



HAL
open science

Etude de la mobilité des électrons dans l'hélium à très basses températures

Tin Bui Si

► **To cite this version:**

Tin Bui Si. Etude de la mobilité des électrons dans l'hélium à très basses températures. Physique [physics]. Université scientifique et médicale de Grenoble, 1973. Français. NNT : . tel-03682315

HAL Id: tel-03682315

<https://hal.science/tel-03682315>

Submitted on 31 May 2022

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.

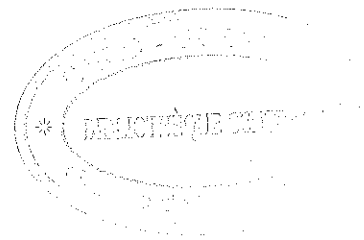
To 412

1973/DI

T H E S E

PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE



POUR OBTENIR

LE TITRE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

TIN BUI SI

ÉTUDE DE LA MOBILITÉ DES ÉLECTRONS DANS L'HÉLIUM
À TRÈS BASSES TEMPÉRATURES

SOUTENUE LE 28 SEPTEMBRE 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.

LACAZE

PRÉSIDENT

PAUTHENET

PILLET

GRIBBON

GILCHRIST

ODIN

EXAMINATEURS

Ce travail a été effectué au Centre de Recherches sur les Très Basses Températures grâce à l'agrément de Monsieur le Professeur LACAZE, son Directeur, qui a bien voulu accepter de présider ce jury. Je lui en suis très reconnaissant.

Messieurs les Professeurs PILLET et PAUTHIENET ont toujours manifesté un intérêt bienveillant à mon travail, ils ont aussi accepté de faire partie du jury ; je leur exprime toute ma gratitude.

Je remercie Monsieur le Professeur GRIBBON qui a bien voulu m'honorer de sa présence et qui par sa grande compétence dans ce problème, m'a apporté une aide très efficace.

Que J. GILCHRIST et J. ODIN soient remerciés pour la direction de ce travail et pour les conseils qu'ils m'ont prodigués

Je voudrais remercier sincèrement tous les techniciens et chercheurs du CRTBT et du Laboratoire d'Electrotechnique pour leur appui dans la réalisation de ce travail, ainsi que Madame TREVISSON et Mesdemoiselles ANDRES et RAMIERE, qui m'ont grandement facilité la réalisation matérielle de ce mémoire.

Cette étude a été effectuée dans le cadre d'un contrat avec la D.R.M.F.

PREMIERE PARTIE :

Mobilité des ions dans un fluide : Théorie et Techniques de mesure

1.1 Mobilité des ions dans un fluide

	Page n° 6
1.1.1. Introduction	8
1.1.2. Théorie classique	10
1.1.3. Effet de polarisation	15
1.1.4. Autre force entre ions et molécules	17
1.1.5. Influence du champ électrique	21
1.1.6. Effet de concentration ionique	22
1.1.7. Mobilité des électrons libres	24
1.1.8. Ions de grand diamètre	

1.2. Mobilité des électrons dans l'hélium gazeux

1.2.1. Rappel de quelques résultats expérimentaux	27
1.2.2. Théorie de LEVINE et SANDERS	30
1.2.3. Théorie de YOUNG	33
1.2.4. Théorie d'EGGARTER et COHEN	35
a) Théorie initiale	
b) Théorie modifiée	

1.3. Méthodes expérimentales

1.3.1. Méthode de TYNDALL-POWELL	45
1.3.2. Méthode de BRADBURY-NIELSEN	49
1.3.3. Méthode de CUNSOLO	49
1.3.4. Technique expérimentale utilisée dans ce travail. (LEVINE et SANDERS)	53

DEUXIEME PARTIE :

Montage expérimental

2.1. Ensemble cryogénique	
2.1.1. Enceinte d'étude et lunette	page n° 56
2.1.2. Cryostat	59
2.1.3. Pompage cryogénique	60
2.1.4. Mécanisme d'ouverture de la cellule	62
2.1.5. Hélium d'étude	63
2.2. Cellule photoémissive	
2.2.1. Emissivité à Très Basse Température - Etudes Préliminaires	64
2.2.2. Caractéristiques de la cellule photoémissive	65
2.3. Circuit de mesure	
2.3.1. Commande du flash. Synchronisation	69
2.3.2. Mesures de niveau d'hélium	69
2.3.3. Mesure de température	71
2.3.4. Isolateur H.T.	71
2.3.5. Circuit de mesure de mobilité	73
a) Principe	
b) Etude de la constante de temps	
c) Etude de la réponse	
d) L'émission secondaire	

TROISIEME PARTIE :

3.1 - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1.1. Précision de la mesure.Critique du montage expérimental	page n° 92
3.1.2. Courbes expérimentales	99
a) Mobilité à champ nul	
b) Mobilité en fonction du champ électrique	

3.2 - INTERPRETATION

3.2.1. Comparaison des résultats expérimentaux	116
3.2.2. Application des critères de WANNIER	121
3.2.3. Variation de la mobilité en fonction des différents paramètres	127
a) Densité	
b) Température	
c) Champ électrique	

CONCLUSION

135

BIBLIOGRAPHIE

136

L'étude du mouvement des ions dans les fluides présente de multiples intérêts ; elle permet notamment de vérifier les différentes hypothèses sur les forces d'interaction entre l'ion et la molécule, de connaître la structure du fluide, la structure de l'ion, d'expliquer les phénomènes d'ionisation et de décharge électrique. Elle est depuis longtemps bien développée pour les fluides aux températures ordinaires, et a été développée ces deux dernières décennies vers le domaine des très basses températures en particulier dans l'hélium liquide et gazeux. Le choix de l'hélium se justifie par le fait que la molécule d'hélium est l'une des plus simples. Les mesures de mobilité dans l'hélium liquide par MEYER et REIF ⁽³⁰⁾ ont montré que la mobilité de l'électron est plus faible que celle de l'ion positif, l'électron n'est donc pas libre mais se déplace avec des atomes d'hélium agglomérés autour. LEVINE et SANDERS ont cherché à établir l'origine de ce phénomène et, dans leur magistrale étude ⁽⁸⁾, ont montré que l'électron est piégé dans une bulle d'hélium non seulement dans l'hélium liquide mais déjà dans l'hélium gazeux à partir d'une certaine densité. Des études ont été effectuées depuis cette découverte, elles sont faites pour la plupart dans le domaine des champs faibles.

L'objectif de ce travail est la construction d'un dispositif qui permet de mesurer la mobilité des électrons dans l'hélium aux très basses températures et d'utiliser l'appareil construit pour étudier la variation de mobilité en fonction de ces paramètres et en particulier en fonction du champ électrique. L'étude a été limitée à l'hélium dans l'état normal.

Dans ce mémoire, nous allons d'abord rappeler les principales théories sur la mobilité des ions, ensuite décrire le montage expérimental et enfin montrer les résultats obtenus.

P R E M I E R E P A R T I E

MOBILITE DES IONS DANS UN FLUIDE :

THEORIES ET TECHNIQUES DE MESURE

1.1 - MOBILITE DES IONS DANS UN FLUIDE

1.1.1. Introduction :

Un ion qui se déplace dans un fluide neutre sous l'influence d'un champ électrique E atteint, à un certain moment, un équilibre dynamique avec une vitesse moyenne V_d , appelée vitesse de dérive, dans la direction du champ électrique. Cette vitesse moyenne se superpose à la vitesse du mouvement d'agitation thermique de l'ion. Pour un champ E suffisamment faible, il existe une relation entre V_d et E :

$$V_d = \mu E \quad (1)$$

où μ est appelé mobilité de l'ion.

La mobilité dépend de la nature de l'ion, de la nature du fluide, de la température T et de la pression p du milieu. Quand le champ électrique est grand V_d n'est plus, en général, proportionnel à E et la mobilité n'est plus, strictement parlant, définie ; cependant pour des raisons de commodité, l'expression de mobilité est conservée pour désigner le rapport V_d / E .

L'étude de la mobilité intéresse le physicien parce qu'elle fournit des informations sur les ions et les fluides, elle intéresse également l'électrotechnicien à cause du rapport qui existe entre le mouvement des ions dans un fluide et les phénomènes de décharge électrique qui s'y passent.

Dans les paragraphes suivants nous exposerons brièvement les théories de la mobilité dans les fluides en général puis dans l'hélium à très basses températures et enfin les principales méthodes expérimentales. Les unités utilisées dans les formules sont du système c.g.s.u.e.s.

1.1.2. Théorie classique :

Dans la théorie classique les ions et les molécules de fluide sont considérés comme des sphères rigides de rayon r_i et r_m . Il se produit un choc élastique quand un ion passe à côté d'une molécule à une distance inférieure à $(r_i + r_m)$.

Soient : M_i = masse de l'ion

M = masse de la molécule

n = nombre de molécules par cm^3

ρ = nM , densité du fluide.

a) En supposant d'abord que $M_i \ll M$, le libre parcours moyen de l'ion est :

$$\ell = \frac{1}{n\sigma}$$

$$\text{avec } \sigma = \pi (r_i + r_m)^2$$

Le libre parcours moyen permet de déterminer le temps τ qui s'écoule entre deux collisions, en effet :

$$\ell = C_i \tau$$

où C_i est la vitesse thermique de l'ion,

$$\frac{1}{2} M_i C_i^2 = \frac{3}{2} kT, \quad C_i = \sqrt{\frac{3kT}{M_i}}$$

k = Constante de Boltzmann

Entre deux collisions, l'ion, soumis à la force $E \cdot e$, force due au champ électrique, est entraîné dans la direction de ce dernier d'une distance égale à $\frac{1}{2} \left(\frac{eE}{M_i} \right) \tau^2$, d'où :

$$V_d = \frac{1}{2} \frac{eE}{M_i} \tau$$

$$\mu = \frac{V_d}{E} = \frac{1}{2} \frac{e}{M_i} \tau = \frac{1}{2} \frac{e}{M_i} \frac{l}{C_i}$$

$$\text{soit : } \mu = \frac{1}{2} \cdot \frac{e}{n\sigma} \left(\frac{1}{3M_i k T} \right)^{1/2}$$

Il est à remarquer que le coefficient de diffusion des ions D_i est d'après la théorie cinétique :

$$D_i = \frac{1}{3} C_i l$$

Par conséquent :

$$\mu = \frac{1}{2} \frac{e l}{M_i C_i} = \frac{1}{2} \frac{e D_i}{k T}$$

Si le coefficient de diffusion des ions est égal à D , celui du fluide

$$D_i = D$$

nous obtenons la formule d'EINSTEIN, au coefficient $\frac{1}{2}$ près :

$$\mu = \frac{eD}{kT}$$

Le calcul est meilleur quand il est tenu compte de la distribution des vitesses, quand la loi de distribution est celle de MAXWELL, la mobilité s'écrit :

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{e}{nc} \left(\frac{1}{2\pi M_i k T} \right)^{1/2} \quad (2)$$

C'est la formule de LORENTZ.

b) Quand M_i n'est plus très petite devant M , la mobilité garde la même forme mais la masse considérée est la masse réduite :

$$\frac{M_i M}{M_i + M}$$

d'où :

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{e}{nc} \left(\frac{M_i + M}{2\pi M_i M k T} \right)^{1/2} \quad (3)$$

1.1.3. Effets de polarisation :

Lorsque l'ion passe à côté d'une molécule à une distance supérieure à $(r_i + r_m)$, il n'y a pas de choc, au sens utilisé dans 1.1.2, cependant le mouvement de l'ion est quand même modifié par les forces d'interaction entre l'ion et la particule. La force la plus importante est la force de polarisation.

La matière est constituée, du point de vue électrique, d'un noyau positif entouré d'un nuage d'électrons négatifs. Un champ électrique extérieur provoque un léger déplacement des électrons par rapport au noyau : il y a formation de moments dipolaires induits. L'ion de charge e produit à la distance r un champ électrique $E = \frac{e}{r^2}$; ce champ est de l'ordre de 10^8V/cm pour $r = 10^{-8} \text{cm}$ et 10^4V/cm pour $r = 10^{-6} \text{cm}$. La distance 10^{-6}cm est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen dans un gaz à 760 mm de mercure. Avec de tels champs les molécules ont leurs centres de charge positive et négative séparés, le moment dipolaire moyen \mathcal{M} est de la forme :

$$\mathcal{M} = k E$$

k = polarisabilité moléculaire

La force attractive qui existe entre un ion de charge e et un dipôle de moment \mathcal{M} est :

$$f = \frac{2 \mathcal{M} e}{r^3} = \frac{2k e^2}{r^5}$$

k peut être déterminé par des mesures de constante diélectrique. En effet quand un champ électrique uniforme E est appliqué à un volume V de gaz de constante diélectrique ϵ ; l'induction électrique s'écrit :

$$D = \epsilon E = E + 4\pi P$$

où P est la polarisation électrique

$$P = n \mathcal{M}$$

avec n = nombre de molécules par unité de volume.

$$D = \epsilon E = E + 4\pi n \mathcal{M} = E(1 + 4\pi nk)$$

$$k = \frac{\epsilon - 1}{4\pi n}$$

Il s'ensuit que la force qui s'exerce entre l'ion et la molécule est de la forme :

$$f = \frac{\epsilon - 1}{2\pi n} \cdot \frac{e^2}{r^5} \quad (4)$$

Pour tenir compte de la force de polarisation, il est possible de considérer que la diffusion de l'ion est importante quand son paramètre d'impact est inférieur à R défini par :

$$\int_R^{\infty} f(r) dr = \frac{3}{2} kT$$

Expression qui exprime le cas où l'énergie cinétique due à la force de polarisation est égale à l'énergie thermique. Le calcul donne :

$$R : \left(\frac{(\epsilon - 1) e^2}{12 \pi n kT} \right)^{1/4}$$

En prenant comme section efficace de collision $\sigma = \pi R^2$ et en remplaçant σ par sa valeur dans (3), la mobilité s'écrit :

$$\mu = \frac{4\sqrt{2}}{\sqrt{3}\pi} \frac{M_i + M}{(\epsilon - 1) \rho M_i}^{1/2}$$

Un calcul plus rigoureux fait par LANGEVIN⁽¹⁾ donne :

$$\mu = 0.505 \left\{ \frac{M_i + M}{(\epsilon - 1) \rho M_i} \right\}^{1/2} \quad (5)$$

Cette expression est valable quand $R \gg (r_i + r_m)$, elle montre que la mobilité est :

- indépendante du champ électrique E. Ceci est vrai dans le cas où l'énergie communiquée par le champ est faible devant l'énergie thermique.
- Proportionnelle à $\frac{1}{\rho}$
- Indépendante de la température à densité constante
- Indépendante de la charge de l'ion.

