gauche : nombre de molécules dynamiquement corrélées (en échelle logarithmique) en fonction du logarithme du temps de relaxation. A droite : logarithme du nombre de molécules dynamiquement corrélées en fonction de la température pour le glycérol. Le coefficient d'étirement utilisé pour le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées dans l'approximation arrhéniennne est de 0,55. Dans le cas de l'ajustement polynomial sur toute la gamme de temps, le résultat était bien meilleur avec un coefficient d'étirement plus élevé  $\beta_{KWW}=0,7$ .

selon :

$$N_{corr,4,Arrh} = \frac{R}{C_p} \frac{2,3^2 \beta^2}{e^2} \left( \frac{E_a}{RT} \right)^2 \quad (\text{II.3.3})$$

Plusieurs grandes observations peuvent être faites sur la figure 3.18 dans le cas du glycérol :

- la compatibilité entre les nombres de molécules corrélées à l'approche de la transition vitreuse et ceux à haute température n'est pas parfaite en terme de raccordement. Le résultat de l'ajustement KWW (et celui du calcul dans l'approximation arrhéniennne aussi d'ailleurs) ne semblent pas varier suffisamment, et notamment aux températures les plus basses accessibles par NSE. Cela pourrait venir de la difficulté d'ajustement des fonctions de relaxation à ces températures dont nous avons déjà parlé.
- Les résultats MCT et KWW sont différents alors qu'ils portent sur le même jeu de données haute température. Il est donc difficile de savoir ce qu'il se passe véritablement aux temps courts.
- Il semble exister une gamme de compatibilité du nombre de molécules dynamiquement corrélées issu de l'ajustement polynomial et de la MCT.

Afin d'avancer dans la compréhension de ces résultats, nous avons réalisé une étude similaire sur la *m*-toluidine, dont les résultats sont donnés dans les figures 3.19 et 3.20.

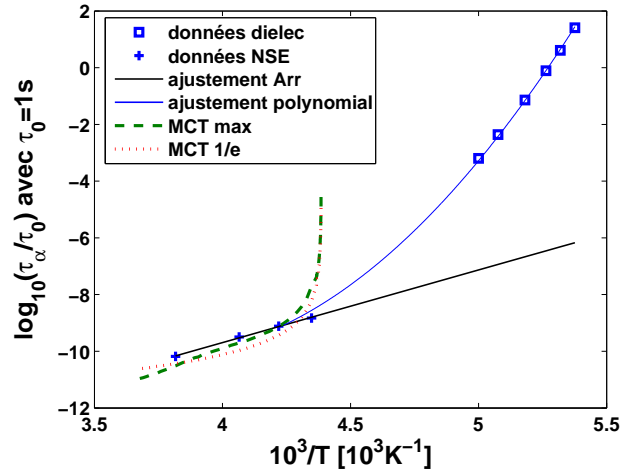
*m*-toluidine

FIGURE 3.19: Logarithme du temps de relaxation en fonction de  $1000/T$  pour la *m*-toluidine. Les symboles correspondent à l'analyse des données de spectroscopie diélectrique (carré) et de NSE (croix), elles ont été ajustées respectivement par une fonction HN et KWW pour permettre leur analyse. Le trait continu noir correspond à un ajustement Arrhénien de ces temps de relaxation dans la partie haute température. Le trait vert pointillé correspond aux temps de relaxation issus de l'analyse des données de NSE avec la MCT (temps pris aux maxima des susceptibilités dynamiques), le rouge correspond aux temps de relaxation pris à  $1/e$ .

Dans le cas de la *m*-toluidine, nous avons vu sur la figure 3.16 que la correspondance en temps entre MCT et KWW n'est pas parfaite et qu'on peut appliquer un facteur 2,5 pour la correction. Par ailleurs, la dépendance en température des temps de relaxation issus de l'analyse MCT peut correspondre soit au maximum de la susceptibilité (MCT max sur la figure 3.19), soit au temps où la fonction de relaxation vaut  $1/e$  (MCT  $1/e$  sur la figure 3.19). Pour la *m*-toluidine la différence entre les deux approches est un peu plus importante que pour le glycérol, ici nous n'avons considéré que les temps de relaxation correspondant aux maxima des susceptibilités dynamiques.

Dans la figure 3.19, nous avons représenté les temps de relaxation issus des différentes analyses. Les temps de relaxation correspondant au maxima des susceptibilités dynamiques de la MCT sont représentés ici sans facteur correctif. En effet, on peut appliquer un facteur 2,5 qui donnerait une meilleure concordance en temps de relaxation, mais une moins bonne concordance en nombre de molécules dynamiquement corrélées dans la figure 3.20.

Pour la *m*-toluidine, on voit de nouveau, une relativement mauvaise correspondance entre les résultats haute température et à l'approche de la transition vitreuse, même si c'est ici moins clair que pour le glycérol car les données de spec-



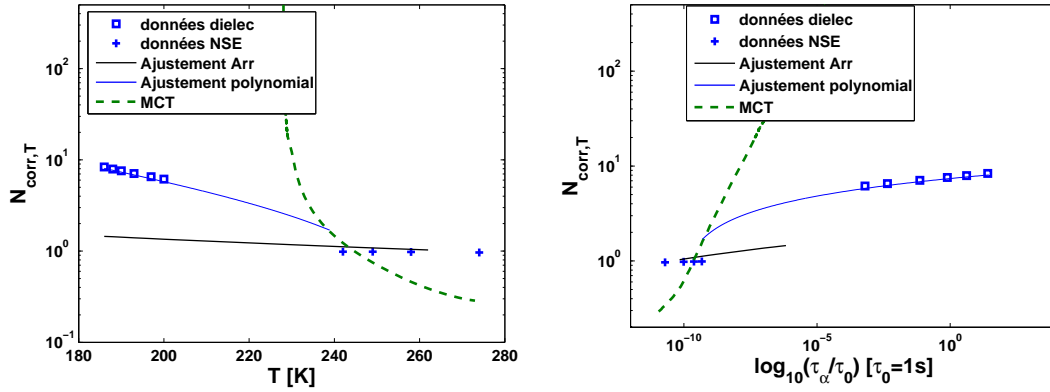


FIGURE 3.20: Même symboles que sur la figure 3.17. A gauche : nombre de molécules dynamiquement corrélées (en échelle logarithmique) en fonction du logarithme du temps de relaxation. A droite : logarithme du nombre de molécules dynamiquement corrélées en fonction de la température pour la *m*-toluidine. Le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  est pris égal à 0,6 [33].

troscopie diélectrique utilisées ne couvrent pas de températures communes avec celles de diffusion de neutrons. On constate aussi un comportement similaire des analyses issues des ajustements KWW et arrhénien, mais très différent du résultat de la MCT et de l'ajustement polynomial. Une des explications possibles de cette différence est le fait que sur cette gamme de temps il faille bien décrire à la fois la relaxation structurale et la relaxation  $\beta$  rapide, ce qui n'est possible que par l'utilisation des équations du mouvement de Langevin.

## Conclusion

D'après les premiers articles de Berthier *et al.* [19], [18], l'utilisation d'une susceptibilité dynamique à 3 points  $\chi_T^{NPT}(t)$  comme borne inférieure de la susceptibilité dynamique à 4 points  $\chi_4^{NPT}(t)$  est valable à des températures suffisamment basses. Dans ces articles, ceci est illustré par des simulations permettant l'accès direct aux deux grandeurs où l'on voit très nettement qu'elles ne sont plus équivalentes à température trop élevée. D'autres simulations sur des sphères dures ont été comparées dans [24] avec des données expérimentales sur des colloïdes. Là aussi une séparation aux fractions volumiques les plus basses est observée, on peut notamment noter que  $N_{corr,4}^{NPT}$  semble se stabiliser à une valeur légèrement inférieure à l'unité alors que  $N_{corr,\Phi}^{NPT}$  "plonge" vers des valeurs bien inférieures. Les traitements décrits dans ce chapitre donnent seulement accès à la susceptibilité à 3 points, et il nous est difficile de juger de la température à laquelle on observerait le décrochement entre celle-ci et la susceptibilité à 4 points à laquelle nous n'avons pas accès expérimentalement.

Aux températures les plus hautes, le processus de relaxation rapide (type  $\beta$  rapide) et le processus de relaxation  $\alpha$  ont lieu sur des gammes de temps de plus en plus proches. Ce phénomène est parfaitement visible sur les fonctions de relaxation. La longueur du plateau diminue quand la température augmente jusqu'à disparaître complètement. Cette disparition correspond au moment où on ne peut plus séparer clairement les deux processus de relaxation. Cette mauvaise séparation est un problème important pour la réalisation des ajustements KWW sur les courbes de relaxation. En effet, à température suffisamment basse, la fonction KWW ajuste un seul processus de relaxation alors qu'à température plus élevée, elle décrit un mélange de relaxation  $\alpha$  et de relaxation rapide. Il devient dans ces conditions plus difficile d'interpréter le sens de l'ajustement KWW et celui du nombre de molécules dynamiquement corrélées qui en est issu. A température trop élevée, on arrive dans un régime où les relaxations  $\beta$  et structurale sont mal séparées et l'ajustement des données devient donc problématique.

A température encore plus haute, il y a de nouveau une relaxation en une seule étape, qui peut facilement être décrite par une fonction KWW seule (avec un étirement  $\beta_{KWW}$  qui tend vers 1). Dans cette gamme de température, on peut a priori toujours appliquer la méthode d'analyse permettant de trouver une longueur de corrélation. A température suffisamment proche de la transition vitreuse, les deux étapes de la relaxation sont bien séparées et on peut de nouveau décrire la deuxième étape de la relaxation par une fonction KWW seule sans problème et effectuer l'estimation du nombre de molécules corrélées. Mais qu'en est-il du régime de température intermédiaire où les deux relaxations sont mal séparées? Dans ce régime de température intermédiaire le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées à partir d'un ajustement KWW pose problème.

Nous proposons de ne commencer l'analyse en terme de nombre de molécules dynamiquement corrélées qu'à partir de la température où les analyses MCT et KWW donnent des résultats compatibles. La gamme de compatibilité est très faible puisque la MCT utilisée ici est dite idéale et diverge donc à  $T_C$ , ce qui fait qu'elle décroche assez vite du comportement réel du liquide surfondu. Il serait peut-être intéressant d'essayer une analyse non-idéale à partir des résultats de l'équation du mouvement de Langevin. Par ailleurs, nous nous sommes servis de polynôme pour essayer de décrire toute la gamme de température et faire plus facilement le lien entre données haute température, et données près de la transition vitreuse.

La physique de l'échantillon à haute température est sans doute plutôt liée à des mouvements collectifs de molécules, qu'à des mouvements coopératifs comme c'est le cas à l'approche de la température de transition vitreuse. Il semble donc raisonnable d'arrêter ce type d'analyse dès que le nombre de molécules dynamiquement corrélées chute fortement et notamment devient inférieur à l'unité.

La figure 3.21 montre tout l'intérêt de l'étude aux hautes températures. La comparaison du glycérol et de la *m*-toluidine (deux systèmes de fragilités et d'éner-

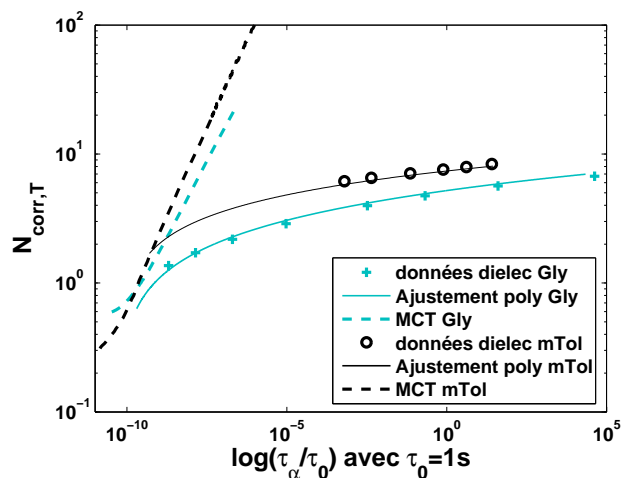


FIGURE 3.21: Nombre de molécules dynamiquement corrélées (en échelle logarithmique) en fonction du logarithme du temps de relaxation pour le glycérol (en bleu) et pour la *m*-toluidine en noir. Les symboles correspondent aux résultats issus des données de spectroscopie diélectrique, les lignes pleines aux ajustements polynomiaux des dépendance en température des temps de relaxation, les lignes pointillées aux ajustements MCT.

gie d'activation haute température différentes) montre en effet que la différence en nombre de molécules dynamiquement corrélées entre les deux systèmes, qu'on peut observer à la température de transition vitreuse existe déjà à haute température dans le liquide. Elle ne peut se comprendre que dans le cadre d'une étude comme celle-ci qui permet de couvrir presque 15 décades en temps.

# Chapitre 4

## Influence de la pression

### Sommaire

---

<b>4.1</b>	<b>Travailler sous pression</b>	<b>108</b>
4.1.a	Un défi expérimental	108
4.1.b	Quelques effets connus de la pression	109
4.1.c	Quelques questions sur les équations d'état du liquide	110
4.1.d	Séparer les contributions de densité et température	110
4.1.e	Le choix du système	111
<b>4.2</b>	<b>Traitement direct des données</b>	<b>112</b>
4.2.a	Selon une isobare	113
4.2.b	Selon une isotherme	118
<b>4.3</b>	<b>Utilisation d'une équation maîtresse</b>	<b>121</b>
4.3.a	Equation maîtresse du DBP	121
4.3.b	Extrapolation de l'équation d'état	121
4.3.c	Recherche de la fonction $e(\rho)$	123
4.3.d	Calcul de $N_{corr}$ à partir de l'équation maîtresse	124
4.3.e	Le long des isobares	125
4.3.f	le long des isothermes	126
4.3.g	Le long de la ligne de transition vitreuse	127
<b>4.4</b>	<b>Généralisation à d'autres systèmes</b>	<b>130</b>
4.4.a	Exemple de l' <i>o</i> -TP	131

---

Un verre peut être obtenu par refroidissement suffisamment rapide d'un liquide, mais aussi par compression isotherme. Les expériences où la température et la pression sont contrôlées simultanément apportent de nombreuses informations supplémentaires par rapport à celles réalisées uniquement à pression atmosphérique. Elles permettent par exemple d'étudier l'évolution en température d'un même système sur différentes isobares ou isochores, ou encore de comparer les effets respectifs de la température et de la densité sur la transition vitreuse.

La notion de fragilité utilisée traditionnellement est une fragilité définie à pression atmosphérique (constante). Sa définition peut cependant être étendue de manière évidente à d'autres isobares. On peut ainsi étudier l'influence de la pression sur la fragilité isobare du système et sur d'autres propriétés, comme le nombre de molécules dynamiquement corrélées. Ce type d'approche faisant intervenir la pression présente un avantage très important par rapport à une simple comparaison entre deux systèmes différents : la nature des interactions chimiques dans le système reste en effet inchangée sous pression, alors que les caractéristiques de la transition vitreuse sont modifiées.

## 4.1 Travailler sous pression

### 4.1.a Un défi expérimental

Pour cette partie de la thèse, nous avons réalisé des expériences de spectroscopie diélectrique sous pression sur un appareil spécifique à ce type de mesures mis au point dans notre laboratoire avant ma thèse par A. Chauty (autoclave), C. Tchirwitz (programme de pilotage) puis K. Niss. Une description détaillée du montage peut être trouvée dans la thèse de K. Niss [129].

Les plaques du condensateur servant à la mesure sont enfermées dans un cylindre en teflon jointif rempli du liquide étudié. Il est plongé dans le liquide servant à la compression. La distance typique entre les plaques est de 0,3 mm. Des distances beaucoup plus faibles (qui apportent un signal mesuré beaucoup plus intense) ne sont pas accessibles sur ce montage. La difficulté principale est d'éviter le contact des plaques qui créerait un court-circuit, notamment aux plus fortes pressions.

Le refroidissement de la cellule est effectué par un liquide thermostaté circulant dans les murs métalliques de l'autoclave. La gamme de température accessible est limitée par la taille importante de notre dispositif entre 210K et 340K. La température est très stable pendant le temps d'enregistrement d'un spectre (bruit de l'ordre de 0,01 K). Les mesures sont généralement effectuées en compression puis en décompression à chaque température, pour vérifier leur reproductibilité. Par ailleurs, un certain temps de stabilisation est laissé au système entre deux mesures (équilibration de la pression et de la densité).

Les mesures ont été réalisées grâce à un pont en 4 points HP 4284A LCR entre 100 Hz et 1MHz. La partie basse fréquence entre 1Hz et 100Hz a été mesurée

grâce à un lockin SR830.

### 4.1.b Quelques effets connus de la pression

La notion usuelle de fragilité d'un liquide est définie à pression constante (sous-entendu à pression atmosphérique) à la température de transition vitreuse par

$$m_P = \left[ \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{(dT_g/T)} \right]_{P=Patm} \quad (T = T_g) \quad (\text{II.4.1})$$

La température de transition vitreuse  $T_g(P)$  varie avec la pression comme le montre la représentation  $P(T)$  sur la gauche de la figure 4.1. La ligne bleue épaisse y représente la ligne de transition vitreuse. On forme des verres à des températures différentes suivant la pression de travail, et en conséquence on peut définir des fragilités isobares  $m_P$  à la température de transition vitreuse à chaque pression  $P$ , par analogie avec la définition usuelle par :

$$m_P = \left[ \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{dT_g(P)/T} \right]_P \quad (T = T_g(P)) \quad (\text{II.4.2})$$

Une dérivée similaire, représentant la pente du logarithme du temps de relaxation en fonction de  $T_g/T$  à la température de transition vitreuse mais cette fois-ci mesurée sur une isochore (ligne densité constante) peut être définie de manière équivalente [3, 6] par :

$$m_\rho = \left[ \frac{d \log_{10} \tau_\alpha}{dT_g/T} \right]_\rho \quad (T = T_g) \quad (\text{II.4.3})$$

Elle est appelée fragilité isochore  $m_\rho$ . C'est la valeur qui est facilement accessible par les simulations numériques qui sont généralement réalisées dans l'ensemble  $NVT$ .

Ces deux grandeurs sont directement reliées par la relation exacte suivante :

$$m_P = m_\rho (1 - \alpha_P / \alpha_\tau) \quad (\text{II.4.4})$$

avec  $\alpha_P = \frac{-1}{\rho} \left( \frac{d\rho}{dT} \right)_P$ , expansivité isobare et  $\alpha_\tau = \frac{-1}{\rho} \left( \frac{d\rho}{dT} \right)_\tau$ , expansivité isochrone [59].  $\alpha_P$  est empiriquement une grandeur positive,  $\alpha_\tau$  est quant à elle négative. En conséquence, la fragilité isobare  $m_P$  est donc toujours plus grande que la fragilité isochore  $m_\rho$ . La fragilité isobare est généralement une fonction décroissante de la pression. Elle est parfois aussi constante ou plus rarement croissante avec la pression [151].<sup>1</sup> On peut en revanche montrer que la fragilité isochore est de manière générale indépendante de la densité.

1. La fragilité isobare est croissante avec la pression dans le glycérol. C'est alors lié à une caractéristique bien particulière : l'existence d'un réseau de liaisons hydrogène qui s'affaiblit à haute température.

Cette relation entre les deux fragilités traduit en fait un double effet du refroidissement sur le système : un effet énergétique directement lié à la température, et un effet lié à l'augmentation de la densité du système lors de son refroidissement. Le rapport  $\alpha_P/|\alpha_T|$  quantifie les contributions relatives de la densité et de la température.

### 4.1.c Quelques questions sur les équations d'état du liquide

Expérimentalement avec des montages de spectroscopie diélectrique comme celui décrit ici, les paramètres extérieurs maîtrisés sont la température et la pression. Nous n'avons donc pas de mesure directe de la densité du système. Pour y avoir accès en chaque point de température  $T$  et de pression  $P$ , nous avons donc recours à des données de la littérature, dont la précision influence tous nos traitements de données.

Les équations d'état des liquides sont malheureusement souvent mesurées sur des gammes de température, et/ou pression relativement limitées, même s'il existe certaines extrapolations relativement robustes (type équation de Tait). Il arrive aussi que des données relativement peu compatibles entre elles existent dans la littérature. Nous essayerons dans la suite du traitement de bien préciser le jeu d'équations d'état choisi et de rester critique quant à l'importance des erreurs commises.

### 4.1.d Séparer les contributions de densité et température

La dépendance en température et en densité du temps de relaxation (ou de la viscosité) peut être exprimée sous la forme [5] :

$$\tau_\alpha(\rho, T) = F \left( \frac{E_\infty(\rho)}{T} \right) \quad (\text{II.4.5})$$

où  $E_\infty(\rho)$  peut être associée à une énergie d'activation dans le liquide haute température, région où le temps de relaxation possède une dépendance arrhénienne avec la température. Ce résultat a été vérifié expérimentalement pour des liquides organiques et des polymères par un certain nombre de groupes [5, 184, 152, 151, 50, 140, 61].

Pour les systèmes où l'énergie  $E_\infty(\rho)$  n'est pas facilement accessible (ou même pas du tout pour certains polymères notamment, qui se dégradent chimiquement à haute température), on peut reconstruire la courbe maîtresse de  $\tau_\alpha(\rho, T)$  par superposition des données aux différentes pressions et températures grâce à l'utilisation de fonctions  $e(\rho)$  relativement simples (fonctions linéaires ou loi de puissance) qui permettent souvent un excellent recalage sans avoir aucun sens physique clair. La fonction  $e(\rho)$  est choisie telle que la superposition des données dans la représentation de  $\tau_\alpha$  en fonction de  $e(\rho)/T$  soit optimale.

Une étude de Casalini et Roland [34] sur différents systèmes a montré qu'une loi de puissance en  $\rho^x$  fonctionne bien pour la plupart des systèmes (en tout cas sur les gammes relativement réduites de  $P$  et  $T$  accessibles) avec  $x$  pouvant varier de 0,13 à 8. Il a toutefois été constaté par d'autres groupes que pour certains systèmes et sur une grande gamme de densité cette loi de puissance est un mauvais choix, c'est le cas notamment pour le glycérol et le dibutylphtalate (DBP).

L'équation reliant les fragilités isochores et isobares II.4.4, peut aussi être écrite en fonction de ce facteur  $e(\rho)$  comme :

$$m_P = m_\rho \left( 1 + \alpha_P T_g \frac{d \log e(\rho)}{d \log \rho} \right) \quad (\text{II.4.6})$$

Dans cette formulation de l'équation, on retrouve de nouveau les deux contributions liées au refroidissement : le terme  $x(\rho) = \frac{d \log e(\rho)}{d \log \rho}$  correspond à la dépendance en densité de l'énergie d'activation, qui est intrinsèque au système à haute température.

#### 4.1.e Le choix du système

Le système choisi pour les expériences de spectroscopie diélectrique sous pression est le dibutylphtalate (DBP,  $C_{16}H_{22}O_4$ ), un liquide organique qui a comme particularité de ne jamais cristalliser. C'est la raison principale de son choix pour ces expériences, on peut lui faire subir des traitements thermiques complexes sans risques et cela en fait un échantillon idéal pour ces expériences qui ont demandé de réaliser des mesures relativement nombreuses à différentes températures et pressions. Son moment dipolaire est assez important (2,4 D), ce qui en fait un bon candidat pour des études de spectroscopie diélectrique. Par ailleurs sa température de transition vitreuse  $T_g=177\text{K}$  est compatible avec la gamme de températures de notre montage, et nous possédions déjà un jeu de spectres diélectriques relativement important et une bonne connaissance de ce système sur lequel nous avons travaillé précédemment [132] pour d'autres raisons. De plus, les données thermodynamiques essentielles existent dans la littérature (la capacité calorifique provient de mesures de M. Mizukami dans [118] et de mesures réalisées dans notre laboratoire).

Des mesures de spectroscopie diélectriques ont été effectuées en différents points du diagramme ( $P,T$ ), avec des petits pas de température, le long de différentes isobares et des petits pas de pression, le long de différentes isothermes. La collecte des données, représentées sur la figure 4.1, nous a permis d'obtenir des informations précieuses pour le calcul de la longueur de corrélation dynamique dans le plan pression-température afin de compléter l'étude à pression atmosphérique présentée dans les chapitres précédents.



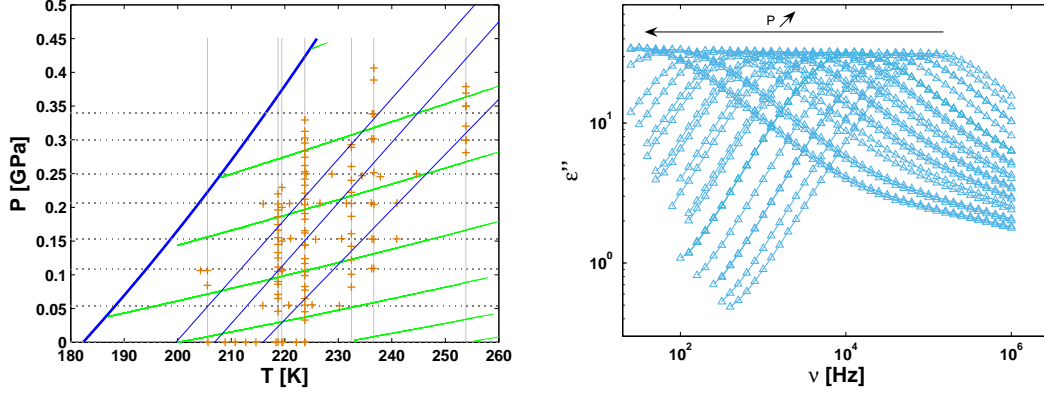


FIGURE 4.1: A gauche : Diagramme  $(P,T)$  du dibutylphtalate (DBP), où figurent les isobares, les isothermes, les isochrones (traits bleus) déterminées expérimentalement, notamment la ligne de transition vitreuse (à 1s d'après l'équation de [168]) figurée par un trait gras, des isochores (en vert, à partir de l'équation d'état de [43]) et des croix pour localiser tous les points mesurés expérimentalement par spectroscopie diélectrique. A droite : Partie imaginaire des spectres de spectroscopie diélectrique du DBP mesurés à 216K et à des pressions allant de pression atmosphérique à 2,5kbar (par des pas de 250 bars environ).

## 4.2 Traitement direct des données

Les mesures expérimentales en pression et en température nous permettent le calcul direct du nombre de molécules corrélées en fonction de ces deux variables grâce aux équations rappelées ici :

$$\chi_4^{NPT}(t) = \frac{R}{C_p} T^2 [\chi_T^{NPT}(t)]^2 + \chi_4^{NPH}(t) \quad (\text{II.4.7})$$

$$\chi_4^{NPT}(t) = \frac{R}{C_v} T^2 [\chi_T^{NVT}(t)]^2 + \rho^3 \frac{R}{M} T \kappa_T [\chi_\rho^{NPT}(t)]^2 + \chi_4^{NVE}(t) \quad (\text{II.4.8})$$

La première équation permet le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées à partir de données mesurées le long d'une isobare ( $\chi_T^{NPT}(t) = \left(\frac{\partial F(t)}{\partial T}\right)_P$  étant une dérivée de la fonction de relaxation par rapport à la température, calculée à pression constante). La seconde permet le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées à partir de données mesurées le long d'une isochore et d'une isotherme ( $\chi_\rho^{NPT}(t) = \left(\frac{\partial F(t)}{\partial \rho}\right)_T$  correspondant à une dérivation par rapport à la densité, à température constante et  $\chi_T^{NVT}(t) = \left(\frac{\partial F(t)}{\partial T}\right)_\rho$  à une dérivation par rapport à la température, à densité constante). Cette dernière équation donne une meilleure borne inférieure à  $\chi_4^{NPT}(t)$  puisqu'elle revient à négliger un terme  $\chi_4^{NVE}$  plus petit que celui négligé dans la première équation  $\chi_4^{NPH}$  [45].

Dans le cadre de l'étude sous pression, les distinctions entre les nombres de molécules dynamiquement corrélées découlant des différentes susceptibilités dynamiques prend tout son sens. On rappelle, que l'on peut ainsi définir le nombre de molécules dynamiquement corrélées par les deux expressions ci-dessous :

$$\begin{aligned} N_{corr,4}^{NPT} &= N_{corr,T}^{NPT^2} + N_{corr,4}^{NPH} \\ &= N_{corr,T}^{NVT^2} + N_{corr,\rho}^{NPT^2} + N_{corr,4}^{NVE} \end{aligned} \quad (\text{II.4.9})$$

Pour des raisons évidentes de clarté dans ce chapitre, nous distinguerons chaque terme par l'utilisation des indices malgré l'alourdissement des notations.

Le calcul effectué à partir de la première équation est similaire en tout point à celui effectué le long de l'isobare à pression atmosphérique et ne pose donc a priori aucun problème particulier. Il convient de réaliser l'existence de deux obstacles majeurs à l'analyse réalisée à l'aide de la deuxième équation. Tout d'abord l'équation II.4.8 est écrite en terme de densité et température et non de pression et température qui sont les variables expérimentales directement accessibles. Elle implique donc la transformation préalable des données en densité, et les erreurs associées à ce traitement. D'autre part, comme nous ne disposons pas de manière naturelle de mesures le long d'isochores, nous ne pouvons pas calculer la dérivée de la fonction de relaxation en fonction de la température à densité constante. Elles doivent au contraire être reconstruites à partir de mesures expérimentales sur différentes isobares et isothermes pour l'analyse des données.

Nous présenterons donc ici dans un premier temps les résultats obtenus à partir d'une étude directe des données, notamment l'évolution du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long d'une isobare ou d'un isotherme.

Forts de notre expérience dans le cas de la comparaison de différents systèmes, nous avons supposé négligeable l'influence de la dépendance en température ou en pression des paramètres thermodynamiques, intervenant comme préfacteurs dans les équations. Pour des raisons de simplicité, nous avons utilisé les valeurs à la température de transition vitreuse  $C_p(T_g)$ ,  $C_v(T_g)$  ou  $\kappa_T(T_g)$ , et non leurs valeurs dépendantes de la température, ni même  $\Delta C_p$ ,  $\Delta C_v$  et  $\Delta \kappa_T$  (valeurs qui ne sont pas facilement mesurées expérimentalement à la transition vitreuse sous pression).

#### 4.2.a Selon une isobare

Le premier pas de l'étude en pression, présentée ici, consiste en une étude très similaire à celle réalisée à pression atmosphérique mais sur différentes isobares. Pour cela, nous avons calculé le nombre de molécules corrélées à partir de l'équation II.4.7 sur chaque isobare mesurée en appliquant exactement la méthode déjà décrite précédemment dans le chapitre 2 de cette partie. Les spectres diélectriques

ont été ajustés par des fonctions Havriliak-Negami (HN), puis ont subi une transformée de Fourier. Enfin les paramètres d'ajustement obtenus ont été interpolés en température.

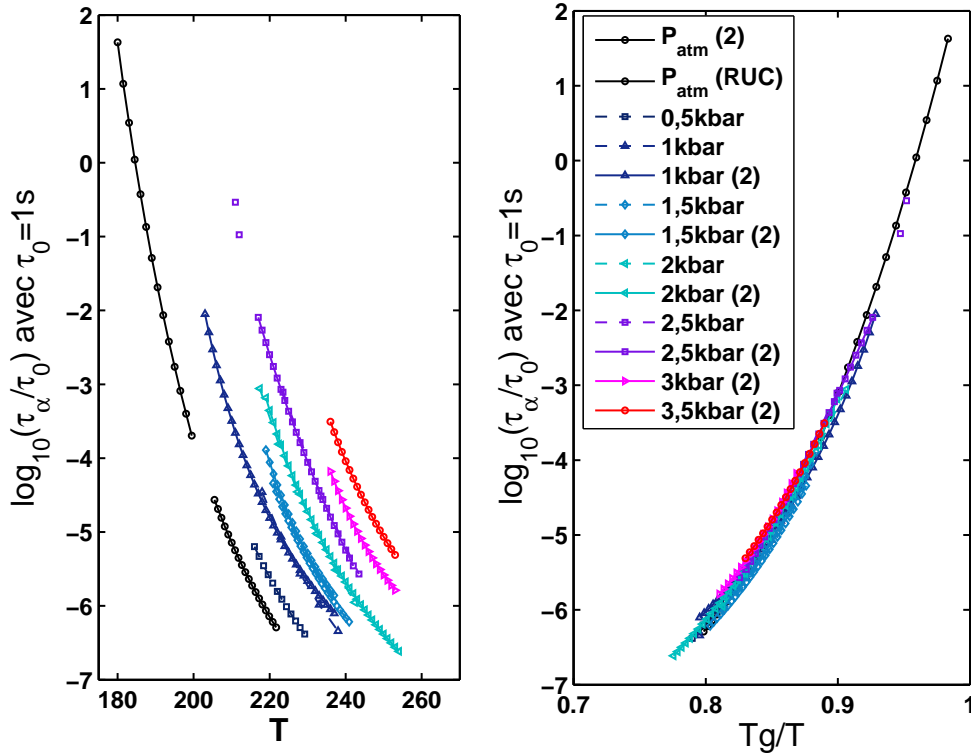


FIGURE 4.2: Temps de relaxation du DBP en fonction de la température, issus de deux séries de mesures de spectroscopie diélectrique à différentes pressions (les données de la deuxième série sont particularisées dans la légende par le (2), (RUC) correspond aux données obtenues à l'université de Roskilde. La figure de droite représente les mêmes temps de relaxation mais en fonction de  $T_g/T$ . La température de transition vitreuse est définie à un temps de relaxation de 100s déterminé par extrapolation des courbes. L'estimation de la fragilité à pression atmosphérique peut varier entre 65 à 85 environ suivant l'ajustement choisi. On peut s'attendre à une gamme de variation similaire sous pression. L'erreur commise est sans doute même un peu plus importante puisque le nombre de mesures disponibles est plus limité.

La figure 4.2 représente les temps de relaxation en fonction de la température sur différentes isobares. Deux séries successives de mesures sur différentes isobares ont été effectuées sur la même installation de spectroscopie diélectrique. Les spectres obtenus lors de ces deux séries de mesures semblent parfaitement compatibles les uns avec les autres. Cette figure souligne la bonne reproductibilité de nos mesures sous pression. A pression atmosphérique, des données mesurées sur un autre appareil à l'université de Roskilde au Danemark ont été ajoutées afin

d'agrandir la gamme de températures étudiée, ces données ont été publiées dans [132].

La deuxième partie de la figure, à droite est une représentation des mêmes temps de relaxation en fonction de  $T_g/T$  (la température de transition vitreuse étant définie à un temps de relaxation de 100s), qui nous donne un aperçu du changement de fragilité avec la pression. Nous avons écrit dans [132] que la fragilité isobare du DBP est à peu près constante avec la pression, ce qui est de nouveau vérifié ici (avec les nouvelles mesures effectuées depuis).

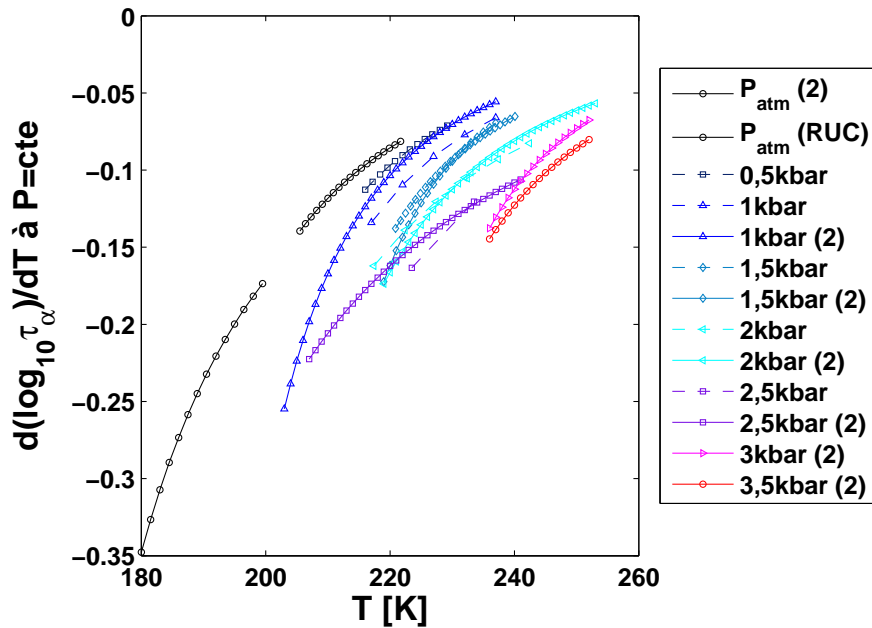


FIGURE 4.3: A partir des données de la figure 4.2, calcul de la dérivée en temps du logarithme décimal du temps de relaxation par rapport à la température. Cette valeur est très sensible aux petites erreurs qui pourraient être commises dans la détermination du temps de relaxation. On voit ici que les légères déviations de la figure 4.2 prennent une importance cruciale en terme de dérivée, ce qui explique la difficulté du traitement des données sur les différentes isobares.

L'analyse permettant d'obtenir un nombre de molécules dynamiquement corrélées dans le système repose sur la dérivation des fonctions de relaxation du système par rapport à la température, c'est-à-dire en première approximation sur la dérivée du logarithme du temps de relaxation du système par rapport à la température. Afin de comprendre les difficultés pouvant se poser lors de cette analyse, nous avons donc calculé la dérivée du logarithme du temps de relaxation. Elle est représentée sur la figure 4.3, pour toutes les séries de mesures effectuées afin de donner une estimation la plus complète possible des erreurs produites lors de la dérivation. Cette figure montre une compatibilité beaucoup moins bonne entre les

deux séries de mesures. On voit que les très légères différences qui existaient en terme de temps de relaxation dans la figure 4.2 sont largement amplifiées par la dérivation. Ces problèmes sont particulièrement importants sur l'isobare à 2,5kbar, que nous n'avons pas incluse dans la suite de l'analyse. Elle présente en effet une pente très différente de celles de toutes les autres données. On comprend la nécessité pour cette analyse de produire un très grand nombre de données pour réussir à extraire des tendances malgré l'extrême sensibilité de ce type d'analyse.

Le nombre de molécules dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}^{NPT}$  est représenté sur la figure 4.4 en fonction de la température. Les mesures ayant été réalisées plusieurs fois ont été regroupées sur la plus grande gamme de température mesurée après vérification de leur compatibilité.

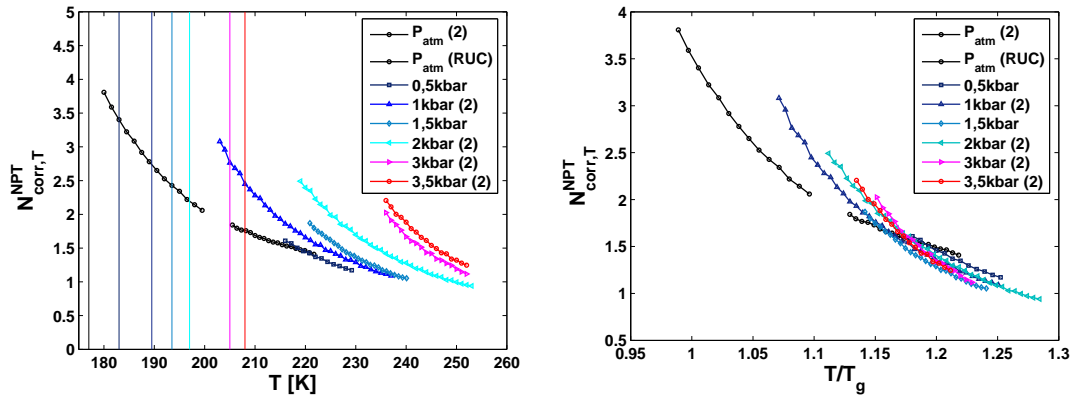


FIGURE 4.4: A gauche : nombre de molécules dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}^{NPT}$  estimé sur chaque isobare en fonction de la température pour le DBP. Les traits verticaux colorés correspondent aux  $T_g$  respectives de chaque isobare. A droite : mêmes résultats en fonction de  $T/T_g$  avec  $T_g$  définie à 100s.

On observe ici, quelle que soit l'isobare considérée, une augmentation du nombre de molécules dynamiques corrélées lors du refroidissement du système. Cette augmentation commence à une température d'autant plus haute que la pression est importante, et donc que la température de transition vitreuse est élevée. Grâce à la partie droite de la figure qui représente les mêmes résultats en fonction de  $T/T_g$ , on peut voir que le nombre de molécules dynamiquement corrélées n'est pas constant à  $T_g$ , mais qu'il augmente le long de la ligne de transition vitreuse avec la pression. Par ailleurs, il semblerait qu'il existe un point de croisement de toutes les isobares, où le nombre de molécules dynamiquement corrélées serait identique quelle que soit la pression (aux environs de  $T/T_g=1,17$  c'est-à-dire près de la température  $T_C$  ou du cross-over de la dynamique). Ce point de croisement est retrouvé dans la représentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées en fonction du temps de relaxation du système, de la figure 4.5 à un

temps de relaxation de l'ordre de  $10^{-4,5}\text{s}$ <sup>2</sup>. La variation de quelques pourcents de la capacité calorifique avec la pression ne changerait probablement rien à ce résultat si elle était prise en compte.

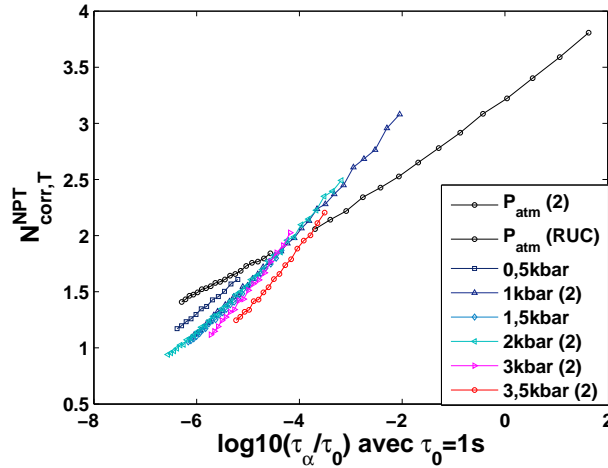


FIGURE 4.5: Nombre de molécules dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}^{NPT}$  calculé directement à partir des mesures de spectroscopie diélectrique obtenues sur les différentes isobares en fonction du temps de relaxation du système.

Nous avons observé une augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de la ligne de transition vitreuse avec la pression. Dans cette partie du travail, la capacité calorifique a été considérée comme constante à sa valeur à la température de transition vitreuse à pression atmosphérique. Nous avons pu mettre en évidence que la fragilité isobare  $m_P$  ne varie quasiment pas le long de la ligne de transition vitreuse. Cependant, nous avons relativement peu de données disponibles autour de 100s, et il n'est pas inenvisageable qu'on soit passé à côté d'une modification faible de la fragilité avec la pression. Sur cette figure, on peut déjà noter que la superposition des données à des temps plus courts que 100s n'est pas parfaite. L'analyse de la fragilité est toujours une question très sensible, et on est beaucoup plus sensible à des faibles variations de la pente de  $\tau_\alpha(T)$  par notre méthode qui inclut une dérivation par rapport à la température que par la construction de figures comme la figure 4.2.

Nous avons montré dans [132] que sur une isochrone (à temps suffisamment long), on peut considérer que le coefficient  $\beta_{KWW}$  est à peu près constant.

Au chapitre précédent, nous avons vu que l'on peut s'attendre à une dépendance du nombre de molécules dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}^{NPT}$  en  $\frac{m_P\beta}{\sqrt{C_p}}$  (voir équation II.1.13). Ceci peut-il nous aider à comprendre les évolutions que nous voyons ici ? L'augmentation de  $N_{corr,T}^{NPT}(T_g)$  le long de la ligne de transition vitreuse

2. Il ne s'agit pas pour autant de définir ici un temps ou une température "magiques" pour le système. Ce sont de simples constatations sur lesquelles nous reviendrons plus loin.

serait donc liée à une augmentation du produit  $m_P\beta_{KWW}$  dans le DBP le long de la ligne de transition vitreuse. Nous reviendrons sur ce résultat qui peut sembler un peu contradictoire plus loin.

Comment expliquer maintenant le point de croisement observé dans les courbes tracées aussi bien en fonction du temps de relaxation que de  $T/T_g$  ? Il signifie qu'il existe une isochrone sur laquelle  $N_{corr,T}^{NPT}$  est constant quelle que soit la pression étudiée. Si on généralise à d'autres isochrones de temps plus court le fait que  $N_{corr,T}^{NPT}(T_g) \propto m_P\beta(T_g)$ , on peut imaginer écrire  $N_{corr,T}^{NPT}(T_\tau) \propto m_P(T = T_\tau)\beta(T_\tau)$  où  $T_\tau$  est une température de transition vitreuse définie au temps  $\tau$ . Cela signifie donc que sur l'isochrone où  $N_{corr,T}^{NPT}$  est constant, on aurait le produit de la fragilité définie sur cette isochrone par  $\beta_{KWW}$  qui serait une constante. Est-ce possible ? Nous avons observé dans [132] que  $\beta_{KWW}$  n'est constant sur une isochrone qu'à des temps suffisamment long, et ce n'est peut être plus le cas sur l'isochrone  $\tau_\alpha = 10^{-4}$ s. Dans le cas du DBP, on a alors  $\beta_{KWW}$  légèrement décroissant avec la pression [132]. Tout ceci concourt à montrer qu'il pourrait bien exister un temps de relaxation où les variations de  $m_P$  et  $\beta_{KWW}$  avec la pression se compenseraient ou bien seraient très faibles toutes les deux, et donc où on observerait  $N_{corr,T}^{NPT}$  constant, même si les difficultés de l'analyse à cause de la grande sensibilité de la dérivée doivent nous obliger à rester prudents quant à ce résultat. Cependant, il est à noter aussi que cela correspondrait au domaine où un autre processus de relaxation appelé Johari-Goldstein pourrait entrer en jeu et peut-être modifier la forme spectrale des  $\epsilon''(\omega)$ .

#### 4.2.b Selon une isotherme

L'idée de départ du travail sous pression était de pouvoir réaliser le calcul du nombre de molécules corrélées le long d'une isotherme à différentes densités et le long d'une isochore à différentes températures. Cependant, expérimentalement, nous n'avons pas accès à la variation le long d'une isochore, puisque nos mesures n'ont été effectuées que le long d'isobares et d'isothermes. On pourrait a priori reconstruire une isochore, mais le nombre de points expérimentaux situés sur des isochores est faible et on s'attend donc à des problèmes lors de la dérivation. Nous nous sommes donc concentrés dans un premier temps sur les variations de la contribution liée à la densité le long d'une isotherme.

Nous avons calculé la contribution liée aux fluctuations de densité au nombre de molécules dynamiquement corrélées le long d'une isotherme, c'est-à-dire la partie correspondante au terme :

$$N_{corr,4,\rho}^{NPT} = N_{corr,\rho}^{NPT2} = \rho^3 \frac{R}{M} T \kappa_T (\max_t [\chi_\rho^{NPT}(t)])^2 \quad (\text{II.4.10})$$

Cette analyse a été réalisée sur différentes isothermes qui ont été étudiées au cours de nos expériences : 216K, 220K, 227K que nous avons mesurées au laboratoire, et sur l'isotherme  $T=295,5$ K mesurée par Paluch *et al.* [135]. Prenons

l'exemple de l'isotherme  $T=216\text{K}$ , où nous avons beaucoup de données expérimentales. La figure 4.6 montre l'ensemble des spectres diélectriques mesurés sur cette isotherme à la fois en compression et en détente, elle prouve la bonne reproductibilité de nos mesures, entre compression et décompression, on peut donc supposer que la pression de l'échantillon a bien eu le temps de s'équilibrer avant chaque mesure.

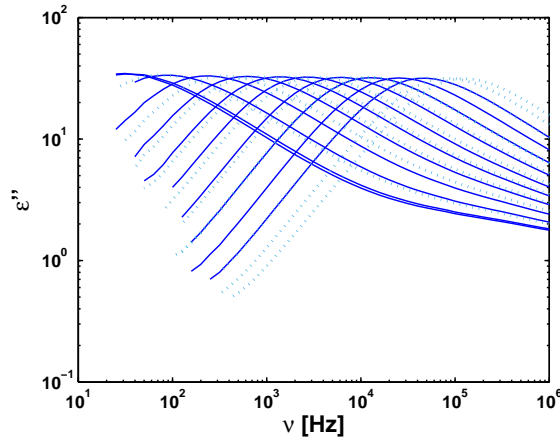


FIGURE 4.6: Parties imaginaires des spectres diélectriques du DBP mesurés sur l'isotherme  $T=216\text{K}$ , à différentes pressions, en compression (courbes continues bleues) et en détente (courbes en pointillés turquoise) entre pression atmosphérique et 2,7 kbar.

La figure 4.7 représente les paramètres des ajustements Havriliak-Negami selon l'équation II.1.11 des spectres mesurés en compression (ronds pleins bleus) et en décompression (cercles vides turquoise). Nous voyons un léger décalage systématique entre les deux séries de données. Lors de l'ajustement des variations en pression de ces paramètres ce léger décalage augmente l'erreur que nous commettons, mais ne modifie pas de manière critique le type de dépendance ni les valeurs obtenues. Malgré l'impression de compatibilité qu'on peut avoir à partir des spectres, il existe une différence entre les données mesurées en compression et en détente : le temps d'équilibration est en fait plus long que ce qui a été attendu.

Les données sur une isotherme nous permettent d'avoir accès à la contribution au nombre de molécules dynamiquement corrélées liée à la densité  $N_{corr,\rho}^{NPT}(t)$  pour ce système. Ce résultat est représenté en fonction de la densité sur la figure 4.8. Comme attendu, ce nombre de molécules dynamiquement corrélées (lié à la contribution de la densité seule) augmente quand la densité augmente.

Ce même traitement a été réalisé sur différentes isothermes, et le résultat est présenté sur la partie droite de la figure 4.8. Nous pouvons voir sur cette figure que quelle que soit l'isotherme considérée, on a bien une augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées lorsque la densité augmente. La comparaison des pentes est relativement malaisée du fait de la statistique médiocre. En tout



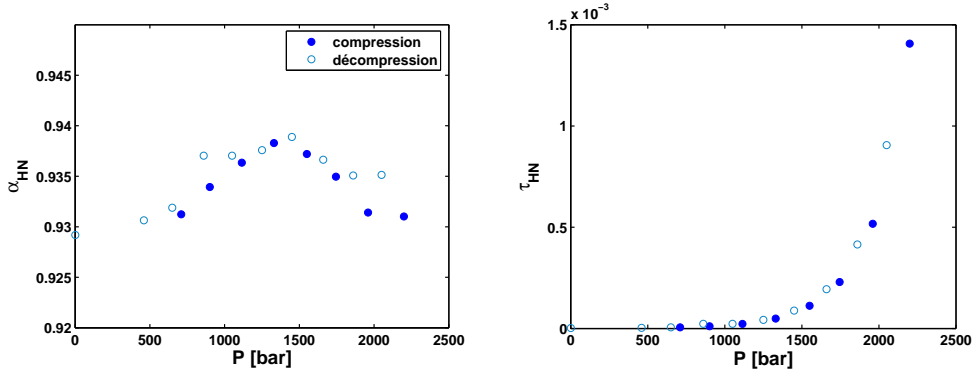


FIGURE 4.7: Deux paramètres ( $\alpha_{HN}$  et  $\tau_{HN}$ ) d'ajustement des courbes de spectroscopie diélectrique par une fonction Havriliak-Negami  $\epsilon_{HN}(\omega) = \epsilon_{\infty} + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})^{\alpha_{HN}})^{\gamma}}$  en fonction de la pression. Nous remarquons ici l'existence d'une différence assez nette et surtout systématique entre les paramètres décrivant les spectres mesurés en compression et en détente.