Dans le cas où R n'est plus très grand par rapport à $(r_i + r_m)$, l'expression de la mobilité est donnée par HASSE ⁽²⁾

$$\mu = A \left(\frac{M_i + M}{(\epsilon - 1) \rho M_i} \right)^{1/2} \quad (6)$$

où A est une fonction de Z avec

$$Z = \sqrt{\frac{2}{3}} \left(\frac{r_i + r_m}{R} \right)^2 = \left(\frac{8\pi (r_i + r_m)^4 nkT}{(\epsilon - 1) e^2} \right)^{1/2}$$

La figure 1 donne la courbe $\Lambda(Z)$ calculée par HASSE.

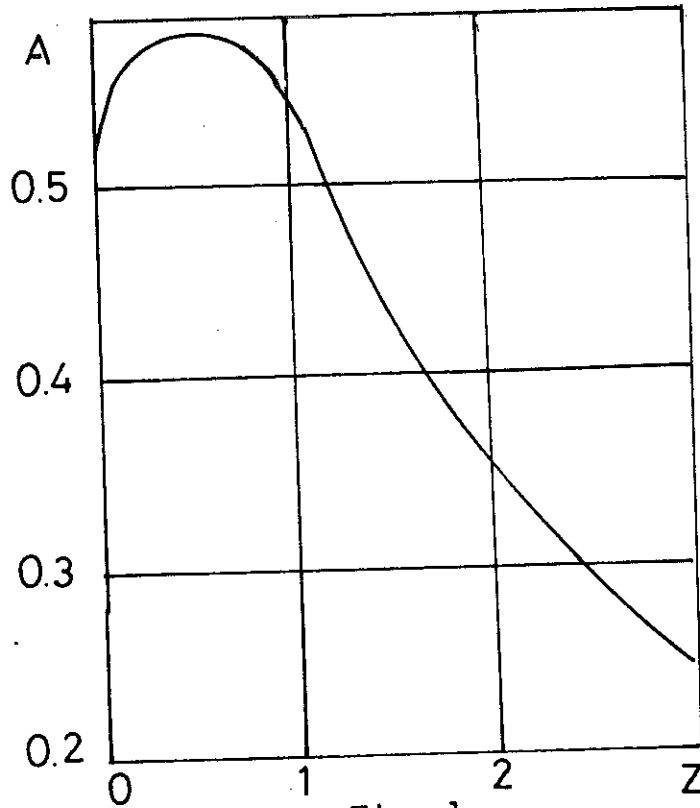


Fig. 1

Z mesure l'importance relative des diffusions par chocs et par les forces de polarisation.

$Z \ll 1$ signifie que la polarisation prédomine, la mobilité donnée par la formule (6) est la même que celle donnée par (5).

$Z \gg 1$ signifie que la polarisation est négligeable, dans ce cas la formule (6) se réduit à la formule (3) avec $\sigma = \pi(r_1 + r_m)^2$.

Quand la force de polarisation est importante, l'ensemble des forces attractives peuvent provoquer la formation des grappes ion-molécules à faible cohésion. Ce sont des agrégats instables car les molécules sont faiblement liées à l'ion, au cours du mouvement chaque molécule de la grappe peut être détachée de celle-ci et remplacée par une autre. Il est établi expérimentalement que pour la plupart des gaz, à la température ambiante, le phénomène ne se produit pas sauf dans certains cas comme Li^+ dans Xe ou He. Dans le Xénon, le phénomène se produit à la température ambiante tandis que dans l'Hélium, il ne se produit qu'à très basse température.

C'est ce qui se passe également pour l'ion He^+ dans l'hélium liquide et peut-être gazeux.

1.1.4. Autres forces d'interaction entre l'ion et la molécule :

a) Il existe deux autres forces attractives qui sont toutes les deux proportionnelles à $\frac{1}{r^7}$: la force quadrupolaire et la force du type de VAN DER WAALS.

- La force quadrupolaire provient du champ divergent de l'ion sur la molécule. La force attractive produite par le moment quadrupolaire est :

$$f = k_1 \frac{d^2 E}{dr^2} \quad \text{avec } k_1 \text{ proportionnel à } \frac{dE}{dr}$$

Comme $E = \frac{e}{r^2}$, k_1 est proportionnel à $\frac{1}{r^3}$, f est proportionnel à $\frac{1}{r^7}$

- La force du type de VAN DER WAALS provient de la polarisation de l'ion par les dipôles moléculaires induits. La polarisation instantanée de l'ion est plus ou moins en phase avec les dipôles moléculaires.

La force du type de VAN DER WAALS est également en $\frac{1}{r^7}$

MARGENAU (3), dans son étude sur les interactions entre l'ion et la molécule a montré que l'importance relative des forces quadrupolaires et de VAN DER WAALS varie suivant la nature de l'ion : la première est en général plus importante pour les ions légers, la seconde pour les ions lourds.

Les forces en $\frac{1}{r^7}$ sont moins importantes que la force de polarisation qui est en $\frac{1}{r^5}$, cependant il faut les prendre en considération dans un calcul précis.

b) La force de répulsion ne varie pas d'une manière infiniment abrupte comme il est supposé avec l'hypothèse des sphères rigides, elle est plutôt proportionnelle à $\frac{1}{r^a}$ avec $a \gg 9$. Ainsi pour les gaz monoatomiques tels que He, Ne, Ar, l'expression de LENNARD - JONES avec une force répulsive en $\frac{1}{r^{13}}$ est assez bonne.

c) Enfin, il existe encore des forces chimiques et des forces dues aux échanges d'électrons.

Les forces chimiques sont des forces qui réunissent les ions aux molécules pour former un complexe stable ions-molécules (par exemple $\text{Na}(\text{NH}_3)$ ou $\text{Na}(\text{NH}_3)_2^+$). La mobilité peut alors être plus grande ou plus petite que la mobilité de l'ion simple suivant la structure du complexe formé.

Les forces dues aux échanges d'électrons proviennent du transfert de charge entre l'ion et la molécule. Il y a lieu de distinguer deux cas :

1er cas : Cas d'un ion A^+ se déplaçant dans un gaz de molécules B. Si l'ion A^+ a un potentiel d'ionisation supérieur à celui de la molécule B; il peut attraper à la collision un électron de B, se neutraliser et produire B^+ .

2e cas : Cas d'un ion se déplaçant dans un gaz de même nature. Les potentiels d'ionisation sont alors égaux, la probabilité du transfert de charges est encore plus grande : ce phénomène se produit pour le mouvement de He^+ dans He, le transfert se traduit par une interaction attractive qui provoque une diminution de mobilité.

Tout ce qui précède souligne l'intérêt, pour le physicien, du choix des fluides à molécules simples car même dans ces fluides l'analyse du mouvement, le décompte des forces, se révèlent déjà d'une grande complexité.

1.1.5. Influence du champ électrique :

Les expressions données en 1.2 et 1.3, pour la mobilité et des molécules, celle-ci n'est donc plus vraie quand l'énergie communiquée à l'ion par le champ électrique pendant un libre parcours est du même ordre de grandeur que l'énergie thermique.

WANNIER (4) montre que lorsque l'énergie due au champ est supérieure à l'énergie thermique, la mobilité est :

$$\mu = \left(\frac{M_i + M}{M_i M^2} \right)^{1/4} \left(\frac{e\ell}{E} \right)^{1/2} \quad (7)$$

Quand l'énergie due au champ est du même ordre de grandeur WANNIER a donné une formule d'interpolation :

$$\mu = \sqrt{2} \mu_0 \frac{E_0}{E} \left\{ \left[1 + \left(\frac{E}{E_0} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2} \quad (8)$$

$$\text{où } \mu_0 = \frac{e}{n\sigma} \left(\frac{M_i + M}{3M_i M kT} \right)^{1/2} \quad (9)$$

$$E_0 = \frac{3\sigma n kT}{2e} \left(\frac{M_i}{M_i + M} \right)^{1/2} \quad (10)$$

Des relations (8), (9), (10), nous tirons les conséquences suivantes :

- Quand $E \gg E_0$, la formule (8) se réduit à (7) ; mobilité dans le cas des champs élevés.

- Quand $E \ll E_0$, $\mu = \mu_0$, ce qui est l'expression de la mobilité donnée par la formule (3) à un facteur numérique près. C'est au fond la condition de champ faible.

Cependant dans une autre partie de son étude, à la recherche des critères de champ faible et de champ fort, WANNIER a donné l'inégalité suivante qui exprime la condition de champ faible :

$$\left[\frac{M_i}{M} + \frac{M}{M_i} \right] eE\ell \ll kT$$

Cette expression tient compte du fait que l'énergie échangée dans les collisions est petite quand les masses M_i et M sont très différentes, un ion de faible masse peut accumuler de l'énergie au cours de plusieurs chocs.

La condition de champ faible est :

$$E \ll E_1$$

avec :

$$E_1 = \frac{kT}{\ell e} \left[\frac{M \cdot M_i}{M^2 + M_i^2} \right] \quad (11)$$

comme :

$$\ell = \frac{1}{n\sigma} \quad , \quad E_1 = \frac{nkT\sigma}{e} \left[\frac{M_i M}{M_i^2 + M^2} \right]$$

La condition $E \ll E_1$ diffère de la condition $E \ll E_0$ déduite de (8). En effet, suivant les valeurs relatives de M_i et M les valeurs de E_0 et E_1 sont :

	E_0	E_1
(a) $M_i \ll M$	$\frac{nkT\sigma}{e} \cdot \frac{3}{2} \left[\frac{M_i}{M} \right]^{1/2}$	$\frac{nkT\sigma}{e} \left[\frac{M_i}{M} \right]$
(b) $M_i = M$	$\frac{nkT\sigma}{e} \cdot \frac{3}{2\sqrt{2}}$	$\frac{nkT\sigma}{e} \cdot \frac{1}{2}$
(c) $M_i \gg M$	$\frac{nkT\sigma}{e} \cdot \frac{3}{2}$	$\frac{nkT\sigma}{e} \left[\frac{M}{M_i} \right]$

Si dans le cas b, les conditions peuvent être considérées comme équivalentes, elles peuvent différer sensiblement dans les cas (a) et (c).

Une certaine incohérence existe donc entre les formules ; nous pensons que pour le cas (a), c'est la condition avec E_0 qui est bonne.

En faisant l'hypothèse que le libre parcours moyen ℓ est constant, l'explication est la suivante :

Comme $M_i \ll M$, la mobilité est à un facteur numérique près :

$$\mu = \frac{e\ell}{M_i C_i}$$

Dans les expressions classiques où la mobilité est établie pour les champs faibles, C_i est à peu près la vitesse quadratique moyenne, $C_i = \sqrt{\frac{3kT}{M_i}}$. Quand l'influence du champ devient appréciable, la vitesse moyenne doit être calculée à partir de l'énergie totale moyenne, c'est-à-dire de l'énergie thermique et de l'énergie électrique. Si C_0 et C_E sont respectivement les vitesses dues à l'agitation thermique et au champ électrique, la vitesse C_i est :

$$C_i^2 = C_0^2 + C_E^2 = \frac{2}{M_i} \left[\frac{3}{2} kT + \mathcal{E}_E \right]$$

\mathcal{E}_E = énergie due au champ électrique.

A l'équilibre, l'énergie gagnée entre deux collisions est égale à l'énergie perdue par collision qui est en moyenne $\frac{2M_i \cdot \mathcal{E}_E}{M}$:

$$\frac{1}{2} M_i \left[\frac{eE}{M_i} \cdot \frac{\ell}{C_i} \right]^2 = \frac{2M_i \cdot \mathcal{E}_E}{M}$$

d'où :

$$\mathcal{E}_E = \frac{1}{4} M \left[\frac{eE}{M_i} \cdot \frac{\ell}{C_i} \right]^2$$

Quand l'énergie thermique est égale à l'énergie électrique :

$$\frac{3}{2} kT = \frac{1}{4} M \left[\frac{eE}{M_i} \cdot \frac{\ell}{C_i} \right]^2$$

$$C_i^2 = \frac{6kT}{M_i}$$

De ces équations se déduit E :

$$E = \frac{nkT_0}{e} 6 \sqrt{\frac{M_i}{M}}$$

C'est bien l'expression de E_0 dans le cas (a), au facteur numérique près

1.1.6. Effets de concentration ionique

Dans les théories sur la mobilité les ions sont considérés comme sans action les uns sur les autres, la concentration ionique n_i est supposée faible. Quand la concentration n'est plus petite, deux phénomènes se produisent :

- le phénomène de charge d'espace qui déforme le champ électrique. La condition de faible concentration est alors :

$$n_i \ll \frac{E}{4\pi e \Lambda} \quad (12)$$

Λ est une longueur qui caractérise le dispositif expérimental par exemple la distance entre les électrodes.

- le phénomène d'interaction électrostatique entre ions voisins qui est plus difficile à prendre en considération dans le calcul.

Le critère de faible concentration dépend de la valeur du champ électrique, WANNIER (4) a donné les expressions suivantes :

- A champ faible :

$$e^2 n_i^{2/3} \ll n_0 kT \quad (13a)$$

- A champ élevé :

$$e^2 n_i^{2/3} \ll eE \left[\frac{M_i}{M} + \frac{M}{M_i} \right] \quad (13b)$$

1.1.7. Mobilité des électrons libres :

La masse m de l'électron est beaucoup plus petite que celle de la molécule, l'expression (3) de la mobilité s'écrit pour l'électron :

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{e}{n\sigma} \left[\frac{1}{2\pi m k T} \right]^{1/2} \quad (14)$$

Cependant l'électron est une onde dont la longueur d'onde λ augmente quand la température baisse, elle est de 8.10^{-7} cm à 180 K, cela signifie qu'à très basse température, λ peut être grande par rapport à la distance intermoléculaire $n^{-1/3}$, la mobilité est dans ces conditions sensible aux fluctuations de densité à l'échelle de λ à cause de l'interférence des ondes.

La formule (14) n'est donc valable que pour un gaz idéal où il n'y a pas de corrélation entre les positions des molécules, dans le cas où λ est grande devant les distances interatomiques et où il existe des fluctuations l'expression (14) est modifiée. En effet, l'énergie élastique dans un volume V est :

$$\frac{1}{2} \cdot \frac{1}{\chi_T} \overline{\left(\frac{\Delta n}{n} \right)^2} V$$

où χ_T est la compressibilité isotherme.

$$\chi_T = \frac{1}{n} \left(\frac{\partial n}{\partial p} \right)_T$$

alors d'après le théorème de l'équipartition de l'énergie :

$$\frac{1}{2} \frac{1}{\chi_T} \overline{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2} v = \frac{1}{2} kT$$

d'où :

$$\overline{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2} = \frac{nkT}{nV} \chi_T \quad (15)$$

$nkT\chi_T = 1$ pour un gaz idéal, dans un gaz réel, $nkT\chi_T$ est différent, donc $\overline{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2}$ est $nkT\chi_T$ fois plus grand que dans un gaz idéal. Comme l'amplitude de diffusion est proportionnelle à $\left(\frac{\Delta n}{n}\right)$, la probabilité de diffusion est proportionnelle à $\overline{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2}$, la mobilité est proportionnelle à $1/\overline{\left(\frac{\Delta n}{n}\right)^2}$.

Ceci explique la modification de la mobilité (14) en :

$$u = \frac{4}{3} \cdot \frac{e}{n\sigma} \left(\frac{1}{2\pi mkT}\right)^{1/2} \cdot \frac{1}{nkT\chi_T}$$

En prenant pour équation d'état :

$$p = nkT (1 + Bn)$$

où B est le second coefficient du viriel en cm³ par molécule, le terme correctif s'écrit :

$$\frac{1}{nkT\chi_T} = (1 + 2Bn)$$

Par conséquent :

$$\mu = \frac{4}{3} \frac{e}{n\sigma} \left\{ \frac{1}{2\pi mkT} \right\}^{1/2} (1 + 2Bn) \quad (16)$$

1.1.8. Ions de grand diamètre :

MILLIKAN (5) a montré que lorsque le rayon r_i de l'ion est grand par rapport au libre parcours moyen ℓ_m des molécules de fluide il est possible d'appliquer la loi de STOKES :

$$F = 6\pi n r_i v_i \quad (17)$$

η = coefficient de viscosité

v_i = vitesse de l'ion

$$\text{d'où} \quad \mu = \frac{e}{6\pi n r_i} \quad (18)$$

TYNDALL (6) a proposé une formule d'interpolation pour le cas où R_i et ℓ_m sont comparables

$$\mu = \frac{e}{6\pi n r_i} \left\{ 1 + \frac{9\pi\eta}{4n r_i (2\pi M_r kT)^{1/2}} \right\} \quad (19)$$

Dans cette formule M_r est la masse réduite de l'ion et de la molécule

$$M_r = \frac{M_i M}{M_i + M}$$

si : $M_i \gg M$ $M_r \approx M$

L'expression (19) se réduit à (18) quand $r_i \gg \ell_m$.

En effet, en utilisant la loi sur la viscosité

$$\eta = \frac{1}{3} \rho C_m \ell_m$$

C_m = Vitesse thermique des molécules,

ℓ_m = Libre parcours moyen des molécules.

Le terme correctif introduit par TYNDALL s'écrit :

$$1 + \frac{9\eta\rho C_m \ell_m}{12nr_i (2HM_r kT)^{1/2}} = 1 + \frac{3\sqrt{6}\pi}{8} \frac{\ell_m}{r_i}$$

terme qui tend vers 1 pour $r_i \gg \ell_m$

Pour $r_i \ll \ell_m$, l'expression (19) se transforme en (3) avec une légère différence dans le coefficient numérique.

Les relations (18) et (19) sont valables pour les ions solides, quand l'ion n'est pas solide la loi de STOKES sur le mouvement est modifiée (7). Ainsi si η' est la viscosité du corps sphérique en mouvement, par exemple une goutte de liquide dans le fluide, la loi de STOKES devient :

$$F = 2\pi nr_i v_i \frac{2\eta + 3\eta'}{\eta + \eta'} \quad (20)$$

Pour une boule vide de très faible viscosité la loi de STOKES s'écrit :

$$F = 4\pi nr_i v_i \quad (21)$$

Ceci n'est pas pris en considération dans la formule d'interpolation de TYNDALL. Pour une boule dont l'intérieur est vide, la relation correcte est donc :

$$\mu = \frac{e}{4\pi nr_i} \left\{ 1 + \frac{3\pi\eta}{2nr_i (2\pi M_r kT)^{1/2}} \right\} \quad (22)$$

ou :

$$\mu = \frac{e}{4\pi nr_i} \left\{ 1 + \frac{\ell m}{r_i} \right\} \quad (22 \text{ bis})$$

Dans l'équation (22) la masse effective de l'ion doit être prise égale à la moitié de la masse des molécules de fluide déplacées, c'est-à-dire $\frac{2}{3} \pi r_i^3 \rho$. Il est à remarquer que si $M_i \gg M$, $M_r = M$, la masse de l'ion n'intervient pas dans le calcul, sa valeur n'est donc pas critique.

1.2 - MOBILITE DES ELECTRONS DANS L'HELIUM GAZEUX
A TRES BASSES TEMPERATURES

1.2.1. Rappel de quelques résultats expérimentaux :

Les théories que nous avons brièvement rappelées ci-dessus expliquent bien le comportement des porteurs de charge dans la plupart des fluides dans les conditions normales de température et de pression. Toutefois, des anomalies peuvent apparaître, anomalies qui dépendent de la nature du fluide, du domaine de température et de pression considéré, de la nature du porteur de charge. Tel est le cas du mouvement des électrons dans l'hélium, que ce dernier soit liquide ou gazeux.

Les mesures de mobilité des électrons dans l'hélium gazeux aux basses températures effectuées par :

- LEVINE et SANDERS (8)

dans le domaine : $2.6 < T < 4.2\text{K}$; pression de quelques Torr jusqu'à la pression saturante ; champ électrique de quelques V/cm jusqu'à 2200 V/cm.

- HARRISON et SPRINGETT (9)

dans le domaine : $3 < T < 18\text{ K}$; Champ faible ,
 $10^{19} < n < 10^{22}\text{ at/cm}^3$.

- JAHNKE et SILVER (10)

dans le domaine : $T = 77,3\text{ K}$; $10 \leq p \leq 40\text{ atm}$;
 $75 \leq E \leq 200\text{ V/cm}$

et

$T = 160,1\text{ K}$; p jusqu'à 80 atm ;
 $E = 100\text{ V/cm}$

montrent que dans tous ces domaines, la variation de la mobilité en fonction de la densité est une courbe qui a l'aspect suivant :

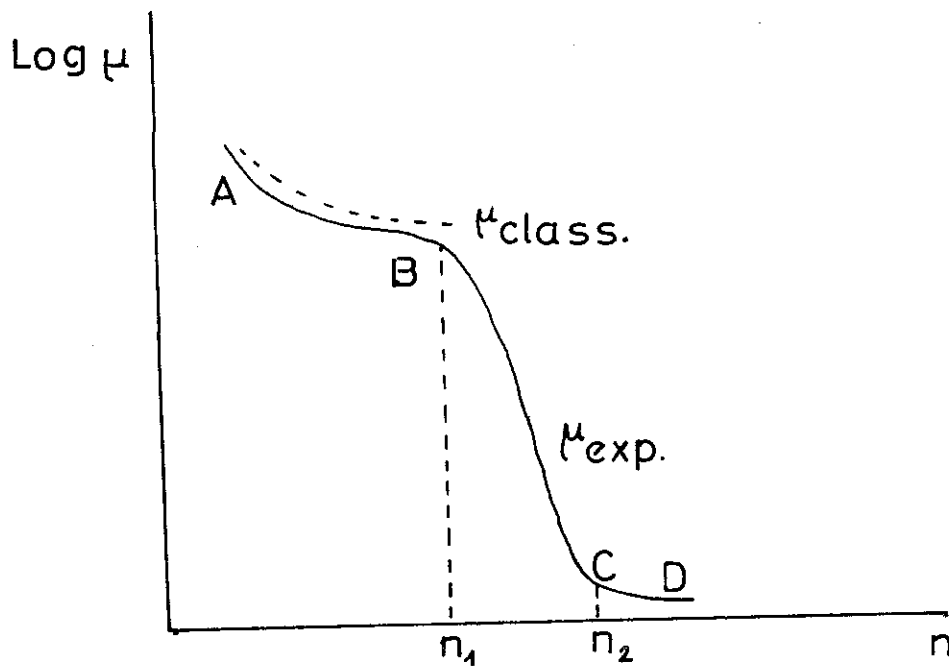


fig. 2 (fig. 10, réf. 15)

Il existe trois régions distinctes sur cette courbe :

- AB : région de faible densité,
- BC : région de transition,
- CD : région de forte densité, région de la vapeur saturante.

Dans la région AB, la mobilité varie tout à fait normalement, la théorie classique, par la relation (16) explique bien la variation.

A partir de B, la mobilité diminue beaucoup plus vite que celle prévue par la théorie classique, ainsi dans l'hélium gazeux à 4,2 K entre n_1 et n_2 la mobilité de l'électron varie de 10^3 $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$ à 10^{-1} $\text{cm}^2 \text{v}^{-1} \text{s}^{-1}$. C'est ce que montrent les résultats obtenus par LEVINE et SANDERS (figure 3).

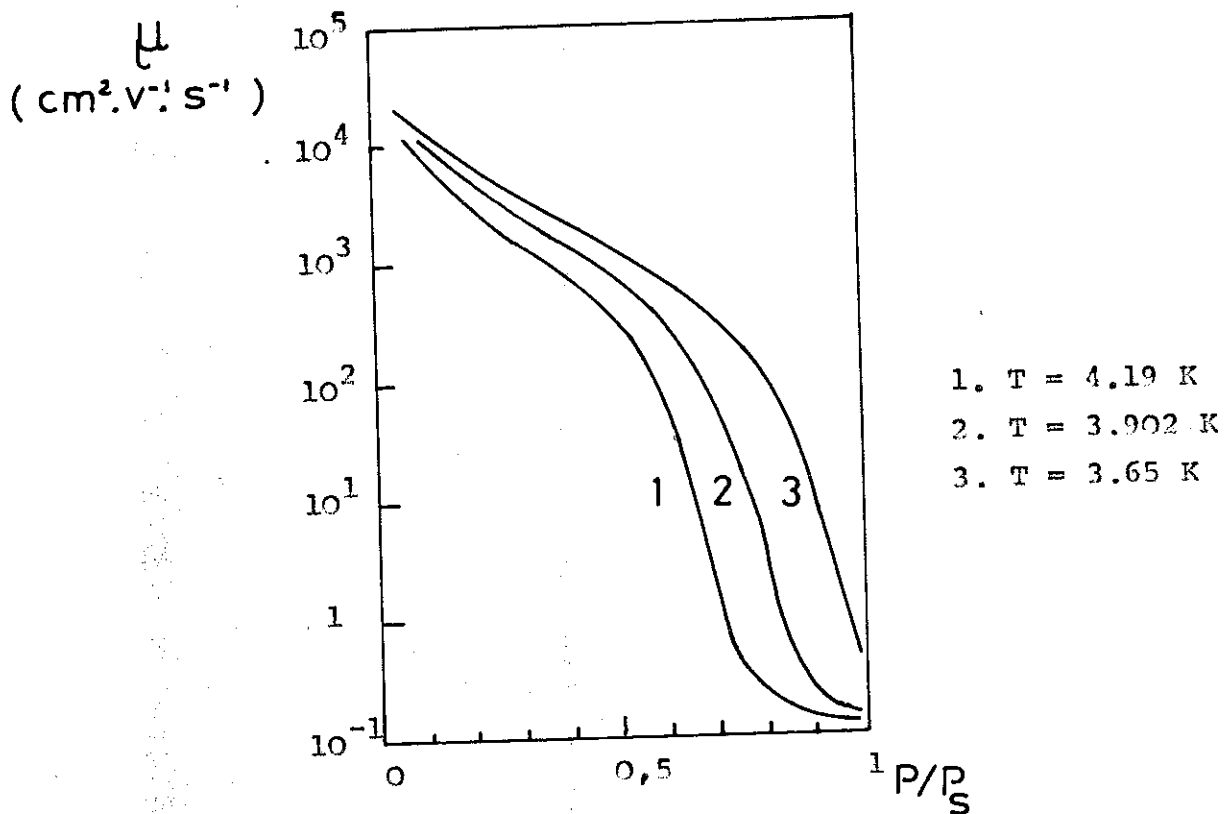


fig. 3 (fig. 5, réf. 8)

Mobilité en fonction de la pression

$$\frac{P}{P_s} = \frac{\text{Pression}}{\text{Pression de vapeur saturante}}$$

Enfin, dans la zone CD, la variation de la mobilité redevient normale, mais sa valeur est beaucoup trop faible pour un électron ; le porteur de charge n'est pas un électron libre mais un corps beaucoup plus volumineux.