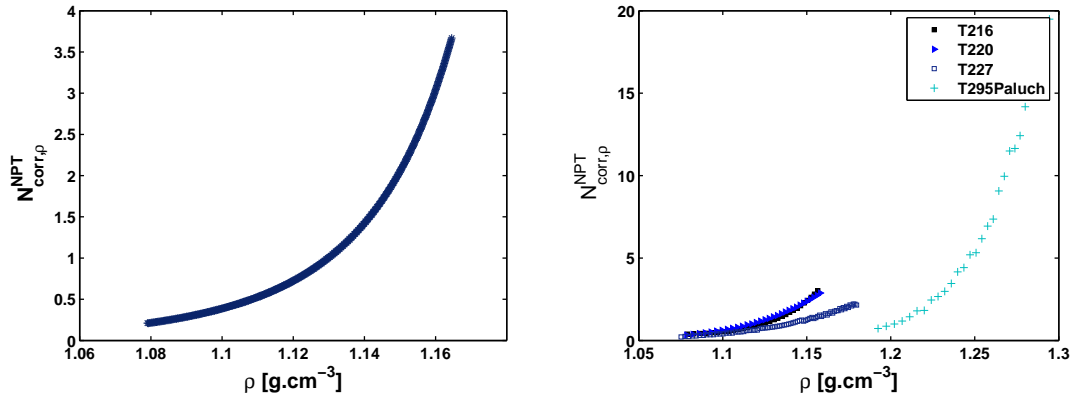


FIGURE 4.8: A gauche : contribution au nombre de molécules dynamiquement corrélées liée à la densité  $N_{corr,\rho}^{NPT}(t)$  sur l'isotherme 216K en fonction de la densité. A droite : même représentation le long de différentes isothermes (216K, 220K, 227K et 295K de Paluch *et al.*).

cas aucune évolution claire des pentes avec la température n'est visible. Par cette analyse, nous n'avons pas accès facilement à la contribution de la température qui sera introduite par la suite. La contribution de la densité introduite est peut-être la contribution au nombre de molécules dynamiquement corrélées qu'il serait intéressant de comparer aux résultats obtenus dans les systèmes colloïdaux où la température ne joue aucun rôle et où l'équivalent de la densité serait la fraction volumique.

Du fait des sources d'erreurs constatées lors de ce traitement, nous avons cherché une autre approche pour cette analyse, qui va être présentée maintenant. Nous

avons eu recours à l'utilisation d'une courbe maîtresse décrivant la dépendance en température et densité du temps de relaxation du système ("scaling"). Elle permet, moyennant, certaines approximations, le calcul du nombre de molécules corrélées à la fois le long d'une isotherme et d'une isobare (comme dans le paragraphe précédent) avec une meilleure précision. On espère diminuer ainsi les sources d'erreurs et confirmer certains choix que nous avons faits dans le traitement précédent.

## 4.3 Utilisation d'une équation maîtresse

L'équation maîtresse, déjà présentée plus haut dans ce chapitre au paragraphe 4.1.d donne une expression du temps de relaxation en fonction de la densité et de la température qui est valide sur toute la gamme de densité-température considérée. Cette formule peut être établie à partir de l'ensemble des données expérimentales de spectroscopie diélectrique mesurées pour le système considéré. Nous allons expliciter le principe de la construction de la courbe maîtresse dans le cas précis de notre système : le DBP.

### 4.3.a Equation maîtresse du DBP

Par ajustement par une fonction Havriliak-Negami des spectres diélectriques mesurés sur une relativement grande gamme de température et de pression, des temps de relaxation ont pu être extraits. Ces temps de relaxation, représentés sur la figure 4.9 en fonction de la pression ont été complétés par des données de la littérature notamment à température ambiante et à plus haute pression de Paluch *et al.* [135], ainsi que par les données isothermes de viscosité sous pression de Cook *et al.* [43]. Il a en effet été montré que le temps de relaxation et la viscosité ne se découplent pas en pression pour le DBP près de la température de transition vitreuse. On peut donc combiner ici des données de viscosité et de temps de relaxation.

### 4.3.b Extrapolation de l'équation d'état

Pour l'analyse du nombre de molécules dynamiquement corrélées que nous voudrions faire, ainsi que pour la détermination de l'équation maîtresse, il est nécessaire de travailler en terme de densité. Malheureusement, les équations d'état de la littérature ne couvrent pas complètement notre gamme de température et de pression. Nous avons donc été obligés de les extrapoler.

Si la dépendance en pression de la densité est décrite sur toute la gamme de pression que nous avons étudiées par les équations de Tait [43, 44], ce n'est pas le cas en température. Afin de mieux contrôler l'extrapolation à basse température, nous avons choisi de travailler sur l'expansivité isotherme  $\alpha_T$  et sa dépendance en

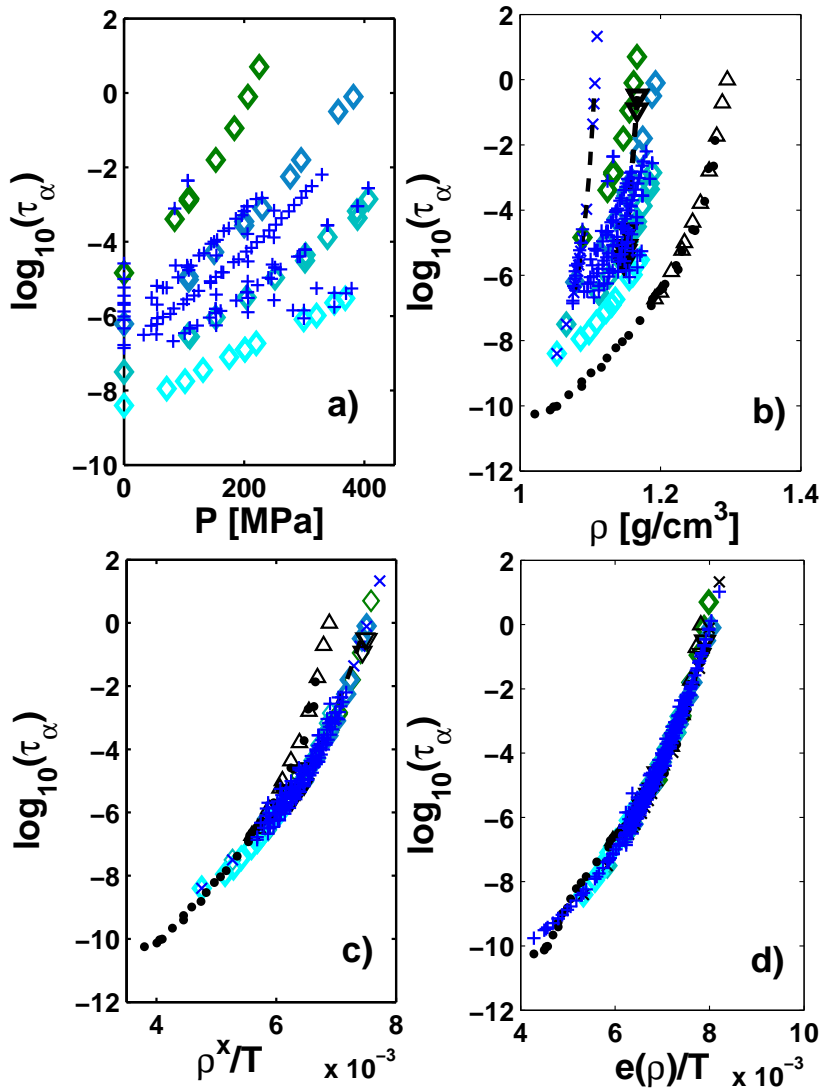


FIGURE 4.9: a) Temps de relaxation (ou viscosité recalées) en fonction de la pression à partir des deux séries de mesures réalisées au laboratoire (première série = losange, deuxième série = croix bleues) b) Même données et des données supplémentaires de la littérature : ronds noirs pleins pour les données de Cook [43] et triangles noirs pour celle de Paluch [135], en fonction de la densité. c) Courbe maîtresse de ces données selon une fonction  $\rho^x/T$  avec  $x=2,5$  qui est la valeur optimale pour une loi de puissance pour ces données. d) Recalage de ces données selon une fonction  $e(\rho)$  dont la dépendance en densité est représentée à la figure 4.10.

température [25] (ce qui revient à travailler sur les coefficients  $b$  et  $c$  de l'équation de Tait), plutôt que de travailler directement sur la dépendance en température de la densité. Par intégration de l'expansivité isotherme, nous avons ensuite accès à la densité en fonction de la température à pression atmosphérique. La dépendance

en pression est déjà bien décrite sur la gamme qui nous intéresse par l'équation de Tait : aucune extrapolation n'a été nécessaire.

Cette méthode consistant à extrapoler plutôt l'expansivité isotherme et la compressibilité donne une meilleure précision qu'une extrapolation directe de la variation de la densité avec la température et la pression. De plus, nous avons été attentifs à toujours garder des dépendances en température et en pression réalistes pour les coefficients thermodynamiques. Les variations de la densité sont importantes et seront prises en compte de façon explicite dans notre analyse, cependant les variations de l'expansivité et de la compressibilité isotherme sont beaucoup plus faibles et seront, elles, négligées.

### 4.3.c Recherche de la fonction $e(\rho)$

Dans un premier temps nous avons essayé une fonction du type  $\rho^x/T$  pour recalculer les données, le résultat est présenté sur la figure 4.9, mais n'est satisfaisant qu'à densité relativement basse, comme le montre le décrochement des données de Cook et Paluch mesurées sur une gamme de densité plus grande. Nous proposons donc dans le cas du DBP d'utiliser plutôt un polynôme de la densité représenté sur la figure 4.9, qui donne une bien meilleure courbe maîtresse. Celui-ci permet en effet une variation plus importante aux grandes densités (notamment aux densités supérieures à  $1,2 \text{ g.cm}^{-3}$  dans le cas du DBP), comme décrit dans l'article [132].

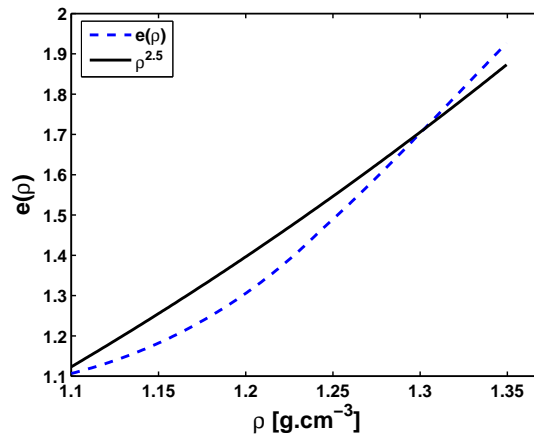


FIGURE 4.10: Energie d'activation effective  $e(\rho)$  en pointillés (utilisé dans la figure précédente pour recalculer les données de temps de relaxation) et  $\rho^x$  où  $x=2,5$  optimal pour le recalage des données à densité suffisamment faible comme expliqué dans le texte. La valeur de  $e(\rho)$  de cette représentation est très légèrement différente de celle de l'article [132] puisque la courbe maîtresse réalisée ici contient des données supplémentaires en terme de  $\tau_\alpha(T, P)$ .

Le polynôme utilisé ici est représenté sur la figure 4.10, avec la courbe  $\rho^{2,5}$  qui représente l'optimal des courbes de la forme  $\rho^x$  pour la courbe maîtresse pour

comparaison. On peut voir que le polynôme  $e(\rho)$  choisi varie un peu plus fortement aux grandes densités que la fonction  $\rho^{2.5}$ .

Par ailleurs, l'estimation de l'erreur maximale réalisée sur les extrapolations du  $PVT$  et donc sur la densité permet de dire que la déviation par rapport à une loi en  $\rho^x$  ne peut pas être entièrement attribuée à cette erreur d'extrapolation. La déviation est en effet trop importante pour ne venir que d'une erreur sur les équations d'état (voir [132] pour des estimations chiffrées).

Une autre équation maîtresse a été proposée par Roland *et al.* [148] mais l'équation d'état utilisée ne correspond pas du tout aux valeurs de la littérature, ni en terme de valeurs absolues de la densité (même à pression atmosphérique et température ambiante), ni en terme de dépendance en température et pression.

#### 4.3.d Calcul de $N_{corr}$ à partir de l'équation maîtresse

Une fois cette fonction de recalage  $e(\rho)$  obtenue, on a une forme explicite pour la variation en température et en densité du temps de relaxation du système, qui va nous permettre un calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées sur tout le plan  $(P, T)$  à partir de quelques approximations. L'idée est exactement la même que celle à l'origine de l'équation approchée II.1.12. On avait alors utilisé pour le calcul du nombre de molécules dynamiquement corrélées des ajustements VTF de la dépendance en temps du temps de relaxation, plutôt que les spectres diélectriques complets.

De la même manière ici, nous sommes partis de l'expression du nombre de molécules dynamiquement corrélées II.4.8 faisant intervenir explicitement la dépendance en température et en densité, à laquelle nous avons appliqué les hypothèses suivantes : on considère que l'équation maîtresse déterminée précédemment est valable, que les dépendances en pression ou en température sont faibles pour l'étiement  $\beta_{KWW}$  (généralisation de la superposition temps température) et qu'on peut négliger l'influence de la pression et de la température en première approximation sur les coefficients thermodynamiques.

L'équation simplifiée pour déterminer le nombre de molécules corrélées est alors de la forme :

$$\chi_4^{NPT} = \frac{R}{C_v} T^2 \frac{\beta^2}{e^2} \left( \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial T} \right)_\rho^2 + \rho^3 \frac{R}{M} T \kappa_T \frac{\beta^2}{e^2} \left( \frac{\partial \ln \tau_\alpha}{\partial \rho} \right)_T^2 + \chi_4^{NVE} \quad (\text{II.4.11})$$

On a accès de manière approchée à la fois à la dépendance en densité et en température du nombre de molécules corrélées, comme le montre la représentation en trois dimensions sur la figure 4.11. La détermination de l'équation maîtresse étant basée sur l'ensemble des données de la littérature à toutes les pressions et températures, sa statistique est bien meilleure que celle d'une simple isobare ou isotherme.

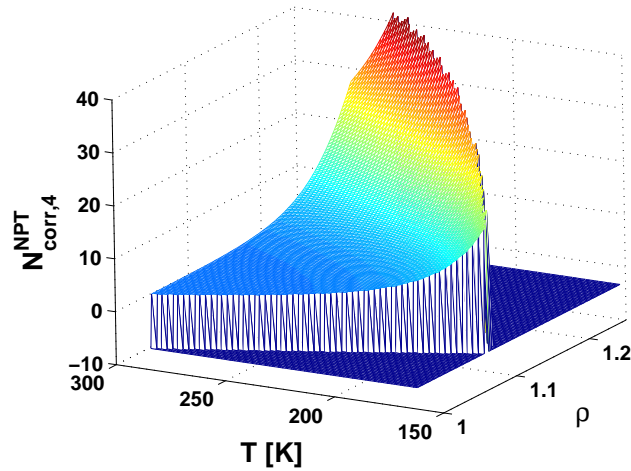


FIGURE 4.11: Dépendance en densité et en température du nombre de molécules corrélées  $N_{corr,4}^{NPT}$  du DBP estimées à partir de la formule II.4.11 qui utilise une équation maîtresse  $\tau_\alpha(\rho, T)$ . [Les valeurs négatives à -10 correspondent à des zones du plan densité-température qui ne sont pas décrites expérimentalement (pressions négatives) ou qui ne se prêtent pas à notre analyse (échantillon à l'état vitreux)].

On observe bien, comme précédemment, une augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées à la fois quand la température diminue ou quand la densité croît. Les résultats présentés ont été limités volontairement à la gamme de densité inférieure à  $1,25 \text{ g.cm}^{-3}$ . Au delà de cette densité, nous ne disposons en effet plus que d'un seul jeu de données, et n'avons alors aucun moyen de vérifier que notre équation maîtresse est encore valide. Nous allons maintenant présenter des projections de ce résultat en trois dimensions pour discuter plus en détails les observations et les comparer aux résultats précédents du calcul direct.

#### 4.3.e Le long des isobares

La figure 4.12 représente la variation du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long des isobares pour comparaison avec nos résultats obtenus par le calcul direct. Nous voyons une bonne compatibilité entre les deux analyses alors qu'elles ne sont pas issues des mêmes approximations. Les calculs directs font en effet intervenir la formule II.4.7, alors que pour le traitement à partir de la courbe maîtresse nous avons utilisé la formule II.4.11, qui est a priori plus complète (terme négligé plus faible), même si elle repose sur plusieurs approximations (validité de la courbe maîtresse  $\tau_\alpha(T, \rho)$ , superposition temps-température-pression...). On retrouve la même forme des courbes en fonction de la température à partir des deux analyses.

Si on représente ces mêmes résultats en fonction du temps de relaxation ou

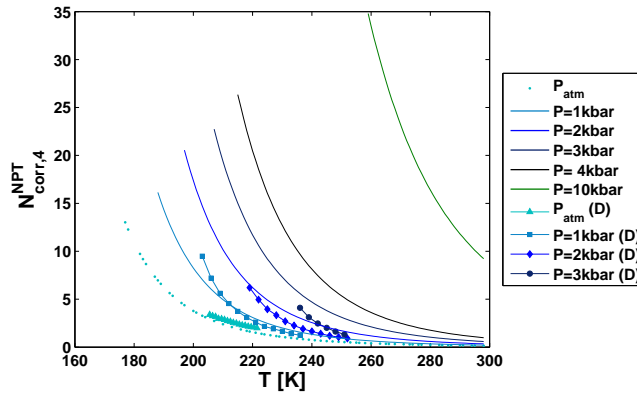


FIGURE 4.12: Valeurs  $N_{corr,4}^{NPT}$  du nombre de molécules corrélées sur différentes isobares (de  $P_{atm}$  à 10 kbars). Comparaison des valeurs obtenues par le calcul direct présenté précédemment (notés D dans la légende) et par le résultat du traitement à partir de la courbe maîtresse projeté sur ces isobares (elles sont arrêtées à la température de transition vitreuse de chaque pression, au delà,  $N_{corr,4}^{NPT}$  n'est plus défini).

de  $T/T_g$  comme sur la figure 4.13, nous pouvons cependant mettre en évidence quelques différences. Le point de croisement des isobares qui a été décrit à partir du traitement direct des données disparaît dans le traitement à partir de l'équation maîtresse de  $\tau_\alpha(T, \rho)$ . Il est difficile de savoir si l'utilisation de cette équation maîtresse a lissé des informations qui étaient contenues dans les données, ou bien si le point de croisement n'est qu'un artefact de traitement lié à un manque de précision lors de l'analyse directe. L'étude complète d'autres systèmes pourrait sans doute nous aider à trancher entre ces deux hypothèses, mais elle nécessite de posséder un jeu de données suffisamment complet en pression et température pour un autre système.

Par ailleurs, on retrouve bien l'augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de la ligne de transition vitreuse, et sa saturation à haute pression. Cela confirme les résultats du calcul direct, et nous amène à conclure que la fragilité du DBP augmente probablement (très faiblement) avec la pression, même si cette augmentation n'était pas visible dans la comparaison directe des pentes du temps de relaxation avec  $Tg/T$  sur la figure 4.2.

### 4.3.f le long des isothermes

Le résultat de la projection le long des isothermes de la contribution liée aux fluctuations de densité et sa comparaison avec les résultats du calcul direct sont représentés sur la figure 4.14. La correspondance est correcte entre les deux méthodes d'analyse, notamment sur les isothermes où nous possédons suffisamment de données pour une estimation directe valable. On remarque que l'estimation à partir de l'équation maîtresse est systématiquement inférieure à celle trouvée à

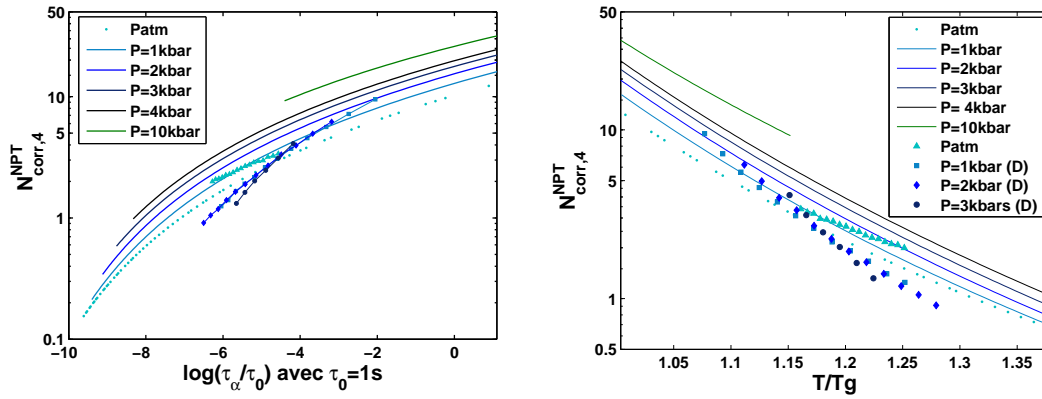


FIGURE 4.13: Valeurs  $N_{corr,4}^{NPT}$  du nombre de molécules corrélées sur différentes isobares (de Patm à 10 kbars) en fonction du temps de relaxation et de  $T/T_g$ . Comparaison des valeurs obtenues par le calcul direct présenté précédemment (notés D dans la légende) et par le résultat du traitement à partir de la courbe maîtresse projeté sur ces isobares.

partir du calcul direct, cela provient probablement des approximations qui ont été faites dans le cadre de l'utilisation de l'équation maîtresse.

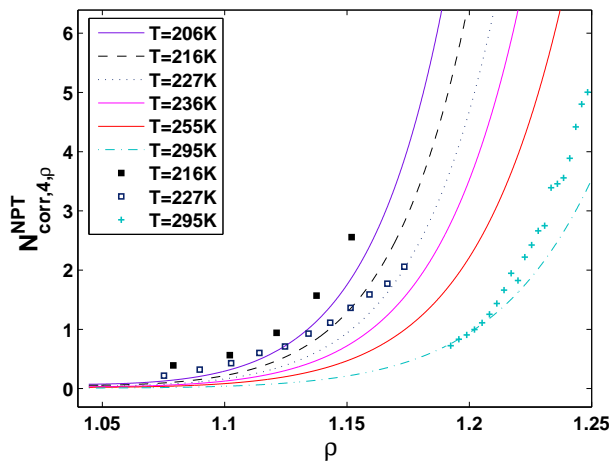


FIGURE 4.14:  $N_{corr,4,\rho}^{NPT}$ , contribution liée aux fluctuations de densité au nombre de molécules corrélées en fonction de la densité sur différentes isothermes (de 206K à 295K). Comparaison du calcul à partir de l'équation maîtresse (lignes pleines) et du calcul direct à partir des données (symboles).

### 4.3.g Le long de la ligne de transition vitreuse

La température de transition vitreuse du DBP à pression atmosphérique est de 177 K à  $\tau_\alpha = 100s$ . La température de transition vitreuse est modifiée par la pres-



sion : une extrapolation à  $\tau_\alpha = 100s$  des données sur l'isobare  $P=2,5kbar$  donne  $T_g = 201$  K (deux mesures supplémentaires de spectroscopie diélectriques ont été réalisées à temps plus long spécialement pour améliorer cette extrapolation). Cela correspond à une pente de  $\frac{dT_g}{dP} = 10K.kbar^{-1}$ . Ce résultat est bien compatible avec la dépendance en pression de la température de transition vitreuse donnée par Sekula *et al.* [168] à  $\tau_\alpha = 1s$  à partir de mesures à des pressions supérieures à 6 kbar. Les données de calorimétrie isotherme à 1000s de Fujimori *et al.* ont abouti à une pente plus faible :  $\frac{dT_g}{dP} = 6 K.kbar^{-1}$ . Par ailleurs, une équation de la ligne de transition vitreuse avec la pression est donnée dans [168]. Elle a été déterminée à partir de l'ensemble des données jusqu'à 10kbar et montre un affaiblissement de la dépendance en pression aux pressions importantes. Nous avons utilisé cette dépendance dans notre étude car c'est la seule estimation qui allait jusqu'à des pressions suffisamment importantes et incluant cet infléchissement en pression de la transition vitreuse.

Le nombre de molécules corrélées sur la ligne de transition vitreuse en fonction de la pression (voir figure de gauche de 4.15) n'est pas constant, comme nous avons déjà pu le voir à travers l'étude sur des isobares. Il n'y a pas passage du liquide surfondu au verre pour un nombre de molécules dynamiquement corrélées donné. Si l'on essaie de normaliser ce changement par le changement de densité (ce qui reviendrait à imaginer que ce n'est pas le nombre de molécules corrélées mais le volume de corrélation qui serait constant le long de la ligne de transition vitreuse), on conserve une variation avec la pression.

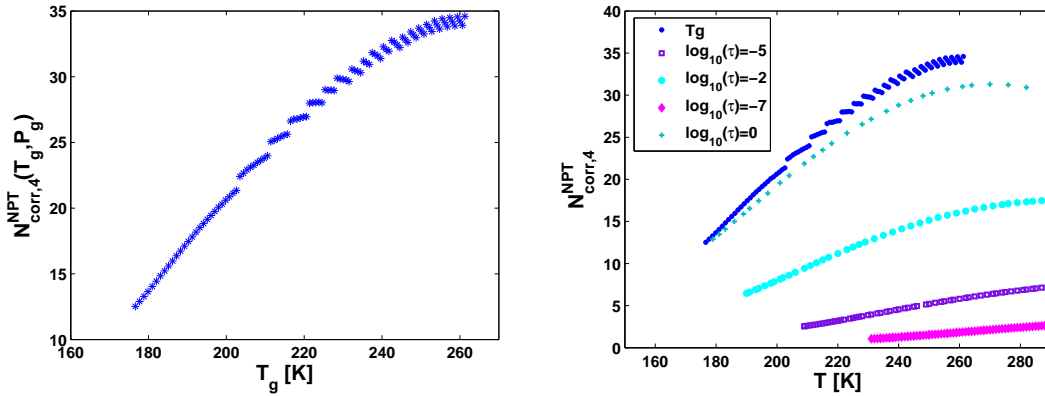


FIGURE 4.15: A gauche : Valeurs  $N_{corr,4}^{NPT}(T_g, P_g)$  du nombre de molécules corrélées sur la ligne de transition vitreuse  $T_g(P_g)$  à 1s de [168]. A droite : Valeurs  $N_{corr,4}^{NPT}$  du nombre de molécules corrélées sur différentes isochrones.

La ligne de transition vitreuse utilisée est celle définie dans [168] à 1s, elle ne correspond donc pas bien à l'isochrone équivalente de notre étude. Cependant, la différence entre les deux courbes est assez faible, comme l'illustre la figure 4.15. Il est cependant conseillé de travailler sur les isochrones contenues dans

l'équation maîtresse  $\tau_\alpha(T, \rho)$  utilisée pour l'analyse plutôt que d'avoir recours à des dépendances extérieures (cette recommandation peut devenir critique pour certains systèmes, comme nous le verrons pour l'*o*-terphényl).

La variation du nombre de molécules dynamiquement corrélées est similaire sur toutes les isochrones. Le plateau est cependant beaucoup plus visible sur la ligne de transition vitreuse que pour des temps plus courts. Cela signifie qu'à partir d'une certaine pression (ou densité), le passage du liquide au verre a lieu à nombre de molécules fixées, alors que ce n'est pas le cas à pression plus basse. On constate que plus le temps caractéristique de l'isochrone considérée est court, moins la variation du nombre de molécules dynamiquement corrélées avec la pression est importante ; et plus la limite de densité, à laquelle le nombre de molécules corrélées devient constant est grande.

Dans le traitement des données utilisant l'équation maîtresse du temps de relaxation en température et densité, nous avons considéré dans une première approximation le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  et la capacité calorifique  $C_p$  comme constants sur toute la gamme de température et de pression étudiées. L'estimation du nombre de molécules dynamiquement corrélées à la température de transition vitreuse à partir de l'équation séparant la contribution énergétique de celle de la densité s'écrit :

$$N_{corr,4}^{NPT}(T_g) \propto \frac{\beta^2}{C_V} m_\rho^2 (1 + R_f)$$

avec  $R_f = \rho T \kappa_T C_v x^2$ .

Cela signifie donc, que l'augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées qui est observée provient directement d'une augmentation de  $\frac{m_\rho(1+R_f)}{C_V}$  le long de la ligne de transition vitreuse. Les grandeurs  $m_\rho$  et  $C_V$  étant ici indépendante de la pression, seule la dépendance de  $R_f$ <sup>3</sup> avec la pression peut expliquer l'augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de la ligne de transition vitreuse. La figure 4.16 illustre cette augmentation dans le cas du DBP et justifie donc nos observations. L'origine de cette augmentation est l'augmentation de la contribution de la densité sous pression.

Essayons de comprendre maintenant l'augmentation du nombre de molécules corrélées le long de la ligne de transition vitreuse que nous avons observé à partir du traitement direct des isobares qui ne fait pas intervenir explicitement la contribution de la densité. Dans les conditions de ce calcul direct, nous avons montré que  $N_{corr,4}^{NPT}(T_g) \propto \frac{m_P^2 \beta^2}{C_p}$ . Supposons que l'influence principale soit liée à  $m_P$  (ce serait compatible avec nos observations sur le fait que  $\beta_{KWW}$  est constant sur une isochrone), on doit alors comprendre pourquoi ici  $m_P$  augmenterait avec la

---

3. C'est le même  $R_f$  que celui dont nous avons étudié la dépendance en température au chapitre 2 pour séparer contribution liée à la densité et contribution énergétique.

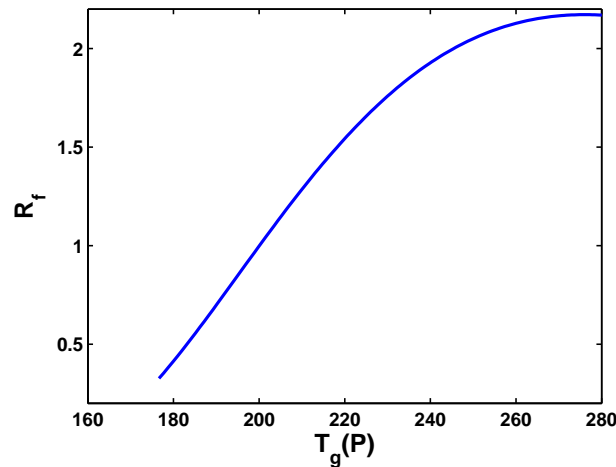


FIGURE 4.16: Valeur du produit  $R_f = \rho T \kappa_T C_v x^2$  en fonction de la pression pour le DBP le long de la ligne de transition vitreuse.

pression. Pour cela on peut décomposer  $m_P$  par :

$$m_P = m_\rho(1 + \alpha_P T_g x)$$

On peut montrer dans le cas du DBP qu'à cause de l'augmentation de  $x$  entre 1,5 et 3,5 avec la pression, la fragilité isobare du DBP doit nécessairement augmenter avec la pression (On peut calculer cette augmentation à partir du  $\alpha_P$  estimé par l'équation PVT de  $x$  et de la ligne de  $T_g$ ). Il est donc logique de voir une augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de la ligne de transition vitreuse. Elle est liée à celle de la fragilité isobare, et cela à cause de la contribution de la densité qui est incluse implicitement dans  $m_P$ . Une partie des contributions de densité est présente dans le calcul direct, mais elle n'est pas facilement quantifiable.

## 4.4 Généralisation à d'autres systèmes

Afin de compléter cette étude, nous avons travaillé sur un autre système que le DBP. Du fait de la difficulté du traitement direct des données (notamment si elles ne sont pas disponibles en quantité suffisante) que nous avons démontré sur ce système et de la bonne compatibilité du calcul directe et de celui à partir de l'équation maîtresse en densité et température, nous avons choisi pour ces autres systèmes de travailler directement à partir de l'équation maîtresse. Les systèmes choisis sont des systèmes vitrifiables typiques, pour lesquels une courbe maîtresse solide était disponible dans la littérature, ainsi qu'une équation d'état de bonne qualité. Nous présenterons ici les résultats de l'*o*-terphényl.

#### 4.4.a Exemple de l'*o*-TP

Nous avons effectué un traitement similaire pour l'*o*-TP. Les données thermodynamiques sont issues du travail de S. Chang et A. Bestul [36]. L'équation d'état provient du travail de M. Naoki et S. Koeda [124]. Il existe aussi une revue très complète sur l'*o*-terphényl écrite par A. Tölle [186]. Le résultat obtenu est représenté sur la figure 4.17, on voit une variation similaire à celle observée pour le DBP.

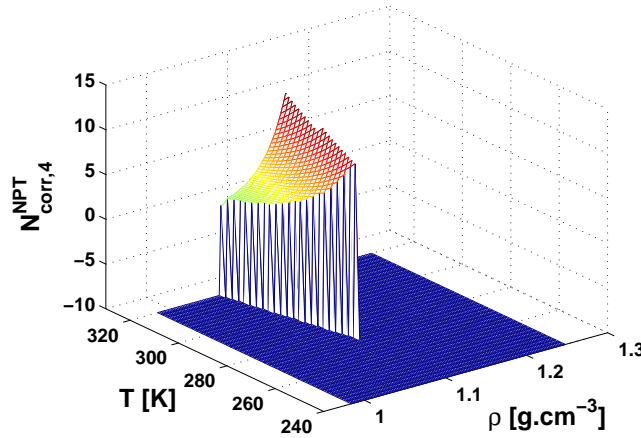


FIGURE 4.17: Nombre de molécules dynamiquement corrélées obtenues à partir de l'équation maîtresse pour l'*o*-TP, ligne de transition vitreuse de la littérature extérieure à celles utilisées pour construire la courbe maîtresse (voir texte).

La figure 4.18 représente l'évolution du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de différentes isochrones y compris la ligne de transition vitreuse prise à 100s. Dans le cas de l'*o*-TP, cette isochrone à 100s est issue de la courbe maîtresse  $\tau_\alpha(\rho, T)$  : elle n'est pas du tout compatible avec les données de  $T_g(P)$  disponibles dans la littérature et qui estimaient une pente en pression de la température de transition vitreuse très élevée [124].

De nouveau, le nombre de molécules dynamiquement corrélées issu de ce calcul augmente (quoi que de manière beaucoup plus douce) avec la pression le long de la ligne de transition vitreuse. On pourrait montrer par une étude similaire à celle réalisée sur le DBP et un calcul du facteur  $R_f$  le long de la ligne de transition vitreuse que c'est  $R_f$  qui implique cette variation le long de la ligne de  $T_g$ . Par contre, il n'est pas évident que cette augmentation serait retrouvée par une analyse par la méthode directe le long des isobares. Pour l'*o*-TP, nous avons pu en effet utiliser une fonction en loi de puissance de la densité pour construire la courbe maîtresse et on ne s'attend pas ici à une augmentation de la fragilité  $m_P$  avec la pression, contrairement au DBP.

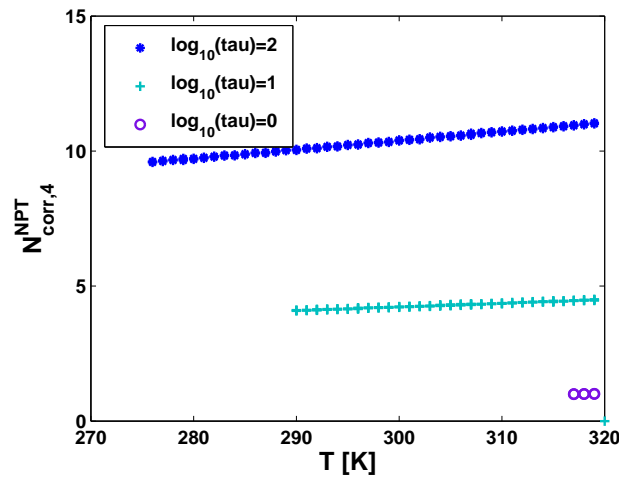


FIGURE 4.18: Valeur du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de différentes isochrones : la ligne de transition vitreuse est prise à 100s.  $\kappa_T$  est considéré comme constant sur toute la gamme de T et P étudiées.

La projection du nombre de molécules dynamiquement corrélées sur les isobares donne des résultats tout-à-fait similaires à ceux observés pour le DBP.

## Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre par nos études sous pression que le nombre de molécules dynamiquement corrélées augmente le long de la ligne de transition vitreuse avec la pression, du fait d'une augmentation de la contribution de la densité. Ce résultat semble général pour différents systèmes.

Il faut souligner ici la difficulté de ce type d'analyse, qui demande un jeu de données très complet à la fois en pression et en température à cause de la sensibilité importante des dépendances en température à la dérivation.

# Conclusions de la deuxième partie et perspectives

## Conclusions

Dans cette partie de la thèse, nous avons introduit une méthode récemment proposée par L. Berthier *et al.* dans [17] pour obtenir le nombre de molécules dynamiquement corrélées à l'approche de la transition vitreuse dans les liquides moléculaires. Dans ce cadre, nous avons étudié des liquides très différents les uns des autres et pu montrer qu'ils avaient tous un comportement similaire à l'approche de la transition vitreuse. La variation du nombre de molécules dynamiquement corrélées avec le temps de relaxation du système est relativement importante à haute température (temps courts) et semble suivre dans ce domaine de temps les prévisions de la théorie de couplage de modes. Cette variation devient beaucoup plus douce à température plus faible (temps de relaxation plus longs) où la dynamique du système suit plutôt une dynamique de processus activés.

Par l'étude de données aux temps très courts (ps-ns) obtenus par diffusion de neutrons, nous avons pu montrer que ce type d'analyse devient difficile à haute température. La difficulté à définir proprement le temps de relaxation du système devient alors problématique à cause du couplage entre la relaxation  $\beta$  et la relaxation structurale. Nous avons avancé quelques critères pour essayer de définir une limite haute température au-dessus de laquelle l'application de cette analyse n'aurait plus trop de sens.

Dans un dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'évolution du nombre de molécules dynamiquement corrélées avec la pression, et nous avons pu constater le long de la ligne de transition vitreuse, une augmentation très nette du nombre de molécules dynamiquement corrélées dans le système. Nous nous sommes aussi intéressés aux importances relatives des effets de densité et température lors du refroidissement pour conclure que dans la plupart des systèmes, c'est l'effet de température qui domine. Aux limites très haute pression et température, la densité joue un rôle de plus en plus important, cela pourrait permettre d'isoler un domaine du diagramme ( $P, T$ ) où les colloïdes et les liquides moléculaires seraient comparables dans leur vitrification.

## Le cas des polymères

Les systèmes qui sont les grands absents de notre analyse sont les polymères. Une étude comparée de polymères de différentes natures chimiques a été réalisée par Capaccioli *et al.* dans [32]. Toutefois tous les polymères de cette étude sont des polymères de grande masse molaire. L'étude de l'influence de la longueur de la chaîne sur le nombre de molécules dynamiquement corrélées pourrait être elle aussi intéressante.

Nous avons analysé les données de spectroscopie diélectrique de Hintermeyer *et al.* [81] du polystyrène en fonction de la longueur de la chaîne. Dans cet article douze échantillons du monomère à la chaîne très longue ont été étudiés par la même équipe avec la même technique. La figure 4.19 représente les dépendances en température des temps de relaxation des échantillons de différentes longueurs. Le temps de relaxation a ici été obtenu à partir d'un ajustement gamma généralisée GGE des données (voir annexe A pour plus de détails).

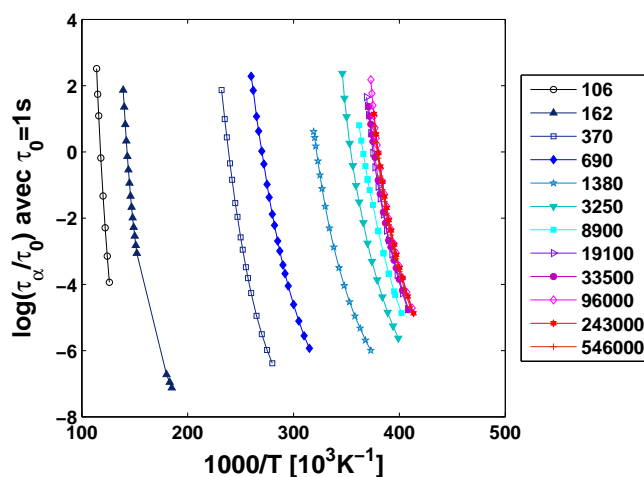


FIGURE 4.19: Temps de relaxation, obtenus à partir d'un ajustement GGE des données en fonction de  $1000/T$  pour des échantillons de polystyrène de différentes masses molaires (valeurs données dans la légende en  $\text{g.mol}^{-1}$ ), tirée du travail de Hintermeyer *et al.* [81].

Pour plus de simplicité, nous avons dans un premier temps utilisé la formule simplifiée pour déterminer le nombre de molécules dynamiquement corrélées à partir d'un ajustement VTF de ces temps de relaxation. La figure 4.20 représente l'évolution du logarithme du nombre de molécules dynamiquement corrélées avec la température et le temps de relaxation du système.

On retrouve le type de dépendance commune à tous les systèmes pour les différents échantillons de polystyrène. On remarquera ici que le nombre de molécules dynamiquement corrélées est à peu près constant avec la longueur de la chaîne si elle est suffisamment importante, comme le confirme la figure 4.21. Elle représente

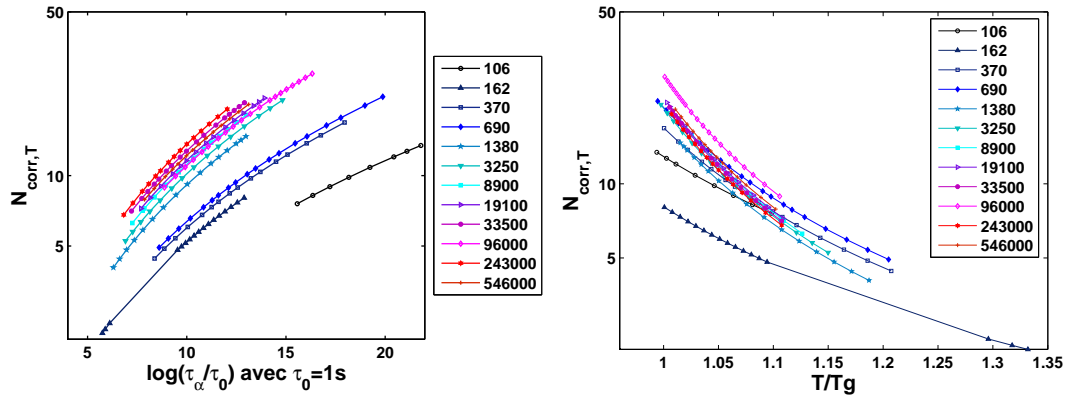


FIGURE 4.20: Nombre de molécule dynamiquement corrélées  $N_{corr,T}$  calculés à partir des ajustements VTF des données de la figure 4.19, dont les paramètres figurent dans l'article [81] à différentes masses molaires, en fonction de  $T/T_g$  à droite et de  $\log(\tau_\alpha/\tau_0)$  avec  $\tau_0 = 1s$  à gauche. Le coefficient d'étirement  $\beta$  a été pris constant avec la masse molaire, ce qui est une excellente approximation pour les masses molaires égales ou supérieures à  $690 \text{ g.mol}^{-1}$  d'après [81].

la valeur à la température de transition vitreuse de  $N_{corr,T}$  en fonction du logarithme du nombre de monomères par chaîne  $N$ . Seuls les monomères montrent un nombre de molécules dynamiquement corrélées inférieur. Ces molécules correspondent à des chaînes très courtes et ne peuvent pas être considérées comme des polymères. Dès 10-20 monomères, le plateau de nombre de molécules dynamiquement corrélées est atteint.

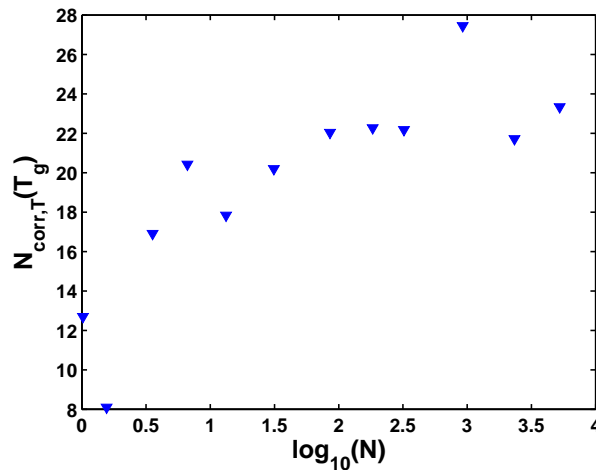


FIGURE 4.21: Nombre de molécules dynamiquement corrélées estimés à la température de transition vitreuse de chaque échantillon à partir des figures précédentes, en fonction du logarithme du nombre de monomères par chaîne  $N$ .



Afin de comparer l'évolution du nombre de molécules dynamiquement corrélées à différente longueur de chaîne avec l'évolution du temps de relaxation, nous avons représenté sur la figure 4.22 le traditionnel diagramme d'Angell ainsi que la variation des nombres de molécules dynamiquement corrélées normalisés par leurs valeurs à la température de transition vitreuse  $N_{corr,T}/N_{corr,T}(T_g)$  par rapport à  $T_g/T$ . On voit que ces deux représentations se correspondent relativement bien. Les systèmes les plus fragiles sont ceux où la pente du nombre de molécules dynamiquement corrélées est la plus élevée.

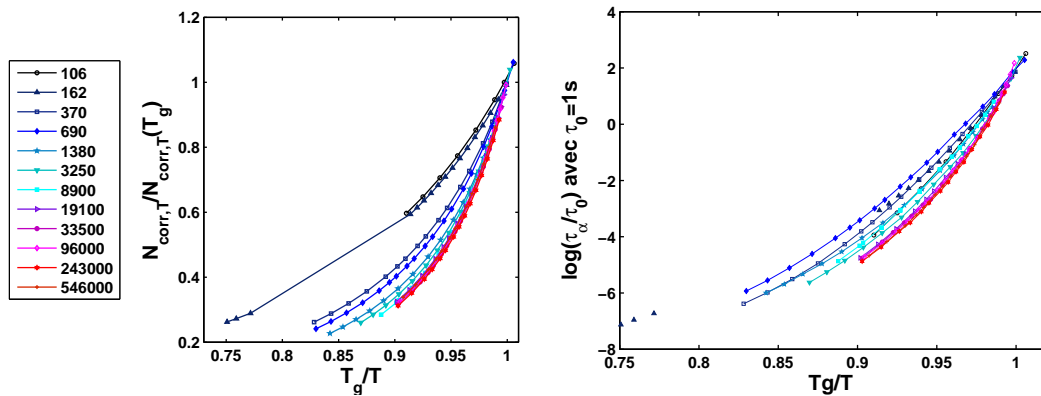


FIGURE 4.22: A gauche : nombre de molécules dynamiquement corrélées normalisés par leur valeur à la température de transition vitreuse pour chaque échantillon  $N_{corr,T}/N_{corr,T}(T_g)$  en fonction de  $T_g/T$ . A droite : pour comparaison logarithme du temps de relaxation en fonction de  $T_g/T$  pour les mêmes échantillons

Le choix du préfacteur thermodynamique pour les systèmes polymériques étudiés en fonction de la masse molaire est un choix important. Pour la normalisation des fluctuations, la grandeur qui intervient dans les équations est le saut de capacité calorifique *molaire*. Dans le cas des polymères, le choix d'une normalisation par mole d'échantillon est discutable. En effet, toutes les propriétés thermodynamiques mesurées en fonction de la longueur de la chaîne évoluent avant de saturer, si elles sont comptabilisées par gramme (ou par mole de monomère), alors qu'elles évoluent de façon non plafonnée avec la longueur de la chaîne si elles sont comptabilisées par moles. Ce phénomène est illustré sur la figure 4.23 pour le polystyrène. Les capacités calorifiques massiques, molaires et par mole de monomère  $y$  sont représentées en fonction du nombre de monomère par chaîne. On voit immédiatement qu'utiliser la grandeur molaire n'aurait aucun sens (elle diverge, donc elle imposerait que le nombre de molécules dynamiquement corrélées diminue avec la masse molaire par définition). Nous avons donc utilisé la capacité calorifique par mole de monomère (c'est l'unité importante à l'échelle de la transition vitreuse : ce n'est pas la chaîne entière). On devrait donc pour parler plus précisément dire

qu'on a calculé ici un nombre de monomère dynamiquement corrélées et non un nombre de molécules.

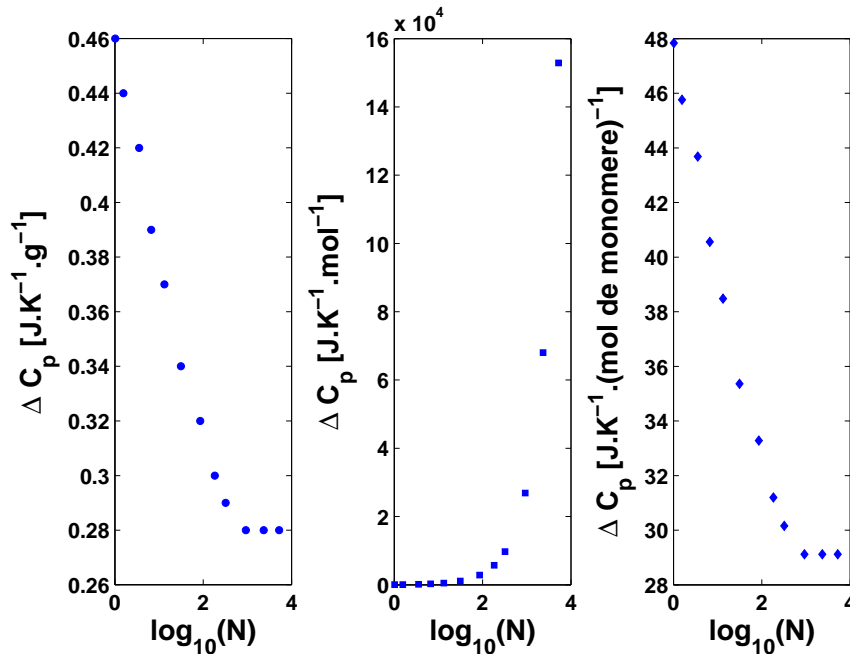


FIGURE 4.23: Dépendances en nombre de monomères par chaîne du saut de capacité calorifique à la température de transition vitreuse. A gauche : valeurs massiques, au centre valeurs molaires, à droite valeurs par monomère, estimations à partir de deux sources [157, 10]

D'après [81], les courbes de spectroscopie diélectrique à la température de transition vitreuse de chaque échantillon se superposent très bien (au niveau de la forme) sauf pour les trois échantillons de longueur de chaîne les plus courtes, de monomère au trimère du polystyrène, et on n'attend donc pas les propriétés des longues chaînes. Toutefois, la prise en compte du fait que le coefficient d'étirement est différent pour ces trois échantillons ne permet pas de corriger les nombres de molécules dynamiquement corrélées suffisamment pour que la variation soit constante en longueur de chaîne sur toute la gamme.

## Perspectives

Cette étude sur les systèmes polymériques et notamment la dépendance en masse molaire, met en avant la différence entre les chaînes les plus courtes et les véritables polymères. On trouve un changement de propriétés autour de 5000-10000  $g.mol^{-1}$  pour le polystyrène (valeur un peu inférieure à la masse entre enchevêtrements). Dans le prolongement de cette étude en masse molaire, nous

avons étudié des échantillons de polystyrène de différentes longueurs de chaînes en terme de propriétés hautes fréquences telles que le facteur de non-ergodicité, le pic de Bose et le déplacement carré moyen. Nous nous attendions à d'importants changements en miroir de ceux connus pour la fragilité, qui n'ont pas été observés, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

## Troisième partie

### Gel du liquide et propriétés du verre



# Chapitre 1

## Généralités

### Sommaire

---

<b>1.1</b>	<b>Conditions expérimentales</b>	<b>142</b>
1.1.a	Les échantillons	142
1.1.b	Diffusion inélastique de rayons X	143
1.1.c	Diffusion inélastique de neutrons	144
1.1.d	Spectroscopie neutronique par rétrodiffusion	144
<b>1.2</b>	<b>Comparaison de différents systèmes</b>	<b>145</b>
1.2.a	Facteur de non-ergodicité	145
1.2.b	Pic de Bose et densité d'états vibrationnels	147
1.2.c	Déplacement carré moyen	149
<b>1.3</b>	<b>Effet de la pression</b>	<b>151</b>
1.3.a	Fragilité et température de transition vitreuse	151
1.3.b	Facteur de non-ergodicité	152
1.3.c	Pic de Bose et densité d'états vibrationnels	153
1.3.d	Déplacement carré moyen	156

---

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés principalement aux propriétés du verre et du liquide surfondu et à leur sensibilité à différents paramètres tels que la nature chimique des interactions intermoléculaires, l'effet de la pression, l'effet de la masse molaire dans le cas des systèmes polymériques ou celui du mélange. Nous essayons d'une part de séparer les contributions enthalpiques et entropiques par l'utilisation de chacun de ces paramètres de contrôle extérieur. Nous tentons d'autre part d'extraire les éléments communs, caractéristiques de l'état vitreux, afin d'établir leur lien avec les propriétés du liquide surfondu, via un paramètre tel que la fragilité  $m_P$  ou bien le nombre de molécules dynamiquement corrélées.

Dans le premier chapitre, nous présentons les variations typiques des propriétés sélectionnées (facteur de non-ergodicité, pic de Bose, déplacement carré moyen...) entre des systèmes différents soit en fonction de la température soit lors de l'application de la pression. Pour cela, nous nous appuyerons sur l'exemple de deux systèmes : le cumène et le polyisobutylène (PIB) que nous avons étudiés à la fois à pression atmosphérique et sous haute pression. Ces systèmes sont relativement différents l'un de l'autre puisque l'un est un liquide fragile et l'autre un polymère de fragilité intermédiaire.

Dans le chapitre suivant, nous présenterons la dépendance en masse molaire de ces propriétés dans le cas de deux polymères le polyisobutylène et le polystyrène (PS) considérés comme modèles. Nous verrons que pour interpréter les résultats observés dans ce cadre là, les études en pression sont très utiles à titre de comparaison. Nous finirons par la présentation de résultats obtenus lors de l'étude d'un mélange de polystyrènes de différentes longueurs de chaîne.

## 1.1 Conditions expérimentales

Cette section présente les échantillons utilisés et les diverses conditions correspondant aux expériences présentées dans ce chapitre. Une partie des mesures présentées à titre illustratif dans ce chapitre ont été réalisées antérieurement, en particulier lors des thèses de A. Chauty-Cailliaux et de K. Niss [37, 129]. Par choix, nous avons gardé ici les unités de grandeurs usuellement utilisées pour chaque technique expérimentale (Å ou nm).

### 1.1.a Les échantillons

Le cumène (isopropylbenzène,  $C_9H_{12}$ ) provient de Fluka, sa pureté est de 99,5%. C'est un liquide organique aromatique proche du benzène, mais de manipulation beaucoup plus aisée (moins toxique et qui cristallise beaucoup moins facilement). Sa fragilité est de l'ordre de  $m_P = 90$  et sa température de transition vitreuse  $T_g = 126K$ , pour une viscosité de  $10^{13}$  Poises.

L'échantillon de polyisobutylène (ou PIB, de formule brute  $(CH_3C(CH_3)_2)_n$ ) a une masse molaire de  $3580 \text{ g.mol}^{-1}$  et a été acheté chez Polymer standard service.

Sa température de transition vitreuse a été déterminée à 195K par calorimétrie différentielle à balayage, et sa fragilité autour de 50-55 (voir le paragraphe 2.2.a du chapitre suivant pour plus de détails). Certaines des expériences présentées ici n'ont pas été réalisées sur le PIB3580, mais sur un échantillon de masse molaire inférieure et égale à 680 g.mol<sup>-1</sup> : le PIB680. Nous estimons sa fragilité autour de 80 et sa température de transition vitreuse à 195K<sup>1</sup> par relaxation mécanique à 100s [129].

### 1.1.b Diffusion inélastique de rayons X

Nous avons effectué les expériences sur le cumène sur la ligne ID16 à l'ESRF, Grenoble alors que celles sur le PIB avaient été réalisées précédemment sur sa ligne jumelle ID28. Les résultats de ces deux expériences sont présentés dans [131]. Des détails sur le fonctionnement des expériences de diffusion inélastique de rayons X figurent en annexe dans B.

Les deux échantillons ont été mesurés dans des cellules de pression, avec des fenêtres en diamant. L'échantillon de PIB était conditionné dans un tube en teflon de 10 mm de long, scellé et plongé dans la cellule de pression dont le but est d'assurer la séparation du fluide de pression et du PIB, tout en permettant la transmission de la pression. La cellule de mesure contient le liquide étudié (dans le tube de téflon dans le cas du PIB) et le liquide de pression (le cumène pour le cumène et l'éthanol pour le PIB). Elle est reliée à un piston pour modifier la pression. La contribution de la cellule de pression vide a été mesurée exactement dans les mêmes conditions et soustraite aux signaux des échantillons. Par ailleurs, les échantillons ont toujours été mis sous pression avant d'être refroidis dans la phase fluide pour garantir une meilleure équilibration.

Les analyseurs étaient placés pour mesurer les valeurs de vecteur d'onde suivantes, dans le cas du PIB : 2/5/8/11/15 nm<sup>-1</sup> et dans le cas du cumène 2/1/4/7/10 nm<sup>-1</sup>. Les mesures ont été effectuées avec une résolution FMHW=1,5meV correspondant à l'utilisation pour la monochromation du faisceau incident de la réflexion (11,11,11) du silicium.

Le traitement des données a été réalisé avec une procédure d'ajustement standard, comprenant une fonction Dirac  $\delta(\omega)$  pour la ligne élastique et une fonction oscillateur harmonique amorti (Damped Harmonic Oscillator ou DHO) pour le signal inélastique.

$$I(Q, \omega) = A \int R(\omega - \omega') [f(Q)\delta(\omega') + \frac{\omega'\beta}{1-\exp(-\omega'\beta)} [1 - f(Q)] \frac{1}{\pi} \frac{\Omega^2\Gamma(Q)}{(\omega'^2 - \Omega^2(Q))^2 + \omega'^2\Gamma^2(Q)}] d\omega' \quad (\text{III.1.1})$$

1. La température de transition vitreuse du PIB varie faiblement avec la masse molaire. Ici aucune différence n'est visible entre les deux échantillons car les techniques expérimentales utilisées sont différentes, voir le chapitre suivant pour plus de détails.



où  $\omega$  correspond à l'énergie (exprimée ici en meV),  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , le terme  $\frac{\omega' \beta}{1 - \exp(-\omega' \beta)}$  correspond à la correction de l'intensité liée aux populations de chaque niveau énergétique à une température donnée, qui suit la statistique de Bose-Einstein. Le facteur  $A$  est un terme de normalisation qui contient le facteur de structure  $S(Q)$  ainsi que le nombre de centres diffusants, la longueur de diffusion... La fonction  $R(\omega)$  est la fonction de résolution de l'instrument à laquelle le DHO et le Dirac doivent être convolués. Elle est déterminée par une mesure du signal du Plexiglas au maximum du facteur de structure et à basse température où le signal inélastique est très faible.

### 1.1.c Diffusion inélastique de neutrons

Les spectres de diffusion inélastique du cumène et du PIB3580 ont été mesurés à pression atmosphérique et sous pression pour différentes températures. Des détails sur la diffusion inélastique de neutrons figurent en annexe B.

Le PIB3580 hydrogéné a été mesuré sur IN5 (ILL, Grenoble) dans une gamme de pression allant de pression atmosphérique à 14 kbar, pour des températures comprises entre 140 et 430K et la résolution à 10K. Les mesures ont été réalisées dans une cellule Clamp et en compression in situ.

Le cumène hydrogéné a été étudié sur IN5 entre pression atmosphérique (dans une cellule plate standard en aluminium) et 12 kbar (dans une cellule Clamp avec compression in situ) entre 100 et 300K [129].

La compression a toujours été effectuée en phase liquide avant de refroidir l'échantillon, pour s'assurer ainsi de la bonne transmission de la pression. Au final, nous avons travaillé sur plusieurs isobares et isothermes. Les corrections des données et notamment la soustraction de la cellule vide dont la contribution est beaucoup plus importante pour une cellule de pression que pour une cellule standard et la mesure de la résolution ont été réalisées avec beaucoup de soin.

### 1.1.d Spectroscopie neutronique par rétrodiffusion

Les expériences de rétrodiffusion ont été réalisées pour le cumène hydrogéné sur IN10 (ILL, Grenoble) qui comporte 7 détecteurs positionnés entre  $14^\circ$  et  $156^\circ$  (ce qui correspond à des vecteurs d'onde compris entre 0,2 et  $2\text{\AA}^{-1}$ ). Les expériences sous pression ont été effectuées dans une cellule Clamp et la mise sous pression a été réalisée à l'extérieur du faisceau. L'épaisseur de l'échantillon est de l'ordre de 0,2 mm donnant une transmission de 80% environ. Plus de détails sur la technique expérimentale et son principe sont donnés en annexe B.

Les mesures de rétrodiffusion du PIB680 ont été réalisées sur IN16 avec une cellule de pression en niobium sur une grande gamme de pression (Patm à 4kbar)

puis avec une cellule de pression "Clamp" jusqu'à 14 kbar, le nombre de détecteurs  $y$  est plus élevé que sur IN10 (environ 150) et la gamme de vecteurs d'onde accessible est  $0,02$  à  $1,9\text{\AA}^{-1}$ .

Les données ont été corrigées de manière standard avec le logiciel disponible à l'ILL SQWEL, qui permet de corriger les effets liés à l'efficacité des détecteurs, l'auto-absorption et de soustraire la cellule vide.

## 1.2 Comparaison de différents systèmes

Dans ce paragraphe, nous présenterons successivement les résultats obtenus par toutes ces techniques pour le cumène et le PIB de petite masse molaire, en terme de facteur de non-ergodicité, de pic de Bose et de densité d'états vibrationnels (VDOS) puis de déplacement carré moyen. L'idée générale de ce type d'étude est d'essayer de cerner les propriétés essentielles à une meilleure compréhension de la transition vitreuse et de chercher une relation possible entre dynamique rapide et dynamique lente, c'est-à-dire par exemple entre certaines propriétés du liquide surfondu ou du verre et la fragilité (idée déjà discutée dans l'introduction dans le paragraphe 4.3).

### 1.2.a Facteur de non-ergodicité

Une des corrélations entre dynamique lente et dynamique rapide récemment proposées dans la littérature et que nous avons déjà présentée précédemment est la corrélation possible entre le rapport des intensités élastique et inélastique mesuré par diffusion inélastique de rayons X [167] et la fragilité.

La dépendance en température du facteur de non-ergodicité est décrite, dans l'approximation harmonique par  $f_Q(T) = \frac{1}{(1+aT)}$ , où  $a$  est fixée par les vecteurs propres et valeurs propres des modes vibrationnels et par le facteur de structure inhérent. Afin de définir un paramètre sans dimension  $\alpha$  pour caractériser la dépendance en température du facteur de non-ergodicité, Scopigno *et al.*[167] ont introduit un recalage par la température de transition vitreuse :

$$f_Q(T) = \frac{1}{1 + \alpha \frac{T}{T_g}} \quad (\text{III.1.2})$$

La dépendance en température prédite dans l'approximation harmonique est toujours retrouvée expérimentalement dans les verres à température suffisamment basse, et presque jusqu'à  $T_g$  en règle générale. Le paramètre  $\alpha$  peut donc être directement extrait de la pente de  $1/f_Q$  en fonction de  $T/T_g$ .

Il a été relié par Scopigno *et al.* à la fragilité  $m_P$ . L'étude d'un certain nombre de systèmes différents leur a permis de proposer une corrélation entre facteur de non-ergodicité et fragilité. Nous présenterons ici en détails les résultats que nous

avons obtenus pour le cumène et le PIB, et plus rapidement d'autres liquides que nous avons étudiés notamment pour leur très grande leur fragilité (DHIQ et Sorbitol) sur ID16 afin de vérifier la robustesse de la corrélation.

La figure 1.1 présente la dépendance en température de l'inverse du facteur de non-ergodicité  $1/f(Q, T)$  pour le cumène et le PIB à pression atmosphérique. On remarque une variation linéaire à basse température suivie d'un décrochement autour de la température de transition vitreuse dans le cas du cumène en particulier. Les traits continus sont des ajustements de la partie linéaire de la dépendance à basse température. La pente observée pour le cumène est légèrement supérieure à celle observée pour le PIB3580. Le cumène possède une fragilité plus élevée (80) que celle du PIB (53). Ce résultat serait donc compatible avec la corrélation proposée dans [167].

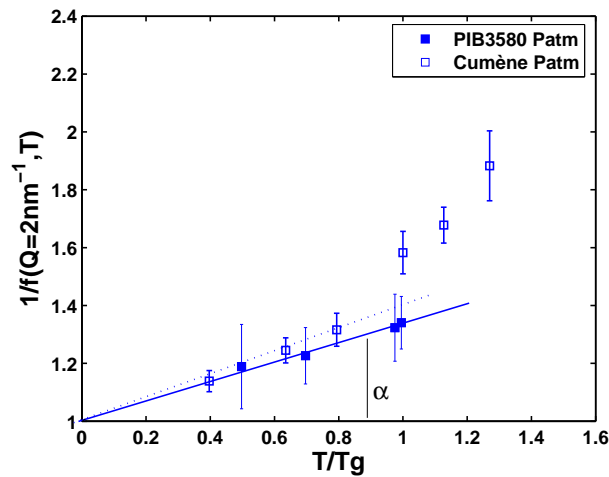


FIGURE 1.1: Inverse du facteur de non-ergodicité  $f(Q, T)$  mesuré à  $2 \text{ nm}^{-1}$  en fonction de  $T/T_g$  pour le cumène (symboles vides) et pour le PIB3580 (symboles pleins) à pression atmosphérique. Les lignes sont des ajustements des données dans la région de comportement linéaire à basse température (ligne pointillée pour le cumène et trait plein pour le PIB) régi par l'approximation harmonique. Le décrochement par rapport à cette droite avant la température de transition vitreuse, qui est surtout visible pour le cumène, est expliqué par l'existence d'une relaxation secondaire dans ce système.

La corrélation apparaissait relativement robuste lors de la comparaison de différents verres, pendant les systèmes considérés sont en général tous de fragilité intermédiaire (entre 60 et 90). Pour essayer de tester de manière plus contraignante cette corrélation, nous avons réalisé des études similaires sur le sorbitol et la décahydroisoquinoline (DHIQ) : deux liquides de fragilités particulièrement importantes. Les résultats pour tous ces systèmes ainsi que ceux proposés initialement dans l'article de [167] sont représentés un peu plus loin au côté des résultats des expériences de pression sur la figure 1.7. La confrontation à un ensemble plus

important de systèmes montre clairement l'échec de cette corrélation.

Le système le plus fragile : la DHIQ sort complètement de la corrélation proposée : il a un paramètre  $\alpha$  faible et une fragilité supérieure à 150 [144]. Cela pourrait être lié à la composition chimique de la DHIQ qui est en fait un mélange de deux isomères et à ce titre n'est pas un liquide organique simple comme les autres liquides pour lesquels la corrélation a été étudiée. Ce résultat étonnant permet cependant de soulever la question de la validité de cette corrélation et de l'utilisation abusive de la myriade de corrélations avec  $m_P$  dans la littérature, et de la manière dont nous pourrions les tester de façon plus contraignante. La meilleure façon de procéder semble être l'utilisation de la pression, dont les résultats seront présentés au paragraphe 1.3.b.

### 1.2.b Pic de Bose et densité d'états vibrationnels

Les spectres de diffusion inélastique de neutrons du cumène et du PIB sont représentés sur la figure 1.2. Ils comportent un pic élastique centré sur l'énergie nulle, une contribution quasi-élastique qui concourt à l'élargissement du pic central et est probablement liée à des relaxations rapides dans le système, et un pic inélastique situé à quelques meV appelé *pic de Bose*. Sa position en énergie (entre 1 et 5 meV en général) et son intensité sont très variables d'un système à l'autre. Les résultats présentés ici sont des mesures effectuées à la température de transition vitreuse de chaque échantillon.

Le pic de Bose est aussi visible à basse température dans le verre. Son intensité décroît avec le facteur de statistique de Bose-Einstein, mais la contribution quasi-élastique d'origine relaxationnelle est elle aussi réduite, pour cette raison le pic de Bose est souvent même mieux résolu à température plus basse.

Une corrélation a été proposée par A. Sokolov *et al.* [178] entre la fragilité isobare  $m_P$  et le paramètre  $R_{BP}$ , défini comme le rapport entre l'intensité de la diffusion quasi-élastique et celle au maximum du pic de Bose à la température de transition vitreuse. Une méthode a été proposée par Novikov *et al.* dans [133] pour déterminer la valeur du paramètre  $R_{BP}$  même dans les cas où le pic de Bose apparaît comme un simple épaulement et où le rapport n'est donc malheureusement pas bien défini à la température de transition vitreuse, du fait de l'importance de la contribution quasiélastique. On se sert alors des données basse température pour situer en énergie la position du minimum et du maximum du pic. On cherche ensuite l'intensité correspondant à ces énergies dans le spectre mesuré à la transition vitreuse pour estimer  $R_{BP}$ . Cette estimation  $R_{low}$  est souvent une sous-estimation puisque l'intensité du pic de Bose contient alors une contribution quasiélastique supplémentaire. Pour obtenir une limite supérieure  $R_{up}$ , on détermine l'amplitude du pic de Bose à partir d'un ajustement des données basse température (par une combinaison d'une Lorentzienne pour la contribution quasiélastique et d'une lognormale pour le pic Boson). On prend ensuite pour le paramètre  $R_{BP}$  la moyenne

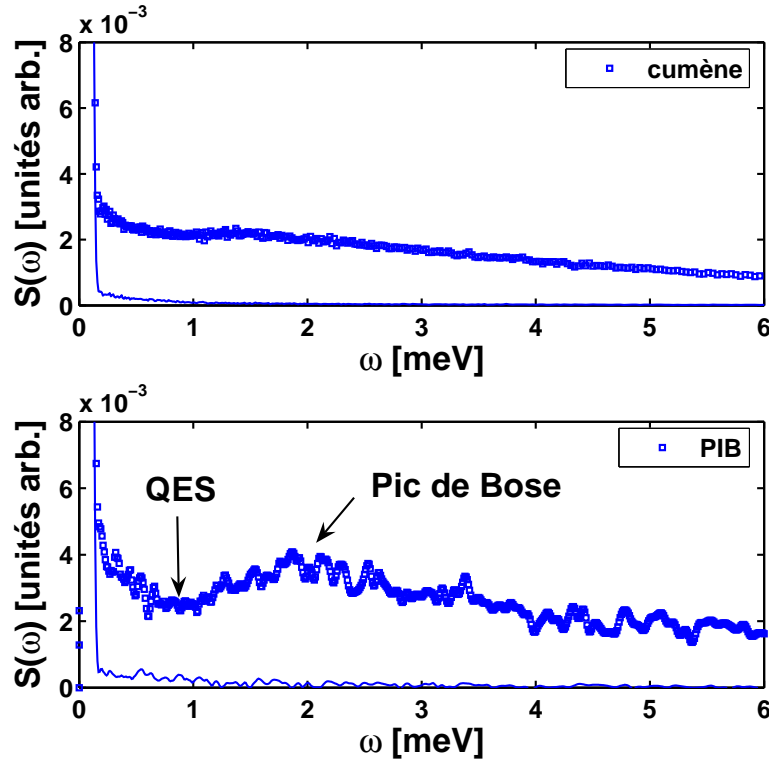


FIGURE 1.2: Figure du haut : spectre de diffusion inélastique du cumène à pression atmosphérique et à sa température de transition vitreuse ( $T_g=126\text{K}$ ) mesuré dans une cellule aluminium standard. Figure du bas : spectre similaire pour le PIB3580 à pression atmosphérique et à sa température de transition vitreuse ( $T_g=195\text{K}$ ) obtenu avec une cellule de pression. Cela explique la moins bonne statistique des données. Les traits pleins correspondent aux résolutions (spectres des échantillons mesurés à 10K dans les mêmes conditions que l'échantillon). La contribution quasiélastique (QES) et le pic de Bose sont indiqués sur la figure du PIB. Leur rapport définit le facteur  $R_{BP} = I_{QES}/I_{BP}$ .

de ces deux estimations [133]. La figure 1.3 représente les valeurs du paramètre  $R_{BP}$  de nombreux systèmes dont nous avons mesuré le facteur de structure dynamique par diffusion inélastique des neutrons en fonction de leur fragilité isobare, dont le PIB et le cumène, et la DHIQ de grande fragilité. On voit ici une possible corrélation entre le paramètre  $R_{BP}$  et la fragilité isobare  $m_P$ .

Cependant, le sens de ce facteur  $R_{BP}$  et les causes de cette relation sont loin d'être clairs. Il est parfois suggéré que le niveau du minimum  $I_{QES}$  puisse être considéré comme une estimation du niveau de Debye du système. Dans ce cas, une autre corrélation proposée par les mêmes auteurs entre le rapport  $A = \frac{g(\omega)}{g_D(\omega)}$  (densité d'états vibrationnels sur la densité d'états vibrationnels du modèle de Debye  $g_D(\omega)$ ) et la fragilité est peut être plus intéressante à considérer. Le niveau

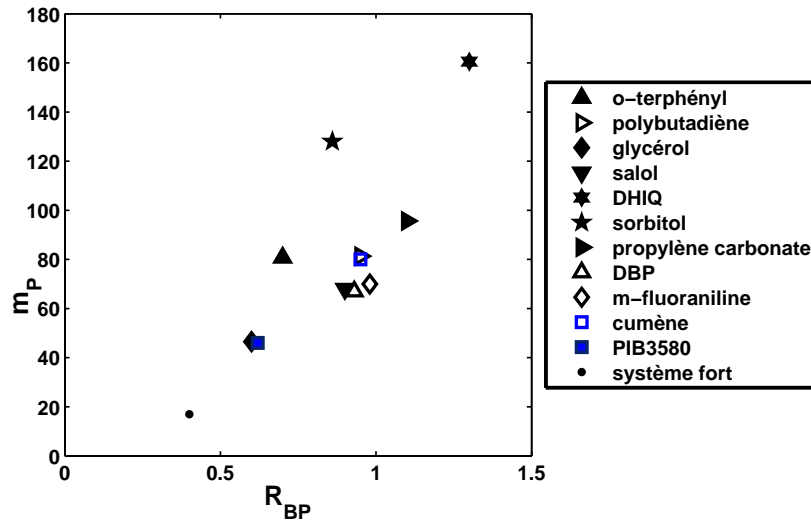


FIGURE 1.3: Facteur  $R_{BP}$  en fonction de la fragilité isobare  $m_P$  du système pour différents liquides organiques à pression atmosphérique. Les mesures sur le cumène, le PIB, le PB et la m-fluoraniline sont antérieures à ce travail.

de Debye y apparaît en effet de manière explicite. Cela ne lève pas l'ambiguïté du choix du niveau référence, puisque pour certains systèmes des signatures spectrales similaires à celles mises en évidence ici dans le verre, sont déjà visibles dans le cristal.

### 1.2.c Déplacement carré moyen

Le déplacement carré moyen  $\langle u^2 \rangle$  permet de quantifier la mobilité de l'ensemble des atomes dans un système. Il peut être obtenu à partir de mesures par rétrodiffusion de la dépendance en vecteur d'onde  $Q$  de l'intensité élastique diffusée à chaque température (suivant la méthode décrite en annexe dans B.4).

Les déplacements carré moyen du PIB et du cumène sont présentés sur la figure 1.4 en fonction de la température. On observe deux zones distinctes pour chaque échantillon : une première zone, à température inférieure à la température de transition vitreuse, où la variation du déplacement carré moyen est globalement linéaire avec la température. Dans cette zone, il existe une différence importante entre le cumène et le PIB. Dans le cas du PIB, un décrochement important de la variation linéaire initiale est visible à des températures inférieures à la température de transition vitreuse (aux environs de 150K). Ce phénomène est connu depuis

relativement longtemps dans le PIB et a été l'objet de nombreuses discussions dans la littérature. Il a été tour à tour attribué à un processus de dynamique rapide, à des rotations des groupes latéraux méthyles et à une relaxation secondaire lente  $\beta$  Johari-Goldstein, sans qu'aucune réponse claire quant à la nature réelle de la contribution ait pu être apportée [67, 64, 15, 145, 42].

Par ailleurs, aux environs de la température de transition vitreuse (mesurée à des temps bien plus longs que la résolution temporelle de l'instrument par calorimétrie par exemple) la pente de la courbe augmente fortement : les atomes gagnent beaucoup de mobilité lors du passage du verre au liquide. Cette observation est une des premières qui ont laissé entrevoir une relation possible entre la dynamique lente et le dynamique rapide [28].

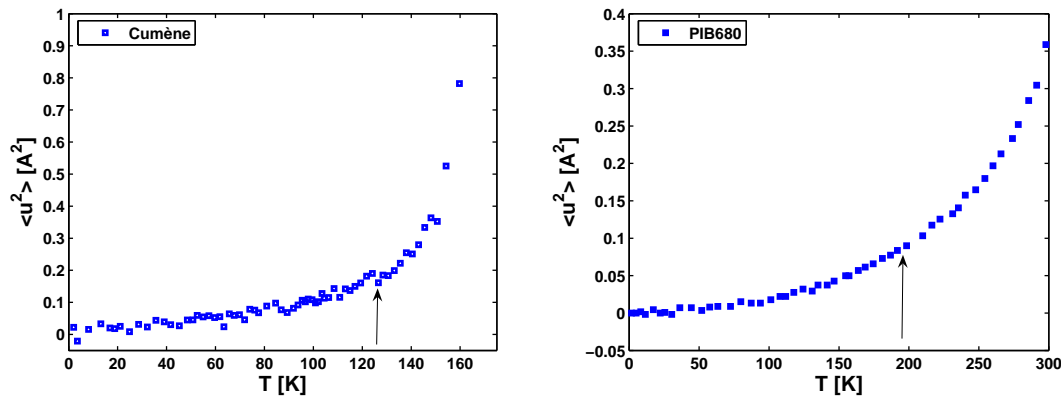


FIGURE 1.4: A gauche : déplacement carré moyen en fonction de la température pour le cumène à pression atmosphérique. A droite : mêmes données pour le PIB680. Les températures de transition vitreuse sont indiquées par des flèches.

Une corrélation a été proposée entre la pente du déplacement carré moyen en fonction de la température juste au-dessus de la température de transition vitreuse et la fragilité. La figure 1.5 permet une comparaison directe des pentes près de  $T_g$  du déplacement carré moyen pour les deux systèmes que nous avons étudiés. On peut y voir que la pente du cumène est comparable à celle du PIB680 entre  $T/T_g=1$  à 1,1. Ceci est cohérent avec les valeurs comparables des fragilités des deux échantillons. La fragilité du cumène est de 90, celle du PIB680 de 80 environ. Les résultats présentés ici correspondent à deux mesures réalisées sur des instruments différents mais qui ont la même résolution temporelle, on peut donc effectuer sans difficulté la comparaison.

La contribution supplémentaire au déplacement carré moyen du PIB rend cependant ce recalage un peu difficile. La comparaison entre deux systèmes complètement différents chimiquement est en effet parfois rendue difficile par l'existence de contributions particulières à un système donné (comme la contribution de la

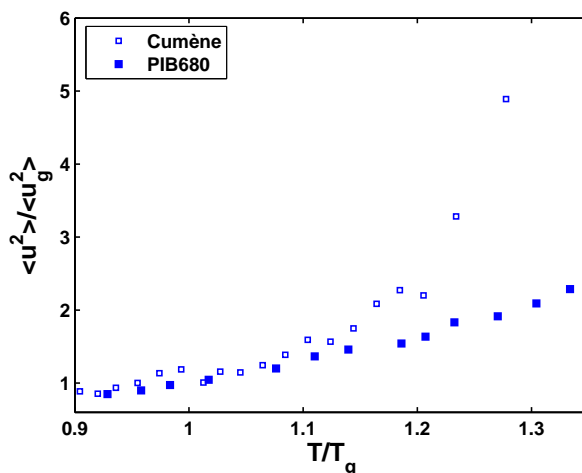


FIGURE 1.5: Déplacement carré moyen en fonction de la température pour le cumène et le PIB680 à pression atmosphérique recalées en  $T/T_g$  et  $\langle u^2 \rangle / \langle u_g^2 \rangle$ .

rotation du groupement méthyle ici par exemple), il peut donc être très intéressant de travailler sur un seul système sous pression pour éviter ce genre de problèmes.

## 1.3 Effet de la pression

Travailler sous pression permet de comparer différents états d'un même système. La pression modifie la fragilité du système ainsi qu'un certain nombre de ses propriétés physiques. Nous avons pu voir (dans le dernier chapitre de la partie précédente de ce travail) que la pression a une influence plus ou moins importante sur le nombre de molécules dynamiquement corrélées à la température de transition vitreuse, suivant le système considéré. Nous allons voir ici son influence sur les propriétés physiques du système qui nous intéressent après un bref rappel sur l'effet de la pression sur la fragilité dans le cas particulier de nos deux systèmes PIB et cumène.

### 1.3.a Fragilité et température de transition vitreuse

La pression influence la température de transition vitreuse et la fragilité du système mais de manière plus ou moins importante. Un certain nombre de concepts liés aux études sous pression ont déjà été définis dans le chapitre 4 de la partie 2, nous nous contenterons donc ici d'ajouter quelques informations quantitatives sur nos systèmes.

La température de transition vitreuse du cumène change d'environ 9K par kbar et sa fragilité isobare diminue quand on augmente la pression pour atteindre



72 à 3kbar contre environ 90 à pression atmosphérique (les détails de l'obtention de ces estimations sont donnés dans [129, 131]).

La dépendance en pression de la température de transition vitreuse du PIB3580 est estimée à 10K par kbar [37]. La fragilité isobare du PIB3580 n'a pas pu être estimée facilement. Les mesures de spectroscopie diélectrique sous pression qui représentent la méthode de choix pour mesurer l'évolution en pression de la fragilité sont en effet rendues difficiles dans ce système par son moment dipolaire quasi-nul. Nous n'avons donc pas d'information quantitative pour ce système, cependant des estimations donnent sa fragilité  $m_P$  à peu près constante avec la pression (aux barres d'erreur près).

Nous disposons donc de deux échantillons de nature chimique très différente, un liquide moléculaire, le cumène, et un polymère, le PIB.

### 1.3.b Facteur de non-ergodicité

Nous nous sommes servis de la pression comme paramètre extérieur supplémentaire pour tester la corrélation proposée par Scopigno *et al.* dans [167] entre le paramètre  $\alpha$  issu du facteur de non-ergodicité mesuré par diffusion inélastique de rayons X et la fragilité. L'idée est de quantifier l'impact sur le facteur de non-ergodicité de la pression. La figure 1.6 représente l'inverse du facteur de non-ergodicité en fonction de  $T/T_g(P)$  pour le cumène et le PIB3580 à pression atmosphérique et à haute pression.

Le facteur de non-ergodicité à une température donnée n'est quasiment pas affecté par la pression dans le cas du PIB3580 et du cumène. Cependant le paramètre  $\alpha$  est calculé après recalage à la température de transition vitreuse et fait donc intervenir une dépendance en pression supplémentaire à celle du facteur de non-ergodicité : celle de la température de transition vitreuse. La conséquence de ceci est une augmentation systématique de  $\alpha$  avec la pression dans tous les systèmes que nous avons étudiés [131]. La figure 1.6 illustre cette augmentation de  $\alpha$  avec la pression pour le cumène et le PIB3580. D'autres données existent dans la littérature concernant l'*o*-terphényl [119] et le dibutylphtalate [117] : leur facteur de non-ergodicité sont eux aussi invariants avec la pression et donc leur paramètre  $\alpha$  augmente, ce qui confirme ces résultats. La figure 1.7 permet de comparer la valeur du paramètre  $\alpha$  et de la fragilité des systèmes que nous avons étudiés à la fois sous pression atmosphérique et à haute pression. Elle souligne la non-validité de cette corrélation sous pression : avec la pression le paramètre  $\alpha$  augmente toujours quelle que soit la variation de la fragilité isobare de l'échantillon.

Dans le cadre des études sous pression, la corrélation attendue d'après le travail de Scopigno *et al.* n'est pas retrouvée. Le paramètre  $\alpha$  ne contient donc aucune information sur le mécanisme qui gouverne la dépendance en pression de la fragilité. On peut imaginer que la corrélation entre la fragilité et  $\alpha$  dans une bonne partie des liquides moléculaires à pression atmosphérique traduit sans doute une

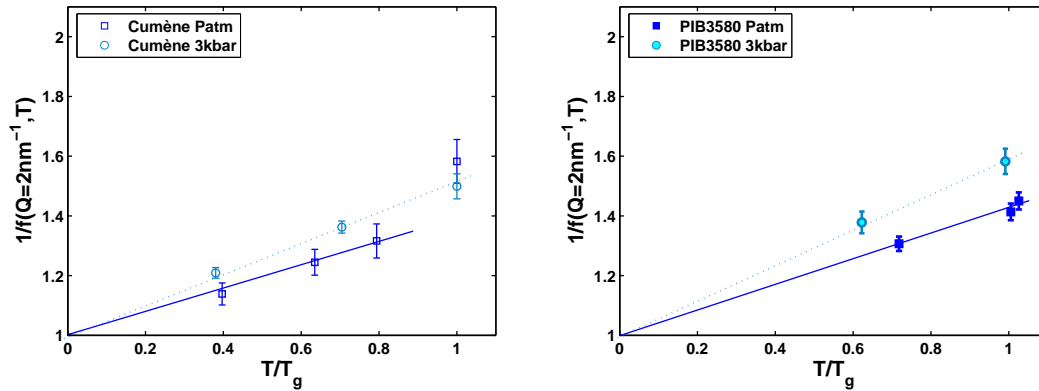


FIGURE 1.6: Inverse du facteur de non-ergodicité  $f(Q, T)$  à  $2 \text{ nm}^{-1}$  en fonction de  $T/T_g$  pour le cumène à gauche et pour le PIB3580 à droite à pression atmosphérique et à 3 kbar. Les traits soulignent la variation linéaire à basse température.

corrélation entre une partie seulement de  $m_P$  et  $\alpha$  (contribution de la densité seule par exemple). Une étude plus détaillée de cette corrélation dans le cas des polymères est présentée au chapitre suivant.

Les spectres de diffusion inélastique de rayons X permettent d'obtenir la vitesse du son du système à chaque température et chaque pression à partir de la fréquence du maximum des pics Brillouin. Nous avons représenté sur la figure 1.8 la dépendance en température de la vitesse du son à pression atmosphérique et 3 kbar pour le cumène et le PIB3580.

Pour le cumène, la vitesse du son est quasiment constante avec la température à 3kbar (le système est alors vitreux sur toute la gamme de température), alors qu'elle diminue à haute température pour les mesures à pression atmosphérique. Par ailleurs, la valeur de la vitesse du son dans le verre est très peu sensible à la pression.

Dans le cas du PIB, on voit nettement une augmentation de la vitesse du son de  $2400 \text{ m.s}^{-1}$  à pression atmosphérique à température ambiante à  $3400 \text{ m.s}^{-1}$  à la même température mais à 3 kbar, qui est représentée sur la partie droite de la figure 1.8.

### 1.3.c Pic de Bose et densité d'états vibrationnels

Nous présentons sur les figures 1.9 et 1.10 des résultats de diffusion inélastique de neutrons obtenus antérieurement à ce travail sur le cumène et le PIB3580 à haute pression et pression atmosphérique. Ces données montrent une importante diminution de l'amplitude du pic de Bose et une augmentation de sa fréquence avec la pression. Les résultats sont aussi présentés récalés en énergie par l'énergie

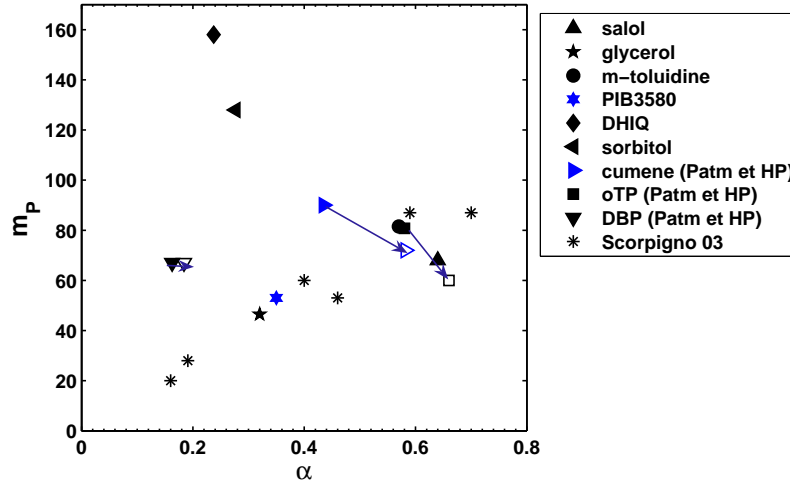


FIGURE 1.7: Fragilité isobare  $m_P$  en fonction du paramètre  $\alpha$  pour différents liquides. Les symboles pleins correspondent à des données à pression atmosphérique, les symboles vides à haute pression et les étoiles les données issues de l'article [167]. Les flèches symbolisent le sens d'augmentation de la pression pour les systèmes où les données étaient disponibles.

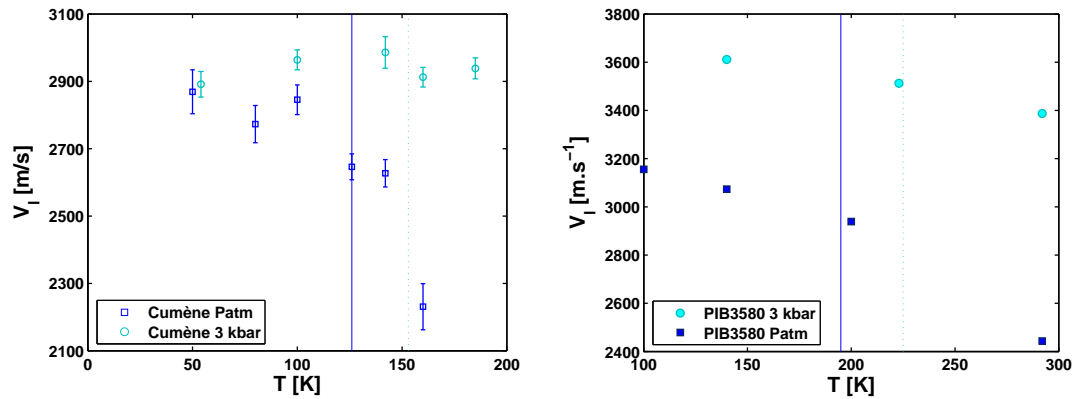


FIGURE 1.8: Vitesse du son longitudinale en fonction de la température à pression atmosphérique et à 3 kbar, pour le cumène à gauche et pour le PIB3580 à droite. Les lignes verticales situent les températures de transition vitreuse (ligne pleine à pression atmosphérique, ligne pointillée à haute pression)

du maximum du pic de Bose  $\omega_{BP}$  et en intensité par l'intensité correspondant à cette énergie  $S(\omega_{BP})$ . On peut alors voir que la forme du pic de Bose à la

température de transition vitreuse est inchangée avec la pression pour ces deux échantillons, de même la contribution quasi-élastique n'est pas influencée.

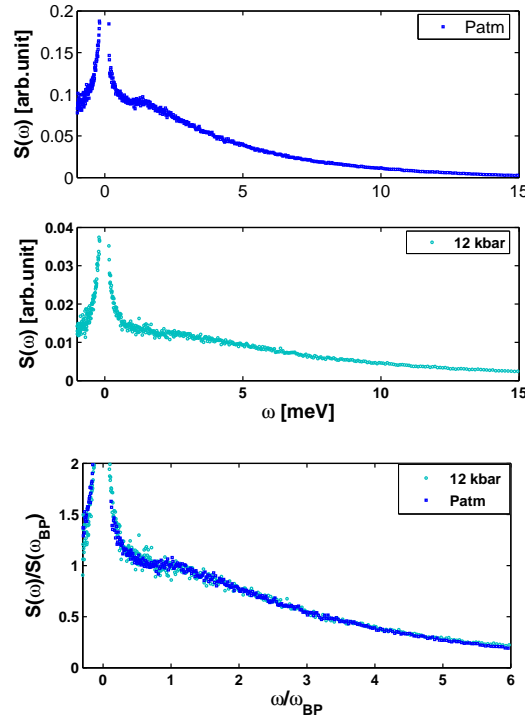


FIGURE 1.9: En haut : Facteur de structure dynamique mesuré par INS pression atmosphérique et 12 kbar pour le cumène, mesures effectuées à la température de transition vitreuse correspondant à chacune des pressions, soit respectivement  $T_g(\text{Patm})=126\text{K}$  et  $T_g(12\text{kbar}) \approx 216\text{K}$ . En bas : Facteur de structure dynamique à pression atmosphérique et 12 kbar pour le cumène recalés en énergie  $\omega/\omega_{BP}$  et en intensité  $S(\omega)/S(\omega_{BP})$

Le paramètre  $R_{BP}$ , dont nous avons étudié la corrélation à la fragilité pour de nombreux liquides dans la figure 1.3 peut être aussi calculé sous pression. Cependant les figures précédentes 1.9 et 1.10 montrent clairement que la forme du pic de Bose et notamment l'intensité relative de la contribution quasiélastique par rapport à l'intensité du pic de Bose se conservent sous pression et ceci pour les deux systèmes que nous avons étudiés. Le paramètre  $R_{BP}$  est donc inchangé sous pression, quelle que soit la variation de la fragilité isobare  $m_P$ . De par cette observation il semble plutôt relié à la fragilité isochore  $m_\rho$  qui est elle aussi constante à  $T_g$  [130].

Une étude plus complète de l'influence de la pression sur le pic de Bose dans le verre et qui détaille notamment l'évolution du niveau de Debye avec la pression a

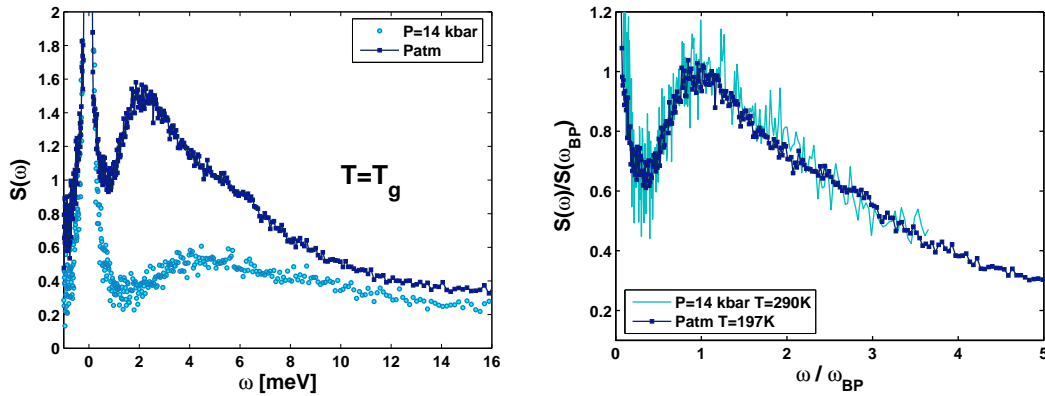


FIGURE 1.10: A gauche : Facteur de structure dynamique mesuré par INS à pression atmosphérique et 14 kbar pour le PIB3580 à la température de transition vitreuse correspondant à chacune des pressions soit  $T_g(\text{Patm})=195\text{K}$  et  $T_g(12\text{kbar})\approx 290\text{K}$ . Les courbes sont corrigées du facteur de Bose pour tenir compte de la différence en température et pouvoir les représenter sur la même échelle. A droite : même courbes recalées en énergie  $\omega/\omega_{BP}$  et en intensité  $S(\omega)/S(\omega_{BP})$ .

été réalisée dans [131]. Le pic de Bose du PIB3580 y a été étudié à 140K sous différentes pressions. La première conclusion de ce travail est que la forme du pic de Bose n'est pas affectée par la pression bien que son énergie augmente avec la pression, et ce plus vite que tous les autres modes longitudinaux et transverses mesurés par d'autres techniques (Brillouin sous haute pression). Une des conséquences est que l'intensité relative de la densité d'états vibrationnels par rapport au niveau de Debye  $g(\omega)/g(\omega_D)$  augmente avec la pression. Ces conclusions contredisent un certain nombre d'études sur d'autres systèmes qui interprétaient le déplacement en fréquence du pic de Bose sous pression comme la disparition de certains modes [89, 88, 97, 98] (ce qui n'est pas le cas ici puisque la forme du pic est conservée sous pression, le pic est seulement décalé), ou qui ont suggéré que les modifications du pic de Bose sous pression puissent être entièrement reliées aux changements de constantes de force macroscopique (ce qui impliquerait que le niveau du pic de Bose sur le niveau de Debye soit une constante avec la pression) ce qui n'a pas été observé pour le PIB, ni pour le cumène [175].

### 1.3.d Déplacement carré moyen

Nous présentons ici l'effet de la pression sur le déplacement carré moyen du cumène (figure 1.11). La température de transition vitreuse est modifiée avec la pression, donc la température à laquelle le changement de pente du déplacement carré moyen a lieu est décalée entre les deux pressions. Les formes de deux courbes sont très semblables, ce qui est clairement visible en les recalant par la température

de transition vitreuse (à chaque pression) et un facteur de correction en intensité, qui d'après certains modèles (comme le "shoving model") peut être relié à la densité par une variation en  $\rho^{-2/3}$  (calculée ici à partir de données de PVT de la littérature [25]).

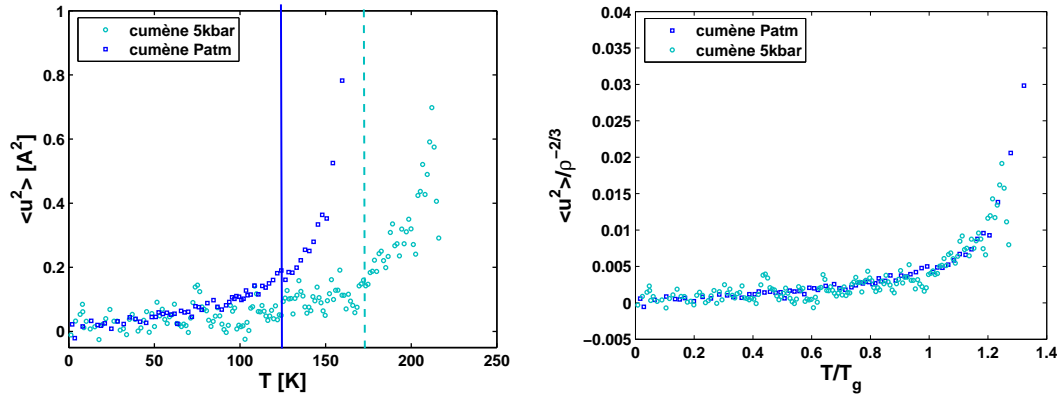


FIGURE 1.11: A gauche : déplacement carré moyen en fonction de la température pour le cumène à pression atmosphérique et sous 5 kbar. Les lignes verticales situent la température de transition vitreuse à pression atmosphérique (bleue continue) et à 5kbar (turquoise pointillée). A droite : même données mais recalées en  $T/T_g$  et  $\langle u^2 \rangle / \rho^{-2/3}$ .

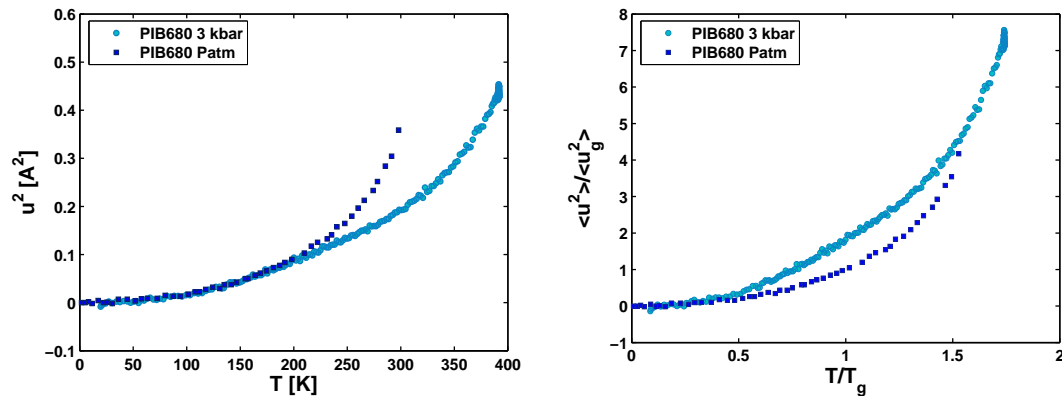


FIGURE 1.12: A gauche : déplacement carré moyen en fonction de la température pour le PIB680 à pression atmosphérique et sous 3 kbar. A droite : même données mais recalées en  $T/T_g$  et  $\langle u^2 \rangle / \langle u_g^2 \rangle$ .

La figure 1.12 montre la dépendance en pression du déplacement carré moyen dans le cas du PIB680. L'évolution est similaire à celle observée pour le cumène : décalage de la température de transition vitreuse sous pression. Cependant, la contribution d'un autre processus de relaxation présentant une dépendance en

pression distincte de celle de la relaxation  $\alpha$  apparaît clairement lors du recalage en  $T/T_g$ . La sensibilité différente à la pression de la relaxation  $\alpha$  et de cette contribution basse température incite à penser qu'elle doit être liée à la rotation des groupements méthyles ou à la relaxation  $\beta$  lente [64]. L'existence de cette contribution indépendante de la pression fait que le recalage en  $T/T_g$  et  $\langle u^2 \rangle / a^2$  ne donne pas deux courbes similaires comme c'était le cas pour le cumène (voir sur la partie droite de la figure 1.12).

## Conclusion

Si les corrélations proposées dans la littérature entre les paramètres  $\alpha$  et  $R_{BP}$  et la fragilité sont en général bien vérifiées dans les liquides organiques usuels à pression atmosphérique (même si parfois pour les liquides les plus fragiles des écarts sont déjà observés), il semble qu'elles ne soient pas valides pour un même système étudié sous différentes pressions. Nous avons effectivement regroupés ici des résultats pour deux systèmes dont la fragilité varie sous pression, et nous n'avons vu aucune influence de la pression sur le paramètre  $R_{BP}$  et une augmentation systématique de  $\alpha$ . Une étude plus poussée des contributions de densité et température a toutefois permis d'établir un lien entre  $R_{BP}$  et  $m_\rho$  la fragilité isochore [130].

Afin de poursuivre cette étude, dans des conditions expérimentales généralement plus faciles et de la généraliser à d'autres types de systèmes, nous avons choisi de nous intéresser dans ce travail à l'impact de la longueur de la chaîne de systèmes polymériques sur ces corrélations. Ce travail est présenté dans le chapitre suivant pour deux systèmes : le polyisobutylène et le polystyrène.

# Chapitre 2

## Effet de la masse molaire et de l'architecture sur les propriétés du verre

### Sommaire

---

<b>2.1</b>	<b>Présentation des systèmes étudiés</b>	<b>160</b>
2.1.a	Polystyrène	160
2.1.b	Polyisobutylene	162
<b>2.2</b>	<b>Transition vitreuse et fragilité</b>	<b>162</b>
2.2.a	Température de transition vitreuse	162
2.2.b	Densité à température constante et à la température de transition vitreuse	165
<b>2.3</b>	<b>Facteur de non-ergodicité et vitesse du son</b>	<b>167</b>
2.3.a	Conditions expérimentales	167
2.3.b	Résultats bruts	168
2.3.c	Conséquences sur la vitesse du son et le niveau de Debye	171
2.3.d	Conséquences sur le facteur de non-ergodicité	173
2.3.e	Comparaison à d'autres résultats de la littérature	174
<b>2.4</b>	<b>Déplacement carré moyen</b>	<b>177</b>
2.4.a	Conditions expérimentales	177
2.4.b	Résultats à différentes masses molaires	178
2.4.c	Quelle relation entre la fragilité et l'étirement de la relaxation ?	180
2.4.d	Effet de l'architecture	181
<b>2.5</b>	<b>Pic de Bose et densité d'états vibrationnels</b>	<b>183</b>
2.5.a	Conditions expérimentales	183
2.5.b	Résultats expérimentaux	183
2.5.c	Effet de l'architecture	186

---



Dans ce chapitre, nous allons étudier l'effet sur les propriétés du verre et du liquide surfondu de la longueur et de l'architecture des chaînes de polymères. Nous nous intéresserons plus particulièrement aux possibles corrélations entre dynamique lente et dynamique rapide et à leur évolution avec la longueur de la chaîne d'un polymère. Pour cela, nous nous avons travaillé sur deux polymères très étudiés dans la littérature : le polyisobutylène (PIB) et le polystyrène (PS), qui sont connus pour montrer des évolutions en masse molaire différentes, notamment pour l'amplitude de la variation de la température de transition vitreuse, leur fragilité...

## 2.1 Présentation des systèmes étudiés

### 2.1.a Polystyrène

Le polystyrène est un échantillon de choix pour ce type d'étude puisque sa synthèse par polymérisation anionique contrôlée permet d'obtenir des échantillons très monodisperses (du moins pour les chaînes linéaires). D'autre part, ce type de synthèse permet d'envisager de synthétiser des polystyrènes non linéaires : cycliques et en étoiles, par exemple.

Les échantillons de PS linéaires étudiés ont tous été achetés chez Scientific Polymer Products, leurs caractéristiques sont présentées dans le tableau 2.1. Quand aux échantillons cycliques, les masses molaires dont nous disposons sont :  $4600\text{g.mol}^{-1}$  (l'échantillon de P. Santangelo décrit dans [158]) et  $12500\text{g.mol}^{-1}$  (nommé HA50),  $44000\text{g.mol}^{-1}$  (nommé HA49) et  $106000\text{g.mol}^{-1}$  (nommé PS2829) fournis par G. McKenna [115]. Nous avons estimé les fragilités des polymères cycliques à partir de données de DSC de S. Simon [172], celles des polymères linéaires proviennent de nos propres mesures sur DSC.