Plusieurs théories sont élaborées pour expliquer la mobilité de l'électron dans l'hélium gazeux. Nous exposerons brièvement celles de LEVINE et SANDERS (8), de YOUNG (13), d'EGGARTER et COHEN (12).

1.2.2. Théorie de LEVINE et SANDERS :

Les auteurs démontrent qu'à faible densité les états électroniques et atomiques ne sont pas corrélés : l'électron est libre.

A grande densité des états corrélés apparaissent, des états qui ont des énergies inférieures à celles des états non corrélés. Quand la température est basse, la densité assez grande, les états corrélés sont thermodynamiquement stables et la mobilité présente une grande variation quand la densité varie.

L'électron est alors enfermé dans une "bulle" d'hélium dont le rayon calculé par LEVINE et SANDERS est de l'ordre de 16 \AA .

La raison de la formation de la bulle est de nature quantique, en effet, d'une part conformément au principe d'exclusion de PAULI l'interaction à courte distance entre l'électron et l'atome neutre d'hélium est fortement répulsive, d'autre part, la force de polarisation qui agit à longue distance est faiblement attractive : l'électron se trouve donc dans un puits à 3 dimensions (13), la bulle est alors la configuration la plus stable au point de vue énergétique.

Le calcul simple suivant suffit à le montrer, calcul qui permet également d'évaluer approximativement le rayon de la bulle. L'énergie libre totale du système est :

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2}{2m} \left\{ \frac{\pi}{r} \right\}^2 + \gamma(4\pi r^2) + p \left\{ \frac{4}{3} \pi r^3 \right\},$$

- Le premier terme est l'énergie de l'électron m placé dans un puits infiniment profond de rayon r .
- Le second terme est l'énergie de tension superficielle
- Le dernier terme est le travail nécessaire pour créer une bulle de rayon r dans l'hélium.

L'équilibre correspond au minimum de l'énergie libre c'est-à-dire pour la valeur $r = r_b$ pour laquelle $\frac{dE}{dr} = 0$. r_b est le rayon de la bulle. Avec $\gamma = 0,37 \text{ erg/cm}^2$, $r_b = 19 \text{ \AA}$ pour la pression de vapeur saturante. Ce résultat diffère peu de la valeur donnée par LEVINE et SANDERS.

Dans cette théorie la zone de transition BC (figure 2) n'est pas étudiée en détail, seule est calculée la densité critique, densité au-dessus de laquelle tous les électrons sont piégés ; la valeur calculée est en accord avec la valeur expérimentale.

En résumé, pour LEVINE et SANDERS il existe deux états possibles pour l'électron injecté dans l'hélium à basse température, un état libre et un état piégé ; ces états dépendent de la densité de l'hélium et la transition se fait à la densité critique. La mobilité de ces deux états électroniques est donnée par la théorie classique :

- pour l'état libre :

$$\text{(relation 14) : } \mu = \frac{4}{3} \frac{e}{n\sigma} \cdot \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

- pour l'état piégé :

$$\text{(relation 19) } \mu = \frac{e}{6\pi nr_b} \left[1 + \frac{9\pi n}{4nr_b (2\pi M_r kT)^{1/2}} \right]$$

r_b = rayon de la bulle,

M_r = masse réduite, LEVINE et SANDERS ont pris pour la masse du porteur de charge 20 fois la masse de la molécule d'hélium.

$$M_r = \frac{20M \cdot M}{20M + M} = M$$

Remarquons que LEVINE et SANDERS ont utilisé la relation (19) donnée par TYNDALL, pour calculer la mobilité d'une bulle au lieu de l'expression (20) qui est plus correcte.

La figure 4 montre (en trait plein) les résultats obtenus avec la théorie de LEVINE et SANDERS ainsi que les valeurs expérimentales de mobilité dans l'hélium gazeux à 4.2 K.

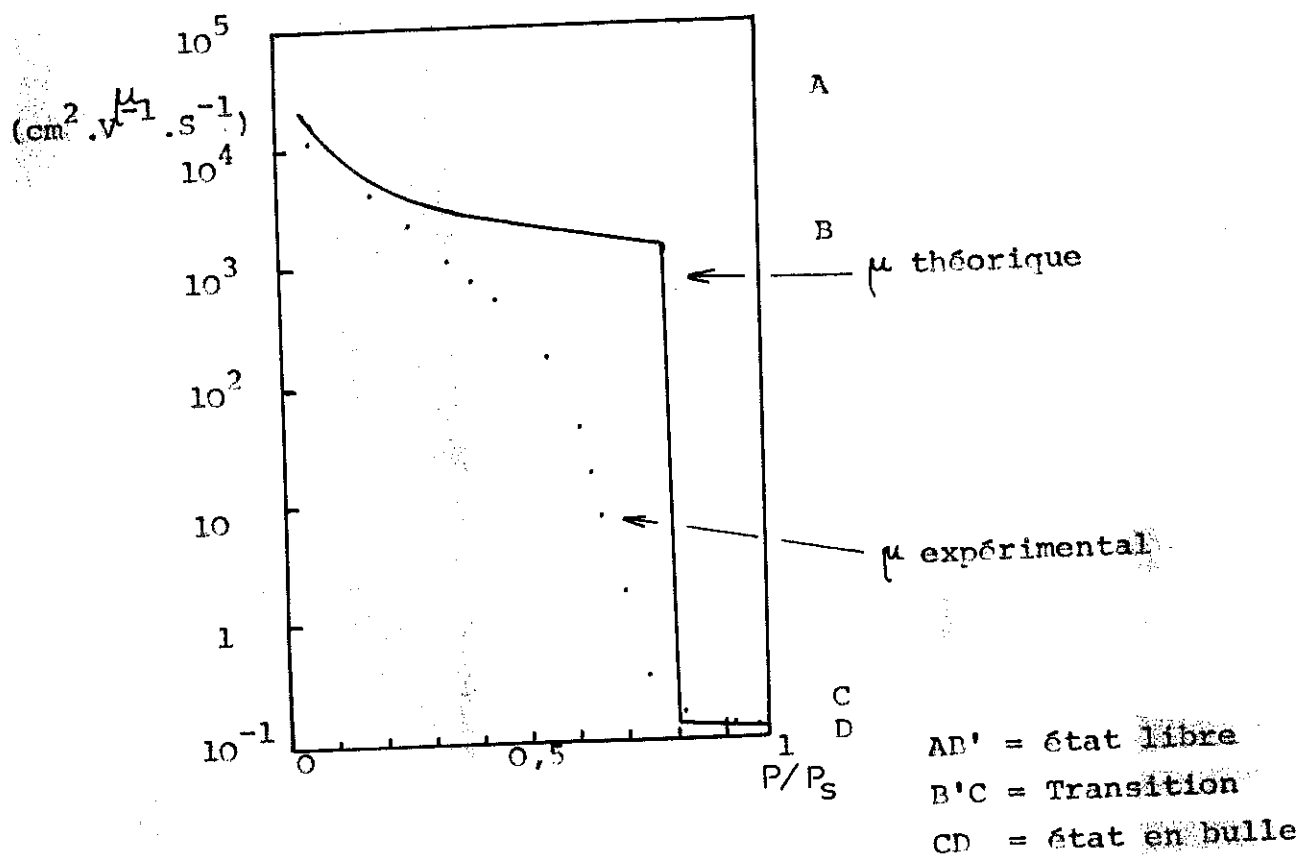


fig. 4 (fig. 11, réf. 8)

1.2.3. Théorie de YOUNG :

YOUNG (11) a élaboré une théorie pour expliquer la zone de transition BC en utilisant les hypothèses suivantes :

a) Il existe deux états pour l'électron dans l'hélium gazeux, un état corrélé où l'électron est enfermé dans une bulle de mobilité μ_b , un état non corrélé (quasi libre) de mobilité μ_l .

b) Ces états sont caractérisés par des temps de relaxation t_{lb} et t_{bl} : un électron injecté dans l'hélium gazeux circule dans ce milieu à l'état libre pendant t_{lb} (fig. 5), puis est enfermé dans une bulle, cette dernière se déplace à son tour pendant t_{bl} et libère l'électron à la fin du parcours. Ce phénomène oscillant persiste jusqu'à l'arrivée de l'électron, supposé alors libre, au collecteur

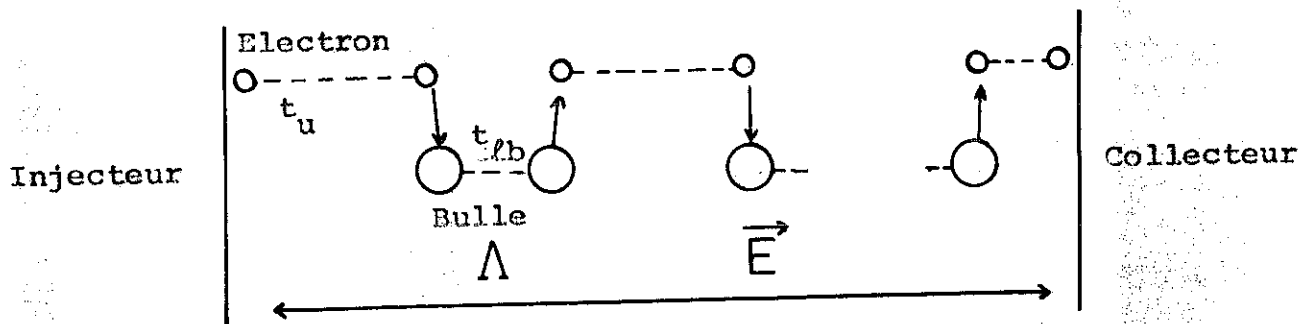


fig. 5

Si N est le nombre de fois où l'électron est piégé, Λ la distance qui sépare l'injecteur du collecteur, E , le champ électrique appliqué, θ le temps de transit total, la mobilité expérimentale μ est de la forme :

$$\mu = \frac{\Lambda}{\theta \cdot E} \quad , \quad \Lambda = (N + 1) \mu_l E t_{lb} + N \mu_b E t_{bl}$$

$$\theta = (N + 1) t_{lb} + N t_{bl}$$

$$\mu = \frac{1 + \frac{1}{N} + \left\{ \frac{\mu_b}{\mu_l} \right\} \left\{ \frac{t_{bl}}{t_{lb}} \right\}}{1 + \left\{ \frac{t_{bl}}{t_{lb}} \right\}} \mu_l \quad (23)$$

Pour calculer μ , il est nécessaire de connaître μ_b , μ_l , $\frac{t_{bl}}{t_{lb}}$, $\frac{1}{N}$ étant supposé négligeable devant 1.

- μ_b a la même expression que celle utilisée par LEVINE et SANDERS (relation 19).

Pour exprimer la variation de la mobilité avec le champ électrique, YOUNG adopte pour μ_l :

$$\mu_l = \frac{2\mu_0}{\left\{ 2 + \left[4 + \left\{ \frac{E}{E_k} \right\}^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}} \quad (24)$$

avec $\mu_0 =$ mobilité de l'électron libre à faible champ, $\mu_0 \frac{E_k}{kT} \left\{ \frac{3m}{kT} \right\}^{1/2} = 1$, $\frac{t_{bl}}{t_{lb}}$ est supposé indépendant du champ dans cette théorie.

Les paramètres μ_0 , $\frac{t_{bl}}{t_{lb}}$ sont ajustés aux valeurs expérimentales.

Il est à remarquer que la relation (24) est de la même forme que la relation (8) donnée par WANNIER, en effet (24) peut encore s'écrire :

$$\begin{aligned} \mu_\ell &= \sqrt{2} \mu_0 \frac{1}{\left\{ 1 + \left[1 + \left\{ \frac{E}{2E_k} \right\}^2 \right]^{1/2} \right\}^{1/2}} \\ &= \sqrt{2} \mu_0 \left\{ \frac{2E_k}{E} \right\} \left\{ \left[1 + \left\{ \frac{E}{2E_k} \right\}^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (24)$$

tandis que (8) est :

$$\mu = \sqrt{2} \mu_0 \left\{ \frac{E_0}{E} \right\} \left\{ \left[1 + \left\{ \frac{E}{E_0} \right\}^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2} \quad (8)$$

Cependant les valeurs prises pour $2E_k$ ne sont égales ni à E_0 ni à E_1 données par WANNIER car :

$$E_0 = \frac{nkT\sigma}{e} \frac{3}{2} \left\{ \frac{m}{M} \right\}^{1/2} \quad \text{et} \quad E_1 = \frac{nkT\sigma}{e} \left\{ \frac{m}{M} \right\}$$

tandis que :

$$2 E_k = \frac{nkT\sigma}{e} \frac{\sqrt{6\pi}}{2}$$

Il manque dans cette expression le rapport des masses.