Echantillons	Mn ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	Mw ( $\text{kg.mol}^{-1}$ )	Mw/Mn	nominal $T_g$ (K)	fragility m
PS820	0,740	0,820	1,11	283	63
PS5110	4,76	5,11	1,07	358	102
PS16k	15,8	16,7	1,05	366	126
PS97k	97	97,4	1,01	373,5	132
PScyc4600	4,4	4,6	1,06	374	148
PScyc12k	9,6	12,5	1,3	373,5	
PScyc44k	40,7	44	1,08	373,5	130
PScyc106k	93,8	106	1,13	374,3	100

TABLE 2.1: Description des échantillons

## PS cycliques

L'obtention de macromolécules cycliques, c'est-à-dire dont les deux extrémités sont reliées (et qui n'ont donc aucun bout de chaînes), présentent des difficultés majeures en terme de synthèse. La réaction de fermeture de la chaîne entre en concurrence avec d'autres réactions (type dimérisation des chaînes) dont la probabilité d'avoir lieu est plus élevée. Une fois les conditions de synthèse permettant d'obtenir le macrocycle avec un rendement suffisant, trouvées il reste le problème crucial de la purification de l'échantillon. On obtient, en effet, en général un mélange de chaînes linéaires et cycliques de différentes masses molaires, mais ayant des propriétés physiques très proches (les interactions intermoléculaires sont les mêmes). Il est difficile de les différencier par les méthodes usuelles de séparation ou de caractérisation comme la chromatographie d'exclusion stérique (GPC). Celle-ci n'utilise en effet qu'un critère stérique, comme son nom l'indique, pour la séparation de chaînes : les macromolécules sont séparées en fonction du volume qu'elles occupent.

Malgré toutes ces difficultés, le défi de la synthèse de macromolécules cycliques a été relevé depuis longtemps, notamment dans le cas du polystyrène. Les échantillons cycliques présentent en effet un grand intérêt théorique puisqu'une grande partie de la dynamique des polymères est expliquée en terme d'effets de bouts de chaînes. Les systèmes cycliques n'en possédant pas, ils semblent idéaux pour tester les modèles de la dynamique (reptation par exemples ou température de transition vitreuse...). Les macromolécules étoilées présentent quant à elle un excès de bouts de chaînes par rapport aux macromolécules linéaires et sont à ce titre tout aussi intéressantes.

Différentes techniques expérimentales ont été proposées dans la littérature pour synthétiser et caractériser au mieux les échantillons de PS cycliques [72, 153, 146, 70, 106, 7, 8]. De grandes questions restent toutefois ouvertes quant à la pureté de ces échantillons et à son influence sur les propriétés du polymère [111, 80, 114, 26]. Il a été notamment montré que les propriétés physiques (type propriétés viscoélastiques) peuvent dépendre fortement de la qualité des échantillons [115]. Quand on travaille avec des macrocycles, l'autre problème méritant d'être pris en considération est la configuration des cycles obtenus. Suivant la géométrie de la chaîne à l'instant de la réaction permettant la fermeture du cycle, on peut en effet obtenir un cycle présentant plus ou moins de noeuds définitifs. Le nombre de boucles et leur longueur ne sont pas maîtrisées lors de la synthèse et dépendent apparemment de la taille de la chaîne et de la qualité du solvant utilisé. L'effet de ces noeuds sur la dynamique n'est pas évident à prédire. Nous sommes partis de ces études et des échantillons apparemment relativement purs (en tout cas en terme de propriétés viscoélastiques) qui nous ont été fournis par G. McKenna pour étudier l'effet de l'architecture sur la dynamique des polymères à l'approche de la transition vitreuse.

### 2.1.b Polyisobutylene

Nous avons étudié des échantillons de polyisobutylène (PIB) de masses molaires 680 et 3580 g.mol<sup>-1</sup> et de polydispersités respectives  $I_p = 1,06$  et 1,23, achetés chez Polymer Standard Service, ainsi qu'un PIB de grande masse molaire 500kg.mol<sup>-1</sup> de polydispersité 2,5 de chez Sigma Aldrich et la chaîne plus courte 1190g.mol<sup>-1</sup> ( $I_p = 1,08$ ) fourni par A. Sokolov.

L'indice de polydispersité des échantillons de PIB est généralement plus élevé que celui des échantillons de PS à cause de la méthode de synthèse qui est beaucoup moins précise au niveau du contrôle de la masse molaire obtenue. Il a aussi été remarqué au cours des expériences que deux lots d'échantillons de PIB différents par la nature chimique de leurs bouts de chaînes peuvent présenter des propriétés relativement différentes. Nous avons donc travaillé au cours de cette étude sur des échantillons possédant toujours les mêmes bouts de chaînes et issus des mêmes synthèses, afin d'éviter ce genre de problèmes.

## 2.2 Transition vitreuse et fragilité

Avant de poursuivre l'étude des propriétés des verres et des fondus de polymères, nous allons résumer dans ce paragraphe quelques résultats de la littérature concernant la relaxation structurale et sa dépendance en masse molaire et architecture des chaînes. Nous présenterons aussi quelques résultats de thermodynamiques qui trouveront leur importance par la suite dans la compréhension de nos observations.

### 2.2.a Température de transition vitreuse

La dépendance en masse molaire de la température de transition vitreuse, représentée sur la figure 2.1 pour le PS et le PIB. Elle est typique des systèmes polymériques et est généralement expliquée par une diminution de la densité de bouts de chaînes avec l'augmentation de la masse molaire. Ces bouts de chaînes seraient à l'origine du "volume libre". Une chaîne plus courte, possède plus de bouts de chaînes par monomères et donc plus de volume libre, et reste mobile jusqu'à une température plus basse. La température de transition vitreuse est donc plus élevée pour une chaîne longue que pour une chaîne courte.

La différence de température de transition vitreuse entre les chaînes les plus courtes et les chaînes les plus longues de PS est très importante : elle dépasse la centaine de Kelvin. L'amplitude de variation de la température de transition vitreuse du PIB est bien moindre (environ 20K).

Si l'augmentation de la température de transition vitreuse avec la masse molaire et sa saturation sont des faits bien établis 2.1, l'explication de l'origine physique de cette augmentation est beaucoup plus controversée. Certains modèles

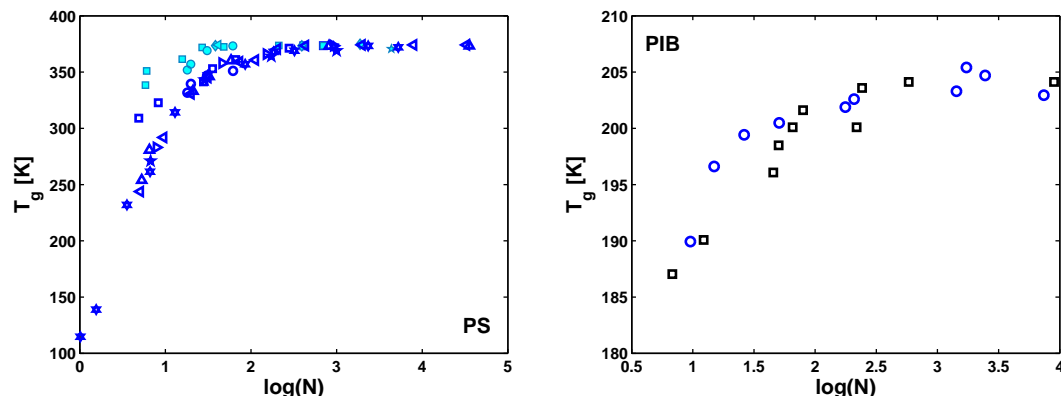


FIGURE 2.1: A gauche : Dépendance en nombre de monomères par chaîne ( $N$ ) de la température de transition vitreuse des échantillons de polystyrène linéaires (symboles bleus et vides) et cycliques (symboles turquoise pleins). Résultats obtenus à partir de données de DSC : les carrés par Alberty *et al.* [8], les losanges par Simon *et al.* [172], les ronds par Rique *et al.* [146], les triangles pointant à gauche Santangelo *et al.* [158] et ceux pointant à droite obtenus à partir de nos données. Les triangles pointant vers le haut et les hexagones proviennent de données de spectroscopie diélectrique (Roland *et al.* [149] et de Hintermeyer *et al.* [81]). Les pentagones correspondent à des données spectroscopie mécanique de Robertson *et al.* [147]. A droite : dépendance en masse molaire de la température de transition vitreuse du PIB. Données issues de [47] (carrés noirs) et nos mesures de DSC (ronds bleus).

reposent sur la quantité de volume libre ou le caractère gaussien de la chaîne et prédisent une variation continue en masse molaire. D'autres prédisent trois domaines de variation liés à la dynamique mise en jeu aux longueurs de chaînes considérées (passage d'une molécule à un polymère qui suit la dynamique de Rouse, puis à un polymère enchevêtré qui a un mouvement de reptation), une discussion à ce sujet est présentée par Hintermeyer *et al.* dans [81].

Par ailleurs, le saut de capacité calorifique molaire  $\Delta C_p$  à la température de transition vitreuse diminue quand la longueur de la chaîne s'allonge pour le PS, alors que  $\Delta C_p$  est à peu près constant pour le PIB (du fait de la faible différence de température de transition vitreuse entre les chaînes courtes et longues).

### Fragilité

De nombreuses mesures du temps de relaxation en fonction de la température pour différentes tailles de chaînes de PS existent dans la littérature. Nous avons choisi de présenter ici des données de spectroscopie diélectrique réalisées sur une grande gamme de masse molaire par une seule équipe [81] pour en faciliter la comparaison. Les figures 2.2 présentent cette évolution des temps de relaxation

de chaînes de différentes longueurs en fonction de la température et de la température recalée par les températures de transition vitreuse de chaque longueur de chaîne. La figure de droite permet de visualiser le changement de la fragilité avec la longueur de la chaîne : elle augmente avec la masse molaire dans le cas du polystyrène.

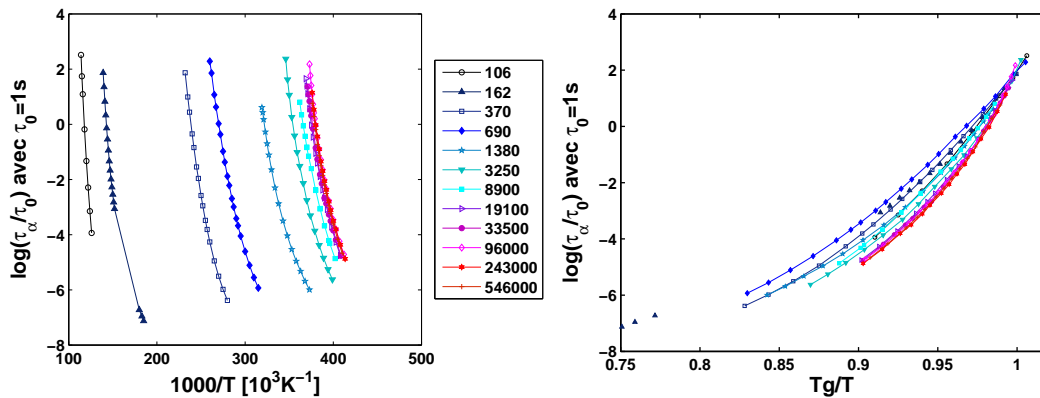


FIGURE 2.2: A gauche : Temps de relaxation en fonction de la température pour des échantillons de PS de différentes masses molaires, données tirées de [81]. A droite : représentation d'Angell des mêmes données. La légende donne les masses molaires en masse des différents échantillons du monomère à des chaînes très longues.

Pour le polystyrène, une quantité impressionnante de mesures de fragilité est disponibles dans la littérature, dont nous avons représenté une partie sur la figure 2.3 pour souligner les problèmes de dispersion des points. L'erreur commise sur la détermination de la fragilité est toujours relativement importante [132]. Suivant les jeux de données utilisées, on obtient une variation plus ou moins importante de la fragilité du PS avec la masse molaire. Les données de diélectrique de Hintermeyer [81] présentent par exemple une variation relativement faible de la fragilité pour le PS (de 72 à 122) avec la masse molaire quand d'autres voient des variations beaucoup plus importantes de 60 à 180.

Les données de fragilité du PIB que nous avons utilisées proviennent de différentes sources. Un article couvrant largement la question de la dépendance en masse molaire de la fragilité du PIB a été écrit par K. Kunal *et al.*[105]. Des mesures de la fragilité y ont été réalisées à partir de différentes techniques. Elles s'entendent toutes à montrer que la fragilité du PIB diminue avec sa masse molaire, mais les chiffres peuvent différer de manière importante suivant la technique utilisée et le temps caractéristique de la mesure. Ayant déjà souligné l'importance de la nature des bouts de chaînes sur la dynamique du PIB, nous avons choisi de conserver les données de la littérature concernant vraiment des échantillons chimiquement similaires aux nôtres. La fragilité du PIB680 a été mesurée par spectroscopie mécanique (à 100s) à 80 [38], celle du PIB500k de plus grande masse

molaire a été mesurée par spectroscopie diélectrique à 46 [137] à 100s. Les valeurs présentées ici sont relativement différentes de celles de [105] pour les mêmes techniques mais elles correspondent à un temps caractéristique choisi pour  $T_g$  de 100s contre 1s dans [105], on s'attend donc à cet écart. Afin de rester avec des mesures autour de 100s, nous avons décidé d'utiliser les valeurs obtenues dans [105] par DSC pour les masses molaires intermédiaires (la valeur pour le PIB3580 est le fruit d'une interpolation entre les deux masses molaires qui l'encadrent).

On peut dire sans hésitation d'après les données que les tendances de variation de la fragilité avec la masse molaire sont opposées pour le PS et le PIB.

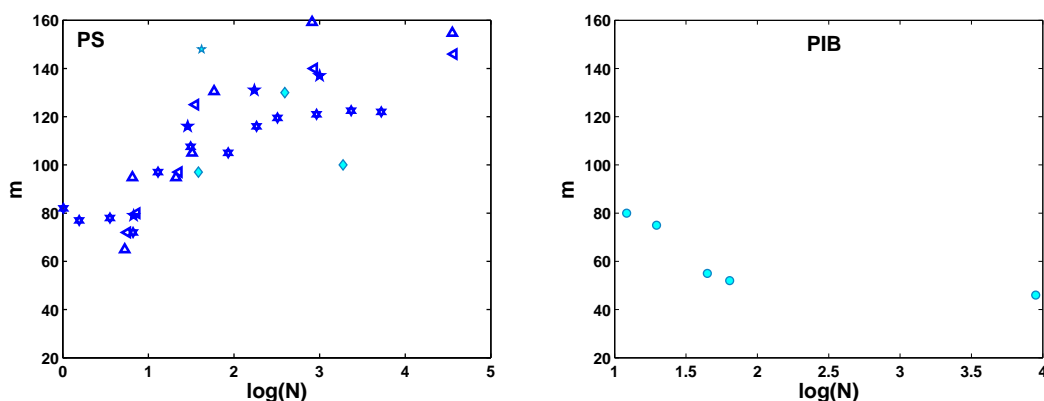


FIGURE 2.3: A gauche : Dépendance en masse molaire de la fragilité des échantillons de polystyrène linéaires (symboles bleus et vides) et cycliques (symboles turquoise pleins). Les losanges [172] et les triangles pointant à gauche [158] sont obtenus à partir de données de DSC. Les triangles pointant vers le haut [149] et les hexagones [81] proviennent de données de spectroscopie diélectrique. Les pentagones correspondent à des données spectroscopie mécanique de Robertson *et al.* [147]. A droite : dépendance en masse molaire de la fragilité du PIB, voir la discussion dans le texte pour plus de détails sur les valeurs choisies.

### 2.2.b Densité à température constante et à la température de transition vitreuse

La dépendance en masse molaire de la densité d'un polymère à température donnée est bien connue. On observe une augmentation de la densité avec la masse molaire et une saturation de cette valeur pour les chaînes les plus longues. L'exemple du PS est donné sur la figure 2.4. L'amplitude de la variation de la densité dépend évidemment du polymère considéré, mais le comportement observé dans le cas du PIB est tout-à-fait similaire.

Comme nous nous intéressons à la transition vitreuse et aux valeurs d'un certain nombre de grandeurs le long de la ligne de transition vitreuse, il peut

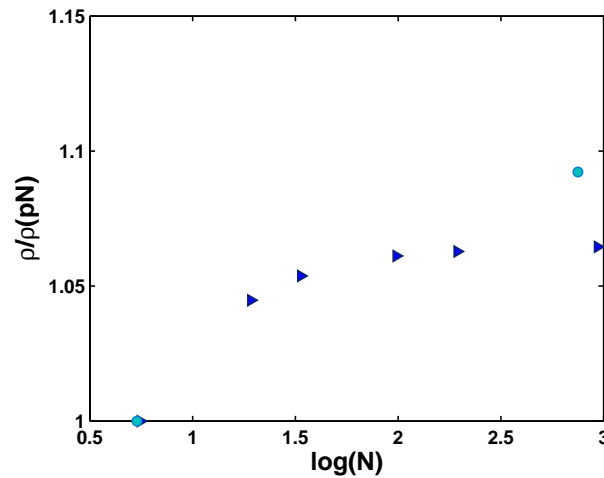


FIGURE 2.4: Densité en fonction de la longueur de la chaîne pour le PS à 293K normalisée par la valeur de la chaîne la plus courte  $\rho(PN) = 1,01\text{g.cm}^{-3}$  pour  $M_w = 580\text{g.mol}^{-1}$ . Données issues de l'article de Gray *et al.* [79]. Pour le PIB, valeurs de la densité à 303K normalisées à la densité de la chaîne la plus courte  $\rho(PN) = 0,83\text{g.cm}^{-3}$  à  $300\text{g.mol}^{-1}$ , issues de [206].

sembler intéressant de regarder les variations avec la masse molaire de la densité à la température de transition vitreuse de chaque échantillon  $\rho(T_g(N))$  pour le PS et le PIB. Les résultats d'un tel calcul sont représentés sur la figure 2.5 pour ces deux polymères. On peut y voir deux comportements bien distincts pour chacun des polymères considérés.

La densité à la température de transition vitreuse correspondant à chaque échantillon est quasiment constante avec la longueur de la chaîne pour le PS. Cela provient d'un effet de compensation entre la variation de la température de transition vitreuse avec la masse molaire et celle de la densité avec la température. La dépendance de  $T_g$  avec la longueur de la chaîne étant bien moindre dans le cas du PIB, cet effet de compensation n'a pas lieu, et la densité augmente avec la longueur de la chaîne, et cela même à la température de transition vitreuse de chaque échantillon.

Maintenant que nous avons présenté brièvement les principaux aspects de la dépendance en masse molaire de la densité, de la température de transition vitreuse et de la fragilité pour nos systèmes, nous allons nous intéresser aux propriétés des fondus à basse température.

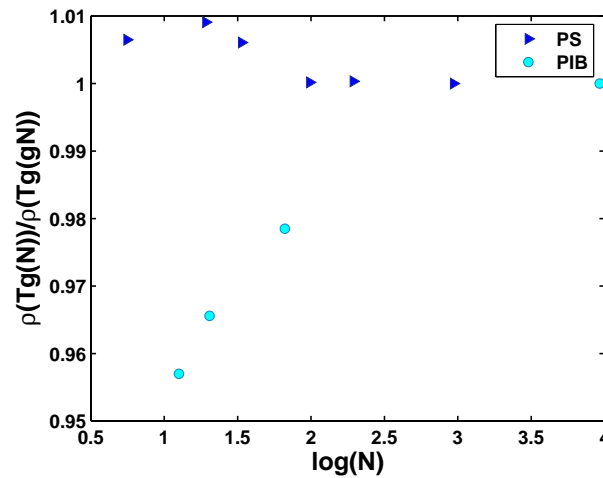


FIGURE 2.5: Variation relative de la densité à  $T_g$  pour le PS et le PIB. Données du PS issues de l'article de Gray *et al.* [79] et estimées aux températures de transition vitreuse respectives de chaque échantillon. Données normalisées par la valeur de la chaîne la plus longue  $\rho(gN) = 1,032$ . Données du PIB obtenues par des extrapolations jusqu'à la température de transition vitreuse de différentes données [206, 94, 155, 56] bien compatibles entre elles, normalisée par la valeur de la chaîne la plus longue  $\rho(gN) = 0,93$ .

## 2.3 Facteur de non-ergodicité et vitesse du son

Nous avons réalisé une analyse complète en masse molaire de la relation proposée par Scopigno *et al.* [167] entre la fragilité et le facteur de non-ergodicité mesuré par diffusion inélastique de rayons X. Pour cela, après le travail réalisé sous pression sur différents systèmes et présenté au chapitre précédent, nous nous sommes intéressés à la validité de cette corrélation pour les systèmes polymériques et en particulier à sa robustesse à une modification de la longueur de la chaîne du polymère considéré. Les échantillons de polystyrènes qui présentent une variation très importante de la fragilité avec la masse molaire sont en ce sens idéaux, puisque l'on s'attendrait à des modifications importantes en terme de facteur de non-ergodicité si la corrélation est vérifiée. Différentes masses molaires de PIB ont aussi été étudiées, pour comparaison.

### 2.3.a Conditions expérimentales

Les expériences ont été réalisées à l'ESRF sur ID28 pour le PIB et ont déjà été présentées précédemment dans le cas du PIB3580 (voir 1.1). Les conditions sont identiques pour toutes les masses molaires.

Les expériences sur le PS ont été effectuées avec une résolution de l'ordre de 1,5 meV qui correspond à la réflexion (11,11,11) du monochromateur de silice. Les



analyseurs étaient placés pour mesurer les valeurs de vecteur d'onde suivantes, dans le cas du PS : 2/3,5/5/6,5/8/11 et 14 nm<sup>-1</sup> <sup>1</sup>. L'échantillon de plus petite masse molaire qui est relativement fluide à température ambiante, a été conditionné dans une cellule en verre classique avec des fenêtres en diamant (qui sont transparentes au rayons X si elles sont bien orientées). Les autres échantillons qui sont sous forme de poudre à température ambiante ont été conditionnés dans un cylindre vide en aluminium sans aucune fenêtre. Un morceau de tantale a été positionné à l'extrémité de la cellule pour réduire au maximum le bruit provenant notamment de la diffusion des fenêtres en kapton du cryostat. Les mesures à des températures supérieures à l'ambiante ont été effectuées dans un four. Les facteurs de structure ont été mesurés à chaque température étudiée dans le verre comme dans le liquide. Le traitement des données a été réalisé avec une procédure d'ajustement standard déjà décrite précédemment, comprenant une fonction Dirac pour la ligne élastique et une fonction oscillateur harmonique amorti (DHO) pour le signal inélastique.

### 2.3.b Résultats bruts

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord les résultats bruts et les ajustements réalisés sur ces spectres. Une grande partie des conclusions de cette partie sont visibles de manière claire et directe sur les spectres bruts et donc complètement indépendants des ajustements des courbes. Nous profiterons de la présentation des résultats bruts pour souligner quelques résultats importants.

La figure 2.6 représente les spectres obtenus pour le PS et pour le PIB à basse température (80K pour le PS et 140K pour le PIB, des mesures ont aussi été effectuées à 100K pour le PIB et montrent les mêmes tendances mais elles n'ont été effectuées sur 2 masses molaires différentes seulement). Pour le PIB une différence très claire est observable entre les quatre échantillons : on voit un déplacement de la contribution inélastique vers des énergies plus élevées quand la masse molaire augmente et simultanément une augmentation de l'aire inélastique par rapport à l'aire totale. La différence la plus importante est entre le PIB 680 et les autres masses molaires, même si on constate aussi une évolution entre les trois plus grandes masses molaires (comme le montre le zoom sur la droite). Par ailleurs, les contributions inélastiques sont beaucoup plus intenses et mieux séparées du pic élastique pour le PIB que pour les échantillons de PS. Les spectres des PS de différentes longueurs de chaînes se superposent presque entre -8 et 8 meV : de très légères différences en terme d'importance de la contribution inélastique sont

1. Les vecteurs d'onde mesurés dépendent de la position angulaire choisie pour le détecteur. Pour toutes nos mesures, nous avons choisi une gamme de vecteurs d'onde incluant  $Q=2\text{nm}^{-1}$ . Les mesures sur ID16 permettent des mesures simultanées de part et d'autre de la direction du faisceau incident, ce qui n'est pas possible sur ID28 et explique les valeurs différentes de  $Q$  pour ces mesures.

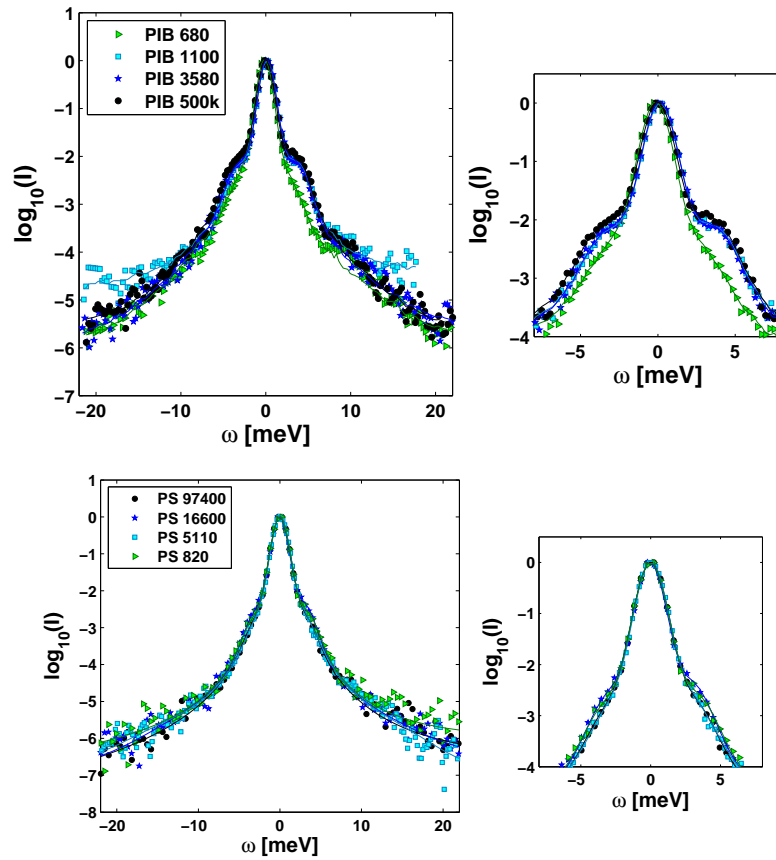


FIGURE 2.6: Spectres de diffusion inélastique de rayons X présentés à basse température. En haut : polyisobutylènes de différentes longueurs de chaînes mesurés à 140K. Zoom du pic élastique et des pics Brillouin sur la droite. En bas : polystyrènes de différentes masses molaires à 80K. Zoom du pic élastique et des pics Brillouin sur la droite. Les lignes continues sont les ajustements des données suivant la procédure décrite dans le texte.

observées (voir la figure de droite) mais l'amplitude des variations n'a rien à voir avec celle observée dans le cas du PIB.

La figure 2.7 représente les spectres obtenus pour le PS et pour le PIB à la température de transition vitreuse respective de chaque échantillon. Pour le PIB une différence claire est observable entre les deux masses molaires étudiées : on constate un déplacement de la contribution inélastique vers des énergies plus élevées quand la masse molaire augmente et une augmentation de l'aire inélastique. On s'attend donc à ce que le facteur de non-ergodicité mesuré à  $T_g$  soit affecté de manière importante par la longueur de la chaîne du polymère dans le cas du PIB. Les spectres du PS se superposent encore plus parfaitement qu'à basse température entre -8 et 8 meV quelle que soit la masse molaire envisagée (comme

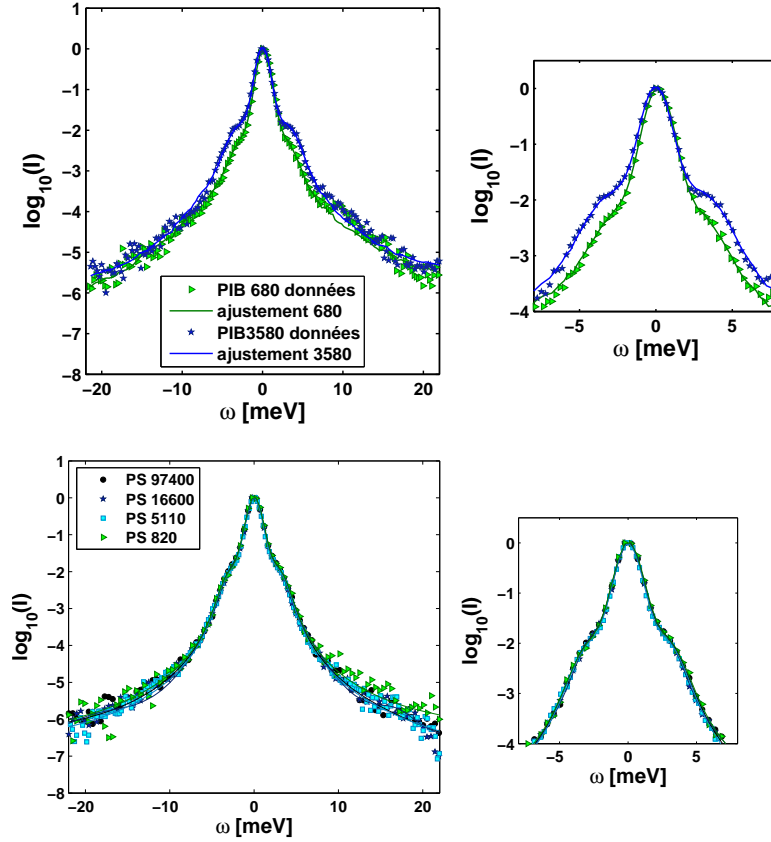


FIGURE 2.7: Spectres de diffusion inélastique de rayons X présentés à la température de transition vitreuse respective de chaque échantillon. En haut : PIB 2 masses molaires. Zoom du pic élastique et des pics Brillouin sur la droite. En bas : polystyrènes de différentes masses molaires. Zoom du pic élastique et des pics Brillouin sur la droite. Les lignes continues sont les ajustements des données.

le met en évidence le zoom sur la droite). On s'attend donc à une valeur constante du facteur de non-ergodicité à  $T_g$  quelle que soit la longueur de la chaîne du PS.

Pour déterminer la valeur de la vitesse du son et du facteur de non-ergodicité, il est nécessaire d'ajuster les données. La qualité des ajustements est relativement bonne, elle peut être jugée sur les deux figures précédentes. La difficulté principale de ces ajustements réside dans le nombre important des paramètres (9 au total) et dans la corrélation très importante entre ces paramètres. Cette forte corrélation nécessiterait sans doute une étude plus fine des erreurs réalisées lors des ajustements par une analyse de type Bayésienne par exemple.

Pour résumer, il est clair à partir des spectres bruts que le facteur de non-ergodicité à la température de transition vitreuse (rapport entre l'intensité élastique et l'intensité inélastique) du PS varie très peu avec la masse molaire, contrai-

rement à celui du PIB, même si les aspects quantitatifs précis de cette observation sont plus difficiles à obtenir. Les variations de la vitesse du son comme du facteur de non-ergodicité avec la masse molaire sont bien plus importantes dans le PIB que le PS. Ceci est étonnant si l'on se rappelle qu'en terme de température de transition vitreuse et de fragilité, on observe exactement l'inverse. Nous allons dans les paragraphes suivants présenter les résultats quantitatifs obtenus à partir des ajustements.

### 2.3.c Conséquences sur la vitesse du son et le niveau de Debye

La vitesse du son longitudinale est accessible à partir des mesures de diffusion inélastique de rayons X, elle est directement liée à la position en fréquence des pics Brillouin et au vecteur d'onde où la mesure est effectuée. La courbe de dispersion  $\omega(Q)$  a été mesurée dans le cas du PIB 680 à température ambiante de 2 à 20 nm<sup>-1</sup>. Elle est linéaire jusqu'à 3nm<sup>-1</sup> où elle commence à se courber et est extrémale autour de 5nm<sup>-1</sup>. On s'attend à un résultat qualitativement équivalent pour toutes les masses molaires. Ce type de courbe est typique des matériaux désordonnés qui présentent généralement un maximum autour de  $Q_m/2$  [154], où  $Q_m$  est la position du premier maximum du facteur de structure. D'après B. Farago *et al.* dans [58],  $Q_m$  vaut environ 10 nm<sup>-1</sup> pour le PIB.

L'ajustement des spectres, notamment pour la détermination de la courbe de dispersion (dépendance en vecteur d'onde de l'énergie du pic inélastique), doit être réalisé à chacun des vecteurs d'onde mesurés. A vecteur d'onde important, on ne peut pas exclure la contribution de plus d'une excitation et il a même été proposé par L. Bové *et al.* dans [156] l'utilisation d'une combinaison de deux DHO pour l'ajustement des spectres mesurés à plus grand vecteurs d'onde. La détermination de la courbe de dispersion n'a donc de sens véritable qu'aux vecteurs d'onde suffisamment petits auxquels nous nous sommes limités. C'est pour cette raison que tous les résultats présentés ici sont à 2nm<sup>-1</sup>, cependant la dépendance en vecteur d'onde est elle aussi intéressante tant que l'on reste dans la gamme des petits vecteurs d'onde.

#### Cas du PIB

La variation de la vitesse du son longitudinale du PIB en température est représentée sur la figure 2.8 pour différentes masses molaires. Par les mesures de diffusion inélastique de rayons X, on retrouve bien que la vitesse du son à une température donnée augmente quand la masse molaire augmente. La variation avec la température de la vitesse du son est beaucoup plus faible dans le verre que dans le liquide et cela quelle que soit la masse molaire. Par ailleurs, on peut voir un décalage systématique de nos valeurs par rapport à celles obtenues par

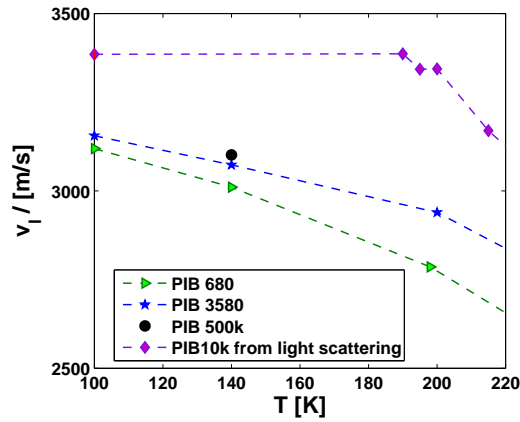


FIGURE 2.8: Vitesse du son longitudinale du PIB déterminée par IXS en fonction de la température pour les trois masses molaires étudiées. Pour comparaison valeurs à différentes températures pour  $M_w=10\text{kg.mol}^{-1}$  mesurées par diffusion de la lumière (DLS) par A. Sokolov à  $Q=10^{-2}\text{nm}^{-1}$ .

diffusion de la lumière, même si l'allure de la courbe est bien conservée. La vitesse du son issue de mesures de diffusion de la lumière est plus grande que celles issues des mesures de diffusion inélastique de rayons X, ce qui est normal puisqu'elle est mesurée à vecteur d'onde beaucoup plus faible.

### Cas du PS

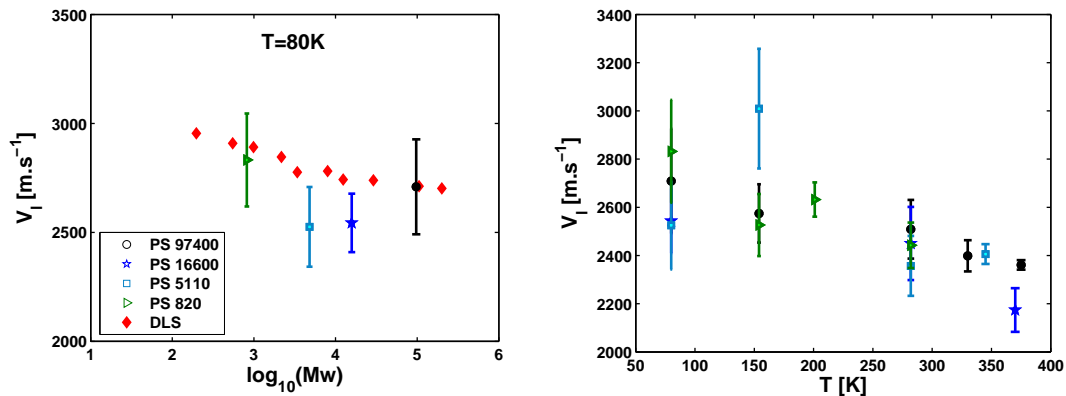


FIGURE 2.9: A gauche : Vitesse du son longitudinale  $V_l$  du PS déterminée par IXS à  $2\text{ nm}^{-1}$  en fonction de la masse molaire à 80K. Pour comparaison valeurs à différentes masses molaires mesurées par diffusion de la lumière (DLS) à 80K [47]. Pour la conversion entre les GHz obtenus par diffusion de la lumière et les  $\text{m.s}^{-1}$ , il a fallu supposer un indice de réfraction du PS constant à 1,59 avec la masse molaire, ce qui est une approximation. A droite : Dépendance en température de  $V_l$  des mêmes échantillons.

Sur la figure 2.9 sont représentées les dépendances de la vitesse du son en température et en masse molaire pour le PS à 80K. Pour les échantillons de PS, la fréquence du pic Brillouin est beaucoup plus petite que pour le PIB. Cela signifie que l'on s'attend à obtenir des vitesses du son beaucoup plus faibles pour le PS. Il est aussi bien plus difficile de résoudre contributions inélastiques trop proches du pic élastique et les erreurs sur leur ajustement sont relativement importantes (mauvaise statistique des points).

La figure de droite donne la dépendance de la vitesse du son avec la température pour les différents échantillons de PS : elle a une allure très proche de celle observée pour le PIB, même si elle est beaucoup plus bruitée. La variation à 80K de la vitesse du son (déterminée à partir des données IXS) avec la masse molaire est très légère comme l'illustre la figure de gauche. La vitesse du son à 80K augmente faiblement quand la masse molaire diminue dans le PS, d'après les données de diffusion de la lumière. Cette tendance est opposée à celle observée dans le PIB.

### 2.3.d Conséquences sur le facteur de non-ergodicité

L'inverse du facteur de non-ergodicité est représenté sur la figure 2.10 en fonction de la température pour les différentes masses molaires étudiées pour le PS et le PIB. Cette valeur est fortement influencée par la longueur de la chaîne du PIB étudié, et y est insensible pour les chaînes de PS (aux incertitudes d'ajustement près). Dans la définition du paramètre  $\alpha$  qui nous intéresse, l'axe des températures est normalisé par la température de transition vitreuse. Lors du recalage par  $T_g$ , la différence de pente entre les chaînes de PIB de différentes longueurs est amplifiée, alors qu'aucune différence notable n'est visible pour le PS (bas de la figure 2.10).

On peut déduire de cette figure le paramètre  $\alpha$  qui a été proposé comme étant corrélée à la fragilité isobare. Les paramètres  $\alpha$  décrivant la pente à basse température des données ont été reportés dans la figure 2.11. On y observe deux comportements complètement différents :  $\alpha$  est quasi-constant pour le PS sur la gamme de masses molaires étudiée (ce qui est compatible avec l'analyse directe des spectres bruts qui étaient très semblables), alors qu' $\alpha$  augmente avec la masse molaire dans le cas du PIB. Encore une fois, ceci est surprenant, notamment en terme de corrélation avec la fragilité, comme nous allons le voir dans le paragraphe suivant.

Une des explications possibles de la différence observée en terme de  $\alpha$  est la valeur de la densité à la température de transition vitreuse de échantillon. Les dépendance en masse molaire du paramètre  $\alpha$  et de la densité à la température de transition vitreuse présentent en effet des similitudes troublantes pour nos deux systèmes, voir la figure 2.11 et notamment l'insert.

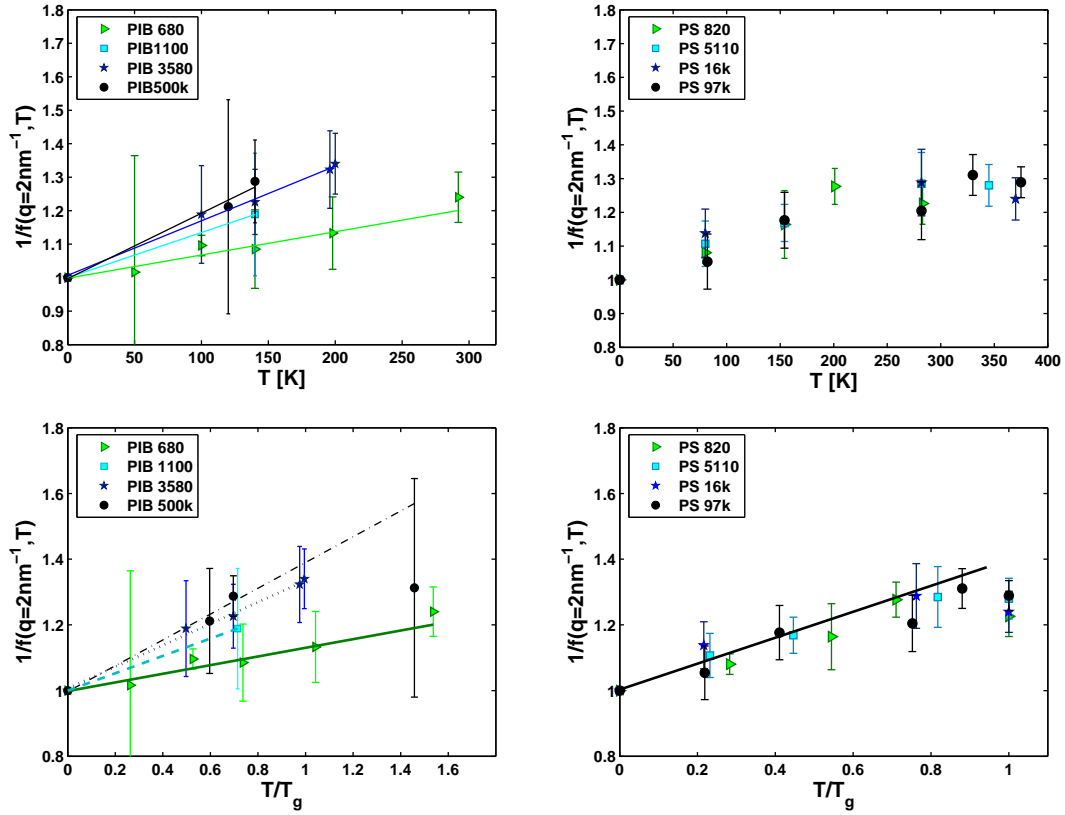


FIGURE 2.10: En haut : Inverse du facteur de non-ergodicité à  $2\text{nm}^{-1}$  en fonction de la température pour le PIB (à gauche) et pour le PS (à droite) à différentes masses molaires. En bas : Inverse du facteur de non-ergodicité à  $2\text{nm}^{-1}$  en fonction de  $T/T_g$  pour le PIB (à gauche) et pour le PS (à droite) à différentes masses molaires. Les lignes sont des ajustements des valeurs du facteur de non-ergodicité à basse température, pour la détermination du facteur  $\alpha$ . Dans le cas du PS un ajustement global a été tracé pour plus de lisibilité du fait de la différence très faible entre les masses molaires.

### 2.3.e Comparaison à d'autres résultats de la littérature

A partir de la comparaison de dix systèmes de fragilités comprises entre 20 et 90, Scopigno *et al.* ont montré que le paramètre  $\alpha$  serait proportionnel à la fragilité isobare selon une relation du type  $m_P = 135\alpha$ . Cette relation suggère que des informations sur la dynamique proche de  $T_g$  soient contenues dans le verre.

La figure 2.12 montre que si la corrélation entre le paramètre  $\alpha$  et la fragilité était valide dans le cas des systèmes étudiés par Scopigno *et al.*, elle ne marche pas du tout pour les systèmes polymériques. Plusieurs raisons peuvent exister pour cet échec de la corrélation. On peut d'ores et déjà s'interroger sur la définition de la fragilité des polymères, de valeurs numériques souvent très élevées, par rapport à celle des liquides moléculaires. On peut aussi envisager que le facteur de non-ergodicité ne contienne pas les mêmes informations à  $Q=2\text{nm}^{-1}$  dans un liquide

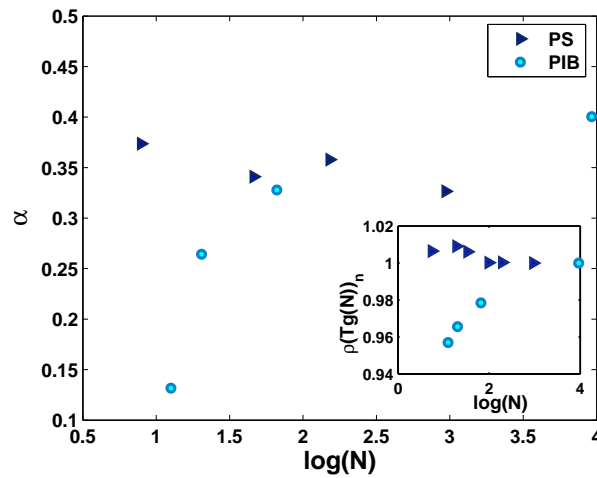


FIGURE 2.11: Paramètre  $\alpha$  en fonction de la masse molaire pour le PIB et le PS à partir des résultats de la figure 2.10. En insert : densité à la température de transition vitreuse normalisée par la valeur de la chaîne la plus longue en fonction du nombre de monomères de la chaîne pour le PS et le PIB.

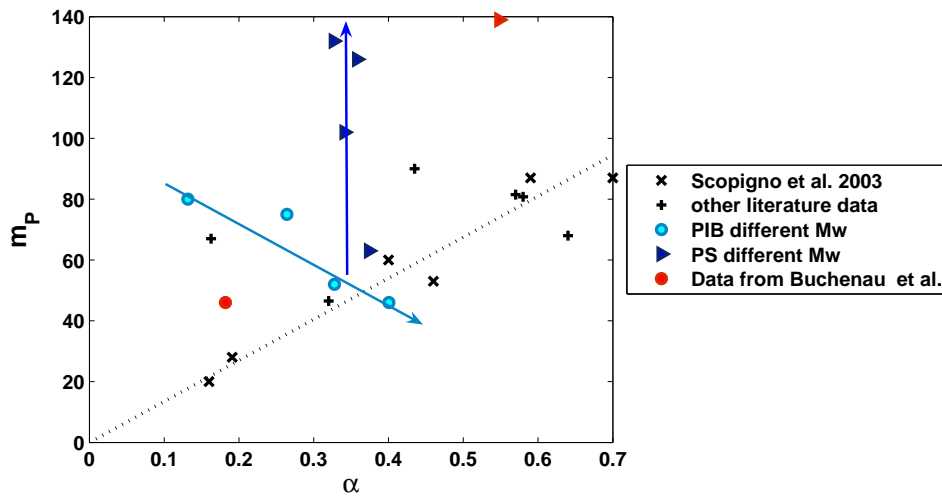


FIGURE 2.12: Paramètre  $\alpha$  en fonction de fragilité pour les systèmes polymériques présentés ci-dessus et pour les données de la littérature existantes pour d'autres systèmes [167, 27, 131]. La ligne pointillée indique la corrélation proposée par [167]. Les flèches indiquent le sens de variation en masse molaire croissante. Les symboles rouges proviennent de données de U. Buchenau dans [27], le rond est pour le PIB (estimation à partir du  $S(Q)$  de diffusion de neutrons) et le triangle pour le PS (estimation à partir de la compressibilité), pour des échantillons de grandes masses molaires.

moléculaire et dans un polymère où des échelles de longueurs supplémentaires entrent en jeu.



Les valeurs de facteur de non-ergodicité et de paramètre  $\alpha$  que nous avons trouvées par l'ajustement des données pour le polystyrène et pour le PIB sont relativement éloignées de celles proposées par U. Buchenau *et al.*[27] pour les mêmes systèmes (échantillons de grande masse molaire). Dans cet article, des comparaisons ont été réalisées entre  $\alpha$  obtenus par diffusion inélastique de rayons X et  $\alpha$  obtenus à partir des compressibilités pour différents systèmes. Les résultats des deux méthodes de mesure de  $\alpha$  étaient relativement proches pour les systèmes étudiés (glycérol, *o*-TP, Sélénium). Cependant, ce n'est pas le cas pour le PS. On peut se demander à quel point le choix de travailler à un vecteur d'onde de  $2\text{nm}^{-1}$  était judicieux pour un polymère. On pourrait en effet envisager certaines contributions supplémentaires liées à la chaîne à cette échelle, et qui n'apparaîtraient pas à des vecteurs d'onde plus faibles (et donc dans le paramètre  $\alpha$  obtenu à partir des compressibilités).

Le PIB de l'article [27] est un échantillon de grande masse molaire, le paramètre  $\alpha$  a été déterminé à 0,182 ce qui est relativement différent de nos valeurs. Il a été estimé à partir de la limite à vecteur d'onde nul du facteur de structure statique :  $S(Q \rightarrow 0) = 0,227$  mesuré par B. Farago *et al.* dans [58]. Le facteur de structure statique utilisé pour cette estimation est issu de mesures de la section de diffusion absolue par diffusion de neutrons aux petits angles. Elles ont été réalisées sur D22 (ILL) à différentes longueurs d'onde afin d'essayer de se débarrasser de la contribution de la diffusion multiple. Ces données de diffusion neutrons aux petits angles ont été mesurées à haute température (355K ou plus), or nous savons que le facteur de non-ergodicité n'est pas totalement linéaire, notamment à température élevée. La température très élevée (bien au-dessus de  $T_g$ ) de la mesure pourrait conduire à une sous-estimation de  $\alpha$  par cette méthode. Par ailleurs, s'il restait une contribution de diffusion multiple mal corrigée, la limite aux vecteurs d'onde nuls du facteur de structure pourrait être surestimée, ce qui serait une autre source de sous-estimation du paramètre  $\alpha$ . Ces raisons peuvent justifier la différence entre nos valeurs et celles de [27] pour le PIB.

Par ailleurs, nous avons montré dans [131] dans le cas du PIB, que la valeur du facteur de non-ergodicité semble se stabiliser à une valeur plateau aux plus petits vecteurs d'onde accessibles par les mesures de diffusion inélastique de rayons X, on s'attend donc à retrouver dès  $2\text{nm}^{-1}$  la valeur du facteur de non-ergodicité qu'on obtiendrait à la limite des vecteurs d'onde nuls. Les estimations du facteur de non-ergodicité à pression atmosphérique et température ambiante à partir de la compressibilité pour le PIB3580 donnent une valeur calculée à 0,62 contre 0,66 avec l'ajustement des données. Cela confirme la bonne compatibilité des approches à partir de la compressibilité et des mesures de rayons X.

Pour le polystyrène, on observe néanmoins une différence très importante entre la valeur de  $\alpha$  proposée par U. Buchenau et nos valeurs. Le vecteur d'onde  $2\text{nm}^{-1}$  semble être suffisamment bas pour atteindre les valeurs attendues à la limite des

grandes longueurs d'onde pour le PIB, mais déjà trop grand pour le PS. Ceci peut sans doute se comprendre en terme de localisation du pic principal de structure. Il est situé autour de  $11 \text{ nm}^{-1}$  pour le PIB. Dans le cas du PS (voir la figure 3.5 du chapitre suivant) deux pics sont visibles dans le facteur de structure : le premier autour de  $5 \text{ nm}^{-1}$  (légèrement sensible à la longueur de la chaîne) qui correspond aux distances interchaînes et le second autour de  $13 \text{ nm}^{-1}$  liés aux groupements phényles. Il semble probable que  $2 \text{ nm}^{-1}$  corresponde déjà dans le PS à un vecteur d'onde trop élevé pour notre analyse à cause du premier pic de structure.

Pour conclure, on peut comparer l'effet de la longueur de la chaîne sur le paramètre  $\alpha$  avec celui de la pression étudié au chapitre précédent. Dans le cas du PIB, on constate que l'effet de pression est beaucoup plus faible sur  $\alpha$ , et qu'il est totalement lié à la dépendance en pression de la température de transition vitreuse. L'influence de la longueur de la chaîne, est beaucoup plus importante pour le PIB en terme de facteur de non-ergodicité (qu'il soit tracé en température, ou recalé à  $T_g$ ).

Les deux polymères auxquels nous nous sommes intéressés ont de plus des comportements très différents en terme de dépendance en masse molaire du paramètre  $\alpha$ , de la densité à la température de transition vitreuse, et de la fragilité.