1.2.4. Théorie de EGGARTER et COHEN :

a) Théorie initiale :

L'hélium gazeux présente une barrière de potentiel à l'électron injecté dans son milieu.

$$v = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \right\} 4\pi na \quad (25)$$

où : n = nombre d'atomes par cm^3
 a = longueur de diffusion
 $4\pi na^2 = \sigma$ section efficace de collision

Cette expression est valable quand $na^3 \ll 1$

L'espace Ω occupé par le gaz est subdivisé en cellules cubiques élémentaires de volume $\omega = L^3$, EGGARTER et COHEN choisissent pour L l'extension spatiale d'un paquet d'ondes.

$$L = \Delta x = \frac{\hbar}{p_x} = \hbar \left\{ \frac{3}{2mV} \right\} \quad (\text{éq. 4, réf. 12})$$

$$L = \left\{ \frac{3}{4\pi na} \right\}^{1/2}$$

La cellule numéro j a N_j atomes. Le nombre moyen d'atomes contenus dans une cellule élémentaire est :

$$\langle N \rangle = nL^3 = \left[\left\{ \frac{3}{4\pi na} \right\}^3 \frac{1}{n} \right]^{1/2} \quad (26)$$

La densité d'états électroniques $\mathcal{N}(\epsilon)$ est la somme des contributions de chaque cellule :

$$\mathcal{N}(\epsilon) = \sum_j \mathcal{N}_j(\epsilon) \quad (27)$$

où $\mathcal{N}_j(\epsilon)$ est la densité d'états de la cellule j où règne un potentiel V_j

$$v_j = \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \right\} 4\pi a \frac{N_j}{\omega}$$

$$\mathcal{N}_j(\xi) = 2\omega \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} (\xi - v_j)^{1/2} \quad (28)$$

La densité d'états pour le volume total Ω est :

$$(29) \quad \mathcal{N}(\xi) = 2\Omega \frac{(2m)^{3/2}}{4\pi^2 \hbar^3} \frac{v^{1/2}}{\langle N \rangle^{1/4}} F \left\{ \frac{\xi - v}{v} \langle N \rangle^{1/2} \right\} \quad (\text{éq. 6, réf. 12})$$

$$\text{où} \quad F(\epsilon) = (2\pi)^{-1/2} \int_0^\infty z^{1/2} \exp \left[-(\epsilon - z)^2 / 2 \right] dz$$

(éq. 7, réf. 12)

$$\text{en posant} \quad \epsilon = \frac{\xi - v}{v} \langle N \rangle^{1/2}$$

Ces équations définissent complètement la densité d'états électroniques et il est facile de déduire les propriétés suivantes :

1 - $\epsilon \gg 1$ c'est-à-dire $\xi \gg v + \frac{v}{\langle N \rangle^{1/2}}$, presque toutes les cellules contribuent à $\mathcal{N}(\xi)$. Un électron d'énergie ξ peut être partout dans le système, il est libre.

2 - $\epsilon < 0$, $\xi < v$. Quand les effets quantiques ne sont pas considérés, les électrons de faible énergie ne peuvent pas franchir la barrière de potentiel et restent confinés dans les cellules où ils se trouvent, les électrons sont piégés.

Dans une première approximation, il est possible de considérer tous les électrons pour lesquels $\epsilon > 0$ comme libres et $\epsilon < 0$ comme piégés et ne contribuant pas à la mobilité ($\mu \neq 0$).

Les cellules élémentaires sont divisées en deux classes :

- les cellules de classe A, formant un espace appelé espace permis où les électrons peuvent circuler librement. Ce sont des cellules où

$$v_j < \xi \quad v_i = v \frac{N_i}{\langle N \rangle} \quad (30)$$

- les cellules de classe B, formant un espace appelé espace interdit, tous les électrons y sont piégés. Ce sont les cellules restantes.

Soit $p(\xi)$ la probabilité, pour qu'un état ξ choisi au hasard ne soit pas localisé, $p(\xi)$ est appelé "probabilité de percolation"; elle dépend de la densité $C(\xi)$ des cellules permises. $C(\xi)$ a été calculé par FRISCH, HAMMERSLEY et WELSH (14).

$$p(\xi) = \begin{cases} 0, & C(\xi) < 0,3 \\ 1 - \exp \left\{ -25 \left[C(\xi) - 0,3 \right] \right\}, & C(\xi) > 0,3 \end{cases}$$

D'autre part, comme la condition (30) relative aux cellules permises équivaut à :

$$\frac{N_i - \langle N \rangle}{\langle N \rangle^{1/2}} < \frac{(\xi - v)}{v} \langle N \rangle^{1/2} \quad \text{ou} \quad \frac{N_i - \langle N \rangle}{\langle N \rangle^{1/2}} < \epsilon$$

par conséquent :

$$C(\xi) = 2\pi^{-1/2} \int_{-\infty}^{\epsilon} \exp(-x^2/2) dx \quad (31)$$

Pour $\epsilon = -0,52$, l'énergie est critique car

$$C(\xi_c) = 0,3$$

1 - $\xi < \xi_c$ Tous les électrons sont localisés

2 - $\xi > \xi_c$ Les deux états localisés et non localisés

coexistent car $p(\xi) < 1$

EGGARTER et COHEN appliquent les résultats précédents au calcul de la mobilité en partant des résultats classiques :

$$(\text{éq. 13, réf. 12})^{\mu} = \frac{\int \mu(\xi) \kappa(\xi) e^{-\beta \xi} d\xi}{\int \kappa(\xi) e^{-\beta \xi} d\xi} \quad (32)$$

$$(\text{éq. 14, réf. 12}) \quad \mu(\xi) = \frac{2}{3} \frac{e \tau(\xi)}{m} \quad (33)$$

où $\tau(\xi)$ est le temps moyen qui s'écoule entre deux collisions.

L'expression (33) est modifiée pour exprimer l'exclusion des états localisés :

$$\mu(\xi) = \frac{2}{3} \frac{e}{m} \tau(\xi) p(\xi) \quad (34)$$

Le temps moyen de collision $\tau(\xi)$ est calculé à partir du libre parcours moyen l :

$$\tau = \frac{l(\xi)}{\langle v \rangle_{\xi}} \quad (35) \quad \langle v \rangle_{\xi} = \text{vitesse moyenne calculée dans l'espace permis.}$$

Au cours de son mouvement, l'électron peut :

- 1° Soit entrer en collision avec un atome,
- 2° Soit rencontrer une cellule interdite.

Dans le premier cas, le libre parcours moyen est donné par l'expression semi-classique :

$$l_I = \frac{1}{4\pi a^2 n}$$

Dans le second cas, le calcul fait intervenir $C(\xi)$. En effet, la probabilité pour qu'un électron traverse les cellules permises avant de rencontrer la $(k + 1)$ ième cellule interdite est :

$$P_k = C(\xi)^k [1 - C(\xi)]$$

Le libre parcours moyen est :

$$l_{II} = P_1 L + P_2 \cdot 2L + P_3 \cdot 3L + \dots = \frac{LC(\xi)}{1 - C(\xi)}$$

Le libre parcours moyen $l(\xi)$ obtenu par la combinaison de l_I et de l_{II} s'écrit :

$$l(\xi) = \frac{l_I l_{II}}{l_I + l_{II}} = \frac{L C(\xi)}{1 - C(\xi) + L (4\pi a^2) n C(\xi)} \quad (36)$$

Les expressions (34), (35), (36), définissent $\mu(\xi)$ et par conséquent permettent le calcul de μ par l'expression (32).

b) Théorie modifiée :

La théorie précédente est approfondie par EGGARTER (15). L'électron d'énergie ξ est supposé se déplacer dans un potentiel $V(\vec{x}, \xi)$ lentement variable. Suivant les valeurs de $C(\xi)$ les zones interdites (hachurées) et permises prennent la configuration indiquée sur la figure 6.

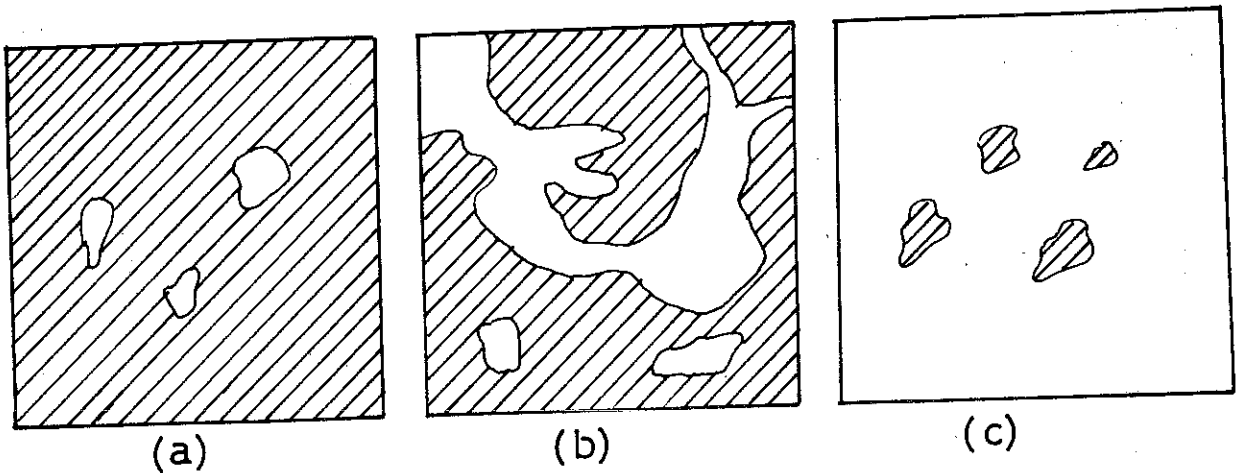


fig. 6 (fig. 7, réf. 15)

- (a) $C(\xi) \ll 1$ Les zones permises forment des lacs. Les électrons sont localisés.
- (b) L'énergie ξ est légèrement supérieure à ξ_c ; il se forme un premier canal de circulation pour les électrons.
- (c) $C(\xi)$ voisin de 1, ; l'électron se déplace librement bien qu'il subsiste quelques îles interdites.

Comme les atomes d'hélium ne sont pas fixes dans l'espace, la mobilité des états localisés n'est plus nulle. En effet, les électrons de faible énergie sont piégés dans des domaines où

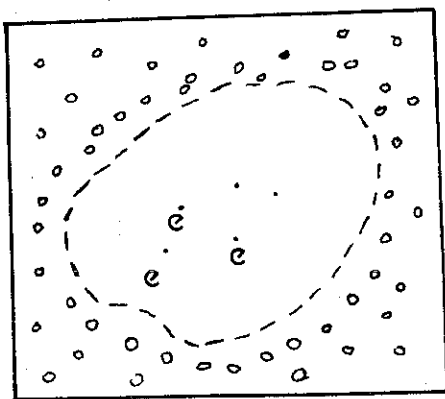


fig. 7 (fig. 9, réf. 15)

la densité du gaz est faible, fig. 7, sous l'action d'un champ électrique appliqué, l'électron peut se déplacer en repoussant quelques atomes d'hélium. Le mouvement est compliqué à cause de l'agitation thermique des atomes et ne peut pas être suivi dans les détails. Cependant la fluctuation de la densité locale $n(\vec{x})$ autour de l'électron piégé doit rester compatible avec l'énergie de l'électron.

L'entité physique "électron piégé + zone à faible densité" est dénommée pseudo-bulle. Le mouvement de la pseudo-bulle est stable à faible énergie.

Une représentation physique de la pseudo-bulle est donnée par EGGARTER. L'interaction électron-atome He est répulsive tandis que le mouvement thermique tend à créer une distribution atomique homogène dans l'espace, de ces actions opposées résulte un état d'équilibre où la densité des atomes d'hélium varie comme dans la figure 8 (a). La distance $\frac{1}{2}L(\xi)$ est de l'ordre de 50 Å à 4°K.

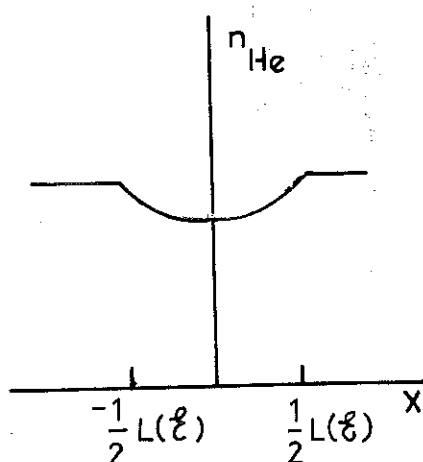


fig. 8 (a)
(fig. 13, réf. 15)

En augmentant la densité à T constante, d'une part l'interaction électron-atome devient plus importante, d'autre part, l'influence de l'interaction He-He, qui a été négligée jusqu'ici, augmente au fur et à mesure que la distance interatomique diminue. $\langle \Delta N^2 \rangle$ augmente et indique que les atomes d'hélium ont tendance à s'agglomérer. La pseudo-bulle tend vers une forme carrée, comme l'indique la figure 8 (b). Le rayon équivalent diminue également.

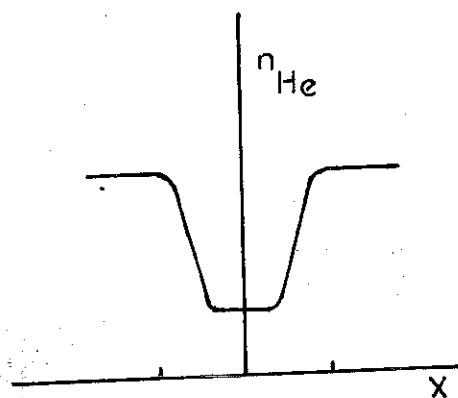


fig. 8 (b)

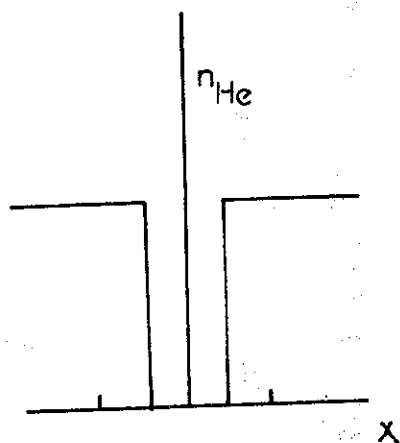


fig. 8 (c)

La pseudo-bulle se transforme en bulle, comme l'indique la figure 8 (c) quand l'hélium devient liquide.

Tout ce qui précède permet de comprendre la variation $\mu(n)$. En effet, la fonction $\mathcal{N}(\xi)e^{-\beta\xi}$ a un maximum :

1 - Quand $n < n_1$, (fig. 2), le maximum est atteint pour $\xi > \bar{V}$; \bar{V} étant le potentiel moyen : les électrons sont dans des états non localisés la plupart du temps. La mobilité est expliquée approximativement par la théorie classique car dans la réalité elle est plus faible, ce qui peut être dû à l'existence de quelques îles interdites.

2 - Quand n augmente \bar{V} et ξ_c augmentent, pour $n_1 < n < n_2$, la valeur ξ du maximum est inférieure à ξ_c , la mobilité décroît brutalement tout comme

le nombre des états non localisés.

3 - Quand $n > n_2$, tous les électrons sont dans un état d'énergie inférieure à ξ_c c'est-à-dire localisés dans des pseudo-bulles.

Paramètres caractéristiques de la pseudo-bulle :

EGGARTER définit une sphère solide de rayon r_i dont la mobilité est égale à celle de la pseudo-bulle. La mobilité dépend du nombre ΔN d'atomes d'hélium déplacés au cours du mouvement.

$$\Delta N \approx \frac{4}{3} \pi r_i^3 n \quad (37)$$

Le problème consiste à calculer ΔN et EGGARTER montre que :

$$\Delta N \approx L^3 (\ell) \left[\bar{n} - n_{\max} (\ell) \right] \quad (38)$$

Les équations (37) et (38) permettent de déduire r_i .

$$r_i = K \left\{ \frac{3\Delta N}{4\pi n} \right\}^{1/3}$$

K est une constante, pour $K = 0,4$ les valeurs expérimentales sont en bon accord avec les valeurs calculées.

La mobilité de la pseudo-bulle est :

$$\mu_{pb}(\ell) = \frac{e}{6\pi n r_i} \left[1 + \frac{9\pi n}{4n r_i (2\pi M_{He} kT)^{1/2}} \right]$$

La formule est applicable à tous les électrons d'énergie inférieure à \mathcal{E}_c . La mobilité dans le cas général est :

$$\mu(\ell) = \left[1 - p(\ell) \right] \mu_{pb}(\ell) + \frac{2}{3} \frac{e}{m} p(\ell) \tau(\ell)$$

La figure n° 9 montre que la théorie d'EGGARTER et de COHEN explique bien la zone de transition.

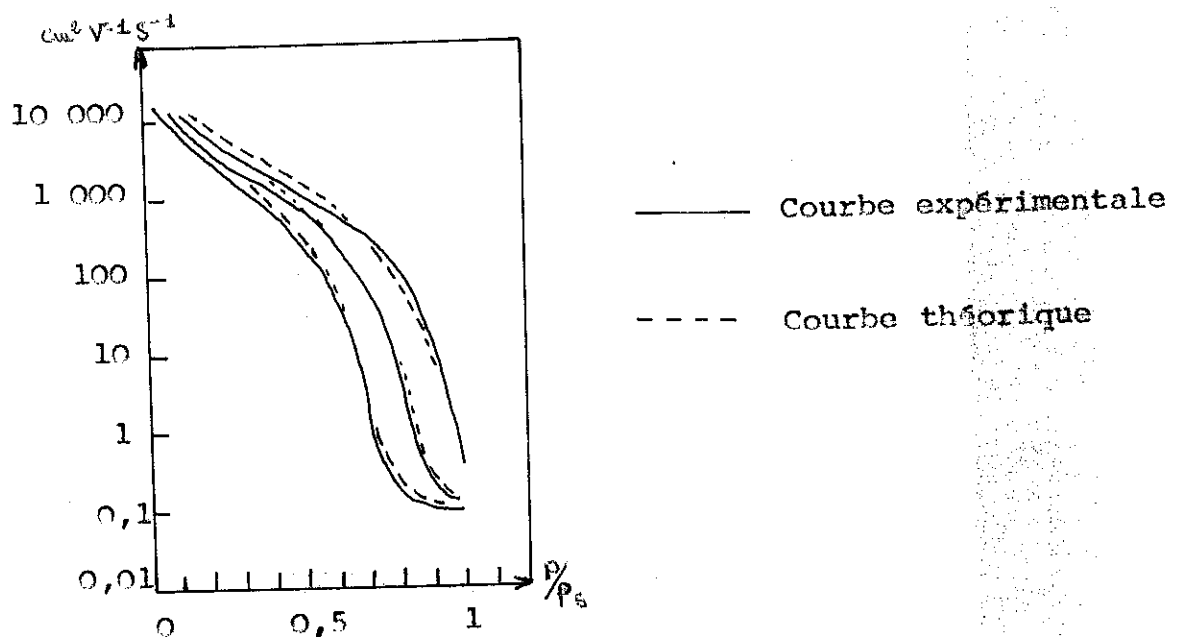


fig. 9 (fig. 11, réf. 15)

1.3 - TECHNIQUES EXPERIMENTALES

La détermination expérimentale de la mobilité consiste essentiellement à mesurer le temps de passage θ que met l'ion pour traverser une distance Λ dans le fluide étudié sous l'influence d'un champ électrique E . Si le principe de mesure d'un temps de passage est utilisé par tous les auteurs, il existe différents types de montages adaptés aux problèmes posés. Le choix d'un montage de mesure est conditionné par : la nature du fluide, de l'ion, le domaine de température étudié, la précision demandée et enfin la simplicité dans la réalisation. Les principales méthodes sont celles de TYNDALL-POWELL (16), NIELSEN - BRADBURY (17), CUNSOLO (18).

1.3.1 Méthode de TYNDALL-POWELL (16) :

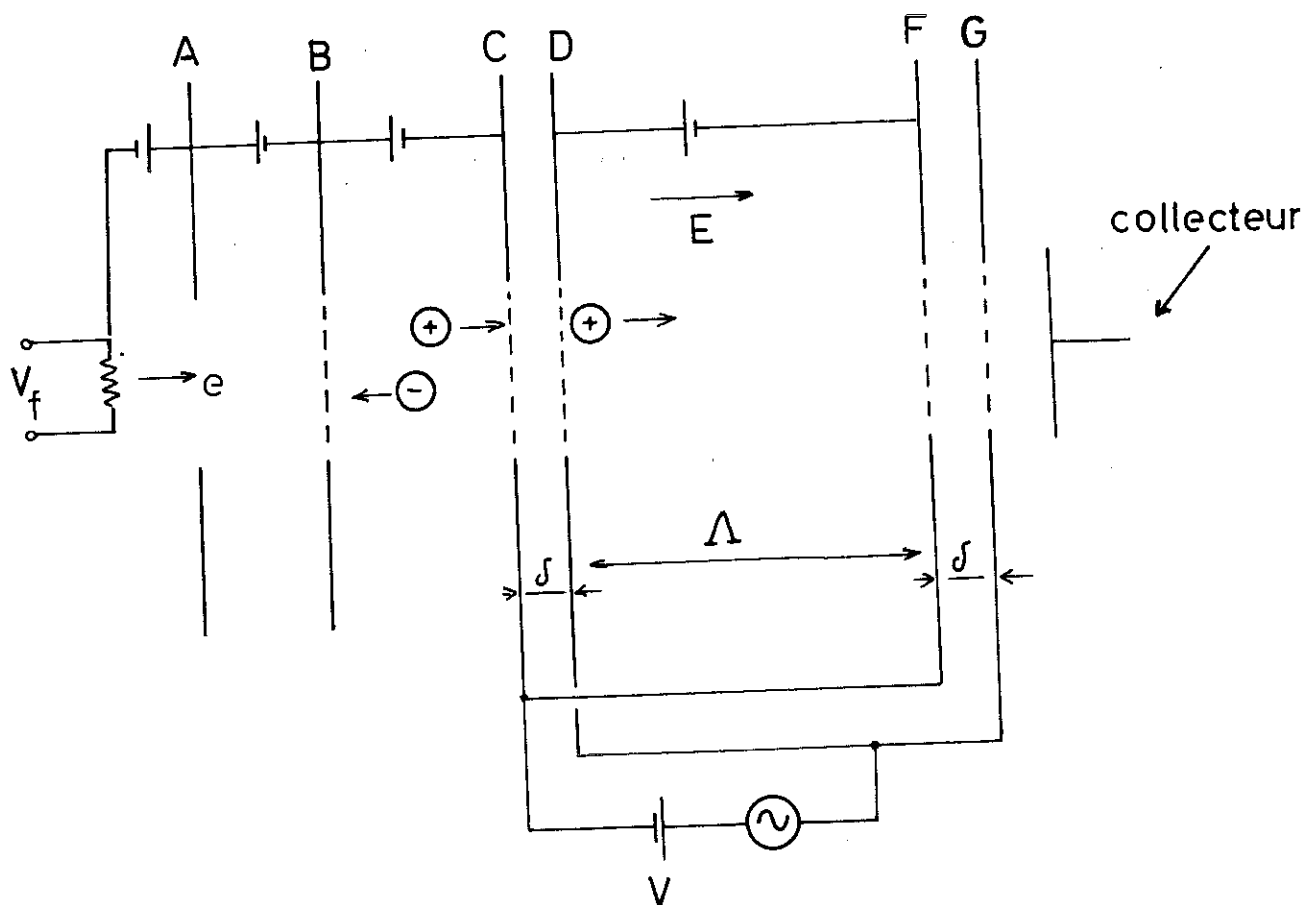


fig. 10

La figure 10 représente le schéma de principe de l'appareil.

Les ions, produits dans l'espace AB par bombardement électronique, sont entraînés par un champ électrique dans la zone délimitée par les grilles B et C. Les polarités relatives de B et C permettent le triage des ions. La distance BC est longue ou courte suivant l'âge des ions souhaités par l'expérimentateur pour étudier le mouvement.

Les ions passent ensuite à travers une première porte formée de deux grilles planes, parallèles, C et D, auxquelles sont appliquées une tension continue V , suffisante pour freiner complètement les ions, superposée à une tension périodique de fréquence réglable et d'amplitude légèrement supérieure.

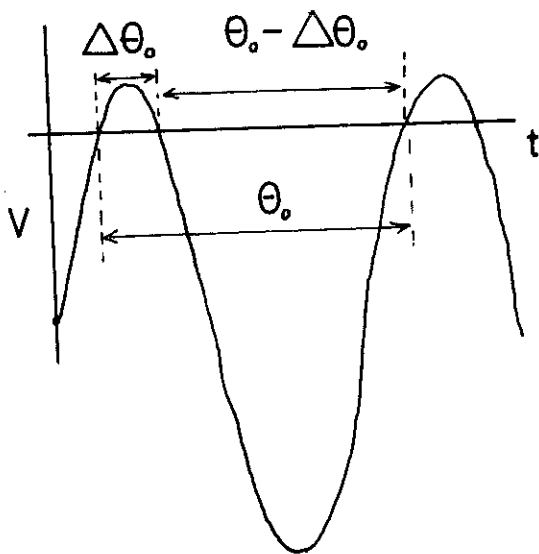


fig. 11

Les ions ne peuvent franchir la porte que pendant le court instant où l'amplitude de la tension périodique est supérieure à V (fig. 11).

Le mouvement des ions est étudié dans l'espace délimité par les grilles planes, parallèles D et F.

Après le passage dans DF les ions rencontrent une seconde porte formée de deux grilles F et G. Ces grilles sont soumises au même système de tensions que C et D : L'ouverture et la fermeture de la deuxième porte sont donc

synchronisées avec celles de la première.