## 2.4 Déplacement carré moyen

### 2.4.a Conditions expérimentales

Les expériences présentées ici ont toutes été réalisées sur IN16 à l'ILL. Pour ces mesures, on envoie sur l'échantillon des neutrons de longueur d'onde incidente  $6,27 \text{ \AA}$  et on mesure l'intensité diffusée à une énergie égale à l'énergie incidente en fonction de l'angle. Les données obtenues ont été corrigées de l'efficacité des détecteurs, de l'auto-absorption et de la contribution de la cellule vide par les programmes standard disponibles à l'ILL.

Nous avons effectué des mesures de ce type pour les échantillons de polystyrène linéaires de différentes masses molaires (les mêmes que ceux étudiés par IXS au paragraphe précédent), ainsi que pour des échantillons de PS cycliques de différentes longueurs de chaînes au cours de différentes séries de mesures. Les échantillons de polystyrène linéaires ont été mesurés dans des cellules plates circulaires en aluminium standard, ceux de PS cycliques qui étaient disponibles en quantité bien moindre ont été mesurés dans une cellule plate rectangulaire en aluminium, beaucoup plus fine que celles utilisées de façon standard. L'utilisation de cette cellule avait pour but de minimiser la contribution de la cellule vide et donc d'effectuer les mesures avec le meilleur rapport signal/bruit possible.

Sur la figure 2.13 sont représentées les intensités élastiques mesurées en fonction de la température pour différents vecteurs d'onde. A basse température, l'évolu-

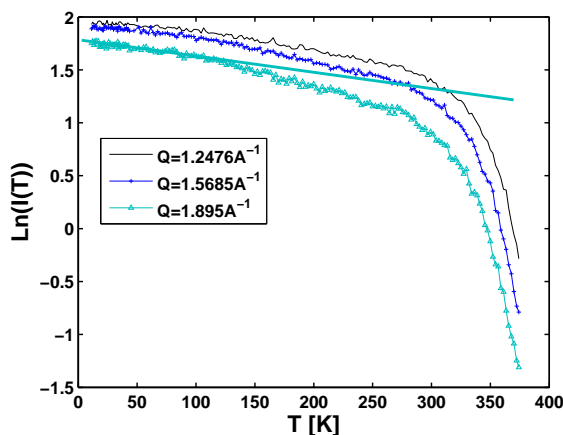


FIGURE 2.13: Logarithme de l'intensité élastique mesurée pour le PS820 sur IN16 en fonction de la température, à différents vecteurs d'onde. Le trait plein est une extrapolation de la pente basse température.

tion de l'intensité est linéaire et faible. Le trait plein permet de visualiser une extrapolation de ce comportement jusqu'à haute température. A partir de 150K environ, on observe un décrochement de la pente initiale : l'intensité décroît plus rapidement. Certains atomes deviennent plus mobiles dans la fenêtre de temps de l'expérience (l'intensité élastique décroît donc plus vite à partir de cette température) à tous les vecteurs d'onde. Il a été montré que cette mobilité supplémentaire peut être attribuée aux mouvements des groupes phényles [65]. Des mesures réalisées sur différentes compositions isotopiques et à différentes résolutions ont en effet permis de mettre en évidence l'existence de mouvements de libration des groupes phényles dès 150K-200K, qui se transforment en rotation libre à 200K. Ces rotations finissent pas être couplées aux autres processus de relaxation vers 250K, alors que la température de transition vitreuse est elle située vers 280K ici pour le PS820 (et à température plus haute pour les chaînes plus longues).

## 2.4.b Résultats à différentes masses molaires

Le déplacement carré moyen s'obtient à partir de la dépendance en vecteur d'onde de l'intensité diffusée à chaque température. La procédure d'obtention est décrite dans l'annexe B au paragraphe B.4.b, nous l'avons utilisée pour calculer le déplacement carré moyen en fonction de la température des différents échantillons que nous avons étudiés.

La partie gauche de la figure 2.14 présente la dépendance en température des déplacements carrés moyens pour des échantillons de PS de trois masses molaires différentes (97400, 5110 et 820  $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ). Le déplacement carré moyen augmente faiblement jusqu'à proximité de la température de transition vitreuse où la mobilité des atomes devient beaucoup plus importante et se traduit par une croissance

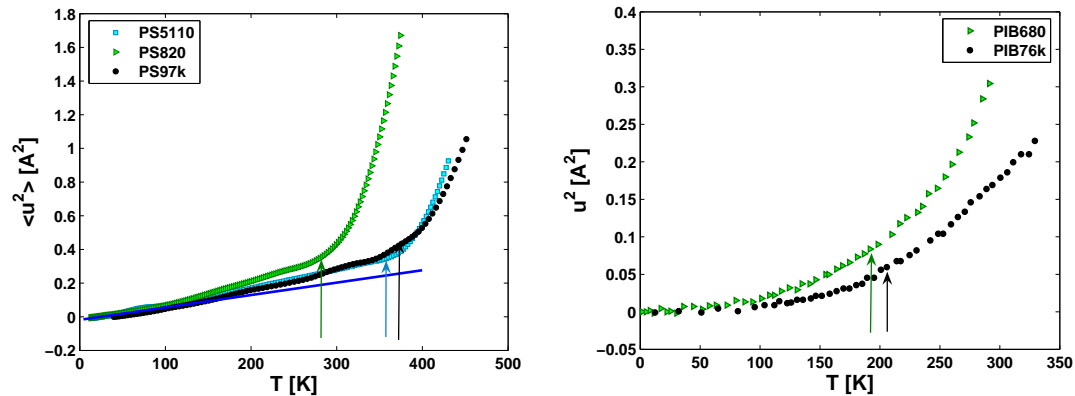


FIGURE 2.14: A gauche : Déplacement carré moyen en fonction de la température pour trois échantillons de PS de différentes masses molaires. La ligne pleine bleue souligne le décrochement de la pente par rapport à la pente basse température aux environs de 150K. A droite : PIB de deux masses molaires différentes. Les flèches représentent les températures de transition vitreuse des échantillons.

forte du déplacement carré moyen du système. On voit ici aussi (mais de manière moins nette qu'en terme d'intensité) la contribution des mouvements des groupes phényles qui se met en place aux alentours de 150K (le trait plein bleu de la figure met en évidence le décrochement de la pente du déplacement carré moyen). La température de transition vitreuse des échantillons de polystyrène dépend de manière très importante de la masse molaire considérée, ce qui est bien visible sur cette figure (les  $T_g$  sont marquées par des flèches). Elle passe de 280K pour la chaîne la plus courte à 375K pour la plus longue.

La partie droite de la figure 2.14, présente les résultats pour le PIB, l'évolution avec la masse molaire est nette. Par ailleurs, on pourra noter une mobilité très faible des atomes dans le PIB (la valeur du déplacement carré moyen reste relativement faible même au-dessus de  $T_g$ . Par contre, le changement de pente du déplacement carré moyen a lieu à température largement inférieure à  $T_g$  pour les deux échantillons dès 100K et de façon très progressive en température en comparaison au comportement du PS. Ce comportement est parfois attribué à une relaxation rapide supplémentaire, ou bien à des librations des groupes méthyles pendants, ou encore à la relaxation  $\beta$  lente du PIB selon les études. Aucune réponse tranchée n'a pu être donnée pour l'instant malgré des études intensives à ce sujet [42]. Pour trancher, la méthode de choix pour ce type d'étude est en effet la deutération partielle, comme cela a été fait par exemple pour le polyisoprène par B. Frick *et al.* dans [66], mais la synthèse des PIB partiellement deutérés est particulièrement difficile et de telles expériences n'ont pas pu être réalisées. Quelques informations ont cependant pu être obtenues indirectement par l'étude de l'influence de la pression sur le déplacement carré moyen du PIB [64]. Ces expériences ont permis d'exclure le fait que la contribution supplémentaire soit liée

à une relaxation rapide.

Afin de mieux comparer la variation du déplacement carré moyen aux alentours de la température de transition vitreuse, nous avons recalé l'axe des température aux températures de transition vitreuse de chacun des échantillons et de la même manière le déplacement carré moyen a été divisé par sa valeur à la température de transition vitreuse pour chaque échantillon. Le résultat de cette opération est présenté sur la figure 2.15.

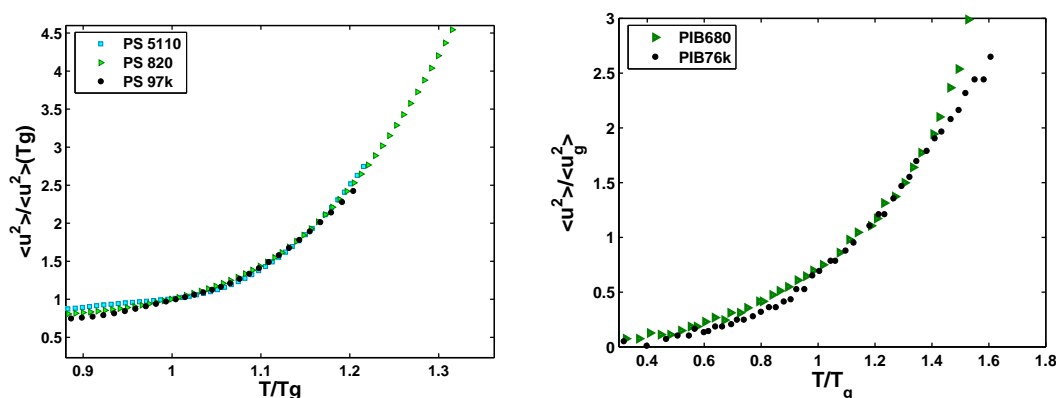


FIGURE 2.15: Déplacement carré moyen normalisé par sa valeur à  $T_g$  en fonction de  $T/T_g$ . A gauche : pour des échantillons de PS de différentes masses molaires. A droite : deux masses molaires de PIB.

On constate que les trois échantillons de PS ont un comportement très similaire sur cette représentation, notamment aux alentours de la température de transition vitreuse (entre  $T/T_g = 1$  et 1,1). C'est le cas aussi des échantillons de PIB, même si la superposition est rendue plus difficile par l'existence d'un premier processus dynamique en dessous de  $T_g$ . Certains auteurs ont corrélé l'augmentation du déplacement carré moyen juste au-dessus de la température de transition vitreuse avec la fragilité du système. On ne retrouve pas du tout cette corrélation en particulier pour le PS puisque les fragilités de ces trois échantillons sont très différentes. Là encore, on peut supposer que la fragilité de ces systèmes comporte une contribution qui dépendrait de la masse molaire sans aucun lien avec le déplacement carré moyen défini localement.

### 2.4.c Quelle relation entre la fragilité et l'étirement de la relaxation ?

D'après Ngai [126], l'intensité des processus de relaxation rapide mesurés par rétrodiffusion et l'importance de la pente en température du déplacement carré moyen sont corrélés à la valeur de l'étirement  $\beta_{KWW}$  (par une corrélation croisée à travers la fragilité).

Dans le cas des échantillons de polystyrène, la valeur du coefficient d'étirement est notoirement invariant avec la longueur de la chaîne (en tout cas pour des masses molaires supérieures à  $690 \text{ g.mol}^{-1}$ , [81]), que ce soit par des mesures diélectrique ou mécanique [147]. Il est généralement estimé être proche de 0,55. Ceci correspond bien à ce que nous observons en terme de déplacement carré moyen, qui est inchangé avec la masse molaire. La corrélation proposée par K. Ngai fonctionnerait bien ici.

Si l'on cherche maintenant à l'entendre en terme de fragilité, le résultat est moins convaincant, puisqu'aussi bien le coefficient d'étirement que la pente du déplacement carré moyen près de  $T_g$  sont constants alors que la fragilité double lors de l'augmentation de la taille des chaînes de polystyrène considérées.

#### 2.4.d Effet de l'architecture

Afin d'étudier l'effet de l'architecture sur le déplacement carré moyen, nous avons étudié différents échantillons de PS cycliques de longueur variable. Les résultats de ces mesures sont représentés sur la figure 2.16. La qualité des courbes est bien moins bonne que celle des courbes à différentes masses molaires, cela vient du fait que les échantillons n'étaient disponibles qu'en faible quantité (à cause des difficultés de synthèse et purification) et cela rend l'interprétation plus difficile que celle des polymères linéaires. On voit cependant peu de différence en terme de déplacement carré moyen entre ces échantillons.

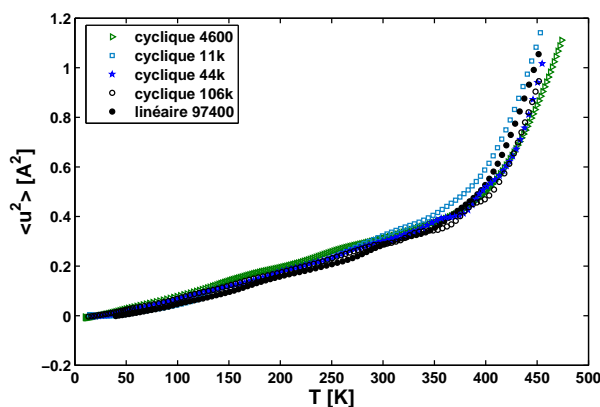


FIGURE 2.16: Déplacement carré moyen en fonction de la température pour les échantillons de PS cycliques et pour comparaison le PS linéaire de plus grande masse molaire.

Pour comparer leur comportement à l'approche de la transition vitreuse, nous avons aussi représenté le déplacement carré moyen de ces échantillons normalisé par la valeur à la température de transition vitreuse en fonction de  $T/T_g$ . Entre un  $T/T_g = 1$  et 1,1 aucune vraie différence n'existe dans cette représentation entre nos échantillons (aux barres d'erreur près). Par ailleurs la température de transition

vitreuse  $T_g$  du cyclique de masse molaire  $4600 \text{ g.mol}^{-1}$  semble être plutôt autour de  $370\text{K}$  (comme celle des autres échantillons) qu'à  $350\text{K}$  comme indiquée dans la littérature [158]. Seul le PS cyclique de plus petite masse molaire présente un comportement légèrement différent, similaire à un liquide plus fort<sup>2</sup>.

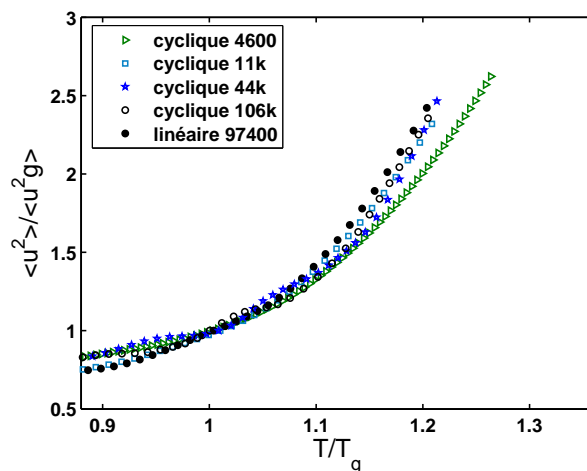


FIGURE 2.17: Déplacement carré moyen normalisé par sa valeur à  $T_g$  en fonction de  $T/T_g$  pour les différentes masses molaires de PS cycliques et pour comparaison le polystyrène linéaire PS97400

Rappelons ici les résultats de la figure 2.1 où l'on a observé que la température de transition vitreuse  $T_g$  des PS cycliques ne varie quasiment pas avec la masse molaire à part pour les chaînes les plus courtes, dont la pureté est remise en question et la valeur de  $T_g$  semble surestimée dans la littérature. Sur la figure 2.1, nous avons aussi mis en évidence la non-variation de leur fragilité avec la longueur de la chaîne. On n'observe pas ici de différence majeure due à l'architecture cyclique alors qu'on sait que la dynamique à grande échelle est différente entre les PS cycliques et linéaires.

2. On ne peut cependant pas être certain du résultat à cause de la quantité très faible d'échantillon qui était disponible. Les mesures pour cet échantillon ont été réalisées pendant deux jours (contre une douzaine d'heures en temps normal) pour essayer de contrebalancer le manque d'échantillon, mais il n'est pas certain que cela suffise. Les échantillons étaient disponibles en quantités variables, et nous avons donc ajusté les vitesses de réchauffement pour obtenir une statistique similaire pour toutes les courbes. Par ailleurs, pour certains échantillons la vitesse de réchauffement a été modifiée au cours du réchauffement en fonction de l'intérêt de la zone de température étudiée afin d'avoir une meilleure statistique autour de  $T_g$  par exemple. Ce choix ne devrait pas influencer le signal, mais il arrive qu'il soit à l'origine de petites oscillations dans le déplacement carré moyen obtenu qui proviennent des changements de vitesse et n'ont pas de sens physiques. Elles peuvent malheureusement comme c'est le cas ici rendre la comparaison entre échantillons plus difficile.

## 2.5 Pic de Bose et densité d'états vibrationnels

### 2.5.a Conditions expérimentales

Les mesures que nous présentons ici sont issues d'une série d'expérience sur le spectromètre à temps de vol Mibémol du LLB, Saclay, pour les échantillons de PS linéaires. Ils ont été mesurés dans des cellules plates en aluminium d'épaisseur choisie pour avoir 90% de transmission. Les mesures ont été réalisées à 100K et 2K pour chaque échantillon à une longueur d'onde de 5,2 Å, avec une résolution réduite (mode permettant d'avoir un meilleur flux sans perdre trop en résolution) et avec la cellule orientée à 135° du faisceau incident. Les données ont été corrigées de manière standard pour l'auto-absorption, l'efficacité des détecteurs et la contribution de la cellule vide.

Les mesures des spectres de diffusion inélastique des polystyrènes cycliques ont été réalisées sur IN6 (ILL, Grenoble) avec une cellule en aluminium plate sans bords (la même que sur IN16), qui présente l'intérêt d'avoir un bruit de fond très faible. Les mesures ont été réalisées à 5,12 Å et avec une orientation de la cellule de 135° par rapport au faisceau incident. Elles ont aussi été corrigées de manière standard avec le programme INX de l'ILL. Pour une comparaison plus fiable toutes les données de temps de vol (quel que soit l'appareil utilisé) ont été corrigées de manière similaire.

### 2.5.b Résultats expérimentaux

#### Effet de la masse molaire

Sur la figure 2.18, on peut voir les résultats des mesures de diffusion inélastique de neutrons en terme de facteur de structure dynamique sommé sur tous les angles en fonction de l'énergie. Dans le cas du PS, l'intensité du pic de Bose diminue quand la longueur de chaîne diminue et l'énergie de son maximum se déplace très légèrement à plus hautes énergies. De plus, la contribution de la diffusion quasi-élastique est plus importante pour les longueurs de chaînes plus grandes. Le pic de Bose des échantillons de PS est situé à des énergies relativement faibles, il est donc difficilement résolu et se présente, notamment aux températures plus élevées, plutôt comme un épaulement du spectre quasi-élastique que comme un pic à part<sup>3</sup>. En recalant les spectres par l'énergie et l'intensité de leur pic de Bose respectif, on constate que la forme du spectre n'est pas affectée (voir la figure de

---

3. De ce point de vue, la résolution instrumentale est très importante ici. Nous avons réalisé des expériences similaires à celles présentées ici au NIST, Washington sur DCS à une résolution de 30  $\mu\text{eV}$  contre 100  $\mu\text{eV}$  ici. Le pic de Bose est alors bien mieux résolu. Les tendances des variations avec la masse molaire (du pic de Bose et de l'intensité quasi-élastique) sont inchangées, cependant on peut voir un léger décalage en fréquence des pics de Bose des mesures effectuées avec une meilleure résolution. Cela signifie bien que le pic de Bose de notre figure est ici un peu convolué au pic élastique et au quasi-élastique.



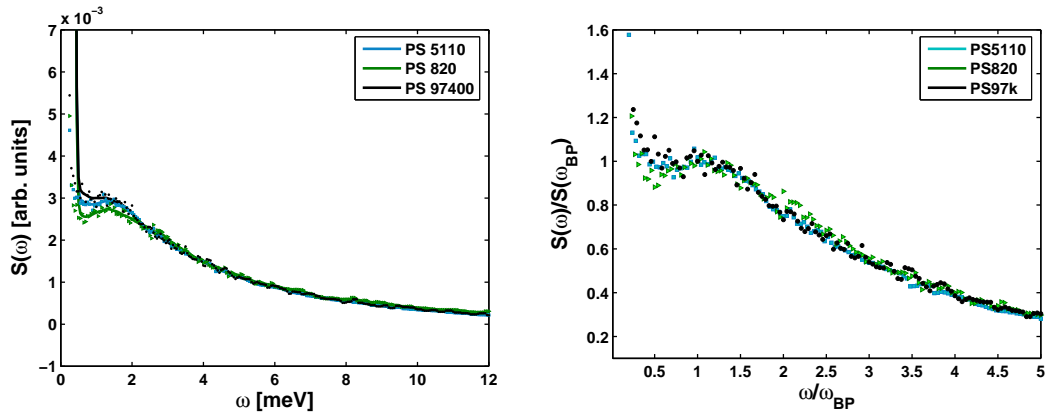


FIGURE 2.18: A gauche : facteur de structure dynamique  $S(\omega)$  à 100K sommé sur tous les angles mesurés en fonction de l'énergie  $\omega$  pour trois échantillons de polystyrène de masse molaire croissante. Il est normalisé par la valeur du maximum du pic élastique (pour permettre une comparaison entre les systèmes). Les symboles correspondent aux données expérimentales et les traits continus à un lissage des points pour mieux faire ressortir la forme du pic. A droite :  $S(\omega)/S(\omega_{BP})$  en fonction de l'énergie normalisée par l'énergie du maximum du pic  $\omega/\omega_{BP}$ .

droite de 2.18), il y a seulement une contribution quasi-élastique supplémentaire qui apparaît quand la masse molaire augmente.

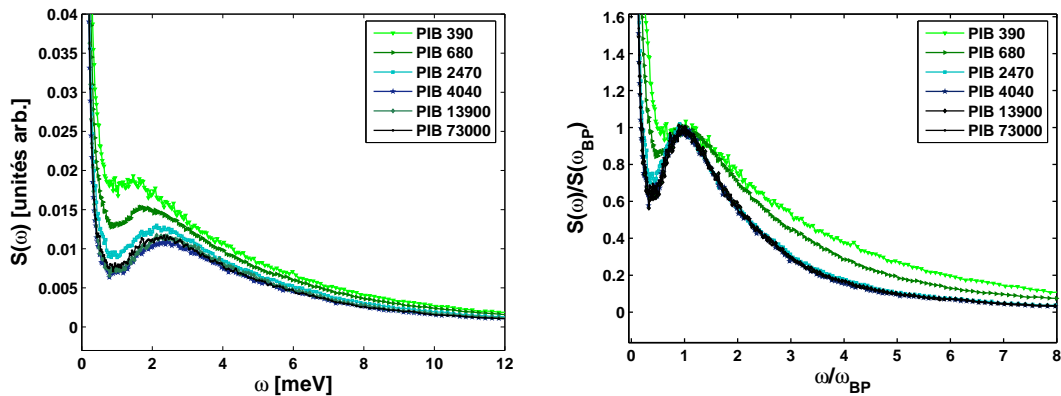


FIGURE 2.19: A gauche : facteur de structure dynamique  $S(\omega)$  à 100K sommé sur tous les angles mesurés en fonction de l'énergie  $\omega$  des échantillons de PIB de différentes masses molaires, tiré de [37]. Il est normalisé par la valeur du maximum du pic élastique (pour permettre une comparaison entre les systèmes). Les symboles correspondent aux données expérimentales et les traits continus à un lissage des points pour mieux faire ressortir la forme du pic. A droite :  $S(\omega)/S(\omega_{BP})$  en fonction de l'énergie recalée par l'énergie du pic de Bose  $\omega/\omega_{BP}$ .

L'influence de la longueur de la chaîne sur le facteur de structure dynamique du

PIB, présenté sur la figure 2.19, avait été étudiée avant ma thèse [37]. L'intensité du pic de Bose est maximale pour l'échantillon de plus petite masse molaire dans le cas du PIB contrairement au PS. Par contre, si on recale là aussi les spectres, on constate que seules les masses molaires les plus faibles s'écartent de la forme commune (contribution quasi-élastique comprise) et posent la question de savoir si l'on peut considérer des chaînes aussi courtes comme des polymères.

Par ailleurs, l'amplitude des variations est beaucoup plus grande entre les différentes masses molaires de PIB qu'entre celles de PS. L'énergie du maximum est aussi plus importante pour les chaînes les plus longues, ce qui est contraire à ce qui est observé pour le PS. La même remarque est valable pour la contribution quasiélastique : elle est maximale pour l'échantillon de plus grande masse molaire dans le cas du polystyrène, alors qu'elle est maximale pour la plus courte longueur de chaîne pour le PIB.

Une des explications possibles à ce comportement différent en énergie pour les deux échantillons pourrait être la valeur de la densité à la température de transition vitreuse et son évolution en masse molaire. Le déplacement de la fréquence du pic de Bose  $\omega_{BP}$  avec la masse molaire est compatible avec celui de la densité à la température de transition vitreuse  $\rho_g$ . Dans le cas du polystyrène, ni  $\omega_{BP}$ , ni  $\rho_g$  ne sont modifiées de manière significative par la longueur de la chaîne. Dans le cas du polyisobutylène,  $\omega_{BP}$  et  $\rho_g$  augmentent quand la masse molaire augmente mais aussi quand la pression augmente. Toutes ces informations concourent à renforcer l'idée d'un lien entre fréquence du pic de Bose et densité à la température de transition vitreuse.

Nous nous intéressons à la corrélation entre le facteur  $R_{BP}$ , défini au chapitre précédent et la fragilité. La figure 2.20 présente sa variation (extrapolé à la température de transition vitreuse de chaque échantillon à partir des mesures basse température) en fonction du logarithme du nombre de monomères pour le PS et le PIB. On voit qu'il y a une légère augmentation du facteur  $R_{BP}$  avec la masse molaire pour le polystyrène mais une forte diminution pour le polyisobutylène particulièrement pour les chaînes les plus courtes. La figure de droite représente le facteur  $R_{BP}$  en fonction de la fragilité du système  $m_P$ . La corrélation a l'air d'être à peu près vérifiée. Cependant, on peut décider d'exclure les deux masses molaires les plus faibles du PIB, compte-tenu du fait que la forme de leur pic de Bose est très différente (ces échantillons ne sont pas vraiment des polymères). On constate alors que, certes, la valeur de  $R_{BP}$  est différente entre le PS (environ 1) et le PIB (0,7 environ), mais qu'il n'y a aucune dépendance en masse molaire pour aucun des deux systèmes.

Par ailleurs, nous avons vu que la corrélation entre  $R_{BP}$  et la fragilité isobare  $m_P$  ne fonctionne pas sous pression, puisque la forme du pic de Bose et de la contribution quasi-élastique sont inchangées sous pression à la température de transition vitreuse, mais elle est possible avec la fragilité isochore  $m_\rho$ .

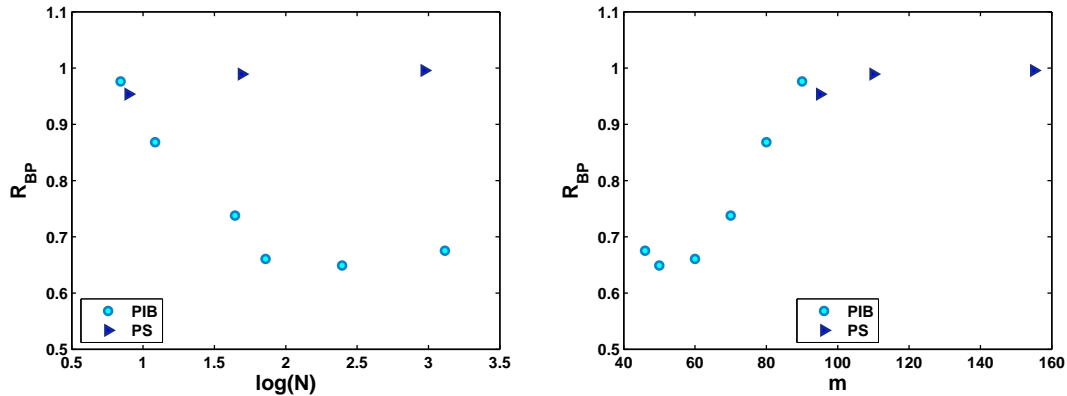


FIGURE 2.20: A gauche : Evolution du facteur  $R_{BP}$  avec le logarithme du nombre de monomères pour le PS et le PIB. A droite : Evolution du facteur  $R_{BP}$  en fonction de la fragilité  $m_P$  pour le PS et le PIB. Les choix effectués pour les valeurs des fragilités sont justifiés dans le texte.

Nous présentons sur la figure 2.21 la densité d'états vibrationnels (VDOS) calculée à partir de la méthode décrite en annexe B.2.c. Ce type d'analyse demande des données avec une excellente statistique. La figure 2.21 représente l'évolution de la VDOS en masse molaire. Les deux échantillons de masse molaire les plus élevées ont une densité d'états vibrationnels très proche, alors que la VDOS du PS820 présente certaines différences à la fois aux petites énergies (pic de Bose) et aux énergies plus élevées correspondant aux contributions intramoléculaires. Ce résultat n'est pas surprenant, puisqu'en général les chaînes les plus courtes présentent une dynamique différentes de celles des chaînes plus longues. A partir d'une longueur de chaîne suffisante, on observe en général un plateau dans la variation en masse molaire des propriétés. Ce résultat en terme de densité d'états vibrationnels signifie que des modes vibrationnels diffèrent entre les échantillons de plus faible masse molaire et les autres.

Pour les deux systèmes, on constate que pour un nombre de monomères supérieur à 10-20, les propriétés du verre sont indépendantes de la masse molaire.

### 2.5.c Effet de l'architecture

Intéressons-nous maintenant aux spectres de diffusion inélastique de neutrons des échantillons de PS cycliques, représentés sur la figure 2.22.

Les échantillons PScyc12k et PScyc106k possèdent des spectres de diffusion inélastique très proches que ce soit au niveau de la contribution quasi-élastique ou du pic de Bose. De plus, leur comportement est proche de celui du PS linéaire de plus grande masse molaire (voir l'insert de la figure 2.22 où les PScyc44k et PScyc106k sont représentés à côté du PS97k linéaire pour comparaison). On n'observe pas d'effet de la cyclisation de la macromolécule à l'échelle intermédiaire

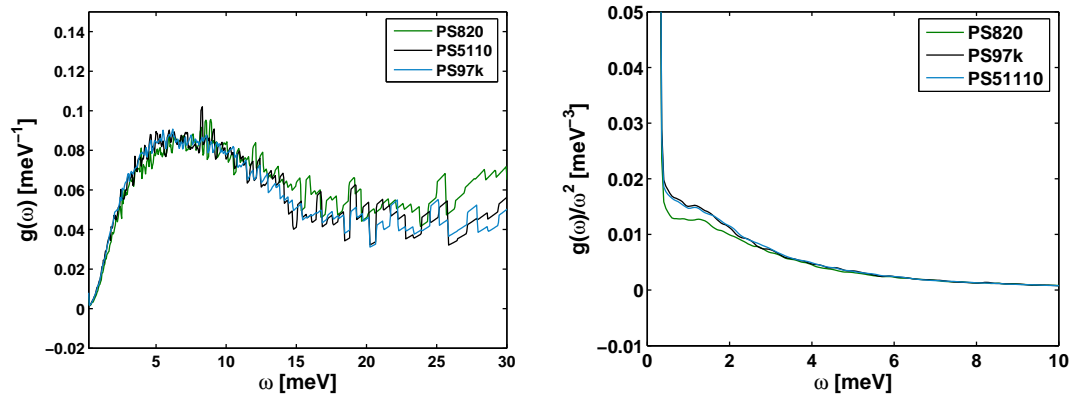


FIGURE 2.21: A gauche :  $g(\omega)$  en fonction de l'énergie  $\omega$  pour les trois échantillons de PS présentés précédemment. A droite :  $g(\omega)/\omega^2$  en fonction de l'énergie  $\omega$  pour les trois échantillons de PS présentés précédemment.

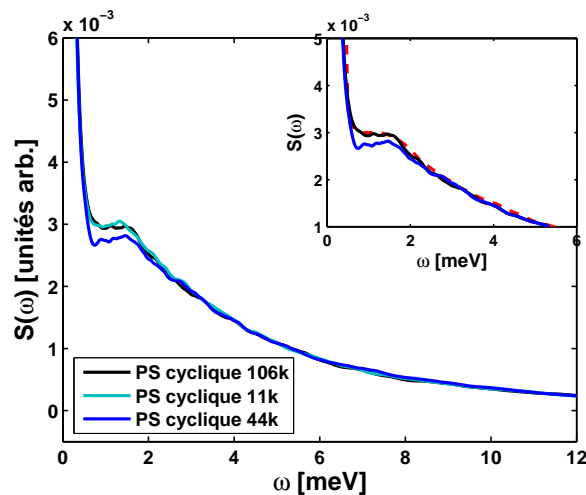


FIGURE 2.22: Facteur de structure dynamique  $S(\omega)$  sommé sur tous les angles mesurés en fonction de l'énergie  $\omega$  à 100K pour trois échantillons de polystyrène cycliques de différentes masses molaires, normalisé par la valeur du maximum du pic élastique (pour permettre une comparaison entre les systèmes) après lissage. En insert : courbe rouge pointillée correspondant au polystyrène linéaire de grande masse molaire pour comparaison.

de quelques nanomètres qui nous intéresse.

L'échantillon PS<sub>cyc</sub>44k donne quant à lui un résultat un peu différent, son pic de Bose semble moins marqué et sa contribution quasi-élastique plus faible, et cela sans raisons évidentes. Malheureusement nous ne disposons pas d'autres échantillons pour confirmer ou infirmer ce que nous voyons, mais dans l'état actuel des données il semblerait que le PS<sub>cyc</sub>44k ait un comportement particulier, qui pourrait être lié aux problèmes de synthèse et purification des macromolécules

cycliques que nous avons évoqués plus haut.

Les résultats présentés ici en terme de diffusion inélastique de neutrons n'incluent pas le polystyrène cyclique de plus petite masse molaire. Il était disponible en quantité si faible que les résultats obtenus ne sont pas facilement exploitable. Le calcul de la densité d'états vibrationnels de ces échantillons est rendu ardu par la statistique insuffisante sur les données, nous n'en présenterons donc pas les résultats ici.

## Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons pu mettre en évidence que la vitesse du son longitudinale et l'énergie du pic de Bose dépendent de la masse molaire de manière similaire à la densité à la température de transition vitreuse. Cette observation est cohérente avec ce que nous avons pu voir précédemment pour les mesures sous pression.

Le facteur de non-ergodicité, qui caractérise l'amplitude de la relaxation  $\alpha$  à la température de transition vitreuse est inchangé à la température de transition vitreuse, de même que l'amplitude du pic de Bose (quantifiée à travers  $R_{BP}$  mais le résultat serait probablement le même à travers  $A = \frac{g(\omega)}{g(\omega_{BP})}$ ) restent inchangés. On peut cependant isoler des propriétés ad hoc à certains systèmes : un excès de diffusion quasi-élastique dans les spectres d'INS en lien avec la rotation des groupements phényles dans le polystyrène (d'autant plus importante que la température de transition vitreuse est élevée), un déplacement carré moyen très faible dans le PIB et l'existence d'une relaxation supplémentaire très marquée qui apparaît dans le déplacement carré moyen en-dessous de  $T_g$ .

On constate que les modes relatifs aux mouvements de grandes amplitudes sont décorrélés des propriétés locales du verre grâce aux résultats sur les polystyrènes cycliques et de différentes longueurs de chaînes. Il est particulièrement tentant alors de considérer comme une conséquence du fait que le nombre de monomères dynamiquement corrélés à la température de transition vitreuse est constant, la non-variation des propriétés du verre, qui sont traditionnellement reliées à la fragilité isobare  $m_P$ . On retrouve ainsi peut être une signature de ce nombre de monomères dynamiquement corrélés dans les propriétés vibrationnelles du verre. L'autre paramètre important semble être la valeur de la densité à la température de transition vitreuse.

La dernière question soulevée par cette étude est celle de la définition de la fragilité des systèmes polymériques. Leur fragilité contient probablement des contributions supplémentaires, mais alors comment peut-on la comparer aux fragilités définies dans les liquides moléculaires ?

On pourrait envisager dans le cas du polystyrène que l'augmentation de la fragilité des polymères contenant des chaînes plus longues puisse se comprendre à

partir de l'évolution des énergies d'activation haute température avec la longueur de la chaîne. D'après le travail de G. Smith et D. Bedrov dans [173], l'augmentation de cette énergie d'activation implique en effet bien une augmentation de la fragilité du système. La sensibilité de l'énergie d'activation à haute température à la longueur de la chaîne pourrait être comprise en terme d'énergie de torsion de la chaîne. Il serait intéressant d'essayer de pouvoir la quantifier à partir d'expériences ou de simulation pour tester cette idée.



# Chapitre 3

## Effet du mélange de deux polymères sur les propriétés du verre

### Sommaire

---

<b>3.1</b>	<b>Quelques généralités sur les mélanges</b>	<b>192</b>
<b>3.2</b>	<b>Propriétés thermodynamiques et fragilité</b>	<b>192</b>
3.2.a	Description des échantillons	192
3.2.b	Caractérisation thermodynamique par DSC	193
3.2.c	Etude de la fragilité par DSC	195
<b>3.3</b>	<b>Corrélations</b>	<b>198</b>
<b>3.4</b>	<b>Structure des verres</b>	<b>199</b>
<b>3.5</b>	<b>Dynamique vitreuse : pic de Bose</b>	<b>200</b>
3.5.a	Description des expériences	200
3.5.b	Résultats	201
3.5.c	Déplacement carré moyen	203
<b>3.6</b>	<b>Discussion</b>	<b>205</b>
3.6.a	La question de l'entropie	206
3.6.b	Modèle reliant la température de transition vitreuse et l'entropie configurationnelle de mélange	207
3.6.c	Conséquences du modèle de Pinal	208
3.6.d	Existence d'une échelle de taille supplémentaire	210
<b>3.7</b>	<b>Conclusion</b>	<b>212</b>

---



## 3.1 Quelques généralités sur les mélanges

Dans le cadre de notre étude, les mélanges comme les études sous pression ou en fonction de la masse molaire, sont particulièrement intéressants. Travailler avec un mélange nous permet de faire varier la température de transition vitreuse  $T_g$  en jouant sur la proportion respective des deux composés dans le mélange. On peut ainsi modifier de manière contrôlée des paramètres physiques cruciaux dans la compréhension du problème (aussi bien dans le cas des liquides moléculaires que dans le cas des polymères).

Nous allons ici nous intéresser plus particulièrement à des mélanges de polymères. Ils sont sujets de nombreuses études de la littérature, portant aussi bien sur leurs propriétés thermodynamiques et structurales que dynamiques. Les mélanges de polymères revêtent une grande importance dans l'industrie, ils représentent en effet la technique idéale pour modifier de manière contrôlée les propriétés rhéologiques et mécaniques des matières plastiques.

Un certain nombre d'études autour de la transition vitreuse ont déjà été réalisées sur des mélanges de polymères, mais généralement sur des mélanges de chaînes de natures très différentes [190, 150, 169, 174, 102, 57, 112]. Ils sont très étudiés dans l'industrie, même s'ils posent parfois des problèmes importants de non miscibilité.

Afin de conserver intactes les interactions inter-moléculaires, nous avons choisi ici au contraire de mélanger des chaînes d'un même polymère mais de différentes longueurs. Cela avait été fait pour le poly- $\alpha$ -méthyl-styrène dans [205]. L'étude de ce type de mélange revient à étudier des échantillons bidisperses [147].

## 3.2 Propriétés thermodynamiques et fragilité

### 3.2.a Description des échantillons

Nous avons une très bonne connaissance de l'influence de la masse molaire du polystyrène (PS) sur ces propriétés physiques (voir le chapitre 2 de cette partie), c'est pourquoi nous avons choisi ce polymère en particulier. Nous avons préparé un mélange de 62% en masse de polystyrène de masse molaire élevée (environ 92 kg.mol<sup>-1</sup>) et de 38% en masse d'oligomère de styrène. L'oligomère choisi comporte 7-8 monomères, il est de masse molaire 750 g.mol<sup>-1</sup>. On peut toujours trouver un polymère monodisperse de même température de transition vitreuse que celle d'un mélange donné (ici pour le mélange considéré c'est le polystyrène de masse molaire 1790 g.mol<sup>-1</sup>). Cet échantillon nous a servi ici de référence, puisqu'il a la même température de transition vitreuse que le mélange tout en étant monodisperse. Pour plus de facilité, les caractéristiques des échantillons étudiés ont été rassemblées dans le tableau 3.1 et les détails sur leur préparation dans l'annexe C.2.a.

Echantillons	Mn ( $kg.mol^{-1}$ )	Mw/Mn	nominal $T_g$ (K)	fragility $m_P$
h-PS92k	92	1,04	$373,14 \pm 0,4$	$180 \pm 13$
h-PS1790	1,79	1,06	$325,65 \pm 0,2$	$109 \pm 7$
h-PS750	0,735	1,08	$275,95 \pm 0,2$	$113 \pm 5$
h-PS92k/h-PS750	1,91	31,3	$325,55 \pm 0,8$	$85 \pm 6$
d-PS800	0,785	1,10	$277,45 \pm 0,2$	$96 \pm 4$
d-PS110k	109	1,02	$372,65 \pm 0,4$	$149 \pm 10$
d-PS2320	2,21	1,049	$336,55 \pm 0,4$	$129 \pm 3$
h-PS92k/d-PS800	2,04	29,4	$327,05 \pm 0,7$	$84 \pm 5$
d-PS110k/h-PS750	1,91	36,1	$324,65 \pm 0,9$	$86 \pm 7$

TABLE 3.1: Description des échantillons

On peut envisager deux types de comparaison. Celle entre les propriétés du mélange et les propriétés de chacun de ces constituants purs, qui utilise les composés purs comme référence, et qui est la comparaison classique des études de mélanges. On peut aussi envisager une comparaison avec les propriétés du polystyrène monodisperse de température de transition vitreuse équivalente (le h-PS1790). Ce type de comparaison n'est possible que dans les mélanges de polymère où l'on peut obtenir une telle référence en jouant sur la longueur de la chaîne.

Il serait intéressant de contrôler parfaitement la nature chimique des bouts de chaînes qui dépend de la synthèse du polymère, afin d'avoir le contrôle le plus complet possible sur les interactions intermoléculaires du système. Malheureusement, il n'est pas facile de se procurer du polystyrène dont les bouts de chaînes seraient similaires au monomère styrène, comme c'est possible pour le poly- $\alpha$ -méthyl-styrène [205]. On doit donc envisager une influence possible de leur nature sur la dynamique et la structure. Pour minimiser ce problème nous avons toutefois choisi des chaînes de polystyrène présentant toutes des bouts de chaîne de même nature chimique, issues de la même synthèse.

### 3.2.b Caractérisation thermodynamique par DSC

Les polystyrènes monodisperses h-PS92k, h-PS750, h-PS1790 ainsi que le mélange h-PS92k/h-PS750 ont été étudiés par calorimétrie différentielle par balayage (DSC) pour mesurer leurs capacités calorifiques et leur fragilité.

La DSC a été réalisée par W. Zheng et S. Simon au département d'ingénierie chimique de Texas Tech University à Lubbock (Texas), voir l'annexe C.2 pour plus de détails techniques. Ces mesures sont en tout point similaires à celles réalisées auparavant sur le poly- $\alpha$ -méthyl-styrène dans l'article [205] et complémentaires à nos études en masse molaire (nous avons réalisé des mesures similaires sur les PS de différentes masses molaires dont seuls les résultats en terme de fragilité sont donnés

dans le chapitre précédent). Nous allons présenter ici dans un premier temps les résultats concernant la capacité calorifique des échantillons et notamment montrer que le mélange auquel nous nous sommes intéressés peut être considéré comme athermal.

### Mélange athermal

Lors d'un mélange, les interactions inter-moléculaires peuvent être fortement modifiées. Cela présente parfois un avantage comme dans le travail de Goresy et Böhmer [75], où ils ont étudié le rôle des liaisons hydrogène dans le n-butanol par diminution de leur nombre grâce à des ajouts de bromobutane.

On peut aussi essayer de contourner la difficulté d'interprétation que représentent des modifications d'interactions moléculaires, par l'utilisation de constituants très proches chimiquement (comme le glycérol et le sorbitol ou bien des chaînes d'un même polymère de différentes longueurs). C'est sur cette idée que repose le travail de ce chapitre. On peut en effet, par l'utilisation de chaînes de polymères identiques en composition mais pas en taille, créer des mélanges dans lesquels les interactions inter-moléculaires sont indépendantes de la composition et très proches de celles des constituants purs.

Les expériences de DSC ont permis dans un premier temps de confirmer le caractère athermal des mélanges de polymères que nous étudions. Le choix d'un système où les interactions oligomères/oligomères, polymères/polymères et oligomères/polymères sont très similaires permettait d'espérer obtenir un mélange athermal (dont l'enthalpie de mélange serait nulle). La variation de capacité calorifique  $C_p$  avec la température, illustrée par la figure 3.1, montre que les lignes du verre et du fondu sont inchangées par la masse molaire et par la composition. Si l'enthalpie de mélange était non nulle on pourrait s'attendre à ce qu'elle soit dépendante de la température, et on ne verrait alors jamais cette indépendance des lignes du verre et du fondu à la composition du mélange. La conclusion la plus évidente pour expliquer simultanément toutes ces observations est donc l'absence d'enthalpie de mélange. Elle a déjà été observée dans le cas des mélanges de poly- $\alpha$ -méthyl-styrène [205], ou de l'étude des alcanes et du polyéthylène en fonction de la longueur de chaîne [85].

### Saut de $C_p$

La figure 3.1 confirme que les températures de transition vitreuse du mélange et du polystyrène h-PS1790 sont très proches. De même, les sauts de capacité calorifique  $\Delta C_p$  à la température de transition vitreuse sont eux aussi très similaires.

Les différences entre les deux systèmes, visibles principalement sur les courbes mesurées en réchauffement, représentées sur la figure de droite, sont l'étalement de la transition vitreuse et l'importance du pic enthalpique. Pour le mélange, la transition vitreuse a lieu sur une gamme de température beaucoup plus large

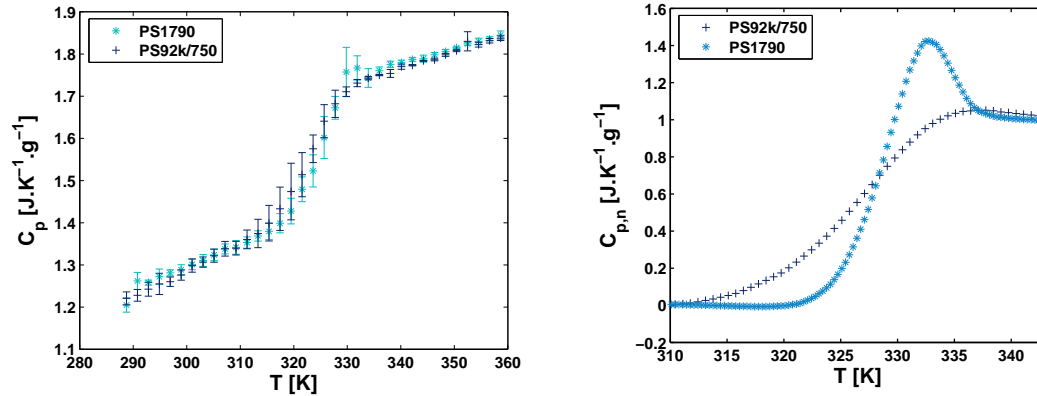


FIGURE 3.1: Figure de gauche : capacité calorifique du mélange et du h-PS1790 en fonction de la température mesurée par DSC au refroidissement à  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Figure de droite : Capacité calorifique normalisée, selon la procédure explicitée dans l'annexe C.2 en fonction de la température mesurée en réchauffement à  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le mélange et pour le PS1790 après un refroidissement à  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ .

que pour un polystyrène monodisperse. Cette caractéristique peut être reliée à la différence de distribution de temps de relaxation. Dans le mélange, la distribution est bidisperse autour des temps de relaxation de l'oligomère et du polystyrène de grande masse molaire. Elle est donc intrinsèquement beaucoup plus large que celle du h-PS1790.

### 3.2.c Etude de la fragilité par DSC

Des mesures de DSC en réchauffement à une vitesse constante de  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  ont été réalisées après un refroidissement à des vitesses variables entre  $0,03$  et  $30\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ , à la fois sur le mélange, sur chacun des constituants purs et sur le h-PS1790 monodisperse. Les résultats en sont présentés sur les figures 3.2 et 3.3.

La particularité la plus frappante de ces courbes est la présence d'un pic enthalpique juste après le saut de capacité calorifique, il est lié à la relaxation enthalpique du verre (détaillée dans l'annexe C). La transition vitreuse est beaucoup plus étalée dans le cas du mélange que dans le cas du polystyrène monodisperse et le pic enthalpique est moins marqué. L'amplitude du pic dépend de la vitesse de refroidissement. Un traitement approprié détaillé en annexe C permet de s'affranchir de la présence du pic pour un calcul précis de la température de transition vitreuse au réchauffement, appelée température fictive limite  $T'_f$  [194]<sup>1</sup>. L'évolu-

1. La température de transition vitreuse  $T_g$  n'est strictement définie qu'au refroidissement (à cause du phénomène de pic enthalpique qui a lieu en réchauffement). Cependant, par un traitement approprié on peut mesurer une température équivalente mais au réchauffement : la température fictive  $T'_f$ . Des détails sont fournis en annexe dans C.2.

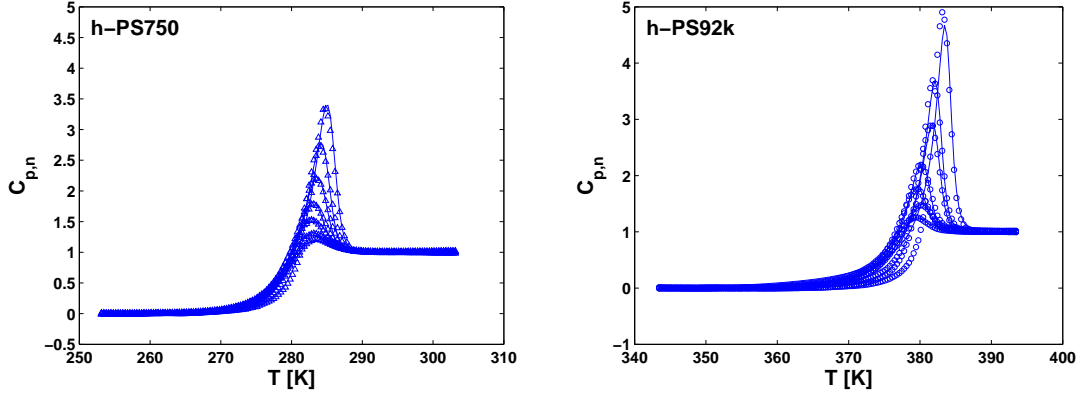


FIGURE 3.2: Capacité calorifique normalisée (voir annexe C pour la définition) en fonction de la température. Elle a été mesurée en réchauffement pour différentes vitesses de refroidissement de  $0,03$  à  $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le polystyrène monodisperse h-PS750, à gauche et pour le polystyrène monodisperse h-PS92k, à droite. Les lignes continues correspondent aux ajustements Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) des données [188, 83, 123].

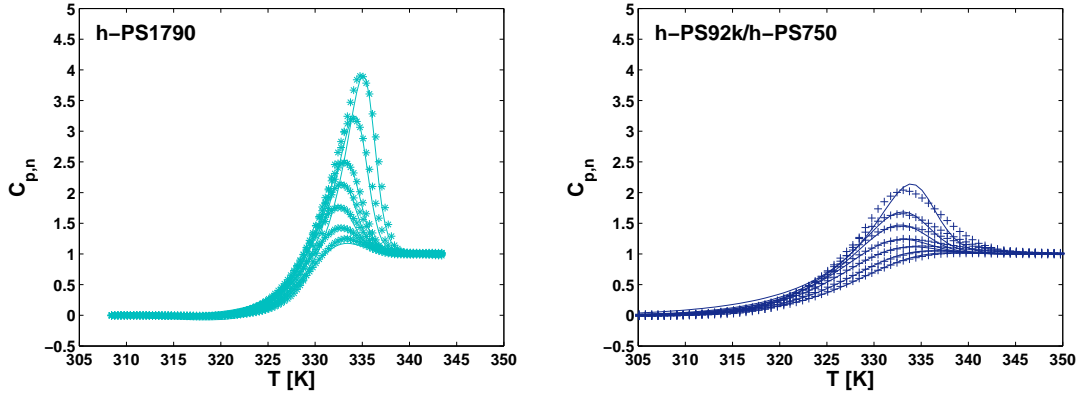


FIGURE 3.3: Capacité calorifique normalisée en fonction de la température. Elle a été mesurée au réchauffement pour différentes vitesses de refroidissement de  $0,03$  à  $30 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$  pour le polystyrène monodisperse h-PS1790 à gauche et pour le mélange de polystyrènes, h-PS92k/h-PS750 à droite. Les lignes continues correspondent aux ajustements TNM. La qualité de l'ajustement est moindre dans le cas du mélange, ce qui est attendu puisque le modèle ne prend pas explicitement en compte le fait que ce soit un mélange.

tion de cette température avec la vitesse de refroidissement  $q$  permet de mesurer la fragilité du système par le calcul du rapport :

$$\frac{d \log(q/q_0)}{d \log(T'_{f,0}/T'_f(q))} \quad (\text{III.3.1})$$

(où  $q_0$  est une vitesse de refroidissement de référence et  $T'_{f,0}$  la température

fictive limite associée). C'est une mesure équivalente à celle de la fragilité  $m_P$ , généralement obtenue à partir de la variation du temps de relaxation  $\tau_\alpha$  mesuré par spectroscopie diélectrique (ou une autre technique) en fonction de la température [194, 116]. Réaliser des mesures à différentes vitesses de refroidissement est en effet totalement équivalent à scruter le système sur des échelles de temps variables. A partir de chacune des courbes, on peut tirer une valeur de température fictive à une vitesse de refroidissement donnée. On peut donc avoir accès à la fragilité du système en traçant les températures fictives en fonction de la vitesse de refroidissement, comme sur la figure 3.4, pour chacun des systèmes. Les résultats numériques obtenus pour cette étude sont donnés dans le tableau 3.1 avec les caractéristiques de chaque échantillon.

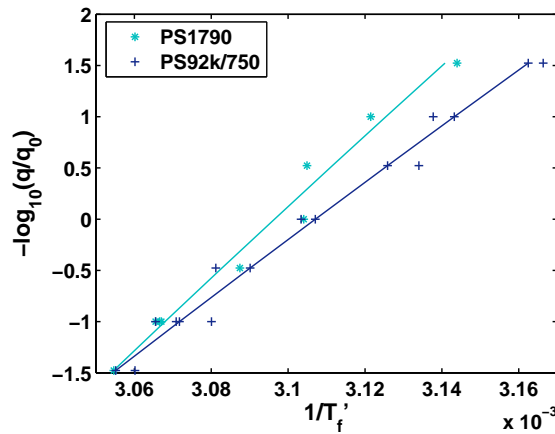


FIGURE 3.4: Logarithme de la vitesse de refroidissement pour le h-PS1790 et le mélange en fonction de l'inverse des températures fictives. D'après l'équation III.3.1, la pente de ces courbes nous donne accès à la fragilité du système. Les symboles représentent les points expérimentaux et les lignes les ajustements linéaires réalisés pour déterminer les pentes ( $q_0=1\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ). Certaines vitesses de refroidissement ont fait l'objet de plusieurs mesures, tous les résultats obtenus sont présentés ici et utilisés pour l'ajustement. Cela donne une idée de la dispersion des mesures.

La fragilité du mélange est estimée à 85. Elle est inférieure à celle du polystyrène monodisperse h-PS1790 qui vaut 109, mais aussi inférieure à celle de chaque constituant du mélange considéré séparément (113 pour l'oligomère et 180 pour le polystyrène de grande masse molaire), ce qui est plus surprenant. Des résultats similaires ont été obtenus par relaxation mécanique par Robertson et Roland [147]. La fragilité de leur mélange est aussi légèrement inférieure à celles des composants purs (dans le cas d'un mélange en quantités similaires pour les deux espèces).

Le fait que la fragilité du mélange soit inférieure à une fragilité calculée à partir de celle des constituants purs par une relation d'additivité du type  $0,38m_P(\text{PS750}) + 0,62m_P(\text{PS92k})$  n'est pas nouveau. Dans d'autres mélanges

comme le mélange sorbitol/glycérol [52] ce phénomène a déjà été observé. Cependant elle est ici aussi inférieure à celle de chaque constituant pur pris séparément, ce qui montre une grande modification de la dynamique des chaînes lors du mélange, pourtant athermal.

### 3.3 Corrélations

La fragilité est modifiée par le mélange, alors que la température de transition vitreuse et la capacité calorifique sont inchangées. Ce système est donc parfait pour tester la validité des corrélations entre la fragilité et différentes propriétés du verre et du liquide surfondu. Par cette méthode, nous avons trouvé un moyen de construire deux systèmes de mêmes températures de transition vitreuse et capacités calorifiques mais de fragilités différentes.

Des études sur les corrélations et leur validité pour les mélanges existent déjà dans la littérature. Il a par exemple été montré dans [52] que la corrélation entre le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  et la fragilité isobare  $m_P$  n'est pas vérifiée pour les différentes compositions du mélange glycérol/sorbitol. Nous avons réalisé des ajustements TNM sur les courbes afin d'estimer le coefficient d'étirement  $\beta$ . Il est plus petit (de l'ordre de 0,4) pour le mélange que pour les PS monodisperses ( $\beta$  supérieurs à 0,5). Le mélange est par ailleurs plus fort que le h-PS1790. On ne retrouve donc pas ici non plus la corrélation, proposée par Böhmer *et al.*[23] entre ces deux grandeurs. Le caractère vraiment général de cette corrélation est donc remis en question. L'utilisation des mélanges de polymères pourrait aussi apporter des complications supplémentaires, qui n'existent pas dans le cas des liquides simples et qui seraient à l'origine de l'échec des corrélations dans ce type de systèmes. On peut de ce fait s'interroger sur les contributions incluses dans la fragilité de notre mélange et l'existence d'une composante de la fragilité spécifique au mélange ou aux polymères.

Cette idée de composantes de la fragilité qui seraient spécifiques à certains systèmes peut déjà être avancée pour les fondus de polymères purs, comme le montre une étude de Sokolov *et al.* [176] qui cherche à comprendre l'origine des valeurs très élevées parfois atteintes par les fragilités des polymères et est intitulée "why polymers are so fragile?". Les études en fonction de la longueur de la chaîne, comme celles présentées au chapitre précédent posent aussi des questions similaires.

De nombreuses études de spectroscopie diélectrique [81] et de relaxation mécanique [147] ont montré que le coefficient d'étirement  $\beta_{KWW}$  était à peu près indépendant de la masse molaire (sauf pour les chaînes très courtes) alors que la fragilité varie fortement. On peut donc conclure à l'existence probable d'une composante supplémentaire à la fragilité dans le cas des polymères par rapport au cas des liquides simples qui pourrait provenir de leur connectivité. Il est difficile de dire si nos observations dans les mélanges sont liées au mélange proprement

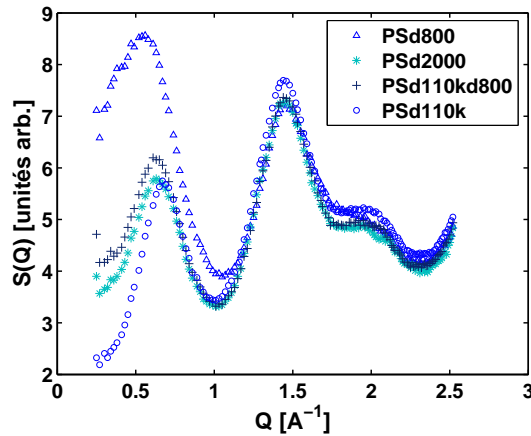


FIGURE 3.5: Facteurs de structure statiques du d-PS800, d-PS2320, du d-PS110k et du mélange complètement deutéré mesurés sur D7 (ILL) à 100K.

dit (comme pourraient le laisser penser les données similaires sur les mélanges de liquides moléculaires où cette corrélation n'est pas non plus vérifiée) ou bien si elles sont plutôt liées à l'aspect polymère de notre système.

### 3.4 Structure des verres

Le verre résulte du blocage de la dynamique du liquide au passage de la température de transition vitreuse. On s'attend donc à ce qu'il reflète une partie des propriétés du liquide à la température de transition vitreuse  $T_g$ , notamment en terme de structure.

Les facteurs de structure statiques des échantillons deutérés ont été mesurés sur le spectromètre D7 à l'ILL. Ils sont représentés sur la figure 3.5. Dans le cas du polystyrène, deux pics sont clairement visibles : le premier correspond à la distance moyenne entre centres de gravité de deux monomères près de  $5 \text{ nm}^{-1}$ , le deuxième correspond plutôt à la distance caractéristique entre deux groupes phényles aux alentours de  $13 \text{ nm}^{-1}$ . Ceci est bien connu dans la littérature [179, 90].

On voit ici que les structures locales et par extension les densités du d-PS2320 et du mélange sont très proches. Le mélange et le d-PS2320 présentent une structure locale très similaire, ce qui n'était pas évident a priori si on pense à la grande différence en terme de distribution de tailles de chaînes entre ces deux échantillons. L'effet de la masse molaire sur la position en vecteur d'onde du premier pic de structure n'est, elle, pas du tout négligeable : la distinction est très nette entre l'échantillon de plus faible masse molaire et celui de plus grande masse molaire. On voit qu'ici à 100K la densité du polystyrène augmente avec la masse molaire (c'est toujours le cas quand on considère une densité à une température donnée,



et c'est compatible avec les données de la littérature à basse température).

D'autre part, la limite aux petits vecteurs d'onde du facteur de structure statique donne des informations sur la compressibilité isotherme  $\chi_T$  du milieu par la relation :

$$\lim_{Q \rightarrow 0} S(Q) = \rho \chi_T k_B T$$

D'après la figure 3.5, on peut s'attendre à ce que les compressibilités du mélange et du d-PS2320 soient très proches. De plus, d'après cette figure, la compressibilité semble diminuer quand la masse molaire augmente dans le cas du PS à 100K. Ces observations sont parfaitement compatibles avec des données thermodynamiques macroscopiques à plus haute température de la littérature [206].

Nous savons maintenant que la structure du mélange est très proche de celle de l'échantillon monodisperse de même température de transition vitreuse le h-PS1790, nous allons nous intéresser dans les paragraphes suivants aux propriétés du verre et du liquide surfondu de ces deux systèmes.

### 3.5 Dynamique vitreuse : pic de Bose

Les explications de l'origine du pic de Bose reposent toutes sur l'existence d'un désordre structural qui serait à l'origine de cette anomalie de la dynamique du système, comme nous l'avons déjà détaillé dans le chapitre précédent. Le mélange est ici un moyen de modifier ce désordre structural en lui imposant une taille caractéristique supplémentaire. On peut se demander quelle sera son influence sur le pic de Bose. De plus, de nombreuses études proposent une corrélation entre le pic de Bose et la fragilité du système, que nous souhaitons tester dans le cas des mélanges de polymères.

#### 3.5.a Description des expériences

Nous avons effectué des expériences de diffusion inélastique de neutrons B.2 sur les échantillons hydrogénés h-PS750, h-PS1790, h-PS92k et sur le mélange h-PS750/h-PS92k. Ils ont été préparés sous forme de films d'épaisseur donnant une transmission de 90% (pour réduire au maximum les problèmes de diffusion multiple qui sont très difficiles à corriger sur les résultats des mesures, donc qu'il vaut mieux éviter). Ces films de polymères ont été préparés dans une feuille d'aluminium ensuite enroulée autour de la partie centrale d'un cellule aluminium cylindrique. Ils ont été mis en forme sous vide pour éviter la présence d'oxygène conduisant à une dégradation plus rapide des polymères à haute température.

Les expériences ont été réalisées sur l'appareil de spectroscopie inélastique à temps de vol Mibémol au LLB, Saclay. La longueur d'onde incidente choisie est  $6\text{\AA}$  et la résolution mesurée est d'environ  $100\mu\text{eV}$  (prise comme la largeur à mi-hauteur du spectre de l'échantillon à 2K). La gamme de vecteur d'onde accessible

dans ces conditions est  $0,45$  à  $1,95 \text{ \AA}^{-1}$ . Les données de diffusion inélastique de neutrons ont été corrigées de l'efficacité des détecteurs, de la diffusion de la cellule vide et de l'auto-absorption par une procédure standard.

### 3.5.b Résultats

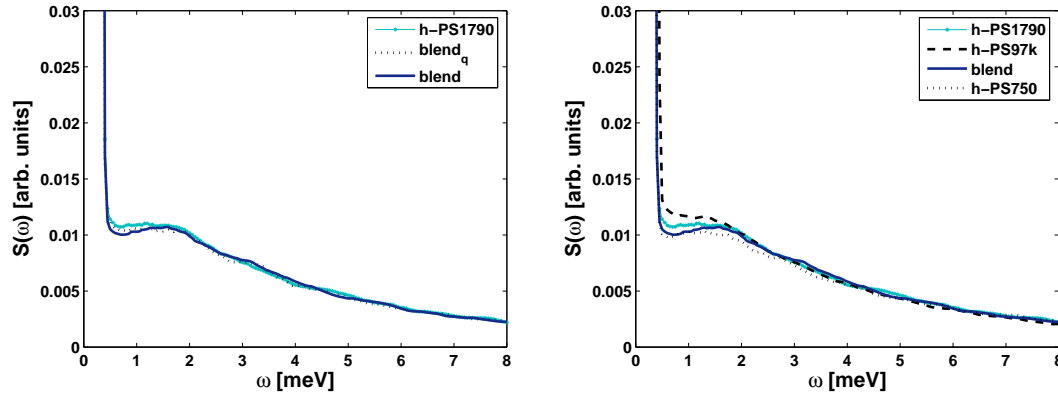


FIGURE 3.6: A gauche : spectres de diffusion inélastique de neutron, moyennés sur tous les angles pour le h-PS1790 refroidi à  $0,18\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  lors de la préparation du verre et le mélange refroidi de manière contrôlée (blend) et très rapidement (noté  $\text{blend}_q$ ) à  $100\text{K}$ . A droite : effet de la masse molaire sur ces spectres : h-PS750, h-PS1790, mélange refroidi de manière contrôlée et h-PS92k à  $100\text{K}$ . Toutes les courbes ont été normalisées par rapport à l'intensité du pic élastique pour permettre les comparaisons.

La figure 3.6 montre les facteurs de structure dynamiques sommés sur tous les angles en fonction du transfert d'énergie  $\omega$  pour le mélange et pour le h-PS1790. Dans le cas du mélange deux mesures correspondant à des préparations thermiques de l'échantillon différentes ont été effectuées. L'échantillon noté 'blend' sur la figure est le mélange refroidi à la même vitesse de refroidissement que le h-PS1790 ( $0,18\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ), celui noté ' $\text{blend}_q$ ' a été quenché. On n'observe pas de différence entre le mélange et le h-PS1790 monodisperse au niveau du pic de Bose et une différence très légère au niveau de la contribution quasi-élastique dans le cas où les échantillons ont été préparés à la même vitesse de refroidissement. Les deux courbes supplémentaires correspondant aux composés purs h-PS750 et h-PS92k et représentées pour comparaison sur la figure de droite sont mieux différenciées<sup>2</sup>.

2. On peut remarquer que les valeurs absolues des intensités des pics de Bose sont différentes de celles présentées au chapitre précédent, cela provient de la normalisation, nécessaire pour la comparaison des données entre elles. En général, pour comparer des facteurs de structure dynamiques issues d'une même série d'expérience (même instrument, même forme de cellule...), il suffit de normaliser le signal obtenu par rapport à l'intensité élastique pour pouvoir comparer les échantillons (cela corrige la différence de nombres de centre diffusant entre les échantillons). Par

La variation en masse molaire du pic de Bose est déjà beaucoup plus importante pour le PIB que pour le PS : les différences visibles sur le pic de Bose entre le mélange et le h-PS1790 sont extrêmement faibles : elles peuvent être considérées comme non significatives.

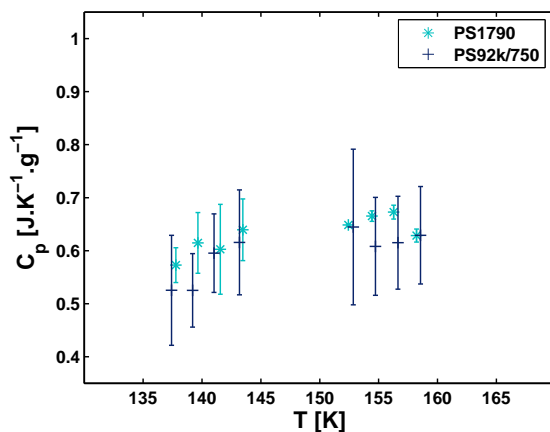


FIGURE 3.7: Capacité calorifique basse température pour le h-PS1790 et le mélange mesurée par DSC.

La capacité calorifique à très basse température est directement liée au pic de Bose. Sur les mesures présentées sur la figure 3.7 aucune différence de capacité calorifique à basse température n'est observée entre le h-PS1790 et le mélange. Ces résultats sont compatibles en valeur avec ceux de la littérature compilés par Gaur et Wunderlich [71]. Pour le PIB [37] ces deux types d'expériences (calorimétrie basse température et INS) ont aussi été réalisées, on pouvait voir à la fois sur le pic de Bose et sur la capacité calorifique un effet très clair de la masse molaire. Cela implique que pour le PS, s'il existait une différence entre le h-PS1790 et le mélange aucune de ces deux techniques n'est assez sensible pour la détecter. Nos deux systèmes (le h-PS1790 et le mélange) sont de fragilités différentes mais présentent des spectres de diffusion inélastique de neutrons très similaires. Il semble donc difficile de relier l'intensité du pic de Bose directement avec la fragilité dans ce cas précis. Le rapport  $R_{BP}$ , entre le niveau de la diffusion quasi-élastique et de la diffusion inélastique, défini dans [178] présente une variation faible entre le h-PS1790 et le mélange, principalement liée à la modification de la contribution quasi-élastique, qui est compatible avec la variation observée pour la fragilité.

---

contre, pour la comparaison de séries de données distinctes, comme celle du chapitre précédent en fonction de la masse molaire et celle-ci, il est nécessaire de normaliser les courbes par l'intégrale de l'intensité diffusée à 2K pour pouvoir les comparer.

### 3.5.c Déplacement carré moyen

Les mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons permettent d'avoir accès à la dépendance en température du déplacement carré moyen du système. Ce type de mesure a beaucoup été utilisé pour les mélanges, car il permet de mesurer la dynamique de chacune des deux composantes du mélange séparément. Ceci est rendu possible grâce au contraste qui existe en diffusion de neutrons entre chaînes hydrogénées et deutérées [109]. On peut donc distinguer les deux composantes du mélange, et cela a été très utilisé pour accéder à la dynamique d'un type donné de molécule dans le mélange [166, 165, 191, 190].

Les mesures de déplacement carré moyen de ces échantillons ont été réalisées sur IN16 (ILL, Grenoble). Nous avons à la fois mesuré des spectres de diffusion quasi-élastique à certaines températures (dont le traitement définitif n'est pas terminé et dont les résultats ne seront pas montrés ici) et l'évolution en température de l'intensité élastique, qui permet de calculer le déplacement carré moyen, comme décrit dans l'annexe B.4.

Les mesures ont été effectuées sur des polystyrènes monodisperses de différentes masses molaires et sur le mélange partiellement hydrogéné : h-PS750-d-PS110k afin d'en comparer la dynamique. Aucune différence n'est attendue entre une mesure effectuée avec le mélange partiellement deutéré ou bien un échantillon de mélange complètement hydrogéné.

La figure 3.8 présente les déplacements carrés moyens des différents échantillons en fonction de la température. Aucune différence n'est visible entre le h-PS1790 et le mélange : leur température de transition vitreuse est similaire. La pente du déplacement carré moyen juste au dessus de  $T_g$  semble elle aussi très proche pour ces deux systèmes. On peut s'en convaincre en regardant la figure 3.9. Sur la gauche, les courbes sont tracées en fonction de  $T/T_g$  : on constate l'augmentation très nette du déplacement carré moyen de chaque système à la température de transition vitreuse. Par ailleurs, la contribution des librations des groupes phényles est visible pour tous les échantillons, mais semble être un peu plus faible dans l'échantillon de plus faible masse molaire. On pouvait s'y attendre car les phényles n'ont pas la même dynamique dans une chaîne courte que dans une chaîne plus longue : ils ressentent un encombrement différent. La figure de droite où les déplacements carrés moyens sont normalisés par leurs valeurs à  $T_g$  permet de comparer directement les pentes. Le h-PS1790 qui a une fragilité plus grande présente exactement la même pente du déplacement carré moyen en fonction de la température que le mélange (voir le zoom en insert). Par ailleurs, aucune différence notable n'apparaît à basse température, comme les études précédentes en masse molaire le suggéraient.

On ne retrouve pas cette corrélation proposée pour d'autres systèmes dans la littérature [28, 53, 126]. Ceci pourrait être interprété en terme de contribution

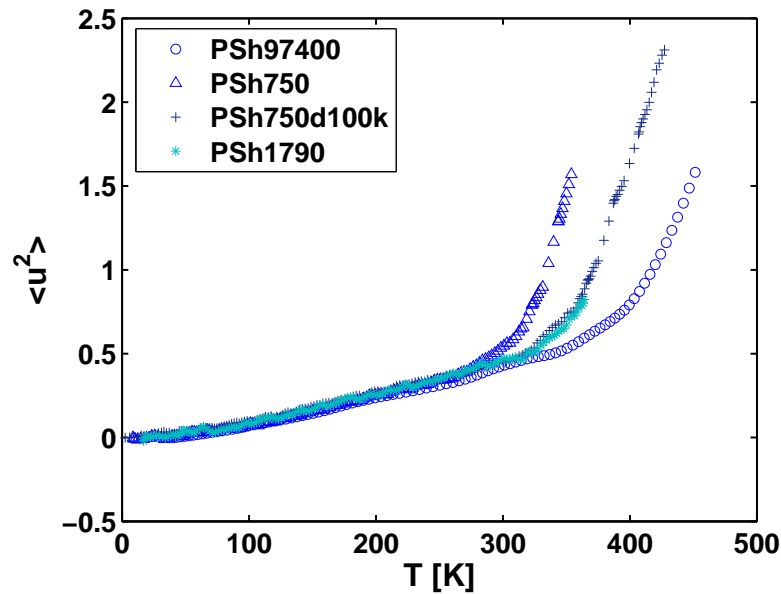


FIGURE 3.8: Déplacement carré moyen du h-PS750, h-PS1790, du h-PS92k et du mélange h-PS750/d-PS110k en fonction de la température déterminé à partir d'expériences de rétrodiffusion sur IN16.

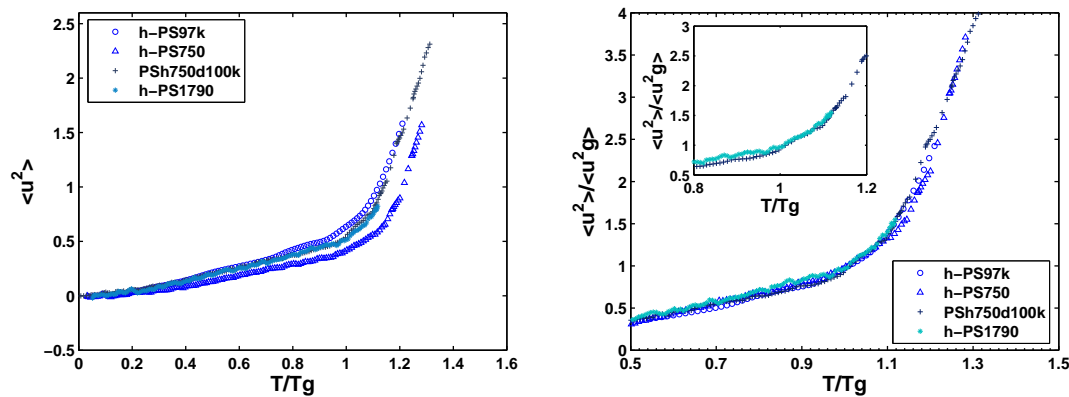


FIGURE 3.9: A gauche : déplacement carré moyen recalé à sa valeur à la température de transition vitreuse en fonction de  $T/T_g$ . A droite : déplacement carré moyen normalisé par sa valeur à la température de transition vitreuse en fonction de  $T/T_g$ . En insert : zoom autour de la température de transition vitreuse pour le mélange et le h-PS1790.

supplémentaire à la fragilité des mélanges, ou à celle des polymères par rapport aux liquides moléculaires. Nous avons en effet observé des conclusions similaires au chapitre précédent à partir des données sur les PS de différentes masses molaires : aucun changement de pente n'a été observé autour de  $T_g$  pour un grand

changement de fragilité.

Nous avons attribué l'augmentation de la fragilité isobare avec la masse molaire dans le PS, à une augmentation de l'énergie d'activation haute température. Cette idée est compatible avec les résultats du mélange : on ne s'attend pas à avoir la même énergie d'activation haute température pour le mélange et pour le h-PS1790, et ils n'ont pas la même fragilité.

## 3.6 Discussion

Pour résumer, nous avons comparé ici deux systèmes : le mélange d'un oligomère avec le polymère correspondant et le polystyrène monodisperse de même température de transition vitreuse, h-PS1790. Nous avons pu montrer qu'ils ont la même capacité calorifique dans le verre et dans le liquide, le même saut de capacité calorifique à la transition vitreuse  $\Delta C_p(T_g)$ , la même densité d'états vibrationnels dans le verre, le même déplacement carré moyen à toutes les températures, et des structures locales très similaires. Pourtant il existe une différence tout-à-fait nette dans leur fragilité : le mélange est plus fort que le polystyrène monodisperse h-PS1790.

Ces résultats posent la question de savoir pourquoi les nombreuses corrélations proposées entre les propriétés du verre et la fragilité ne sont pas vérifiées avec ce système. Pour cela, il semble primordial de comprendre l'origine de la différence de fragilité entre le mélange et le PSh1790.

L'approche que nous proposons ici pour comprendre la différence de fragilité repose sur deux remarques. Premièrement, nous avons observé que pour préparer un mélange de température de transition vitreuse parfaitement identique à celle du h-PS1790, il faut que le mélange contiennent 6% de bouts de chaînes de moins que l'échantillon monodisperse. Ceci peut sembler étrange puisqu'il est couramment admis que le nombre de bouts de chaînes devrait déterminer de manière unique la température de transition vitreuse d'un polymère. Cette observation expérimentale est cependant très courante pour les préparations de mélanges de polymères. Si l'on fait un mélange contenant le bon nombre de bout de chaîne pour obtenir la température de transition vitreuse souhaitée, le résultat expérimental sera toujours un mélange de température de transition vitreuse légèrement décalée par rapport à celle calculée à partir du nombre de bouts de chaînes.

Deuxièmement, le modèle d'Adam-Gibbs propose une relation entre la fragilité d'un système et son entropie configurationnelle. Si l'on pouvait estimer cette dernière, on pourrait peut-être comprendre ce qui fait que notre mélange est plus fort et quels sont les paramètres importants qui contribuent à la fragilité, y compris dans les cas de systèmes polymériques et de mélanges. L'idée de chercher à exprimer l'entropie configurationnelle dans les mélanges de polymères est assez répandue [31] et différentes approches ont été proposées.

Partant de ces deux observations, un modèle existant dans la littérature semble particulièrement approprié pour comprendre ce que nous observons pour la fragilité : le modèle de Pinal [136] explique la différence entre la température de transition observée et celle calculée dans les mélanges par l'existence d'une entropie configurationnelle de mélange. Dans les paragraphes suivants, nous allons détailler cette notion d'entropie de mélange, ainsi que le modèle de Pinal.

### 3.6.a La question de l'entropie

Quelles que soient les espèces A et B mélangées, il existe une entropie de mélange non nulle de type combinatoire, qui provient du nombre de conformations accessibles par les différents positionnements de molécules A dans les molécules B.

Par ailleurs, les chaînes de polymères étant des molécules très allongées elles sont souvent décomposées en monomères interconnectés pour traiter des problèmes entropiques (type modèle de Flory Huggins [62] ou Gibbs et Dimarzio [73] et [46]). Les connexions entre les monomères entraînent l'existence d'une entropie supplémentaire par molécule, par rapport à une molécule plus simple considérée comme une bille unique. Cette entropie correspond aux différentes conformations de la chaîne de polymère. Elle est croissante avec la longueur de la chaîne.

Ces deux aspects sont à prendre en compte pour décrire l'entropie du mélange de polystyrène et de son oligomère. Le mélange peut alors être vu comme un moyen de modifier l'entropie configurationnelle du système que l'on étudie.

Dans le cas de mélanges athermaux (interactions globalement non modifiées par le mélange, l'enthalpie de mélange est nulle) comme c'est le cas ici, l'entropie configurationnelle augmente lors du mélange [162]. Dans les cas de mélange à interactions fortes, le bilan est plus difficile à faire puisque un certain ordre local pourrait exister du fait des interactions entre les chaînes (lié à une pseudo séparation de phase à échelle très petite) et entraîner une diminution de l'entropie configurationnelle difficile à quantifier. Une méthode pour quantifier ces changements d'entropie configurationnelle a été proposée par R. Pinal dans [136] à partir de l'écart entre la température de transition vitreuse prévue suivant les lois de l'additivité (type équation de Kelley-Bueche) et celle mesurée réellement dans le mélange. La température de transition vitreuse réelle du mélange  $T_{gm}$  s'écrit :

$$T_{g,m} = T_{g,th} \exp \left( \frac{-\Delta S_{mix}^c}{\Delta C_{p,m}} \right) \quad (\text{III.3.2})$$

où  $T_{g,th}$  est la température de transition vitreuse prédite par le calcul,  $\Delta S_{mix}^c$  l'entropie configurationnelle de mélange et  $\Delta C_{p,m}$  le saut de capacité calorifique du mélange à sa température de transition vitreuse.

### 3.6.b Modèle reliant la température de transition vitreuse et l'entropie configurationnelle de mélange

De nombreux modèles plus ou moins raffinés existent pour décrire l'influence de la composition d'un mélange sur sa température de transition vitreuse.

#### Hypothèse de l'additivité

Un premier modèle très simple suppose une variation linéaire de l'inverse de la température de transition vitreuse avec la composition du mélange. Il donne une équation appelée équation de Fox :

$$\frac{1}{T_{g,Fox}} = \frac{\Phi_1}{T_{g,1}} + \frac{\Phi_2}{T_{g,2}} \quad (\text{III.3.3})$$

où  $\Phi_i$  est la fraction volumique de l'espèce  $i$ .

#### Autres modèles

De nombreuses autres formules plus ou moins élaborées existent dans la littérature, du type de celle de Kelley Bueche (équivalente à celle de Couchman-Karasz utilisées pour les liquides moléculaires) :

$$T_{g,KB} = \frac{\Phi_1 T_{g,1} + k \Phi_2 T_{g,2}}{\Phi_1 + k \Phi_2} \quad (\text{III.3.4})$$

Cette formule permet de prédire la composition du mélange à effectuer pour obtenir la masse molaire moyenne recherchée (avec  $\Phi_i$  la fraction volumique en  $i$  et  $k$  un paramètre caractérisant les interactions dans le mélange et qui peut être exprimé comme  $k = \frac{\rho_1 \Delta \alpha_1}{\rho_2 \Delta \alpha_2}$ . La relation empirique  $\Delta \alpha T_g = cte$  proposée par Simha et Boyer donne donc  $k = \frac{\rho_1 T_{g,1}}{\rho_2 T_{g,2}}$ ,  $\Delta \alpha$  est le saut du coefficient de dilatation à la température de transition vitreuse).

Cependant un calcul direct par ces méthodes (en supposant  $k=1$ , puisque nous avons montré que ce mélange est athermal, voir le paragraphe 3.2.b) ne permet pas de préparer un mélange ayant exactement la température de transition vitreuse espérée, mais une  $T_g$  qui s'en éloigne de quelques degrés. Pour avoir exactement la même  $T_g$ , la composition du mélange réalisé expérimentalement a été légèrement modifiée par rapport à cette première estimation. Sur la figure 3.10, les courbes théoriques des températures de transition vitreuse en fonction de la fraction volumique du composé pur de plus grande masse molaire correspondant à l'équation de Kelley Bueche (trait continu noir) et à l'équation de Fox (trait pointillé bleu), et le point expérimental correspondant à notre mélange. Pour comparaison, la même figure a été réalisée à partir des données de [147] sur des mélanges de PS similaires.



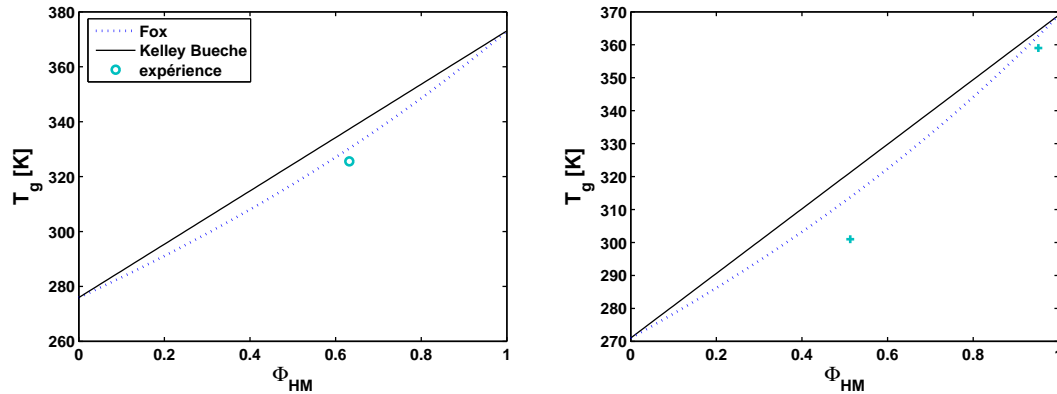


FIGURE 3.10: Dépendance théorique et expérimentale de la température de transition vitreuse avec la composition du mélange de polymères. Les symboles correspondent aux mesures expérimentales. Les lignes continues correspondent au modèle de Kelley-Bueche [92], et les lignes pointillées au modèle de Fox. A gauche nos données expérimentales pour notre mélange. A droite, celles tirés de [147] pour un mélange similaire de polystyrène.  $\Phi_{HM}$  représente la fraction volumique en composé pur de masse molaire la plus grande.

On constate que si l'on souhaitait préparer un mélange de température de transition vitreuse  $T_g$  identique à celle du h-PS1790, c'est-à-dire de 325,6K, il faudrait envisager une fraction volumique de 0,51 dans le cas du modèle de Kelley-Bueche ou de 0,585 dans le cas du modèle de Fox, alors que la valeur expérimentale permettant d'obtenir cette valeur de température de transition vitreuse est 0,63.<sup>3</sup>

### 3.6.c Conséquences du modèle de Pinal

Le modèle de Pinal permet d'expliquer la différence entre la température de transition vitreuse réelle et celle prédite pour notre mélange, visible sur la figure 3.10. La température de transition vitreuse réelle est légèrement inférieure à celle attendue par le calcul ce qui est bien compatible avec l'idée d'une légère augmentation d'entropie conformationnelle par rapport aux constituants purs, propre aux mélanges athermaux. Cet excès d'entropie du mélange par rapport aux constituants purs peut être estimé à environ  $0,01 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ , grâce à la formule de Pinal *et al.*.

$$\Delta T_{g,m} = \left[ \exp \left( -\frac{\Delta S_{mix}^c}{\Delta C_{pm}} \right) - 1 \right] T_{g,th} \quad (\text{III.3.5})$$

avec  $\Delta T_{g,m}$  la différence entre la température de transition vitreuse expérimentale celle calculée, notée  $T_{g,th}$ . L'ordre de grandeur de l'entropie configurationnelle

3. Cette valeur de la fraction volumique 0,63 a été estimée à partir de la fraction massique de 0,62 et à partir des données de densité.

est le même si elle est estimée à partir des données de Robertson *et al.*.

L'entropie du mélange est donc supérieure à la somme pondérée de celle des constituants purs (existence d'une entropie de mélange non nulle). Ceci pourrait être à l'origine de la fragilité du mélange plus basse que celles des constituants purs. Ce lien possible entre entropie configurationnelle et fragilité est connu depuis le travail de Adam et Gibbs à ce sujet, qui ont introduit le concept de coopérativité afin d'expliquer l'origine du ralentissement visqueux, et relié entropie configurationnelle et temps de relaxation. Cette idée a été reprise et complétée récemment, par L. Wang *et al.* [194] et D. Stevenson et P. G. Wolynes [182] d'un point de vue empirique et théorique respectivement, qui ont proposé une relation directe entre la fragilité isobare  $m_P$  (qui est une mesure dynamique) et la fragilité thermodynamique définie à partir du saut de capacité calorifique à la température de transition vitreuse et de l'enthalpie de fusion du système. Cette idée a ensuite été généralisée aux polymères par Cangialosi *et al.* [30]. Ce lien entre thermodynamique et dynamique est fondamental pour l'étude de la transition vitreuse.

Si l'on considère que c'est la bonne explication à nos observations expérimentales, où la seule modification visible de nos systèmes est la fragilité, on peut alors en tirer des conséquences sur une partie de la physique incluse dans la fragilité des mélanges. La fragilité d'un mélange contient en effet cette entropie configurationnelle de mélange qui peut réduire fortement sa valeur par rapport à celle d'un composé pur. Ceci présente plusieurs conséquences : les mélanges ne sont pas des bons systèmes pour parvenir à une meilleure compréhension de la fragilité des systèmes purs, ils ne sont pas non plus adaptés au test des corrélations existantes avec la fragilité puisque leur fragilité comporte un terme supplémentaire lié à l'entropie de mélange.

La fragilité que nous utilisons habituellement contient intrinsèquement plusieurs contributions qui ne peuvent pas être facilement séparées. Dans ce cadre, il convient peut être de s'interroger de nouveau sur le sens de la fragilité dans les différents systèmes étudiés et notamment ceux où des explications similaires pourraient être importantes : comme pour la dépendance en masse molaire de la fragilité dans le cas des polymères. On pourrait sans doute imaginer pour ce problème un raisonnement similaire en terme d'entropie configurationnelle. Malheureusement, aucune description satisfaisante de la dépendance en masse molaire de l'entropie configurationnelle n'existe dans la littérature.

Cette différence fondamentale entre la fragilité des mélanges (ou des polymères) et celle des liquides moléculaires purs trouve peut-être son origine dans l'existence d'une échelle de longueur supplémentaire dans ces systèmes qui aurait un impact sur la fragilité.

### 3.6.d Existence d'une échelle de taille supplémentaire

Il a été montré que l'effet principal d'un mélange de polymères n'est pas sur les relaxations secondaires, ou les rotations de groupes phényles, mais bien sur la relaxation  $\alpha$ . On observe en effet un élargissement symétrique de la relaxation structurale d'autant plus important que l'on s'approche de  $T_g$ . Deux temps caractéristiques distincts peuvent être mis en évidence dans le système qui correspondent au temps caractéristique de la dynamique de chacune des composantes dans le mélange. Ce phénomène est parfois appelé hétérogénéités dynamiques (à ne pas confondre avec celles décrites dans la deuxième partie de ce travail qui sont a priori d'une nature différente) et différentes explications existent dans la littérature, que nous allons brièvement présenter ici.

Dans le contexte de l'étude des systèmes polymériques, les échelles de taille et leur hiérarchie sont un point central. Les polymères abritent en effet par définition différentes longueurs de taille qui coexistent (taille de la chaîne, d'un segment de Kuhn, d'un monomère ...). Certains travaux dans la littérature évoquent l'importance de la connectivité sur la dynamique des mélanges de polymères (et des polymères), notamment comme explication aux hétérogénéités dynamiques décrites dans les mélanges.

#### Notion d'auto-concentration

La notion d'auto-concentration (self-concentration) a été proposée dans le cadre des mélanges de polymères pour tenir compte de leur connectivité. Elle repose sur l'idée que si l'on considère un segment de l'espèce A, il est relié à chacune de ses extrémités à un segment de la même espèce A. La concentration en A vue par ce segment est donc supérieure à la concentration moyenne en A dans le système, et inversement pour l'espèce B. Cela signifie que le système n'est pas réellement homogène à une échelle très fine, et que la concentration moyenne calculée de manière macroscopique décrit mal la concentration locale effective autour du segment considéré.

Afin de corriger ce problème, un modèle a été introduit par Lodge et McLeish [107]. Il définit la concentration effective  $\Phi_{eff}$  autour du segment, à partir de la concentration dans l'espèce du segment  $\Phi_{self}$  et de la concentration estimée moyenne  $\Phi$  par  $\Phi_{eff} = \Phi_{self} + (1 - \Phi_{self})\Phi$ . Le calcul de la concentration  $\Phi_{self}$  se fait par l'équation

$$\Phi_{self} = \frac{C_\infty M_0}{k \rho N_a V}$$

avec  $C_\infty$  le rapport caractéristique,  $M_0$  la masse molaire du monomère,  $k$  le nombre de liaisons dans la chaîne principale par monomère,  $N_a$  le nombre d'Avogadro et  $V = l_k^3$  le volume correspondant à la longueur de Kuhn du polymère étudié. Ce modèle propose aussi le calcul de la température de transition vitreuse du mélange

à partir de celle des composants purs

$$\frac{1}{T_{g,eff}} = \frac{1}{T_g(\Phi_{eff})} = \frac{\Phi_{eff}}{T_{g,A}} + \frac{(1 - \Phi_{eff})}{T_{g,b}}.$$

D'après les différentes mesures de la littérature, cette prédiction pour la température de transition vitreuse marche beaucoup mieux dans les cas où la différence de  $T_g$  est grande que dans les cas où elle est faible [112].

D'autres approches plus complètes de la dynamique des mélanges ont été proposées, notamment par Kumar *et al.* [104] qui ont ajouté des fluctuations de concentration au modèle précédent et décrivent ainsi les dépendances en température des temps de relaxation d'un choix de systèmes beaucoup plus large.

Khokhlov *et al.* [93] ont quant à eux proposé un paramètre  $\chi$  pour tenir compte des disparités locales dans l'entropie. Il serait à l'origine de micro-séparations de phases à l'échelle très locale dans les mélanges de polymères.

Ces différentes approches ont été rationalisées grâce à des mesures de neutron à écho de spin sur un mélange de polymère réalisées par Hoffmann *et al.* [84] afin d'étudier les hétérogénéités dynamiques dans les mélanges. Elles ont permis de mettre en évidence deux régimes dans la dynamique : à des vecteurs d'onde inférieurs à  $2\text{nm}^{-1}$  environ, la dynamique est majoritairement contrôlée par l'entropie alors qu'à plus grand vecteur d'onde des mouvements locaux spécifiques à chacun des homopolymères prennent une grande importance.

Toutes ces études sont des approches différentes des mélanges de polymères, mais qui possèdent des points communs importants : elles soulignent l'importance de la connectivité dans la compréhension de la dynamique des polymères, du rôle joué par l'entropie du système, et l'existence d'une taille de l'ordre du nanomètre qui occuperait un rôle central dans la dynamique.

### Estimation de cette échelle de longueur

Cette dernière observation souligne l'existence dans les mélanges de polymères d'une nouvelle échelle de longueur importante. D'après nos résultats expérimentaux, il semblerait que cette longueur affecte la fragilité du mélange, mais ne soit pas perceptible ni au niveau de la structure, ni au niveau du pic de Bose. Cette longueur liée au mélange existe aussi peut-être dans les mélanges de liquides moléculaires et pourrait être à l'origine des observations similaires à celles faites sur les mélanges de polymères recensées dans la littérature.

On pourrait aussi imaginer que cette longueur est peut-être liée à celle présentée dans le modèle de Lodge-McLeish et donc aux conformations accessibles à un segment donné et à l'entropie configurationnelle du système.

Le lien entre cette longueur et l'existence d'une longueur dynamique du même ordre de grandeur dans les liquides qui s'accroît à l'approche de la température de transition vitreuse n'est pas clair. On pourrait en effet imaginer la coexistence

de différentes longueurs (plus ou moins nombreuses suivant la complexité du système). Pour garder un caractère universel à la description de la transition vitreuse et comparer les liquides moléculaires et les polymères, il convient maintenant de hiérarchiser et de rendre compatibles entre elles les différentes longueurs.

### 3.7 Conclusion

Les mélanges athermaux de polymères semblent un bon système pour essayer de mieux comprendre le ralentissement visqueux, mais leur utilisation introduit probablement une nouvelle longueur dans le système qui agit directement sur la fragilité sans influencer les autres propriétés du verre. Ce type de systèmes ne nous permettra sans doute donc pas de mettre en évidence des corrélations profondes avec la fragilité qui auraient permis de progresser dans sa compréhension.

Ces résultats apportent cependant un nouvel éclairage sur la dynamique des mélanges de polymères et l'importance des effets de connectivité, même lors de l'étude de phénomène assez locaux, comme la relaxation segmentale. Par ailleurs, cette étude offre une nouvelle manière d'estimer l'entropie de mélange à partir des données sur la température de transition vitreuse qu'il pourrait être intéressant d'étendre à d'autres types de systèmes, comme des mélanges de liquides moléculaires toluène/cumène ou bien des mélanges d'isomères *m*-fluorotoluène/*o*-fluorotoluène par exemple.

# Conclusion de la troisième partie

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés aux propriétés des verres et des liquides surfondus à l'approche de la transition vitreuse. Plus particulièrement, nous avons étudié l'influence de la façon dont le verre se forme au passage de la transition vitreuse sur ses propriétés. Pour cela nous avons étudié trois corrélations proposées dans la littérature entre la fragilité d'une part, et le facteur de non-ergodicité, le pic de Bose, ou le déplacement carré moyen d'autre part.

Nous avons eu recours à l'utilisation de paramètres extérieurs supplémentaires à la température pour former les verres : la pression, la longueur de la chaîne de polymère et le mélange. Dès que ces paramètres extérieurs sont utilisés on met en échec les trois corrélations proposées dans la littérature et généralement testées uniquement avec la température et sur différents systèmes.

Les paramètres extérieurs que nous avons utilisés ont la particularité de ne jouer que sur les contributions entropiques. Nous avons par exemple choisi spécifiquement de travailler avec un mélange athermal, ce qui signifie que nous avons comparé des systèmes présentant des interactions très similaires. De même, lorsque l'on travaille sous pression ou que l'on compare des polymères de différentes longueurs et de même nature, les interactions intermoléculaires du système ne sont pas modifiées.

Cette étude pose la question de l'utilisation des corrélations, et celle de la définition de la fragilité pour les différents systèmes. Les corrélations à la fragilité semblent rester concevables dans le cadre de la comparaison de différents systèmes, où la part de la contribution enthalpique est largement prédominante, mais poser problème dès que les contributions entropiques deviennent trop importantes.



# Conclusion





Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à des aspects très variés de la transition vitreuse de liquides moléculaires et de polymères : depuis la description du ralentissement visqueux du liquide surfondu jusqu'aux propriétés du verre issu de son gel à la température de transition vitreuse. La spécificité de cette étude est de proposer l'utilisation de différents paramètres extérieurs pour modifier les propriétés thermodynamiques, structurales et dynamiques. Les paramètres étudiés ici sont la température, la nature des interactions intermoléculaires, la pression, la composition du système (par le mélange) et la longueur de la chaîne dans le cas des polymères. L'idée principale est que l'étude usuelle de l'influence de la température sur différents systèmes est difficile. Toute modification de la température d'un liquide s'accompagne en effet d'une modification de sa densité, et ces deux effets ne sont pas facilement séparables dans une étude menée seulement à pression atmosphérique. Par ailleurs, la comparaison de systèmes de natures chimiques différentes est rendue difficile par les particularités plus ou moins importantes de chaque système qu'il faut pouvoir distinguer des caractéristiques universelles du phénomène de transition vitreuse.

Sur ces constats repose l'idée d'utiliser des paramètres extérieurs supplémentaires. Une nouvelle phénoménologie particulière ressort de l'utilisation de chacun de ces paramètres pris indépendamment, et s'en départir demande des analyses croisées. C'est pourquoi il est particulièrement intéressant de comparer des études faisant intervenir ces différents paramètres.

L'utilisation de paramètres extérieurs supplémentaires apporte un éclairage nouveau à certaines questions cruciales de la transition vitreuse.

Nous avons notamment posé la question de l'existence d'une taille ou d'un nombre de molécules dynamiquement corrélées dont la variation en température serait responsable du ralentissement visqueux. Nous avons présenté ici un moyen de caractériser l'évolution en température de ce nombre de molécules dynamiquement corrélées à travers l'analyse des fonctions de corrélation à 3 points. Cela nous a permis de discuter le domaine de validité de ce type d'approche et notamment la température (ou le temps de relaxation) à partir de laquelle on entrerait dans un régime visqueux. Nous avons aussi étendu cette analyse dans tout le diagramme de phase pression-température et mis en évidence l'augmentation du nombre de molécules dynamiquement corrélées le long de la ligne de transition vitreuse jusqu'à une saturation à très haute pression. Nous avons pu relier cette augmentation à une importance accrue de la contribution liée à la densité.

Nous nous sommes aussi interrogés sur la coexistence de plusieurs longueurs, pouvant être de différentes natures (dynamiques ou structurales par exemple) dans nos systèmes. L'étude sur les mélanges de polymères a été réalisée dans l'optique initiale d'ajouter une contrainte structurale au système par le mélange (où coexistent par définition deux types de molécules). En réalité, nous avons constaté que ni la dynamique du verre, ni la structure n'étaient modifiées par ce mélange, qui n'a eu de conséquences qu'en terme de fragilité. Nous avons éga-

lement pu montrer que la longueur de la chaîne des échantillons polymériques, dont on connaît l'influence cruciale sur les propriétés dynamiques et rhéologiques des polymères, semble ne pas avoir de conséquences sur les propriétés des verres formés, qui dépendent d'une échelle beaucoup plus locale.

De plus, nous avons considéré la question de la relation entre des processus dynamiques ayant lieu sur des gammes de temps très séparées, c'est-à-dire la relation entre dynamique rapide et dynamique lente. Cela revient à se demander en quoi le ralentissement visqueux, caractérisé par la notion de fragilité isobare à  $T_g$ , pourrait avoir une signature dans les propriétés du verre. Si des corrélations ont été proposées dans la littérature entre telle ou telle propriété et la fragilité isobare de nombreux systèmes, elles sont généralement remises en cause par l'étude d'un système unique en fonction de paramètres supplémentaires tels que la pression ou la masse molaire.

Ces différentes études, nous ont amenés à considérer la question du contenu de la fragilité isobare. Les études sous pression permettent de distinguer les contributions respectives à la fragilité de la température et de la densité, et de jeter un nouvel éclairage sur les corrélations à travers l'utilisation de la fragilité isochore. De la même manière, nous avons pu, par l'étude de l'effet de la longueur de chaîne d'un polymère ou de celui du mélange, affecter la fragilité de ces systèmes sans en affecter la dynamique rapide. Ces résultats ont remis en cause les corrélations usuelles de la littérature, mais soulignent surtout une différence fondamentale entre la fragilité isobare des liquides moléculaires et celle des polymères ou des mélanges athermaux.

Toutes ces questions sont des questions essentielles pour espérer arriver à une meilleure compréhension et modélisation du ralentissement visqueux à l'approche de la transition vitreuse. Nous y avons partiellement répondu ici mais il reste encore un gros travail de rationalisation de l'ensemble de ces résultats à travers leur comparaison et leur insertion dans une (ou des) descriptions théoriques.

# Quatrième partie

## Annexes



# Annexe A

## Spectroscopie diélectrique

La spectroscopie diélectrique est une des méthodes standards d'étude de la transition vitreuse [101]. Sa relative simplicité au niveau de la mise en oeuvre permet à la fois de couvrir une très grande gamme de température (ou de temps de relaxation) et d'étudier l'influence de facteurs extérieurs supplémentaires tels que la pression.

### A.1 Principe

La spectroscopie diélectrique repose sur l'application d'un champ électrique sinusoïdal  $\vec{E}(t)$  de fréquence  $\omega$  à un condensateur qui contient le système étudié. On mesure la polarisation  $\vec{D}(t)$  du système. Cela permet l'obtention de la constante diélectrique complexe du milieu par la relation  $\vec{D}(t) = \epsilon^*(\omega)\vec{E}(t)$ . La polarisation mesurée est dite orientationnelle et provient de l'alignement des dipôles permanents du système sur la direction du champ. Le temps caractéristique de cette réorientation est de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^4$ s. Il existe aussi une polarisation induite liée à la réorganisation des nuages électroniques des molécules qui a lieu à des temps très courts (réponse quasi-instantanée).

Aux basses fréquences la constante diélectrique du milieu tend vers sa valeur à l'équilibre  $\epsilon_{eq}$  (qui correspond à la configuration où tous les dipôles sont alignés avec le champ). A hautes fréquences les dipôles n'ont plus le temps de s'aligner avec le champ, et la partie réelle de la constante diélectrique approche un nouveau plateau  $\epsilon_h$ .