Les ions ne peuvent franchir la deuxième porte que si le temps de passage dans l'espace DF est égal à un multiple entier de la période de la tension appliquée aux portes. Si cette condition est remplie, les ions atteignent le collecteur et sont

détectés par un électromètre. Dans cette méthode, pour déterminer le temps de passage des ions, il suffit soit de faire varier la distance λ qui sépare D et F, soit de faire varier la période θ_0 de la tension appliquée aux portes.

a) Variation de la distance :

La figure 12 montre la variation du courant détecté

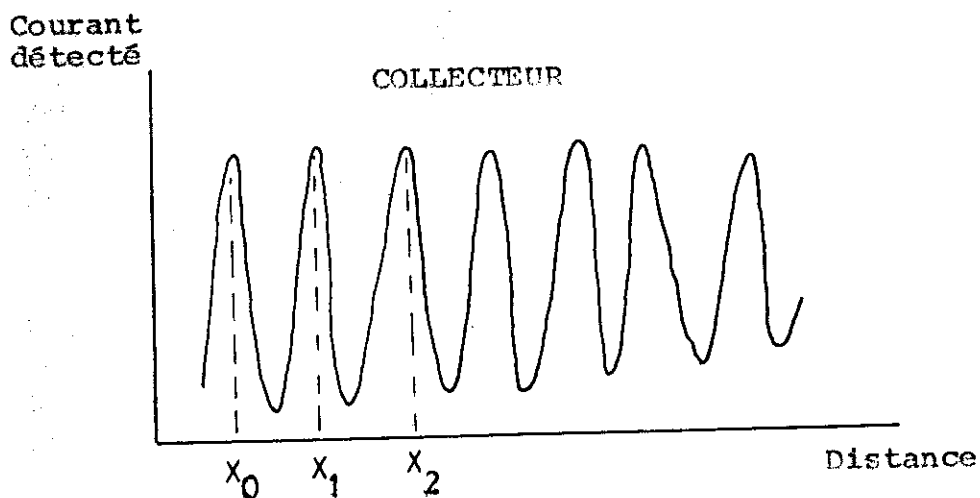


fig. 12

avec la distance λ pour une fréquence d'ouverture de porte donnée. Le premier pic de courant est obtenu à la distance x_0 , les suivants à x_1 , x_2 ... Si δ est l'épaisseur des portes, la vitesse de dérive est :

$$V_d = \frac{x_0 + \delta}{\theta_0} = \frac{x_1 + \delta}{2\theta_0} = \frac{x_2 + \delta}{3\theta_0}$$

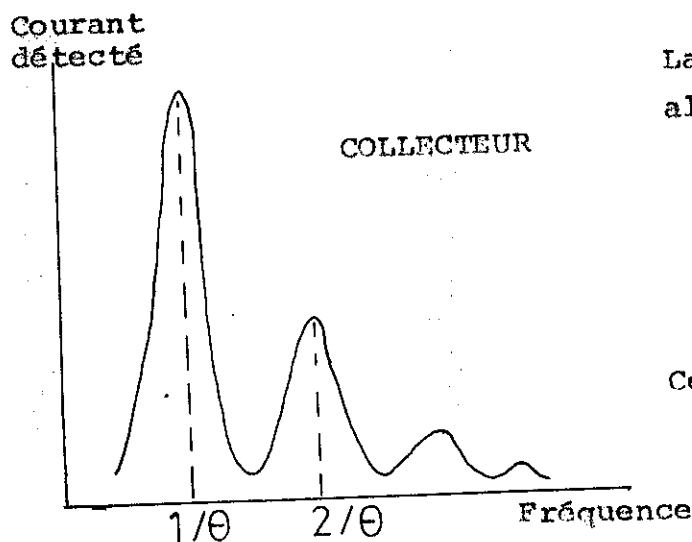
Ces relations permettent de déterminer le terme correctif δ et la mobilité.

b) Variation de la fréquence :

La première porte s'ouvre pendant $\Delta\theta_0$ et se ferme ; à la fermeture, il existe une tranche d'ions en face de la grille D, tranche dont la distribution en densité est en forme de cloche. La tranche ionique se déplace sous l'influence du champ électrique appliqué et arrive en F.

Si le temps de passage est $\theta_0 - \Delta\theta_0$, l'arrivée coïncide avec l'ouverture de la seconde porte, les ions la traversent et sont recueillis par le collecteur. En diminuant θ_0 , les ions ne peuvent être détectés que pour les valeurs $\theta'_0 = \frac{\theta_0}{2}$, $\theta''_0 = \frac{\theta_0}{3}$... de la période.

La variation du courant en fonction de la fréquence $f_0 = \frac{1}{\theta_0}$ est donnée par la figure 13. La diminution de l'amplitude du courant détecté résulte de la diminution du temps d'ouverture des portes quand la fréquence augmente.



La vitesse d'entraînement est alors :

$$V_d = \frac{\lambda + \delta}{\theta_0}$$

Ce qui permet de calculer μ

fig. 13

1.3.2. Méthode de BRADBURY - NIELSEN (17) :

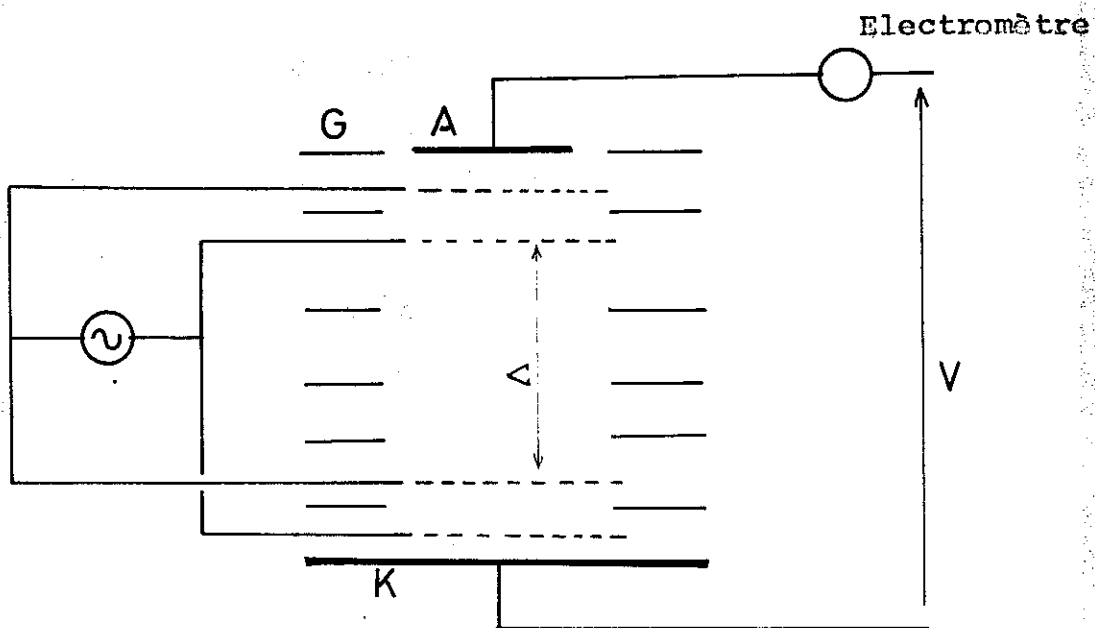


fig. 14

Les électrons sont produits par effet photoélectrique à partir de la cathode K et collectés par l'anode A. L'appareil (fig. 14) comporte 4 grilles formant deux portes dont l'ouverture et la fermeture sont synchronisées suivant le même principe que la méthode précédente à la seule différence qu'il n'y a pas de tension continue de polarisation. La distance interélectrode étant de plusieurs centimètres, il est nécessaire d'avoir une série d'anneaux de garde G, portés à des potentiels intermédiaires pour rendre le champ uniforme.

1.3.3. Méthode de CUNSOLO (18) :

La méthode donnée par CUNSOLO est surtout destinée aux mesures de mobilité dans les liquides à très basse température en particulier l'hélium liquide. La principale difficulté en ce domaine réside dans l'injection des ions dans le milieu et leur détection à cause du très faible courant qui y circule.

Cependant le principe reste valable pour toute mesure de mobilité.

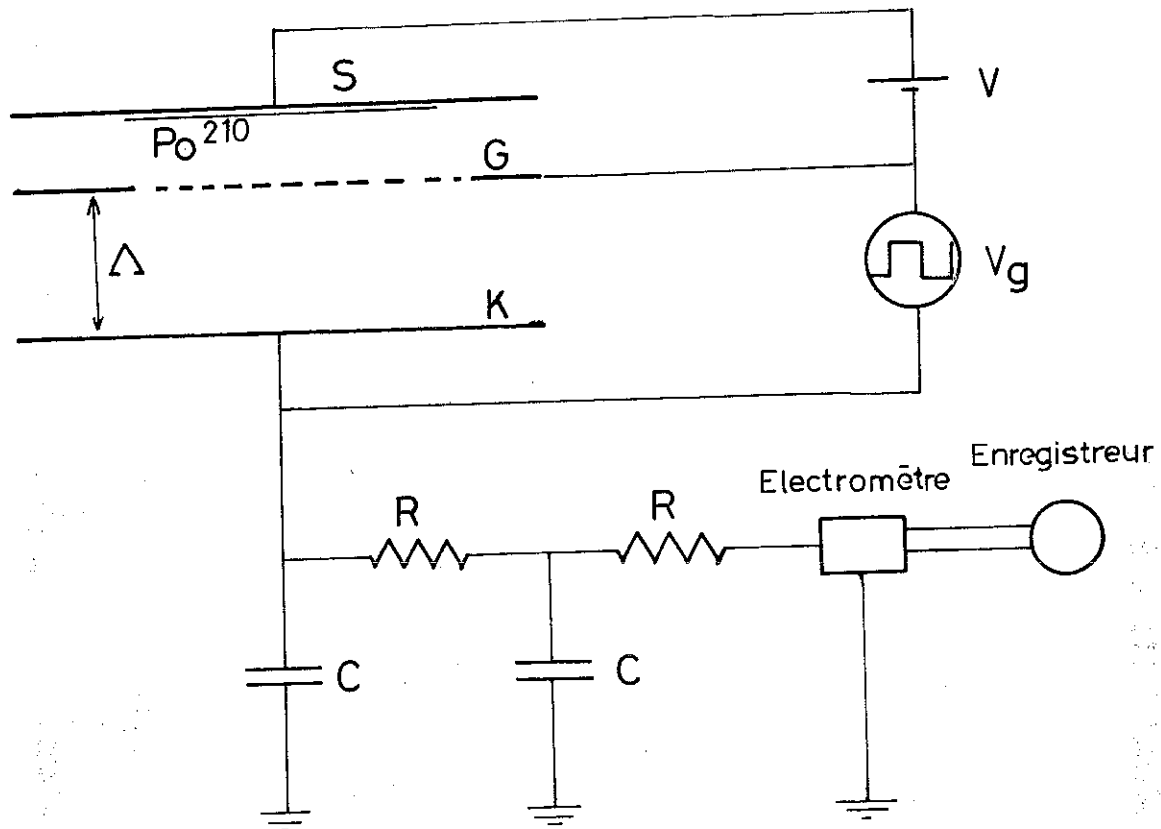


fig. 15

La figure 15 représente le schéma de l'appareil.

La source d'ions est une mince couche de substance radioactive, Polonium 210. Les particules α émises par l'électrode S ionisent une mince couche d'hélium. Une tension continue appliquée à S et la grille G permet le triage des ions. La grille G et le collecteur K sont connectés à un générateur de signaux carrés. Pendant la demi-période positive de la tension carrée, les ions sont entraînés vers le collecteur tandis que pendant la demi-période négative ils sont repoussés vers la grille G.

Soient t_0 la demi-période du signal carré, Λ la distance GK, ρ la densité de charge électrique, E le champ électrique, μ la mobilité, θ le temps de passage.

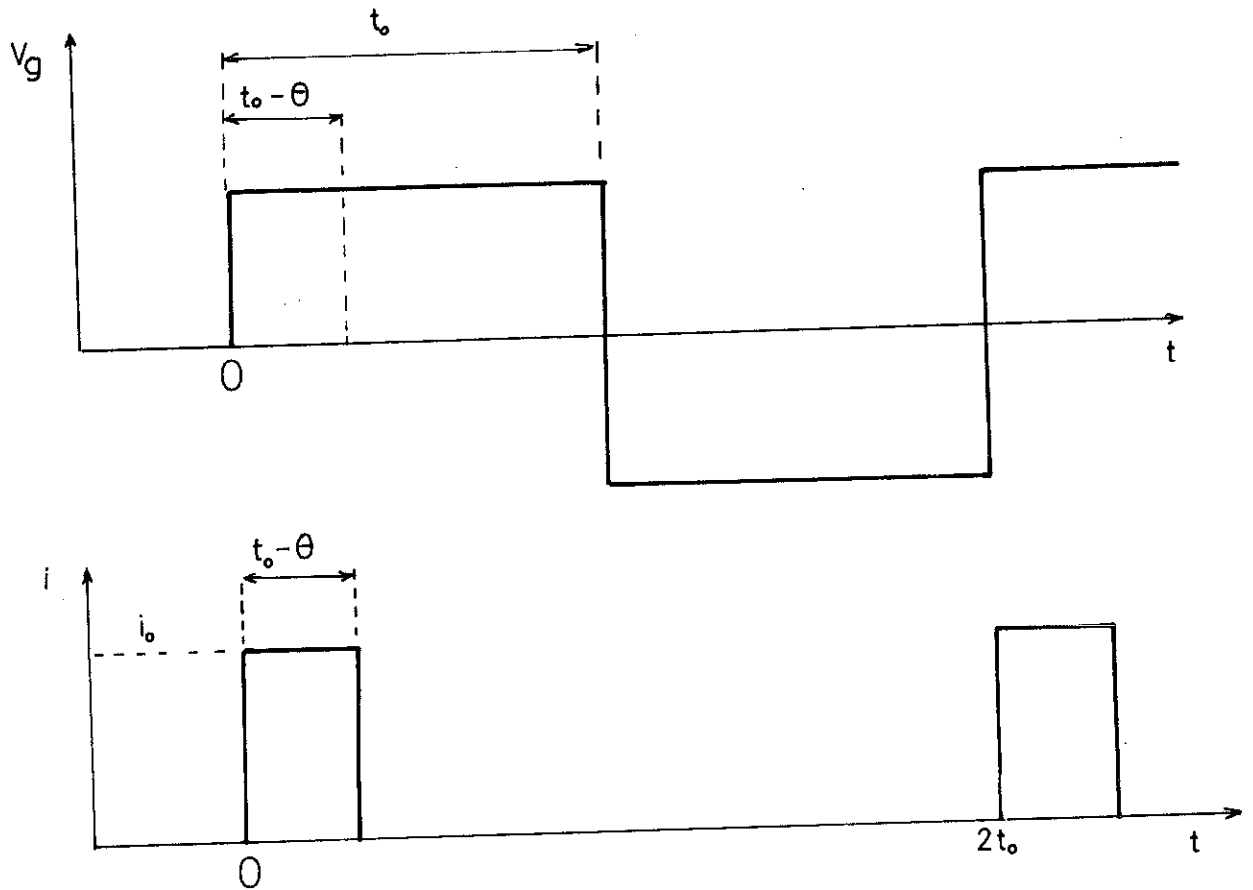


fig. 16

Si $t_0 > \theta$, toutes les charges produites de 0 à $t_0 - \theta$ peuvent atteindre le collecteur car elles disposent toutes d'un temps supérieur à θ pour traverser cet espace. Le courant a la forme indiquée par la figure 16.