La partie imaginaire de la constante diélectrique présente un pic lié au mouvement des molécules en opposition de phase avec le champ appliqué. La fréquence du maximum du pic  $\omega_{max}$  nous permet d'obtenir la valeur du temps de relaxation  $\tau_\alpha$ , associé à la relaxation  $\alpha$  du liquide. Par ailleurs, la hauteur du pic est proportionnelle au moment dipolaire  $\vec{\mu}$  du système étudié. Cela qui signifie que plus la molécule a un moment dipolaire fort, plus le signal est intense. De plus, les molécules complètement apolaires ne peuvent pas être étudiées par cette méthode.

## A.2 Description des spectres

Suivant la température et le système étudié, les temps caractéristiques de la transition vitreuse peuvent varier sur plus de 15 ordres de grandeurs. Par ailleurs, un grand nombre de phénomènes de relaxation différents coexistent sur la gamme de fréquence accessible expérimentalement. L'existence d'un ensemble de processus pose parfois problème lors de l'interprétation des spectres, notamment quand deux processus de relaxation sont trop proches en fréquence et ne sont plus bien résolus séparément.

Nous allons décrire brièvement ici le type de fonctions généralement utilisées pour ajuster les spectres diélectriques. Le processus de relaxation le plus simple imaginable est décrit dans le temps par une exponentielle simple, qui correspond à une lorentzienne en fréquence :  $\epsilon^*(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau_{HN})}$ . Cependant tous les processus de relaxation qui nous intéressent ici ont en commun d'être non-exponentiels par nature. Ils ne peuvent donc être décrits que par une distribution de temps de relaxation élargie.

Un certain nombre d'équations contenant plus ou moins de paramètres ajustables (et de sens physique) ont été proposées pour la description des spectres diélectriques. Suivant l'utilisation souhaitée le choix d'une équation particulière peut s'avérer plus judicieux.

### A.2.a Equation de Cole-Davidson

La plus simple des descriptions est celle de Cole-Davidson qui s'écrit :

$$\epsilon_{CD}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + i\omega\tau_{CD})_{CD}^\beta}$$

Le paramètre  $\beta_{CD}$  décrit l'élargissement asymétrique de la fonction de relaxation aux hautes fréquences et  $\tau_{CD}$  est le temps de relaxation Cole-Davidson (qui ne correspond pas tout-à-fait au maximum de fréquence dans cette description).

### A.2.b Equation d'Havriliak-Negami

Une description plus générale est celle de Havriliak-Negami qui s'écrit :

$$\epsilon_{HN}(\omega) = \epsilon_\infty + \frac{\Delta\epsilon}{(1 + (i\omega\tau_{HN})_{HN}^\alpha)_{HN}^\gamma}$$

$\alpha_{HN}$  décrit l'élargissement symétrique de la fonction de relaxation et  $\gamma_{HN}$  son élargissement asymétrique.  $\tau_{HN}$  est le temps de relaxation Havriliak-Negami (qui ne correspond pas non plus tout-à-fait au maximum de fréquence dans cette description). Cette équation décrit en général mieux les spectres que la précédente, mais comporte un paramètre d'ajustement supplémentaire.

### A.2.c Fonction GGE

Aucune de ces deux descriptions ne décrivent vraiment bien la pente aux hautes fréquences. A cette fin, différentes nouvelles approches ont été proposées et notamment l'utilisation de la distribution gamma ([103, 128] et de la distribution gamma généralisée [21].

Les avantages de cette équation sont : de décrire la relaxation  $\alpha$  même en cas d'élargissement très important, de décrire l'excès dans la partie haute fréquence du pic  $\alpha$  et l'existence d'un second pic correspondant à une relaxation  $\beta$  lente [21, 20]. L'équation s'écrit sous la forme :

$$G_{GGE}(\ln\tau) = N_{GGE}(\alpha, \beta, \gamma, \sigma) e^{(-\beta/\alpha)(\tau/\tau_0)^\alpha} \left(\frac{\tau}{\tau_0}\right)^\beta \left(1 + \left(\frac{\tau\sigma}{\tau_0}\right)^{\gamma-\beta}\right) \quad (\text{IV.A.1})$$

où le facteur de normalisation s'écrit :

$$N_{GGE}(\alpha, \beta, \gamma, \sigma) = \alpha \left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^{\beta/\alpha} \left(\Gamma\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) + \sigma^{\gamma-\beta} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{(\gamma-\beta)/\alpha} \Gamma\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)\right)^{-1} \quad (\text{IV.A.2})$$

et le temps de relaxation moyen :

$$\langle\tau\rangle = \tau_0 \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{1/\alpha} \frac{\Gamma\left(\frac{\beta+1}{\alpha}\right) + \sigma^{\gamma-\beta} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{(\gamma-\beta)/\alpha} \Gamma\left(\frac{\gamma+1}{\alpha}\right)}{\Gamma\left(\frac{\beta}{\alpha}\right) + \sigma^{\gamma-\beta} \left(\frac{\alpha}{\beta}\right)^{(\gamma-\beta)/\alpha} \Gamma\left(\frac{\gamma}{\alpha}\right)} \quad (\text{IV.A.3})$$

Le maximum de la distribution est situé à  $\tau = \tau_0$ , le paramètre  $\alpha$  caractérise la distribution  $G(\ln\tau)$  aux grands  $\ln(\tau/\tau_0)$  et  $\beta$  aux petits  $\ln(\tau/\tau_0)$ ,  $\sigma$  caractérise l'épaule haute fréquence et  $\gamma$  son exposant.

La distribution GG contient la distribution de Debye à la limite de  $\beta$  tendant vers l'infini. La fonction GGE est suffisamment flexible pour très bien décrire un processus  $\alpha$  avec une aile haute fréquence plus ou moins prononcée. Cependant son degré de complexité est beaucoup plus important que celui des deux équations précédentes, ce qui rend son utilisation moins aisée, et donc moins standard.

## A.3 Conclusion

Nous avons utilisé pour l'étude des spectres diélectriques la fonction HN de manière générale et à quelques occasions la fonction GGE. Pour l'étude des longueurs dynamiques que nous avons menée, nous n'avons pas choisie la meilleure fonction au sens de l'interprétation des processus, mais seulement une fonction décrivant au mieux le spectre lors de l'ajustement afin de pouvoir en interpoler les



paramètres entre les températures mesurées. La question de savoir quelle fonction a le plus de sens physique est très intéressante pour essayer d'avancer dans la compréhension des processus de relaxation étudiés, mais n'est pas l'objet de cette thèse.

# Annexe B

## Diffusion de neutrons et de rayons X

Dans ce chapitre, nous présenterons deux grands types d'expériences de diffusion de rayonnements : la diffusion de neutrons et la diffusion de rayons X [109, 180]. Nous insisterons particulièrement sur les techniques qui ont été utilisées au cours de cette thèse, pour cette raison l'exposé sera plus orienté sur la diffusion de neutrons. Nous profiterons néanmoins de ce chapitre pour donner quelques détails importants concernant la diffusion inélastique de rayons X, seule méthode de diffusion de rayons X utilisée dans ce travail et très similaire dans le principe à la diffusion inélastique de neutrons.

Les neutrons thermiques, mis à la disposition de la communauté scientifique, offrent une longueur d'onde de l'ordre de grandeur des distances interatomiques et une énergie de l'ordre de grandeur de nombreuses excitations présentes dans la matière condensée. Ce sont donc des outils particulièrement adaptés et puissants pour l'étude de la matière condensée. Par ailleurs, ils permettent de sonder aussi bien la structure que la dynamique des matériaux considérés.

### B.1 Principe général

L'échantillon à étudier est placé dans le faisceau de neutron de vecteur d'onde  $\vec{k}_0$  et d'énergie  $E_0$ . Le faisceau de neutron interagit (à la fois comme une onde et comme une particule) avec l'échantillon et en ressort avec un vecteur d'onde  $\vec{k}_1$  et une énergie  $E_1$ . On nomme angle de diffusion ( $2\theta$ ) l'angle entre les vecteurs  $\vec{k}_1$  et  $\vec{k}_0$ , il est défini sur le schéma B.1.

L'énergie d'un neutron de vecteur d'onde  $\vec{k}$  s'écrit :  $E = \hbar\omega = \frac{\hbar^2|\vec{k}|^2}{2m_n}$  avec  $m_n$  la masse du neutron. L'énergie et l'impulsion sont conservées lors de l'interaction onde/matière, on a donc  $\vec{Q} = \vec{k}_0 - \vec{k}_1$  et  $\hbar\omega = \hbar(\omega_0 - \omega_1)$  où  $\vec{Q}$  est le vecteur de diffusion et  $\hbar\omega$  l'énergie gagnée (ou perdue) par le neutron. Les valeurs positives de  $\omega$  correspondent ainsi à une perte d'énergie pour le neutron et un gain pour l'échantillon (par convention).

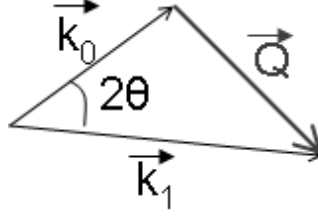


FIGURE B.1: Représentation schématique de la diffusion de neutrons

### B.1.a Grandeurs mesurées : le facteur de structure

La grandeur mesurée expérimentalement est le nombre de neutrons diffusés par unité d'angle solide  $d\Omega$  et unité de transfert d'énergie  $d\omega$ , cette grandeur est appelée section efficace différentielle de diffusion  $\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega}$ . Son expression est [11, 204] :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{1}{2\pi} \frac{k_1}{k_0} \sum_{i,j} \langle b_i b_j \rangle \int_{-\infty}^{\infty} \langle e^{i\vec{Q}\cdot\vec{R}_i(0)} e^{-i\vec{Q}\cdot\vec{R}_j(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{IV.B.1})$$

Les sommes sur les indices  $i$  et  $j$  portent sur tous les atomes de l'échantillon.  $b_i$  et  $b_j$  sont des longueurs de diffusion des atomes  $i$  et  $j$ , elles caractérisent l'interaction neutron-atome. Les crochets désignent une moyenne à la fois sur les positions  $\vec{R}_i(0)$  et  $\vec{R}_j(t)$  des noyaux de l'échantillon et sur les états de spin.

Le développement du terme  $\langle b_i b_j \rangle$  de l'équation IV.B.1 permet de décomposer l'intensité diffusée en deux termes, l'un de diffusion cohérente et l'autre incohérente :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right) = \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} + \left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} \quad (\text{IV.B.2})$$

De plus, ces deux termes peuvent être développés sous la forme :

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{coh} = \frac{k_1}{k_0} \frac{\sigma_{coh}}{4\pi} S(\vec{Q}, \omega) \quad (\text{IV.B.3})$$

$$\left( \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} \right)_{inc} = \frac{k_1}{k_0} \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S(\vec{Q}_{inc}, \omega) \quad (\text{IV.B.4})$$

avec  $S(\vec{Q}, \omega)$  et  $S(\vec{Q}_{inc}, \omega)$  les facteurs de structure dynamiques cohérent et incohérent, les  $\sigma$  représentent les sections efficaces de diffusion cohérente ou incohérente. Le facteur de structure cohérent est une fonction structurée en vecteur d'onde  $\vec{Q}$  (pic de Bragg, anneaux diffus dans les liquides ...) alors que l'intensité incohérente intégrée sur toutes les énergies est indépendante du vecteur d'onde.

Les facteurs de structure dynamiques sont par ailleurs les transformées de Fourier de fonctions de corrélation correspondantes : la fonction d'auto-corrélation

dans le cas du facteur de structure dynamique incohérent et la fonction de corrélation de paire dans le cas du facteur de structure dynamique cohérent.

L'intensité cohérente porte une information collective et l'analyse de l'intensité intégrée en énergie permet d'accéder à la structure du système. L'intensité cohérente permet aussi une étude des modes collectifs (type phonon) et de leur dépendance en énergie. Cette grandeur  $S_{coh}(Q, \omega)$  est équivalente à ce qui est mesuré en diffusion inélastique de rayons X. L'intensité incohérente ne comporte elle qu'une information individuelle. Elle permet de sonder la dynamique élastique, quasi-élastique (aux très petits transfert d'énergie entre le neutron et l'échantillon) et inélastique (étude des états vibrationnels du système) de l'échantillon.

### B.1.b Jouer sur les contrastes

Comme le montrent les équations IV.B.3 et IV.B.4, l'importance de chacun des termes cohérent et incohérent est lié aux sections efficaces de diffusion  $\sigma_{coh}$  et  $\sigma_{inc}$  de l'échantillon et non au neutron. Le tableau B.1 regroupe ces données pour les éléments les plus courants dans la suite de cette étude.

Elements	$b_{coh}$ [fm]	$\sigma_{coh}$ [barn]	$\sigma_{inc}$ [barn]	$\sigma_{abs}$ [barn]
$^1H$	-3,7390	1,7583	80,27	0,3326
$^2H$	6,671	5,592	2,05	0,000519
$C$	6,6460	5,551	0,001	0,0035
$N$	9,36	11,01	0,5	1,9
$O$	5,803	4,232	0	0,00019
$Al$	3,449	1,495	0,0082	0,231
$V$	-0,3824	0,0184	5,08	5,08

TABLE B.1: Valeurs des longueurs et sections de diffusion cohérente et incohérente des principaux éléments utilisés dans nos expériences. On peut notamment noter l'importance de la section efficace de diffusion incohérente de l'hydrogène.  $b_{coh}$  est la longueur de diffusion cohérente, les  $\sigma$  sont les sections efficaces de diffusion (*coh* pour cohérent, *inc* incohérent et *abs* correspondant à l'absorption).

Les composés hydrogénés que nous étudions (liquides moléculaires ou polymères) ont donc une diffusion très majoritairement incohérente dont la contribution principale est celle de l'hydrogène. C'est la dynamique de ces atomes qui est mesurée au travers du facteur de structure incohérent du système.

Pour réaliser des mesures de diffusion cohérente, on utilise pour cette même raison des échantillons complètement deutérés, puisque la contribution incohérente des deutériums est bien moindre que celle des hydrogènes.

La différence très importante entre échantillons hydrogénés et deutérés permet aussi d'envisager des expériences faisant intervenir du contraste. On deutère

sélectivement les parties des molécules (ou de l'échantillon) qu'on ne souhaite pas voir en diffusion incohérente par exemple (pour "effacer" du signal la contribution d'un groupement donné par exemple). C'est une des grandes forces de la diffusion de neutrons.

### B.1.c Différents types d'expériences

Il existe de nombreux types de spectromètres pour l'étude de la diffusion inélastique, quasiélastique et élastique des liquides surfondus et des verres :

- les appareils de temps de vol qui mesurent le facteur de structure dynamique  $S(2\theta, \omega)$  en fonction de l'angle de diffusion  $2\theta$  (qui peut être converti en terme de facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$ ) dans la gamme de la picoseconde,
- les spectromètres de rétrodiffusion, qui permettent aussi la mesure de  $S(Q, \omega)$  mais à une résolution de l'ordre de la nanoseconde et sur une gamme en énergie plus réduite,
- les spectromètres de diffusion des neutrons à écho de spin, qui donnent accès à la fonction intermédiaire de diffusion  $F(Q, t)$  à des échelles de temps entre la picoseconde et quelques nanosecondes,
- les trois-axes qui permettent une mesure du facteur de structure dynamique à un seul vecteur d'onde à la fois.

Nous présenterons brièvement dans les paragraphes suivants les techniques qui ont été utilisées au cours de cette thèse.

## B.2 Diffusion inélastique de neutrons

### B.2.a Principe

Les mesures de diffusion inélastique de cette thèse ont été effectuées principalement sur quatre appareils : IN5 et IN6 à l'ILL, Mibémol au LLB et DCS au NIST.

Le principe de ce type de mesure repose sur la détection des neutrons diffusés par l'échantillon à différents angles au cours du temps. Les neutrons sont envoyés sur l'échantillon par bouffées monochromatiques successives. On mesure le moment d'arrivée  $t'$  du neutron sur le détecteur et on connaît la longueur du chemin qu'il a parcouru. On peut alors facilement déduire sa vitesse à la sortie de l'échantillon et donc son énergie : cette méthode est appelée spectroscopie en Temps de Vol (TOF). Le principe des appareils utilisés pour ce type de mesure est représenté sur la figure [B.2](#).

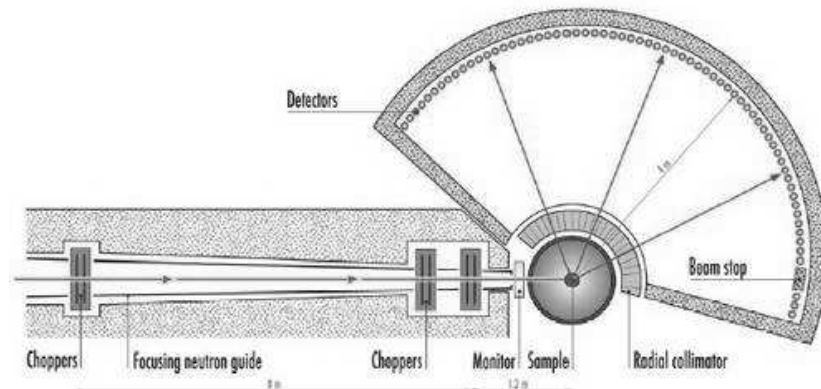


FIGURE B.2: Schéma de principe d'un spectromètre à temps de vol : IN5 à l'ILL, figure tirée du site web de l'ILL [87]. Les "choppers" servent à la sélection de la longueur d'onde incidente, le moniteur à compter les neutrons incidents, le "beam stop" permet d'éviter que le faisceau direct ne touche les détecteurs (intensité trop importante).

### B.2.b Le traitement des données

Dans le cas des mesures de facteur de structure dynamique  $S(Q, \omega)$ , des corrections sont nécessaires sur les données brutes afin de pouvoir comparer des systèmes et des conditions de mesures expérimentales différents et d'obtenir les données les plus précises possibles. On corrige notamment l'efficacité des détecteurs, l'intensité du flux incident, l'absorption par les matériaux traversés par les neutrons (cellule en aluminium, échantillon ...), l'atténuation du flux et on soustrait la cellule vide... Ces corrections sont standard et généralement réalisées grâce aux logiciels fournis avec les instruments de mesure. Nous avons réalisé un traitement identique de toutes les données quelle que soit leur provenance.

Par ailleurs, il est nécessaire de mesurer la résolution de l'instrument pour en distinguer le signal de l'échantillon. Ceci peut être réalisé par différentes méthodes : mesure du spectre de l'échantillon à très basse température, où il devrait être purement élastique ou bien mesure du spectre du vanadium, qui ne comporte jamais de signal inélastique.

Une autre forme de correction devrait en théorie être réalisée : celle pour la diffusion multiple. Pour minimiser cette contribution, on cherche en général à bien dimensionner l'échantillon (pas trop épais). La diffusion multiple peut être prise explicitement en compte, mais nécessite des traitements beaucoup plus lourds que ceux décrits au paragraphe précédent (type algorithme Monte Carlo inverse) et ne sont donc généralement pas réalisées. Dans ce travail, nous nous sommes contentés de nous placer dans les conditions expérimentales qui minimisent le problème (transmission de l'ordre de 90% pour l'échantillon).

D'autres problèmes interviennent lorsque l'on souhaite comparer des données

issues de différents instruments (par exemple TOF et NSE), notamment parce que les gammes d'énergies mesurées sont différentes, mais aussi parce qu'on ne mesure pas la même observable (les proportions de signal cohérent et incohérent sont différentes entre ces deux techniques). Cela peut parfois être à l'origine des difficultés de recalage entre les différentes expériences.

### B.2.c Détermination expérimentale de la VDOS

Les données obtenues par diffusion inélastique de neutron donnent l'intensité diffusée en fonction de l'angle et l'énergie  $I(\theta, \omega)$ .

Le facteur de structure dynamique incohérent  $S(Q, \omega)$  est relié à l'intensité diffusée fonction de l'énergie et du vecteur d'onde  $I(Q, \omega)$  par la relation :

$$I(Q, \omega) = N \frac{\sigma_{inc}}{4\pi} S_{inc}(Q, \omega) \quad (\text{IV.B.5})$$

avec  $N$  le nombre de centres diffusant et  $\sigma_{inc}$  la section efficace de diffusion incohérente. Dans le cas inélastique, on a la relation entre angle diffusé et vecteur d'onde :

$$\frac{Q}{Q_0} = 2 - \frac{\omega}{\omega_0} - 2\cos 2\theta \sqrt{1 - \frac{\omega}{\omega_0}} \quad (\text{IV.B.6})$$

qui permet de passer de données en angles  $\theta$  à des données en vecteur d'onde  $\vec{Q}$ .

Une grandeur intéressante pour notre étude est la densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$  (VDOS) directement reliée au facteur de structure dynamique incohérent inélastique  $S_{inel,inc}(Q, \omega)$  par :

$$S_{inel,inc}(Q, \omega) = \frac{1}{2M} \exp\left(-\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3}\right) Q^2 \frac{n(\omega)}{\omega} g(\omega) \quad (\text{IV.B.7})$$

avec  $M$  la masse de la molécule,  $\langle u^2 \rangle$  le déplacement carré moyen et

$$n(\omega) = \frac{1}{e^{\hbar\omega/k_B T} - 1}$$

le facteur de Bose.

Au vu de cette équation et des données dont nous disposons, plusieurs types de traitement peuvent permettre d'obtenir la densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$ . Nous allons expliciter les quatre méthodes que nous avons testées sur un système et unique, montrer les résultats obtenus et justifier la méthode gardée pour la suite du traitement.

– **Première méthode :**

D'après l'équation B.2.c, si on trace le logarithme népérien de la bonne suivante, on peut arriver à obtenir la densité d'états vibrationnels (VDOS) :

$$\ln \left( \frac{\omega}{n(\omega)} \frac{S(Q, \omega)}{Q^2} \right) = -\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3} + \ln[g(\omega)] \quad (\text{IV.B.8})$$

Ici la VDOS est obtenu en prenant l'exponentiel de l'ordonnée à l'origine de la droite  $\ln \left( \frac{\omega}{n(\omega)} \frac{I(Q, \omega)}{Q^2} \right)$  fonction de  $Q^2$ .

– **Deuxième méthode :**

Cette méthode consiste à déterminer le facteur de Debye-Waller FDW de l'échantillon à partir la variation de l'intensité élastique avec  $Q^2$  :

$$FDW = \exp \left( -\frac{\langle u^2 \rangle Q^2}{3} \right)$$

. Si on trace  $\frac{\ln(I)}{Q^2}$  en fonction de  $Q$  on doit obtenir une constante de valeur  $-\frac{\langle u^2 \rangle}{3}$ , qui nous permet de déterminer de facteur de Debye-Waller FDW du système. Le problème principal de cette méthode est la dépendance supposée du facteur de Debye-Waller en  $Q^2$ , alors  $\langle u^2 \rangle$  est aussi généralement une fonction de  $Q$ . Cette approximation est relativement importante.

On trace ensuite  $\frac{S(Q, \omega)\omega}{n(\omega)FDW}$  en fonction de  $Q^2$  et la pente donne accès directement à la densité d'états vibrationnels  $g(\omega)$ .

– **Troisième méthode :**

La méthode suivante consiste tout simplement à obtenir la densité d'états vibrationnels énergie par énergie par le calcul de la somme :

$$\frac{\sum_Q S(Q, \omega)}{\omega n(\omega)}$$

– **Quatrième méthode [163] :**

C'est la méthode qui a été retenue finalement pour faire nos calculs de densité d'états vibrationnels. La section efficace de diffusion peut être écrite :

$$\frac{d\sigma}{d(\hbar\omega)} = \int_{\Omega_{min}}^{\Omega_{max}} \frac{d^2\sigma}{d(\hbar\omega)d\Omega} d\Omega = \int_{\theta_{min}}^{\theta_{max}} I(\theta, \omega) \sin\theta d\theta \quad (\text{IV.B.9})$$

$$\frac{d\sigma}{d(\hbar\omega)} = \frac{\hbar^2 \bar{\sigma}}{8\pi k_0^2} \frac{1}{e^{-\hbar\omega/k_B T} - 1} \frac{1}{\bar{M}} \frac{g(\hbar\omega)}{\hbar\omega} (Q_{max}^4 - Q_{min}^4) \quad (\text{IV.B.10})$$

où  $\Omega$  désigne l'angle solide,  $I(\theta, \hbar\omega)$  est l'intensité mesurée à un angle de diffusion  $\theta$  et une énergie  $\omega$  donnés,  $\bar{\sigma}$  est la section efficace de diffusion incohérente moyenne et  $\bar{M}$  la masse molaire moyenne du système,  $Q_{max}^4(\omega)$  et



$Q_{min}^4(\omega)$  sont respectivement les vecteurs d'onde maximum et minimum pouvant être mesurés pour une énergie donnée.

Il suffit d'inverser cette équation pour obtenir une densité d'états vibrationnels.

Chacune de ces méthodes implique certaines approximations pour atteindre la densité d'états vibrationnels. Par ailleurs, une très bonne statistique des données est vraiment cruciale pour ce genre d'analyse. Les différentes méthodes introduisent plus ou moins de bruit supplémentaire dans les résultats. Les résultats comparés de ces quatre méthodes sont représentés pour un système particulier dans la figure B.3. Nous avons choisi d'utiliser la quatrième méthode qui donne des résultats ne nécessitant pas d'approximation trop forte et relativement peu bruités. Par ailleurs, ces résultats permettent l'accès à la densité d'états vibrationnels absolue, ce qui n'est pas toujours le cas (avec quelques approximations légères).

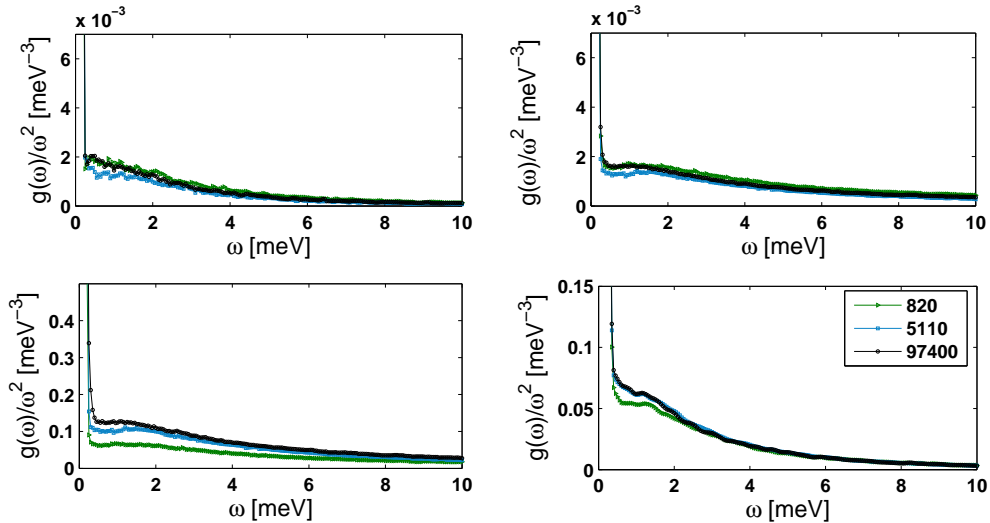


FIGURE B.3: Densité d'états vibrationnels représentée sous la forme  $g(\omega)/\omega^2$  (normalisés au pic élastique) pour estimer les différences entre les quatre méthodes présentées ici. Données de diffusion inélastique de neutrons pour le PS de différentes masses molaires, obtenues sur Mibémol à 100K.

### B.3 Diffusion inélastique de rayons X

Le principe de la diffusion inélastique de rayons X est très similaire à celui de la diffusion inélastique de neutrons. On envoie un faisceau monochromatique sur l'échantillon et on mesure les rayons X diffusés à différents angles (vecteur d'onde) et différentes énergie. La différence principale entre ces deux techniques est l'éner-

gie du faisceau incident. Dans le cas des rayons X, l'énergie incidente est de l'ordre du keV. Les mesures qui nous intéressent nécessitent une résolution de l'ordre du meV, il faut donc avoir un contrôle de la précision sur l'énergie du faisceau au niveau du millionième. Ceci est une grande réalisation expérimentale et a été permis par l'utilisation de réflexion d'ordre supérieur dans un cristal et la création de synchrotrons donnant suffisamment de flux pour des tels mesures. On utilise par exemple typiquement la réflexion sur le plan (11,11,11) d'un cristal de silice (ce qui pose bien évidemment de grosses difficultés en terme de refroidissement du cristal, puisque l'espacement entre les plans (hkl) doit être conservé constant au cours du temps, et donc la température doit être parfaitement contrôlée malgré l'apport de chaleur liée aux rayons X.)

Ces mesures nous donnent accès au facteur de structure dynamique cohérent  $S_{coh}(Q, \omega)$ . Elles permettent entre autres l'obtention de la vitesse du son longitudinale des échantillons qui n'est pas possible en diffusion inélastique de neutrons pour la plupart de nos échantillons à cause de la limitation cinétique des neutrons (un neutron ne peut pas perdre plus d'énergie qu'il n'en a au départ). Ces mesures ont été effectuées à l'ESRF (synchrotron de Grenoble) sur les lignes ID16 et ID28.

## B.4 Spectromètre à rétrodiffusion

### B.4.a Principe

Les mesures de rétrodiffusion présentées dans ce travail ont été principalement réalisées sur IN16 à l'ILL.

La rétrodiffusion repose sur l'utilisation d'un angle de Bragg proche de  $90^\circ$  pour la sélection et l'analyse de la longueur d'onde des neutrons. Cela permet d'obtenir une très bonne résolution en énergie indépendamment de l'ouverture angulaire du faisceau, voir la figure B.4. L'angle de diffraction sur le monochromateur étant fixé, une machine Doppler (appelée monochromateur que la figure B.4) bouge le cristal parallèlement à la direction du faisceau afin de modifier l'énergie des neutrons réfléchis par le monocristal avant leur arrivée sur l'échantillon.

### B.4.b Calcul du déplacement carré moyen

L'obtention expérimentale du déplacement carré moyen sur toute la gamme de température de 5K à des températures plus grandes que la température de transition vitreuse est rendue possible grâce aux expériences de rétro-diffusion de neutrons. On peut mesurer l'intensité élastique diffusée à chaque angle pour une température donnée. La relation entre intensité élastique et déplacement carré moyen peut s'écrire :

$$\ln(I) = A - \frac{Q^2 \langle u^2 \rangle}{3} \quad (\text{IV.B.11})$$

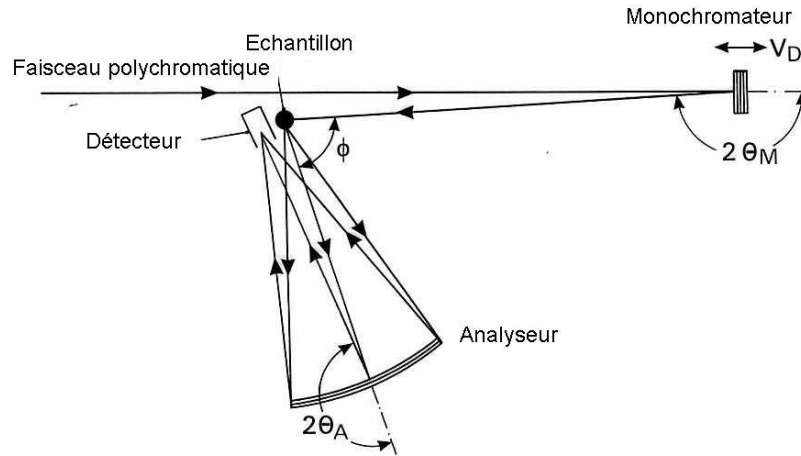


FIGURE B.4: Schéma de principe d'un spectromètre de rétrodiffusion [87].

Il suffit donc de tracer le logarithme népérien de l'intensité élastique en fonction du carré du vecteur d'onde pour obtenir la valeur du déplacement carré moyen à la température étudiée à partir de la pente de la droite obtenue. La figure B.5 illustre cette méthode à trois températures différentes. Les points aux plus petits vecteurs d'onde n'ont pas été pris en compte dans l'ajustement linéaire des données. Les mesures aux angles correspondant étant non représentatives à cause de l'ombre de la cellule plate qui cache en partie ces détecteurs.

Une petite déviation du caractère parabolique de la dépendance en vecteur d'onde peut parfois être observée à cause de la contribution de la diffusion cohérente du signal, qui module l'intensité élastique incohérente en fonction du vecteur d'onde par le facteur de structure statique. Pour éviter ce problème, nous avons choisi de normaliser le déplacement carré moyen à zéro à une température nulle. Pour cela les courbes  $\ln(I)$  fonction de  $Q^2$  sont normalisées à chaque température par la courbe mesurée à la température la plus basse.

Les résultats obtenus pour le déplacement carré moyen dépendent de l'instrument de rétro-diffusion utilisé puisque chaque instrument a une résolution donnée et la mesure effectuée est donc celle de la dynamique à cette échelle de temps. Nous avons déjà illustré cela dans le chapitre 1 de la troisième partie.

## B.5 Analyse de la polarisation

La plupart des techniques de diffusion de neutrons reposent sur la mesure de la modification du vecteur d'onde  $\vec{Q}$  et de l'énergie des neutrons incidents lors de leur

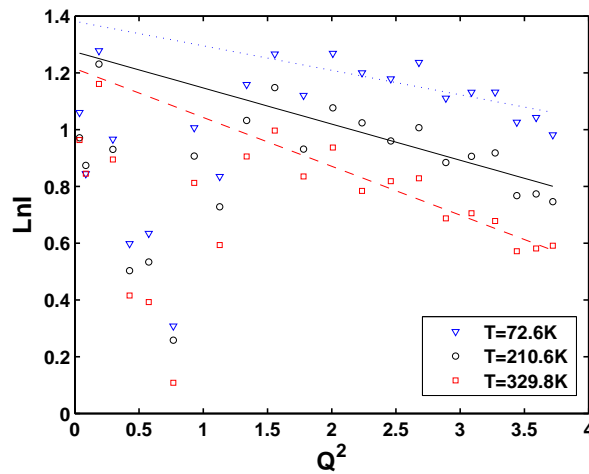


FIGURE B.5: Logarithme népérien de l'intensité élastique mesurée par rétrodiffusion en fonction du carré du vecteur d'onde  $Q^2$  (symboles). Ajustement des données de chaque température représenté par une ligne. Echantillon de polystyrène PS820.

interaction avec l'échantillon. Le neutron étant une particule à spin non nul, on peut aussi utiliser cette propriété magnétique pour des mesures spectroscopiques.

### B.5.a Spectrométrie à écho de spin [108]

L'écho de spin en diffusion de neutrons repose sur l'existence du spin 1/2 des neutrons. L'étude des caractéristiques des spins permet une mesure directe du changement de vitesse du neutron lors de la diffusion par l'échantillon. L'observable de cette expérience est la polarisation du faisceau, elle donne accès directement à la fonction de diffusion intermédiaire  $F(Q, t)$  en temps et non au facteur de structure dynamique accessible en temps de vol par exemple.

La diffusion à écho de spin consiste à placer l'échantillon entre deux bobines parcourues par un courant de manière à créer deux champs parfaitement identiques mais opposés en sens, voir le schéma de principe en figure B.6. Le faisceau de neutron polarisé linéairement traverse le champ créé par la première bobine. Chaque neutron porte un spin et donc précesse sous l'influence de ce champ, puis traverse l'échantillon. S'il interagit élastiquement avec l'échantillon, sa vitesse est inchangée. Il traverse le second champ (placé en sortie de l'échantillon) identique au premier en sens opposé en faisant exactement le même nombre de précessions que dans le champ 1 et la projection de ce spin sur l'analyseur est inchangée. La polarisation en sortie de l'échantillon est donc inchangée. Si jamais pas contre, le neutron interagit avec l'échantillon de manière inélastique ou quasi-élastique alors sa vitesse est modifiée et il ne retrouve pas la même la projection sur l'analyseur qu'au départ. La polarisation de l'échantillon diminue.

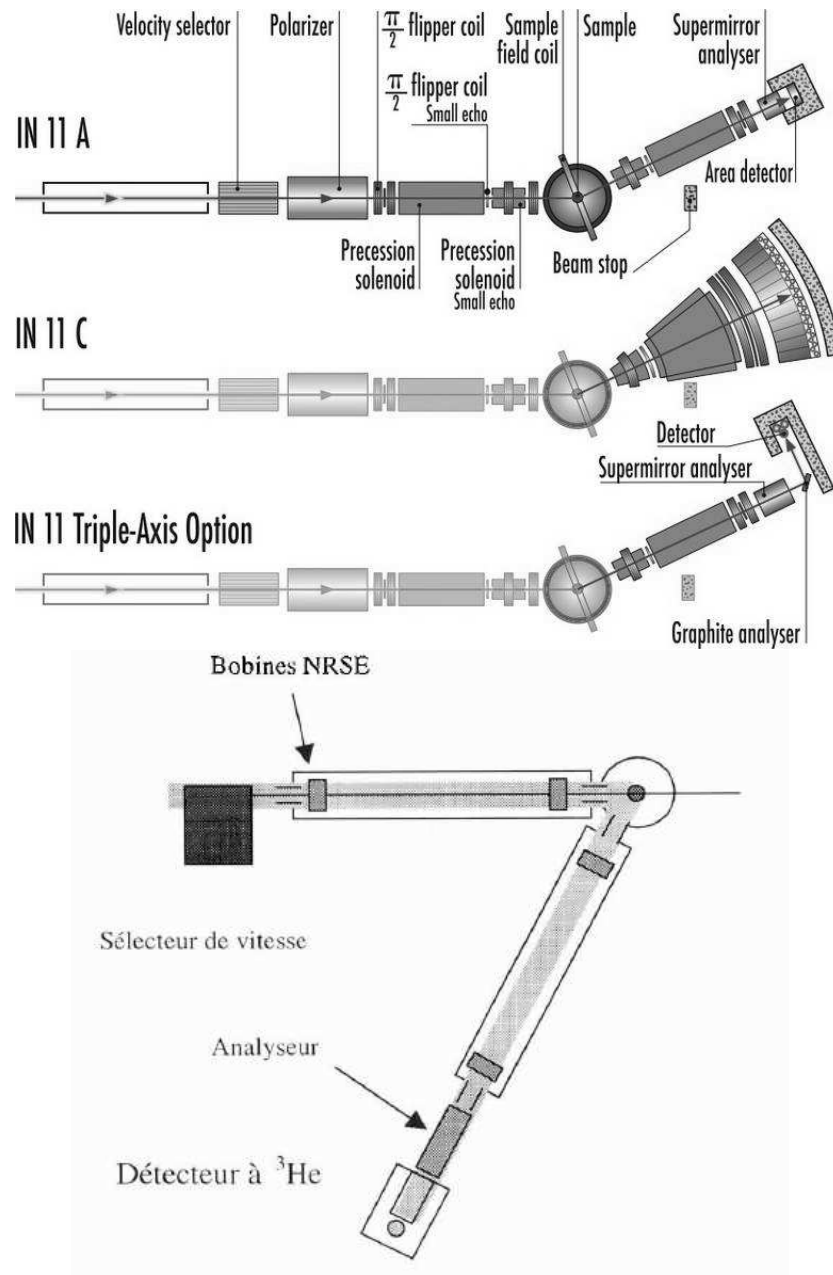


FIGURE B.6: En haut : Schéma de principe du spectromètre à écho de spin IN11 [87]. En bas : Schéma de principe du spectromètre à écho de spin par résonance [108].

L'ensemble du spectromètre est aussi protégé de l'influence d'un champ extérieur par une enveloppe métallique de forte permittivité magnétique.

Le principe est celui à la base des spectromètres à écho de spin SPAN au HMI (Berlin) et IN11 à l'ILL (Grenoble). Un autre type de spectromètres à écho

de spin existe, c'est notamment celui qui a été choisi pour MUSE au LLB, voir son schéma de principe figure B.6. La différence principale par rapport au type d'expériences précédemment décrites et l'utilisation de solénoïdes produisant des champs magnétiques radiofréquences à la place des bobines créant des champs statiques pour le spin-écho classique. Il permet d'agrandir la gamme de temps accessible par les mesures.

### B.5.b Structure

Le principe de la mesure d'informations structurales par diffusion de neutrons polarisés est très proche de celui du spin-écho. La mesure de la structure repose sur la possibilité de mesurer à la fois l'intensité cohérente et l'intensité incohérente diffusée en fonction de la norme du vecteur de diffusion  $|\vec{Q}|$ . Pour cela, le principe est le même que pour le spin-écho. On mesure le nombre de neutrons ayant changé de polarisation au cours de la diffusion par l'échantillon. Cette technique permet une mesure simultanée du facteur de structure statique cohérent et incohérent d'un système (en valeurs absolues). Elle est notamment très utilisée dans les études de mélange de polymères.

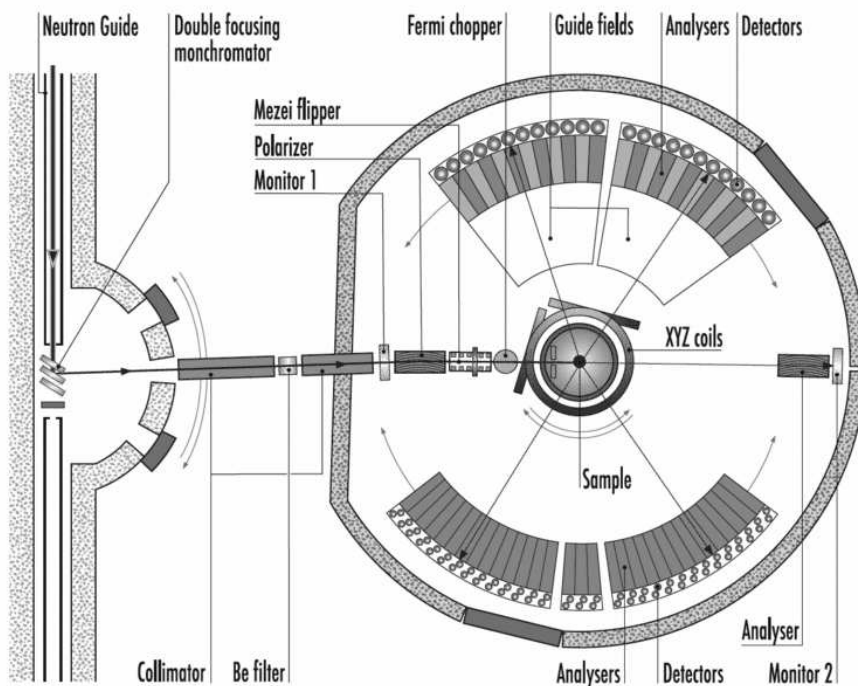


FIGURE B.7: Schéma de principe de D7 [87].



# Annexe C

## Calorimétrie différentielle à balayage

### C.1 Principe de la mesure

La calorimétrie différentielle à balayage est la technique standard de mesure de la température de transition vitreuse. Elle est rapide, relativement simple et demande très peu d'échantillon (dizaine de mg à peu près). L'échantillon placé dans une capsule métallique et une capsule équivalente vide servant de référence sont positionnés sur une plaque métallique chauffée par les deux bords dans un thermostat. La différence de température entre l'échantillon et la référence est mesurée, et on en déduit la différence de flux de chaleur nécessaire pour maintenir la référence ou l'échantillon à une température spécifiée. La capacité calorifique apparente  $C_{app}$  (qui contient aussi bien la véritable capacité calorifique que les effets thermiques reliés à des processus de cristallisation ou de réaction chimique ...) est liée à la vitesse de réchauffement  $\frac{dT}{dt}$  et au flux de chaleur  $Q$  par la relation :  $Q = C_{app} \frac{dT}{dt}$ .

#### C.1.a Définition de $T_g$

Une mesure précise de la température de transition vitreuse  $T_g$  doit permettre de séparer la contribution à la capacité calorifique de la transition vitreuse et celle venant d'effets de vieillissement ou de recouvrement structural.

Dans le cas idéal, la capacité calorifique présente un saut à la température de la transition vitreuse, comme l'illustre la courbe noir continue représentant le capacité calorifique sur la figure C.1. On définit en général la température de transition vitreuse à mi-chemin entre la ligne du verre et la ligne du liquide extrapolée. Au réchauffement, on obtient généralement une réponse différente de la réponse idéale et qui présente une bosse généralement appelée "overshoot" dans la dépendance en température de la capacité calorifique (pic de vieillissement),



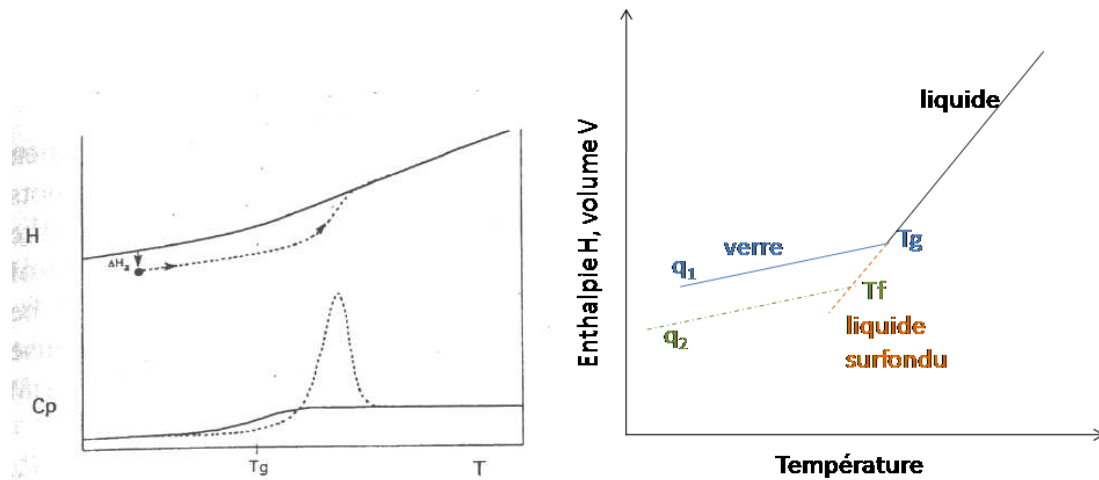


FIGURE C.1: A gauche : enthalpie et capacité calorifique en fonction de la température. La ligne pointillée correspond à un verre "vieilli" qui montre un pic exothermique, tiré de [116]. A droite : enthalpie en fonction de la température pour deux vitesses de refroidissement différentes.

elle est illustrée par la courbe pointillée sur la figure C.1. Ce pic provient soit du vieillissement isotherme du verre avant son réchauffement ou d'un refroidissement ayant lieu sur un temps long par rapport à celui du réchauffement. Comme le montre la courbe d'enthalpie de la figure C.1, le verre vieilli ne réussit pas à suivre la ligne de l'équilibre au réchauffement avant une température plus élevée que la température de transition vitreuse. Ce phénomène est lié au temps de relaxation plus long dans le verre vieilli. La capacité calorifique étant la dérivée de la courbe d'enthalpie, cette réponse enthalpique du système entraîne l'existence d'un pic exothermique dans la mesure de la capacité calorifique.

La température de transition vitreuse n'est pas la température correspondant à ce pic. Elle ne peut être déterminée précisément que par des mesures dans des conditions où le pic exothermique n'apparaît pas, par exemple en trempant l'échantillon avant de le réchauffer pour la mesure. La méthode idéale pour la détermination de  $T_g$  serait en refroidissement, mais elle a longtemps été impossible à cause de problèmes de calibration. Récemment des progrès en terme de calibration ont permis ces mesures. Il faut cependant rester prudent aux vitesses de refroidissement les plus grandes, qui ne sont pas toujours vraiment bien réalisées par les appareils de mesure.

La transition vitreuse n'est pas une véritable transition de phase thermodynamique. La température de transition vitreuse dépend de la vitesse de refroidissement de l'échantillon lors de la mesure. Ce phénomène est illustré sur la gauche de la figure C.1 en terme d'enthalpie.

### C.1.b A partir de mesures en réchauffement

Les mesures en réchauffement permettent cependant d'obtenir la température fictive  $T_f$  au lieu de la température de transition vitreuse. Elle est définie comme l'intersection de la ligne du verre (résultant du vieillissement d'un verre) vers la ligne d'équilibre du liquide. Le long de la ligne du verre considéré  $T_f = T_g$ . Comme  $T_g$ ,  $T_f$  dépend de la vitesse de refroidissement. Même si elle est mesurée au réchauffement, elle est sensible au refroidissement à travers l'histoire thermique du matériau. En l'absence de pic exothermique  $T_g$  et  $T_f$  sont identiques.

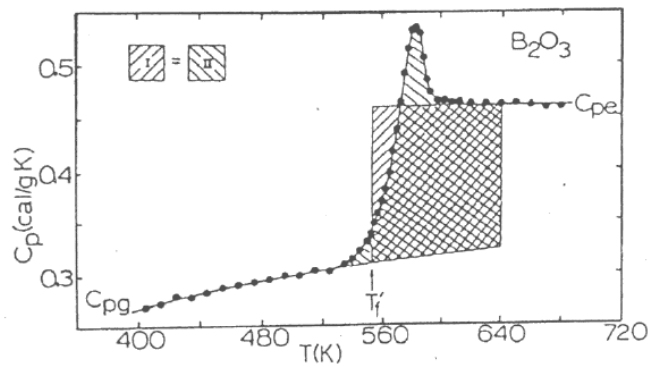


FIGURE C.2: Détermination de la température fictive  $T_f$  à partir d'une mesure de DSC avec pic exothermique, tirée de [116].

La méthode de détermination de  $T_f$  décrite précédemment est difficile à mettre en oeuvre en présence d'un pic enthalpique. Dans ce cas là, d'autres méthodes sont proposées et donnent accès à la température fictive limite  $T'_f$ , qui à la limite où il n'y a plus de contribution enthalpique trop importante est équivalente à  $T_f$ . Il y a différentes méthodes pour estimer la température fictive limite  $T'_f$  à partir d'une mesure de DSC au réchauffement. La méthode usuelle consiste à intégrer la capacité calorifique en fonction de la température pour obtenir l'enthalpie en fonction de la température. La formule proposée par Moynihan est la suivante :

$$\int_{T_f}^{T > T_g} (C_{p,l} - C_{p,g}) dT = \int_{T < T_g}^{T > T_g} (C_{app} - C_{p,g}) dT$$

Elle correspond au calcul des deux aires sur la figure C.2. On utilise donc le rectangle pour "reporter" l'aire sous le pic exothermique et ainsi localiser  $T'_f$  [122].

### C.1.c Détermination de la fragilité à partir des données de DSC

On peut estimer la fragilité d'un échantillon à partir de mesures de DSC au réchauffement après des refroidissements effectués à différentes vitesses.

Pour chacun des cycles, on détermine la température fictive  $T_f$  du polymère étudié à la vitesse de refroidissement  $q$  considérée. On observe en réchauffement la présence d'un pic exothermique lors du saut de  $C_p$  (la courbe dépasse la valeur de  $C_{p,m}$  du liquide extrapolée à la température étudiée) d'autant plus grand que la vitesse de refroidissement  $q$  est petite. On ne peut pas lire directement  $T_f$  sur la courbe en présence d'un pic enthalpique. Pour corriger cet artefact dans la mesure lié au vieillissement non souhaité de l'échantillon. Pour cela on utilise la méthode de Moynihan décrite ci-dessus.

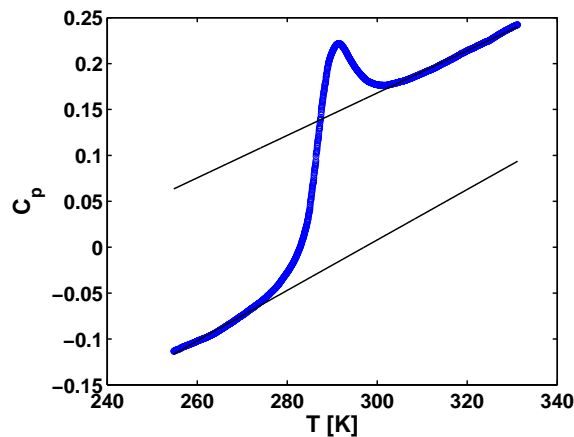


FIGURE C.3: Première étape de la détermination d'une température fictive par DSC, ajustement des droites du verre et du liquide, dans l'optique d'une normalisation de la capacité calorifique décrite dans le texte

Pour cela, on trace les droites extrapolées des domaines liquide et verre (représentées par des lignes noires sur la figure C.3) : elles correspondent à l'évolution de  $C_p$  si le liquide ou le verre existaient pour toute la plage de température étudiée.

On normalise ensuite la courbe  $C_p(T)$  :

$$C_{p,n}(T) = \frac{C_p(T) - C_{p,g}(T)}{C_{p,l}(T) - C_{p,g}(T)} \quad (\text{IV.C.1})$$

Avec :  $C_p(T)$  la capacité calorifique massique mesurée,  $C_{p,n}(T)$  la capacité calorifique normalisée,  $C_{p,l}(T)$  la capacité calorifique du domaine liquide sur la droite,  $C_{p,g}(T)$  la capacité calorifique du domaine verre sur la droite extrapolée. La capacité calorifique normalisée est représentée sur la figure C.4.

On intègre ensuite de manière à obtenir l'aire sous la courbe mesurée qui est représentée par des hachures sur la figure de gauche de C.4, à partir d'une valeur de température  $T_{max}$  arbitraire. On reporte ensuite l'aire sous le pic exothermique sur le saut afin de replacer cette dernière à température plus basse, comme schématisé sur la figure C.4 droite, en partant de la même température

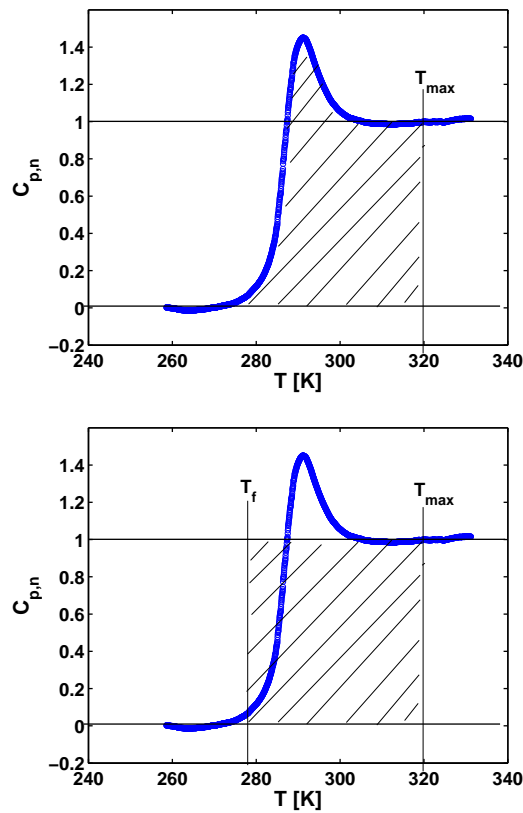


FIGURE C.4: Détermination d'une température fictive par DSC, utilisation de la capacité calorifique normalisée  $C_{p,n}$  pour déterminer l'aire du pic exothermique (figure de gauche) et la reporter en avant du pic (figure de droite) pour une détermination expérimentale de la température fictive  $T_f$

$T_{max}$ . L'abscisse du point où la nouvelle marche coupe l'axe des abscisses est la valeur de la température de transition vitreuse  $T_f$ .

Le logiciel "Universal Analysis", fourni par TA Instruments, permet d'obtenir  $T_f$  à peu près de la manière ci-dessus, et indique  $T_f$ ,  $C_{p,m}$  de l'échantillon, ainsi que les droites de construction (liquide/verre).

## C.2 Détails techniques des mesures pour les mélanges de polymère

### C.2.a Préparation des échantillons

Les échantillons de polystyrène monodisperse ont été achetés chez Polymer Standards Service. Leurs caractéristiques (masse molaire exacte, polydis-

persité, température de transition vitreuse nominale déterminée par DSC à  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ ...) sont regroupées dans le tableau 3.1. Ils ont été stockés en présence de dessiccants et au réfrigérateur.

Un mélange bidisperse à 62% en masse de PS92k et à 38% en masse de PS750 a été préparé par une méthode de cryodessiccation (freeze-drying) pour s'assurer que le mélange était bien homogène. Une solution à 10% de polymère dans du benzène a été préparée (6,2% en masse de PS92k, 3,8% en masse de PS750 dans du benzène de chez Aldrich). La solution a été laissée à équilibrer pendant une journée. Elle a été ensuite congelée dans un bain constitué d'un mélange acétone/glace carbonique, puis conservée au froid dans ce mélange pendant un quart d'heure. Le solvant benzène a été ensuite sublimé par application d'un vide de l'ordre de 0,05 Torr. Pendant la sublimation de la plus grande partie du benzène durant les huit premières heures, la température a été gardée autour de  $-15^\circ\text{C}$ . Le benzène a été ensuite pompé pendant cinq heures supplémentaires sous vide et à température ambiante, pour finir par vingt heures de pompage à  $35^\circ\text{C}$  (15 degrés en dessous de la température de transition vitreuse nominale attendue pour le mélange). Le but de cette manoeuvre est de s'assurer qu'il ne reste pas de solvant dans le mélange de polymères considérés, cela aurait une influence sur la transition vitreuse.

### C.2.b Expériences de DSC à différentes vitesses de refroidissement

Deux types d'expériences ont été réalisées sur deux instruments différents. Pour la mesure de capacités calorifiques absolues, une calorimétrie différentielle à balayage Perkin-Elmer Pyris 1 a été utilisée. Elle était équipée d'un système de refroidissement à l'azote liquide pour les mesures à très basse température ( $T < 158\text{K}$ ), d'un système de refroidissement au fréon pour les mesures effectuées à température intermédiaire (entre 288 et 358K) et d'un système de refroidissement à l'éthylène glycol pour celles entre 333K et 358K. Ce système de refroidissement est en effet moins susceptible de se couvrir de glace que celui au fréon et induit donc moins d'erreur sur les mesures de capacité calorifique dans les liquides. Pour les plus basses températures, les expériences ont été réalisées sous atmosphère d'hélium et dans des capsules en aluminium hermétiques. Pour toutes les autres mesures l'échantillon était sous atmosphère de diazote et dans des capsules aluminium classiques. La masse typique d'échantillons dans les capsules était de 10 à 13 mg. La méthode dite de "step-scan" a été utilisée. Elle correspond à une multitude de pas isothermes de 1 minute, espacés de 2K, entrecoupés de rampes à  $10\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ . Toutes les mesures ont été faites au réchauffement. Dans le cas des mesures très basses températures, l'histoire thermique du verre a été contrôlée grâce à un refroidissement des échantillons avant chaque mesure à une vitesse contrôlée de  $30\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$  de 30K au-dessus de leur température de transition vitreuse vers la température la plus basse de démarrage de l'expérience.

Trois séries de mesures consécutives ont été réalisées. La première avec la capsule de référence et la capsule vide, puis une deuxième avec l'échantillon et pour finir une mesure de calibration avec du saphire. Les capsules vides en aluminium, utilisées pour mettre les échantillons et le saphire ou pour la cellule vide ont été choisies pour être les plus proches en masse possible [100]. Les valeurs obtenues sont relativement précises pour des valeurs absolues de  $C_p$  (moins de 5% d'erreur). Même si la DSC n'égalera jamais la précision de la calorimétrie adiabatique pour la détermination d'une valeur absolue de capacité calorifique, c'est une méthode beaucoup plus rapide et facile.

### C.3 Modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM)

Le modèle de Tool-Narayanaswamy-Moynihan (TNM) permet de modéliser les pics enthalpiques des courbes de capacité calorifique en fonction de la température [188, 123, 83]. Ce modèle décrit relativement bien les courbes de DSC, même s'il existe un certain nombre de limitations bien connues. Il donne une expression du temps de relaxation du système suivant une dépendance arrhénienne (à peu près valable sur la courte gamme de température où le pic est observé) en fonction d'une énergie apparente d'activation, d'un facteur de non linéarité, de la température fictive, et d'un facteur de non exponentialité  $\beta$ .



# Bibliographie

- [1] K. Adachi and T. Kotaka. Dielectric normal mode relaxation. *Progress in Polymer Science*, 18 :585, 1993.
- [2] G. Adam and J. H. Gibbs. On the temperature dependence of cooperative relaxation properties in glass-forming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 43 :139–146, 1965.
- [3] C. Alba-Simionesco, A. Cailliaux, A. Alegria, and G. Tarjus. Scaling out the density dependence of the  $\alpha$  relaxation in glass-forming polymers. *Europhysics Letters*, 68 :58–64, 2004.
- [4] C. Alba-Simionesco, J. Fan, and C. Angell. Thermodynamic aspects of the glass transition phenomena. ii. molecular liquids with variable interactions. *The Journal of Chemical Physics*, 110 :5262, 1999.
- [5] C. Alba-Simionesco, D. Kivelson, and G. Tarjus. Temperature, density, and pressure dependence of relaxation times in supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 116 :5033–5038, 2002.
- [6] C. Alba-Simionesco and G. Tarjus. Temperature versus density effects in glassforming liquids and polymers : A scaling hypothesis and its consequences. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 :4888–4894, 2006.
- [7] K. Albery, E. Tillman, S. Carlotti, K. King, S. Bradforth, T. Hogen-Esch, D. Parker, and W. Feast. Characterization and fluorescence of macrocyclic polystyrene by anionic end to end coupling. role of coupling reagents. *Macromolecules*, 35(10) :3856–3865, 2002.
- [8] K. A. Albery, T. E. Hogen-Esch, and S. Carlotti. Synthesis and characterization of macrocyclic vinyl-aromatic polymers. molecular weight-dependent glass transition temperatures and emission of macrocyclic polystyrene. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 206 :1035–1042, 2005.
- [9] F. Alvarez, A. Alegria, and J. Colmenero. Relationship between the time-domain kohlrusch-williams-watts and frequency-domain havriliak-negami relaxation functions. *Physical Review B*, 44 :7306–7312, 1991.



- [10] L. An, D. He, J. Jing, Z. Wang, D. Yu, and B. Jiang. Effects of molecular weight and interaction parameter on the glass transition temperature of polystyrene mixtures and its blends with polystyrene/poly(2,6-dimethyl-p-phenylene oxide). *European Polymer Journal*, 33 :1523, 1997.
- [11] H. F. H. S. AND, editor. *Neutrons et systèmes désordonnés*, volume 111 of *Journal de Physique IV*. EDP sciences, 2003.
- [12] C. Angell. *Strong and fragile liquids in "Relaxations in Complex systems"*. US Dpt of Commerce, Springfield, 1985.
- [13] C. A. Angell. Relaxation in liquids, polymers and plastic crystals - strong fragile patterns and problems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 131 :13–31, 1991.
- [14] A. Aouadi, C. Dreyfus, M. Massot, R. Pick, T. Berger, W. Steffen, A. Patkowski, and C. Alba-Simionesco. Light scattering study of the liquid–glass transition of meta-toluidine. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :9860, 2000.
- [15] A. Arbe, J. Colmenero, B. Frick, M. Monkenbusch, and D. Richter. Investigation of the dielectric beta-process in polyisobutylene by incoherent quasielastic neutron scattering. *Macromolecules*, 31 :1133, 1998.
- [16] U. Bentzelius, W. Goetze, and A. Sjoelander. Dynamics of supercooled liquids and the glass transition. *Journal of Physics C : solid state Physics*, 17 :5915, 1984.
- [17] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, L. Cipelletti, D. El Masri, D. L'Hôte, F. Ladieu, and M. Pierno. Direct experimental evidence of a growing length scale accompanying the glass transition. *Science*, 310 :1797–1800, 2005.
- [18] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. Reichman. Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers ii. model calculations and comparison to numerical simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 126 :184504, 2007.
- [19] L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, W. Kob, K. Miyazaki, and D. R. Reichman. Spontaneous and induced dynamic fluctuations in glass formers. i. general results and dependence on ensemble and dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 126(18) :184503, 2007.
- [20] T. Blochowicz, C. Gainaru, P. Medick, C. Tschirwitz, and E. A. Rossler. The dynamic susceptibility in glass forming molecular liquids : The search for universal relaxation patterns ii. *The Journal Of Chemical Physics*, 124 :134503, 2006.

- [21] T. Blochowicz, C. Tschirwitz, S. Benkhof, and et al. Susceptibility functions for slow relaxation processes in supercooled liquids and the search for universal relaxation patterns. *The Journal Of Chemical Physics*, 118 :7544–7555, 2003.
- [22] R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, and E. Rössler. Dynamics of supercooled liquids and glassy solids. *Progress in nuclear magnetic resonance spectroscopy*, 39(3) :191–267, 2001.
- [23] R. Böhmer, K. L. Ngai, C. A. Angell, and D. J. Plazek. Nonexponential relaxations in strong and fragile glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, 99 :4201–4209, 1993.
- [24] G. Brambilla, D. E. Masri, M. Pierno, L. Berthier, L. Cipelletti, G. Petekidis, and A. Schofield. Probing the equilibrium dynamics of colloidal hard spheres above the mode coupling glass transition. *Physical Review Letters*, 102 :085703, 2009.
- [25] P. W. Bridgman. Volume-temperature-pressure relations for several non-volatile liquids. *Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences*, 67 :1–27, 1932.
- [26] G. T. Brinket and G. Hadziioannou. Topological constraints and their influence on the properties of synthetic macromolecular systems. 1. cyclic macromolecules. *Macromolecules*, 20 (3) :480–485, 1987.
- [27] U. Buchenau and A. Wischnewski. Fragility and compressibility at the glass transition. *Physical Review B*, 70 :092201, 2004.
- [28] U. Buchenau and R. Zorn. A relation between fast and slow motions in glassy and liquid selenium. *Europhysics Letters*, 18 :523–528, 1992.
- [29] H. Cang, V. Novikov, and M. Fayer. Logarithmic decay of the orientational correlation function in supercooled liquids on the ps to ns time scale. *The Journal of Chemical Physics*, 118 :2800, 2003.
- [30] D. Cangialosi, A. Alegría, and J. Colmenero. A thermodynamic approach to the fragility of glass-forming polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 124 :024906, 2006.
- [31] D. Cangialosi, G. Schwartz, A. Alegría, and J. Colmenero. Combining configurational entropy and self-concentration to describe the component dynamics in miscible polymer blends. *The Journal of Chemical Physics*, 123 :144908, 2005.

- [32] S. Capaccioli, G. Ruocco, and F. Zamponi. Dynamically correlated regions and configurational entropy in supercooled liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 112 (34) :10652, 2008.
- [33] L. Carpentier, R. Decressain, and M. Descamps. Relaxation modes in glass forming meta-toluidine. *The Journal of chemical physics*, 121 :6470, 2004.
- [34] R. Casalini and C. M. Roland. Thermodynamical scaling of the glass transition dynamics. *Physical Review E*, 69 :062501, 2004.
- [35] K. Chang. The nature of glass remains anything but clear. *New York Times*, July 29, 2008.
- [36] S. Chang and A. Bestul. Heat capacity and thermodynamics properties of o-terphenyl crystal, glass and liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 56 :503, 1972.
- [37] A. Chauty-Cailliaux. *Thermodynamique, Structure, et Dynamique de Polymères Amorphes sous Pression à l'approche de la Transition Vitreuse*. PhD thesis, Université de Paris XI, 2003.
- [38] T. Christensen. Description of a method of measuring the shear modulus of supercooled liquids and a comparison of their thermal and mechanical response functions. *Tekster IMFUFA*, 279, 1994.
- [39] M. Cicerone and M. Ediger. Photobleaching technique for measuring ultraslow reorientation near and below the glass transition : tetracene in o-terphenyl. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(40) :10489–10497, 1993.
- [40] L. Cipelletti, H. Bissig, V. Trappe, P. Ballesta, and S. Mazoyer. Time-resolved correlation : a new tool for studying temporally heterogeneous dynamics. *Journal of Physics Condensed Matte*, 15(1) :257–262, 2002.
- [41] M. H. Cohen and G. S. Grest. Liquid-glass transition, a free-volume approach. *Physical Review B*, 20(3) :1077–1098, Aug 1979.
- [42] J. Colmenero, A. Moreno, and A. Alegria. Neutron scattering investigations on methyl group dynamics in polymers. *Progress in Polymer Science*, 30(12) :1147–1184, 2005.
- [43] R. L. Cook, C. A. Herbst, and H. E. King. High-pressure viscosity of glass-forming liquids measured by the centrifugal force diamond anvil cell viscometer. *The Journal of Physical Chemistry.*, 97 :2355–2361, 1993.
- [44] R. L. Cook, H. E. King, C. A. Herbst, and D. R. Herschbach. Pressure and temperature-dependent viscosity of 2 glass-forming liquids - glycerol and dibutyl phthalate. *The Journal of Chemical Physics*, 100 :5178–5189, 1994.

- [45] C. Dalle-Ferrier, C. Thibierge, C. Alba-Simionesco, L. Berthier, G. Biroli, J.-P. Bouchaud, F. Ladieu, D. L'Hôte, and G. Tarjus. Spatial correlations in the dynamics of glassforming liquids : Experimental determination of their temperature dependence. *Physical Review E*, 76 :041510, 2007.
- [46] E. A. DiMarzio and J. H. Gibbs. Chain stiffness and the lattice theory of polymer phases. *The Journal of Chemical Physics*, 28 (5) :807–813, 1958.
- [47] Y. F. Ding, V. N. Novikov, A. P. Sokolov, A. Cailliaux, C. Dalle-ferrier, C. Alba-simionesco, and B. Frick. Influence of molecular weight on fast dynamics and fragility of polymers. *Macromolecules*, 37 :9264–9272, 2004.
- [48] P. K. Dixon, L. Wu, S. R. Nagel, B. D. Williams, and J. P. Carini. Scaling in the relaxation of supercooled liquids. *Physical Review Letters*, 65 :1108–1111, 1990.
- [49] A. Doolittle. Studies in newtonian flow. ii. the dependence of the viscosity of liquids on free-space. *Journal of Applied Physics*, 22 :1471, 1951.
- [50] C. Dreyfus, A. L. grand, J. Gapinski, W. Steffen, and A. Patkowski. Scaling the alpha-relaxation time of supercooled fragile organic liquids. *European Physics Journal B*, 42 :309–319, 2004.
- [51] K. Duvvuri and R. Richert. Dynamics of glass-forming liquids. vi. dielectric relaxation study of neat decahydro-naphthalene. *The Journal of Chemical Physics*, 117 :4414, 2002.
- [52] K. Duvvuri and R. Richert. Binary glass-forming materials : Mixtures of sorbitol and glycerol. *Journal of Physical Chemistry*, 108 :10451–10456, 2004.
- [53] J. C. Dyre. Glasses - heirs of liquid treasures. *Nature Materials*, 3 :749–750, 2004.
- [54] J. C. Dyre, T. Christensen, and N. B. Olsen. Elastic models for the non-arrhenius viscosity of glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 :4635, 2006.
- [55] M. Ediger. Spatially heterogeneous dynamics in supercooled liquids. *Annual Review of Physical Chemistry*, 51(1) :99–128, 2000.
- [56] B. Eichinger and P. Flory. Determination of the equation of state of polyisobutylene. *Macromolecules*, 1(3) :285–286, 1968.
- [57] I. Y. Erukhimovich, A. Khokhlov, T. Vilgis, R. A., and F. Boué. Static structure factor and chain dimensions in polymer blends with non-local

- mixing entropy. *Computational and Theoretical Polymer Science*, 8 :133, 1998.
- [58] B. Farago, A. Arbe, J. Colmenero, R. Faust, U. Buchenau, and D. Richter. Intermediate length scale dynamics of polyisobutylene. *Physical Review E*, 65 :051803, 2002.
- [59] M. Ferrer, C. Lawrence, B. Demirjian, D. Kivelson, C. Alba-Simionesco, and G. Tarjus. Supercooled liquids and the glass transition : Temperature as the control variable. *The Journal of Chemical Physics*, 109 :8010, 1998.
- [60] E. W. Fischer, E. Donth, and W. Steffen. Temperature dependence of characteristic length for glass transition. *Physical Review Letters*, 68(15) :2344–2346, Apr 1992.
- [61] G. Floudas, K. Mpoukouvalas, and P. Papadopoulos. The role of temperature and density on the glass-transition dynamics of glass formers. *The Journal of Chemical Physics*, 124 :074905, 2006.
- [62] M. Fontanille and Y. Gnanou. *Chimie et physico-chimie des polymères*. Dunod, 2002.
- [63] S. Franz, C. Donati, G. Parisi, and S. C. Glotzer. On dynamical correlations in supercooled liquids. *Philosophical Magazine B*, 79 :1827–1831, 1999.
- [64] B. Frick and C. Alba-Simionesco. Comparison of the pressure and temperature dependence of the elastic incoherent scattering for the polymers polybutadiene and polyisobutylene. *Physica B*, 266 :13, 1999.
- [65] B. Frick, U. Buchenau, and D. Richter. Boson peak and fast relaxation process near the glass transition in polystyrene. *Colloid and Polymer Science*, 273 :413–420, 1995.
- [66] B. Frick and L. Fetters. Methyl group dynamics in glassy polyisoprene : a neutron backscattering investigation. *Macromolecules*, 27(4) :974–980, 1994.
- [67] B. Frick and D. Richter. Change of the vibrational dynamics near the glass transition in polyisobutylene : inelastic neutron scattering on a nonfragile polymer. *Physical Review B*, 47 :14795, 1993.
- [68] H. Fujimori. *Communication privée*.
- [69] G. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8(6) :339–355, 1925.

- [70] Y. Gan, D. Dong, S. Carlotti, and T. E. Hogen-Esch. Enhanced fluorescence of macrocyclic polystyrene. *Journal of American Chemical Society*, 122 :2130–2131, 2000.
- [71] U. Gaur, , and B. Wunderlich. Heat capacity and other thermodynamic properties of linear macromolecules v. polystyrene. *Journal of Chemical Reference Data*, 11 :313, 1982.
- [72] D. Geiser and H. Höcker. Synthesis and investigation of macrocyclic polystyrene. *Macromolecules*, 13 :653, 1980.
- [73] J. H. Gibbs and E. A. DiMarzio. Nature of the glass transition and the glassy state. *The Journal of Chemical Physics*, 28 (3) :373–383, 1958.
- [74] M. Goldstein. Viscous liquids and the glass transition. iv. thermodynamic equations and the transition. *Journal of Physical Chemistry*, 77(5) :667–673, 1973.
- [75] T. E. Goresy and R. Böhmer. Diluting the hydrogen bonds in viscous solutions of n-butanol with n-bromobutane : A dielectric study. *Journal of Chemical Physics*, 128 :154520, 2008.
- [76] W. Götze. *Complex Dynamics of Glass-Forming Liquids : A Mode-Coupling Theory*. Oxford University Press, USA, 2009.
- [77] W. Götze and L. Sjögren. Relaxation processes in supercooled liquids. *Reports on Progress in Physics*, 55 :241–376, 1992.
- [78] A. Granato. The specific heat of simple liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307 :376, 2002.
- [79] R. Gray, G. Harrison, and J. Lamb. Dynamic viscoelastic behaviour of low-molecular-mass polystyrene melts. *Proceedings of the royal society of London. Series A : Mathematical and Physical Sciences*, 356 :77, 1977.
- [80] G. Hadziioannou, P. M. Cotts, G. ten Brinket, C. C. Han, P. Lutz, C. Strazielle, P. Rempp, and A. J. Kovacs. Thermodynamic and hydrodynamic properties of dilute solutions of cyclic and linear polystyrenes. *Macromolecules*, 20 :493–497, 1987.
- [81] J. Hintermeyer, A. Herrmann, R. Kahlau, C. Goiceanu, and E. Rössler. Molecular weight dependence of glassy dynamics in linear polymers revisited. *Macromolecules*, 41(23) :9335–9344, 2008.

- [82] G. Hinze, D. Brace, S. Gottke, and M. Fayer. A detailed test of mode-coupling theory on all time scales : Time domain studies of structural relaxation in a supercooled liquid. *The Journal of Chemical Physics*, 113 :3723, 2000.
- [83] I. Hodge and A. Berens. Effects of annealing and prior history on enthalpy relaxation in glassy polymers. 2. mathematical modeling. *Macromolecules*, 15(3) :762–770, 1982.
- [84] S. Hoffmann, L. Willner, D. Richter, A. Arbe, J. Colmenero, and B. Farago. Origin of dynamic heterogeneities in miscible polymer blends : a quasielastic neutron scattering study. *Physical Review Letters*, 85 :772, 2000.
- [85] D. Huang, S. L. Simon, and G. B. McKenna. Chain length dependence of the thermodynamic properties of linear and cyclic alkanes and polymers. *The Journal of Chemical Physics*, 122 :084907, 2005.
- [86] D. H. Huang and G. B. Mckenna. New insights into the fragility dilemma in liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 114 :5621–5630, 2001.
- [87] ILL. [www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/](http://www.ill.eu/instruments-support/instruments-groups/).
- [88] Y. Inamura, M. Arai, M. Nakamura, T. Otomo, N. Kitamura, S. M. Bennington, A. C. Hannon, and U. Buchenau. Intermediate range structure and low-energy dynamics of densified vitreous silica. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293 :389–393, 2001.
- [89] Y. Inamura, M. Arai, T. Otomo, N. Kitamura, and U. Buchenau. Density dependence of the boson peak of vitreous silica. *Physica B*, 284 :1157–1158, 2000.
- [90] I. Iradi, F. Alvarez, J. Colmenero, and A. Arbe. Structure factors in polystyrene : a neutron scattering and md-simulation study. *Physica B*, 350(1-3S) :881–884, 2004.
- [91] T. Kanaya, T. Kawaguchi, and K. Kaji. Fast process of amorphous polystyrene below and above the glass transition temperature  $t_g$  as studied by quasielastic neutron scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 104 :3841, 1996.
- [92] F. Kelley and F. Bueche. Viscosity and glass temperature relations for polymer-diluent systems. *Journal of Polymer Science*, 50(154), 1961.
- [93] A. Khokhlov and I. Y. Erukhimovich. A new class of systems exhibiting microphase separation : polymer blends with a non-local entropy of mixing. *Macromolecules*, 26 :7195, 1993.

- [94] D. Kilburn, J. Wawryszczuk, G. Dlubek, J. Pionteck, R. Häßler, and M. Alam. Temperature and pressure dependence of the free volume in polyisobutylene from positron lifetime and pressure-volume-temperature experiments. *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2006.
- [95] D. Kivelson, S. Kivelson, X. Zhao, Z. Nussinov, and G. Tarjus. A thermodynamic theory of supercooled liquids. *Physica A*, 219(1-2) :27–38, 1995.
- [96] S. Kivelson and G. Tarjus. In search of a theory of supercooled liquids. *Nature Materials*, 7(11) :831–833, 2008.
- [97] M. I. Klinger. Sound-wave-like modes or localized soft-mode vibrations in the boson peak of glasses : Differences in pressure effects. *Physics Letters A*, 254 :225–229, 1999.
- [98] M. I. Klinger. Separation of soft-mode and acoustic dynamics in the boson peak of glasses : vast difference in high-pressure effects. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 293 :345–347, 2001.
- [99] W. Kob and H. C. Andersen. Scaling behavior in the  $\beta$ -relaxation regime of a supercooled lennard-jones mixture. *Physical Review Letters*, 73(10) :1376–1379, Sep 1994.
- [100] Y. Koh, G. McKenna, and S. Simon. Calorimetric glass transition temperature and absolute heat capacity of polystyrene ultrathin films. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 44(24), 2006.
- [101] F. Kremer and A. Schönhals, editors. *Broadband dielectric spectroscopy*. Springer, 2003.
- [102] E. Krygier, G. Lin, J. Mendes, G. Mukandela, D. Azar, A. A. Jones, J. A. Pathak, R. H. Colby, S. K. Kumar, G. F. A. Krishnamoorti, and R. Faust. Segmental dynamics of head-to-head polypropylene and polyisobutylene in their blend and pure components. *Macromolecules*, 38 (18) :7721, 2005.
- [103] A. Kudlik, S. Benkhof, T. Blochowicz, C. Tschirwitz, and E. Rössler. The dielectric response of simple organic glass formers. *Journal of Molecular Structure*, 479(2-3) :201–218, 1999.
- [104] S. Kumar, S. Shenogin, and R. H. Colby. Dynamics of miscible polymer blends : role of concentration fluctuations on characteristic segmental relaxation times. *Macromolecules*, 40 :5759, 2007.
- [105] K. Kunal, M. Paluch, C. Roland, J. Puskas, Y. Chen, and A. Sokolov. Polyisobutylene : A most unusual polymer. *Journal of Polymer Science Part B : Polymer Physics*, 46(13), 2008.



- [106] H. C. Lee, H. Lee, W. Lee, and T. Chang. Fractionation of cyclic polystyrene from linear precursor by hplc at the chromatographic critical condition. *Macromolecules*, 33 :8119–8121, 2000.
- [107] T. Lodge and T. McLeish. Self-concentrations and effective glass transition temperature in polymer blends. *Macromolecules*, 33 :5278, 2000.
- [108] S. Longeville. La spectroscopie neutronique à écho de spin à champ nul ou par résonance. *Journal de physique IV France*, 10 :Pr1–59, 2000.
- [109] S. Lovesey. *Theory of neutron scattering from condensed matter*. Clarendon Press, 1984.
- [110] P. Lunkenheimer, A. Pimenov, B. Schiener, R. Böhmer, and A. Loidl. High-frequency dielectric spectroscopy on glycerol. *Europhysics Letters*, 33 :611–616, 1996.
- [111] P. Lutz, G. B. McKenna, P. Rempp, and C. Strazielle. Solution properties of ring-shaped polystyrenes. *Makromolekulare Chemie, Paid Communication*, 7 :599–605, 1986.
- [112] T. Lutz, Y. He, and M. Ediger. Segmental dynamics of dilute polystyrene chains in miscible blends and solutions. *Macromolecules*, 28 :9826, 2005.
- [113] C. Masciovecchio, V. Mazzacurati, G. Monaco, G. Ruocco, T. Scopigno, F. Sette, P. Benassi, A. Cunsolo, A. Fontana, M. Krisch, A. Mermet, M. Montagna, F. Rossi, M. Sampoli, G. Signorelli, and R. Verbeni. Acoustic nature of the boson peak in vitreous silica. *Philosophical Magazine B*, 79 :2013–2020, 1999.
- [114] G. McKenna, G. Hadziioannou, P. Lutz, G. Hild, C. Strazielle, C. Straupe, P. Rempp, and A. Kovacs. Dilute solution characterization of cyclic polystyrene molecules and their zero-shear viscosity in the melt. *Macromolecules*, 20 :498–512, 1987.
- [115] G. McKenna, B. Hostetter, N. Hadjichristidis, L. Fetters, and D. Plazek. A study of the linear viscoelastic properties of cyclic polystyrenes using creep and recovery measurements. *Macromolecules*, 22 :1834, 1989.
- [116] G. B. McKenna and S. L. Simon. *Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry. Vol. 3 : Applications to Polymer and Plastics*. Elsevier Science B.V., 2002.
- [117] A. Mermet, E. Duval, A. Polian, and M. Krisch. High-frequency dynamics of the glass former dibutylphthalate under pressure. *Physical Review E*, 66 :031510, 2002.

- [118] M. Mizukami, H. Fujimori, and M. Oguni. Calorimetric characterization and computer simulation based on a thermal activation model of irreversible structural relaxation process in dibutylphthalate. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 7 :6747, 1995.
- [119] A. Monaco. *Etude de la dynamique vibrationnelle des verres*. PhD thesis, Université J. Fourier de Grenoble, Grenoble, France, 2006.
- [120] G. Monaco and V. M. Giordano. Breakdown of the debye approximation for the acoustic modes with nanometric wavelengths in glasses. *Proceedings of the national Academy of Sciences*, 106 :3659, 2009.
- [121] D. Morineau and C. Alba-Simionesco. Hydrogen-bond-induced clustering in the fragile glass-forming liquid m-toluidine : Experiments and simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 109 :8494, 1998.
- [122] C. Moynihan, S. Lee, M. Tatsumisago, and T. Minami. Estimation of activation energies for structural relaxation and viscous flow from dta and dsc experiments. *Thermochimica Acta*, 280-281 :153, 1996.
- [123] C. Moynihan, P. Macedo, C. Montrose, P. Gupta, M. DeBolt, J. Dill, B. Dom, P. Drake, A. Easteal, P. Elterman, et al. Structural relaxation in vitreous materials. *Annals of NY Academy of Science*, 279 :15–35, 1976.
- [124] M. Naoki and S. Koeda. Pressure-volume-temperature relations of liquid, crystal and glass o-terphenyl : excess amorphous entropy, and factors determining molecular mobility. *Journal of Physical Chemistry*, 93 :948, 1989.
- [125] K. Ngai and A. Rizos. Structure and dynamics of glasses and glass formers. In C. A. et al., editor, *Materials Research Society Symposium Proceeding*, volume 455, page 147, 1997.
- [126] K. L. Ngai. Dynamic and thermodynamic properties of glass-forming substances. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 275 :7–51, 2000.
- [127] K. L. Ngai. Why the fast relaxation in the picosecond to nanosecond time range can sense the glass transition. *Philosophical Magazine*, 84 :1341–1353, 2004.
- [128] T. Nicolai, J. Gimel, and R. Johnsen. Analysis of relaxation functions characterized by a broad monomodal relaxation time distribution. *Journal de Physique II France*, 6 :697–711, 1996.
- [129] K. Niss. *Fast and slow dynamics of glass-forming liquids : What can we learn from high pressure experiments ?* PhD thesis, Université Paris Sud Orsay, 2007.

- [130] K. Niss and C. Alba-Simionesco. Effects of density and temperature on correlations between fragility and glassy properties. *Physical Review B*, 74 :024205, 2006.
- [131] K. Niss, C. Dalle-Ferrier, V. Giordano, G. Monaco, B. Frick, and C. Alba-Simionesco. Glassy properties and viscous slowing down : An analysis of the correlation between nonergodicity factor and fragility. *The Journal of Chemical Physics*, 129 :194513, 2008.
- [132] K. Niss, C. Dalle-Ferrier, G. Tarjus, and C. Alba-Simionesco. On the correlation between fragility and stretching in glass-forming liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19 :076102, 2007.
- [133] V. N. Novikov, Y. Ding, and A. P. Sokolov. Correlation of fragility of supercooled liquids with elastic properties of glasses. *Physical Review E*, 71 :061501, 2005.
- [134] V. N. Novikov and A. P. Sokolov. Poisson's ratio and the fragility of glass-forming liquids. *Nature*, 431 :961–963, 2004.
- [135] M. Paluch, M. Sekula, S. Pawlus, S. J. Rzoska, J. Ziolo, and C. M. Roland. Test of the einstein-debye relation in supercooled dibutylphthalate at pressures up to 1.4 gpa. *Physical Review Letters*, 90 :175702, 2003.
- [136] R. Pinal. Entropy of mixing and the glass transition of amorphous mixtures. *Entropy*, 10 :207–223, 2008.
- [137] D. J. Plazek and K. L. Ngai. Correlation of polymer segmental chain dynamics with temperature-dependent time-scale shifts. *Macromolecules*, 24 :1222–1224, 1991.
- [138] S. Reinsberg, A. Heuer, B. Doliwa, H. Zimmermann, and H. Spiess. Comparative study of the nmr length scale of dynamic heterogeneities of three different glass formers. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307 :208–214, 2002.
- [139] S. A. Reinsberg, X. H. Qiu, M. Wilhelm, H. W. Spiess, and M. D. Ediger. Length scale of dynamic heterogeneity in supercooled glycerol near tg. *The Journal of Chemical Physics*, 114(17) :7299–7302, 2001.
- [140] A. Reiser, G. Kasper, and S. Hunklinger. Pressure-induced isothermal glass transition of small organic molecules. *Physical Review B*, 72 :094204, 2005.
- [141] R. Richert. Geometrical confinement and cooperativity in supercooled liquids studied by solvation dynamics. *Physical Review B*, 54(22) :15762–15766, 1996.

- [142] R. Richert. Heterogeneous dynamics in liquids : fluctuations in space and time. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 14(23) :703–738, 2002.
- [143] R. Richert. On the dielectric susceptibility spectra of supercooled o-terphenyl. *The Journal of Chemical Physics*, 123 :154502, 2005.
- [144] R. Richert, K. Duvvuri, and L. Duong. Dynamics of glass-forming liquids. vii. dielectric relaxation of supercooled tris-naphthylbenzene, squalane, and decahydroisoquinoline. *The Journal of Chemical Physics*, 118 :1828, 2003.
- [145] D. Richter, A. Arbe, J. Colmenero, M. Monkenbusch, B. Farago, and R. Faust. Molecular motions in polyisobutylene : a neutron spin-echo and dielectric investigation. *Macromolecules*, 31 :1133, 1998.
- [146] L. Rique-Lurbet, M. Schappacher, and A. Deffieux. A new strategy for the synthesis of cyclic polystyrenes : Principle and application. *Macromolecules*, 27 :6318–6324, 1994.
- [147] C. Robertson and C. Roland. Local segmental relaxation in bidisperse polystyrenes. *Journal of Polymer Science : Part B Polymer Physics*, 42 :2604–2611, 2004.
- [148] C. Roland, S. Bair, and R. Casalini. Thermodynamic scaling of the viscosity of van der waals, h-bonded, and ionic liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 125 :124508, 2006.
- [149] C. M. Roland and R. Casalini. Temperature dependence of local segmental motion in polystyrene and its variation with molecular weight. *The Journal of Chemical Physics*, 119 :1838–1842, 2003.
- [150] C. M. Roland and R. Casalini. The role of density and temperature in the dynamics of polymer blends. *Macromolecules*, 38 :8729, 2005.
- [151] C. M. Roland, S. Hensel-Bielowka, M. Paluch, and R. Casalini. Supercooled dynamics of glass-forming liquids and polymers under hydrostatic pressure. *Reports on Progress in Physics*, 68 :1405–1478, 2005.
- [152] C. M. Roland, M. Paluch, T. Pakula, and R. Casalini. Volume and temperature as control parameters for the dielectric a relaxation of polymers and molecular glass formers. *Philosophical Magazine*, 84 :1573–1581, 2004.
- [153] J. Roovers and P. M. Toporowski. Synthesis of high molecular weight ring polystyrenes. *Macromolecules*, 16 :843–849, 1983.
- [154] G. Ruocco and F. Sette. High-frequency vibrational dynamics in glasses. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 13(41) :9141–9164, 2001.

- [155] I. C. Sanchez and J. Cho. A universal equation of state for polymer liquids. *Polymer*, 36 :2929–2939, 1995.
- [156] L. Sani, L. Bove, C. Petrillo, and F. Sacchetti. High frequency dynamics in liquid bismuth. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 353 :3139–3144, 2007.
- [157] P. Santangelo and C. Roland. Molecular weight dependence of fragility in polystyrene. *Macromolecules*, 31(14) :4581–4585, 1998.
- [158] P. G. Santangelo, C. M. Roland, T. Chang, D. Cho, and J. Roovers. Dynamics near the glass temperature of low molecular weight cyclic polystyrene. *Macromolecules*, 34 (26) :9002–9005, 2001.
- [159] B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, and R. Chamberlin. Non resonant spectral hole burning in the slow response of supercooled liquids. *Science*, 274 :752, 1996.
- [160] B. Schiener, R. C. A. Diezemann, and R. Böhmer. Nonresonant dielectric hole burning spectroscopy of supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 107 :7746, 1997.
- [161] K. Schmidt-Rohr, H. Spiess, and U. Haeberlen. *Multidimensional solid-state NMR and polymers*. Academic Press San Diego, 1994.
- [162] H. A. Schneider. Conformational entropy contributions to glass temperature of blends of miscible polymers. *Journal of research of the NIST*, 102 (2) :229–248, 1997.
- [163] H. Schober. Spectroscopie neutronique : un outil idéal pour le scientifique des matériaux. *Journal de Physique IV (Proceedings)*, 103 :173–202, 2003.
- [164] K. Schultz. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*, 51 :51, 1954.
- [165] G. Schwartz, Á. Alegría, and J. Colmenero. Adam-gibbs based model to describe the single component dynamics in miscible polymer blends under hydrostatic pressure. *The Journal of Chemical Physics*, 127 :154907, 2007.
- [166] G. Schwartz, D. Cangialosi, Á. Alegría, and J. Colmenero. Describing the component dynamics in miscible polymer blends : Towards a fully predictive model. *The Journal of Chemical Physics*, 124 :154904, 2006.
- [167] T. Scopigno, G. Ruocco, F. Sette, and G. Monaco. Is the fragility of a liquid embedded in the properties of its glass? *Science*, 302 :849–852, 2003.

- [168] M. Sekula, S. Pawlus, S. Hensel-bielowka, J. Ziolo, M. Paluch, and C. M. Roland. Structural and secondary relaxations in supercooled di-n-butyl phthalate and diisobutyl phthalate at elevated pressure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 :4997–5003, 2004.
- [169] S. Shenogin, R. Kant, R. H. Colby, and S. K. Kumar. Dynamics of miscible polymer blends : predicting the dielectric response. *Macromolecules*, 40 :5767–5775, 2007.
- [170] D. Sidebottom, R. Bergman, L. Börjesson, and L. Torell. Two-step relaxation decay in a strong glass former. *Physical Review Letters*, 71(14) :2260–2263, 1993.
- [171] H. Sillescu, R. Böhmer, G. Diezemann, and G. Hinze. Heterogeneity at the glass transition : what do we know? *Journal of Non-Crystalline Solids*, 307-310 :16, 2002.
- [172] S. Simon, P. Bernazzani, and G. McKenna. Effects of freeze-drying on the glass temperature of cyclic polystyrenes. *Polymer*, 44 :8025–8032, 2003.
- [173] G. D. Smith and D. Bedrov. A molecular dynamics simulation study of the alpha- and beta-relaxation processes in 1,4-polybutadiene. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352 :4690, 2006.
- [174] G. D. Smith and D. Bedrov. Relationship between the alpha- and beta-relaxation processes in amorphous polymers : insight from atomistic molecular dynamics simulations of 1,4 polybutadiene melts and blends. *Journal of Polymer Science : Part B Polymer Physics*, 45 :627–643, 2007.
- [175] A. Sokolov. *Communication privée de mesures de la vitesse du son sous pression du cumène.*
- [176] A. Sokolov, V. Novikov, and Y. Ding. Why many polymers are so fragile. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 19(20) :205116, 2007.
- [177] A. P. Sokolov, R. Calemczuk, B. Salce, A. Kisliuk, D. Quitmann, and E. Duval. Low-temperature anomalies in strong and fragile glass formers. *Physical Review Letters*, 78 :2405–2408, 1997.
- [178] A. P. Sokolov, E. Rössler, A. Kisliuk, and D. Quitmann. Dynamics of strong and fragile glass formers - differences and correlation with low-temperature properties. *Physical Review Letters*, 71 :2062–2065, 1993.
- [179] T. Spyriouni, C. Tzoumanekas, D. Theodorou, F. Mller-Plathe, and G. Milano. Coarse-grained and reverse-mapped united-atom simulations of long-chain atactic polystyrene melts : Structure, thermodynamic properties,

- chain conformation, and entanglements. *Macromolecules*, 40 (10) :3876, 2007.
- [180] G. Squires. *Introduction to the theory of thermal neutron scattering*. Dover publications, 1996.
- [181] F. W. Starr, S. Sastry, J. F. Douglas, and S. C. Glotzer. What do we learn from the local geometry of glass-forming liquids? *Physical Review Letters*, 89 :125501, 2002.
- [182] J. D. Stevenson, J. Schmalian, and P. G. Wolynes. The shapes of cooperatively rearranging regions in glass-forming liquids. *Nature Physics*, 2 :268–274, 2006.
- [183] G. Tamman and W. Hesse. Die abhängigkeit der viskosität von der temperatur bei unterkühlten flüssigkeiten. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 156 :245–354, 1926.
- [184] G. Tarjus, D. Kivelson, S. Mossa, and C. Alba-Simionesco. Disentangling density and temperature effects in the viscous slowing down of glassforming liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 120 :6135–6141, 2004.
- [185] G. Tarjus, S. Kivelson, Z. Nussinov, and P. Viot. The frustration-based approach of supercooled liquids and the glass transition : a review and critical assessment. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17(50) :1143, 2005.
- [186] A. Tölle. Neutron scattering studies of the model glass former orthoterphehyl. *Reports on Progress in Physics*, 64 :1473, 2001.
- [187] C. Toninelli, M. Wyart, L. Berthier, G. Biroli, and J.-P. Bouchaud. Dynamical susceptibility of glass formers : Contrasting the predictions of theoretical scenarios. *Physical Review E*, 71 :041505, 2005.
- [188] A. Tool. Research national bureau standard 37, 73. *Journal of American Ceramic Society*, 29 :240, 1946.
- [189] U. Tracht, M. Wilhelm, A. Heuer, H. Feng, K. Schmidt-Rohr, and H. W. Spiess. Length scale of dynamic heterogeneities at the glass transition determined by multidimensional nuclear magnetic resonance. *Physical Review Letters*, 81(13) :2727–2730, Sep 1998.
- [190] M. Tyagi, A. Arbe, A. Alegria, J. Colmenero, and B. Frick|. Dynamic confinement effects in polymer blends. a quasielastic neutron scattering study of the slow component in the blend poly(vinyl acetate)/poly(ethylene oxide). *Macromolecules*, 40 :4568–4577, 2007.

- [191] M. Tyagi, A. Arbe, J. Colmenero, B. Frick, and J. Stewart. Dynamic confinement effects in polymer blends. a quasielastic neutron scattering study of the dynamics of poly(ethylene oxide) in a blend with poly(vinyl acetate). *Macromolecules*, 39 :3007–3018, 2006.
- [192] H. Vogel. Temperaturabhängigkeitsgesetz der viskosität von flüssigkeiten. *Phys. Z*, 22 :645–646, 1921.
- [193] C. Wang and M. Ediger. Lifetime of spatially heterogeneous dynamic domains in polystyrene melts. *The Journal of Chemical Physics*, 112 :6933, 2000.
- [194] L.-M. Wang, V. Velikov, and C. A. Angell. Direct determination of kinetic fragility indices of glassforming liquids by differential scanning calorimetry : Kinetic versus thermodynamic fragilities. *The Journal of Chemical Physics*, 117 :10184–10192, 2002.
- [195] W. R. Ware, S. K. Lee, G. J. Brant, and P. P. Chow. Nanosecond time-resolved emission spectroscopy : Spectral shifts due to solvent-excited solute relaxation. *The Journal Of Chemical Physics*, 54 :4729, 1971.
- [196] E. R. Weeks. [www.physics.emory.edu/ weeks/lab/glass](http://www.physics.emory.edu/weeks/lab/glass).
- [197] A. Widmer-Cooper and P. Harrowell. Predicting the long-time dynamic heterogeneity in a supercooled liquid on the basis of short-time heterogeneities. *Physical Review Letters*, 96 :185701, 2005.
- [198] M. L. Williams, R. Landel, and J. Ferry. The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids. *Journal of the American Chemical society*, 77 :3701, 1955.
- [199] A. Würflinger. *Communication privée*.
- [200] J. Wuttke, W. Petry, and S. Pouget. Structural relaxation in viscous glycerol : Coherent neutron scattering. *The Journal of Chemical Physics*, 105 (12) :5177, 1996.
- [201] O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo. Calorimetric study of glassy and liquid toluene and ethylbenzene : Thermodynamic approach to spatial heterogeneity in glass-forming molecular liquids. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(9) :1605–1609, 1998.
- [202] S. Yannopoulos and G. Johari. Glass behaviour : Poisson’s ratio and liquid’s fragility. *Nature*, 442 :E7–E8, 2006.



- [203] S. N. Yannopoulos and G. N. Papatheodorou. Critical experimental facts pertaining to models and associated universalities for low-frequency Raman scattering in inorganic glass formers. *Physical Review B*, 62 :3728–3734, 2000.
- [204] J. Zanotti. Vibrations et relaxations dans les molécules biologiques. apports de la diffusion incohérente inélastique de neutrons. *Journal de Physique IV France*, 130 :87–113, 2005.
- [205] W. Zheng and S. L. Simon. The glass transition in athermal poly(alpha-methyl styrene)/ oligomer blends. *Journal of polymer science : Part B Polymer Physics*, 46 :418–430, 2008.
- [206] P. Zoller and D. J. Walsh. *Standard pressure-volume-temperature data for polymers*. Technomic publishing company, 1995.

## Abstract

Trying to understand the reasons of the viscous slowing down of the dynamics while approaching the glass transition temperature, we used temperature, pressure, length of the chains in the case of polymeric systems or mixtures as complementary external parameters to influence glass transition. In this work, we studied length scales associated to dynamical heterogeneities near the glass transition in parallel to the properties of the supercooled liquid and the glass they form.

New experiments performed in the last decade enabled one to show the heterogeneous character of the dynamics in supercooled liquids : regions both faster and slower than the average system exist in the liquid. The size of these regions, usually called dynamical heterogeneities, should increase when the system is cooled, and it might explain the dramatic increase of the relaxation time of the system. We use in this work a new approach with multi-points susceptibilities to get a number of dynamically correlated molecules. We show that this number is increasing in a similar way for various molecular liquids. Studying two systems over more than 15 decades in time, we propose a normalisation by the high temperature behavior of the systems in order to compare them more easily at the glass transition temperature. We also obtain an the pressure dependance of the number of correlated molecules along the glass transition line, which can be rationalized by studying the relative influence of density and temperature contributions to the dynamics.

In a second part we apply this new approach to an other class of systems : polymer melts that have a behavior very similar to that of molecular liquids close to the glass transition. For these systems, we study some properties of the glassy state and their sensitivity to the length of the chain of the polymer, in particular in the idea of comparing them with the fragility. We show that the correlations between the temperature dependence of the mean squared displacement near  $T_g$ , the amplitude of the Boson peak, or the temperature dependence of the non-ergodicity factor and fragility do seem to work well only at atmospheric pressure while comparing different molecular liquids. In the case of studies using mixtures, or pressure or different chain lengths for polymers, the correlations do not seem to hold. Polystyrene's fragility is for example very much influenced by the chain length while it seems not to be the case for the other properties we have been interested in. The chain length or composition dependence of the fragility seems to be completely independent of the one of the fast dynamics. It could explain the systematic failure of the correlations we find.

## Résumé

Pour progresser dans la compréhension des causes du ralentissement visqueux, nous avons travaillé parallèlement sur la caractérisation de longueurs associées aux hétérogénéités dynamiques à l'approche de la transition vitreuse, et sur les propriétés des liquides surfondus et des verres qui en découlent. La particularité de notre étude est l'utilisation de paramètres extérieurs supplémentaires pour mieux comprendre la transition vitreuse, tels que la pression, la longueur de la chaîne des macromolécules, ou l'étude de mélanges.

Le caractère hétérogène de la dynamique des liquides surfondus a été prouvé expérimentalement dans les dix dernières années. Des régions plus rapides (et plus lentes) que la dynamique moyenne du système coexistent dans le milieu. Ces régions, appelées hétérogénéités dynamiques, auraient une taille croissante à l'approche de la transition vitreuse et l'augmentation de cette taille serait à l'origine du ralentissement dramatique de la dynamique. Dans la première partie de ce travail, nous avons utilisé une nouvelle méthode permettant d'accéder à cette taille, en définissant le nombre de molécules dynamiquement corrélées à travers les susceptibilités dynamiques d'ordre supérieur. Nous avons pu montrer que ce nombre augmente à l'approche de  $T_g$  de manière similaire pour de nombreux systèmes moléculaires. Par une étude de la dynamique de deux systèmes sur plus de 15 décades en temps, nous avons souligné la nécessité d'une normalisation des résultats par le comportement haute température, en vue d'une comparaison entre les systèmes. Nous avons par ailleurs montré que ce nombre croît le long de la ligne de transition vitreuse avec la pression, ce qui a pu être rationalisé en termes d'importance relative des contributions de densité et de température.

Dans un second temps, nous avons appliqué cette nouvelle méthode d'analyse à des fondus de polymères qui ont des comportements à l'approche de  $T_g$  très similaires à ceux des liquides moléculaires. Pour ces systèmes, nous nous sommes intéressés aux propriétés de l'état vitreux, en particulier à leur sensibilité à la longueur de la chaîne du polymère considéré. Cette étude nous a permis de nous interroger notamment sur les relations entre la fragilité et d'autres propriétés. Nous avons pu montrer que les corrélations entre dynamique rapide et dynamique lente proposées dans la littérature, pour des grandeurs aussi variées que la dépendance en température du déplacement carré moyen près de  $T_g$ , l'amplitude du pic de Bose et la dépendance en température du facteur de non-ergodicité, ne semblent globalement bien vérifiées que pour l'étude comparée de différents systèmes à pression atmosphérique. Dans l'étude en masse molaire des polymères (purs ou en mélange), ou en pression, on ne retrouve généralement pas les corrélations proposées. Le polystyrène, par exemple, voit sa fragilité très influencée par la longueur de la chaîne alors qu'aucune autre des propriétés que nous avons étudiées ici ne paraît réellement en dépendre. Il semble que la dépendance en masse molaire ou en composition de la fragilité ne soit pas liée à celle de la dynamique rapide, ce qui pourrait expliquer la mise en défaut systématique des corrélations.