$$i_0 = \rho \mu E$$

$$i = i_0 \quad 0 < t < t_0 - \theta$$

$$i = 0 \quad t_0 - \theta < t < 2t_0$$

La valeur moyenne de ce courant est donc :

$$\bar{I} = \frac{1}{2t_0} \int_0^{2t_0} i dt$$

$$\bar{I} = \frac{\rho_H E}{2} \left(1 - \frac{\theta}{t_0}\right) \quad \text{pour } t_0 > \tau$$

Si $t_0 < \theta$ aucune charge ne dispose d'un temps suffisant pour traverser d'où

$$\bar{I} = 0 \quad \text{pour } t_0 < \theta$$

Le courant moyen est mesuré par un électromètre à travers un filtre RC qui élimine les effets de couplage capacitif. La courbe \bar{I} en fonction de $\frac{1}{t_0}$ est une droite (figure 17) qui coupe l'axe horizontal au point où $\frac{1}{t_0} = \frac{1}{\theta}$, ce qui permet de déterminer θ et de calculer la mobilité.

$$\mu = \frac{V_d}{E} = \frac{d^2}{V_g \theta}$$

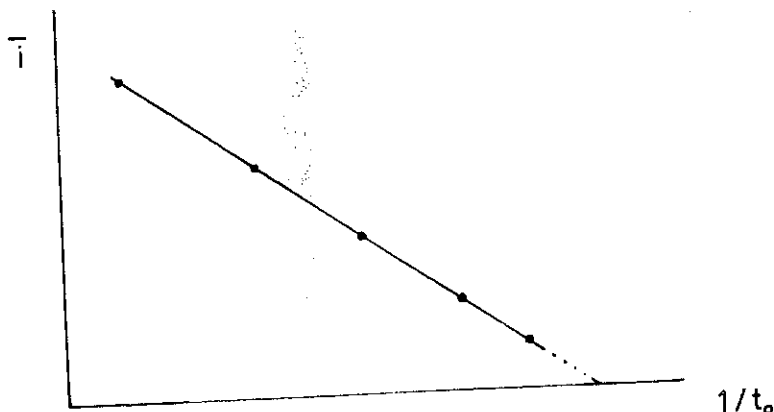


fig. 17

1.3.4. Technique expérimentale utilisée dans ce travail (LEVINE et SANDERS)

Pour mesurer la mobilité des électrons dans l'hélium à très basse température, LEVINE et SANDERS (8) ont employé une cellule photoélectrique à cathode transparente pour créer des électrons. Les raisons qui nous ont poussés à adopter la même méthode sont d'une part la relative simplicité du montage et d'autre part, l'ordre de grandeur du courant émis par une cellule photoélectrique qui est de 10^{-9} A soit 100 fois plus grand que le courant obtenu dans les méthodes courantes utilisant une couche radioactive.

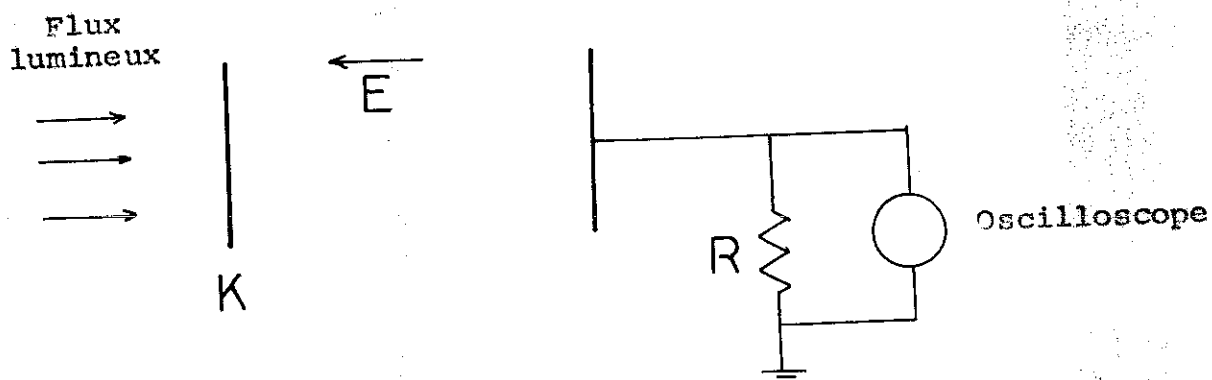


fig. 18

Dans cette méthode les électrons émis par la cathode K (figure 18) sous l'action d'un bref flux lumineux, se déplacent dans le fluide où règne un champ électrique E ; le déplacement des électrons crée un courant dans la résistance R, la tension V_R qui apparaît aux bornes de R est détectée par un oscilloscope. L'analyse de la courbe $V_R(t)$, tension en fonction du temps, permet de calculer la mobilité. Cette analyse sera exposée en détail dans la deuxième partie.

Le schéma de principe de notre montage de mesure est représenté par la figure (19).

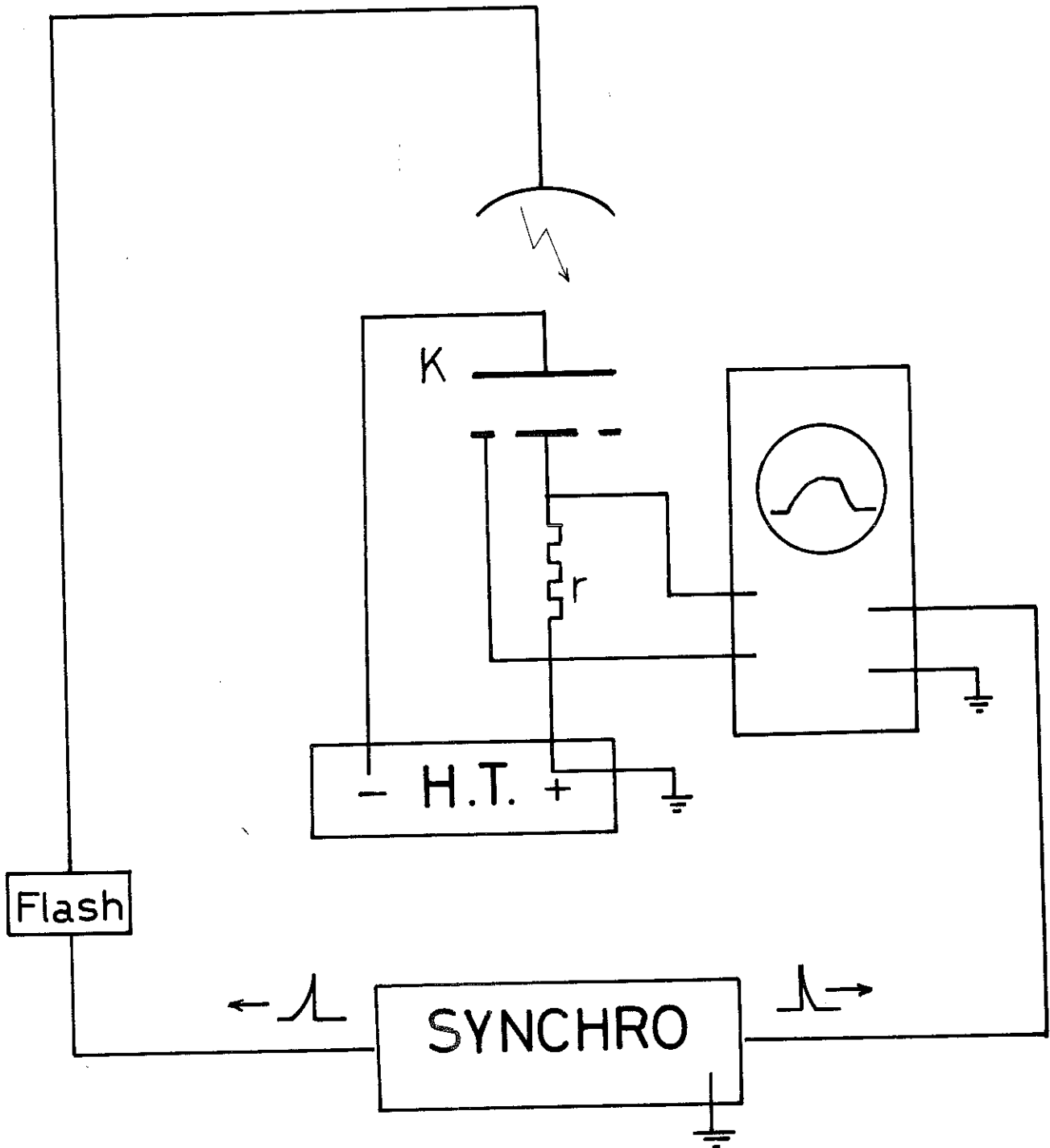


FIG. 19

DEUXIEME PARTIE

LE MONTAGE EXPERIMENTAL

L'appareillage expérimental que nous allons décrire comporte les différentes parties suivantes :

- 1° L'ensemble cryogénique,
- 2° La cellule photoémissive,
- 3° Les circuits de mesure et de commande.

2.1. - L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE

Cet ensemble dont le schéma de principe est donné par la figure 20 comprend en plus des circuits de pompage et de récupération, un cryostat à double bain démontable par le bas (voir 2.1.2.), qui contient l'enceinte d'étude.

2.1.1. Enceinte d'étude et lunette (figure 21) :

La cellule photoémissive est placée dans une enceinte en acier inoxydable reliée à une lunette qui laisse passer la lumière du flash qui est situé à l'extérieur du cryostat.

L'enceinte d'étude, de volume 1500 cm³, est réalisée en deux parties rassemblées par serrage. L'étanchéité est assurée par un joint en indium. Cette solution, bien qu'un peu plus compliquée, est préférable au montage par soudure des deux parties, car elle est moins polluante et ne risque pas de détruire la surface photo-émissive par élévation de température au moment de la

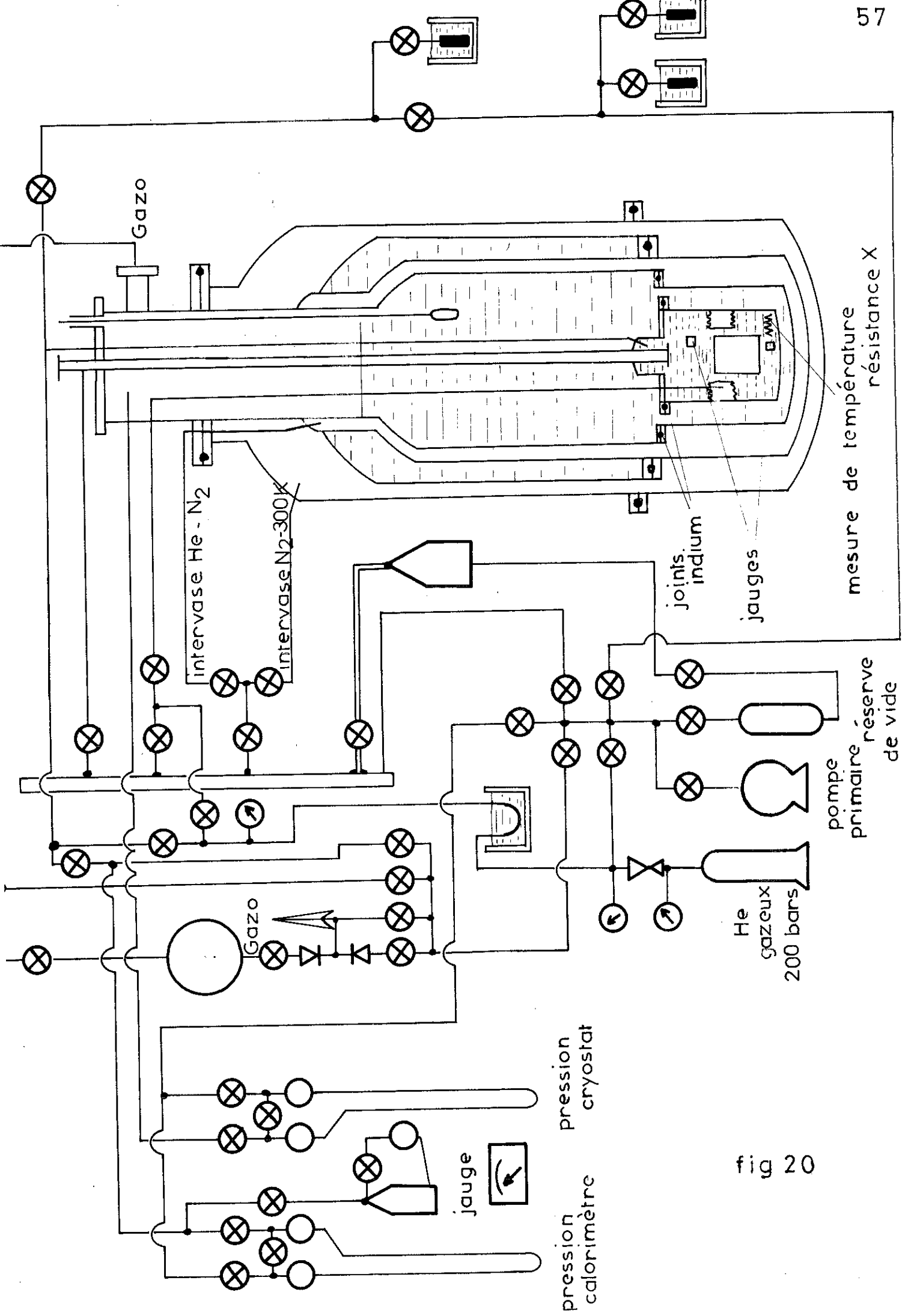
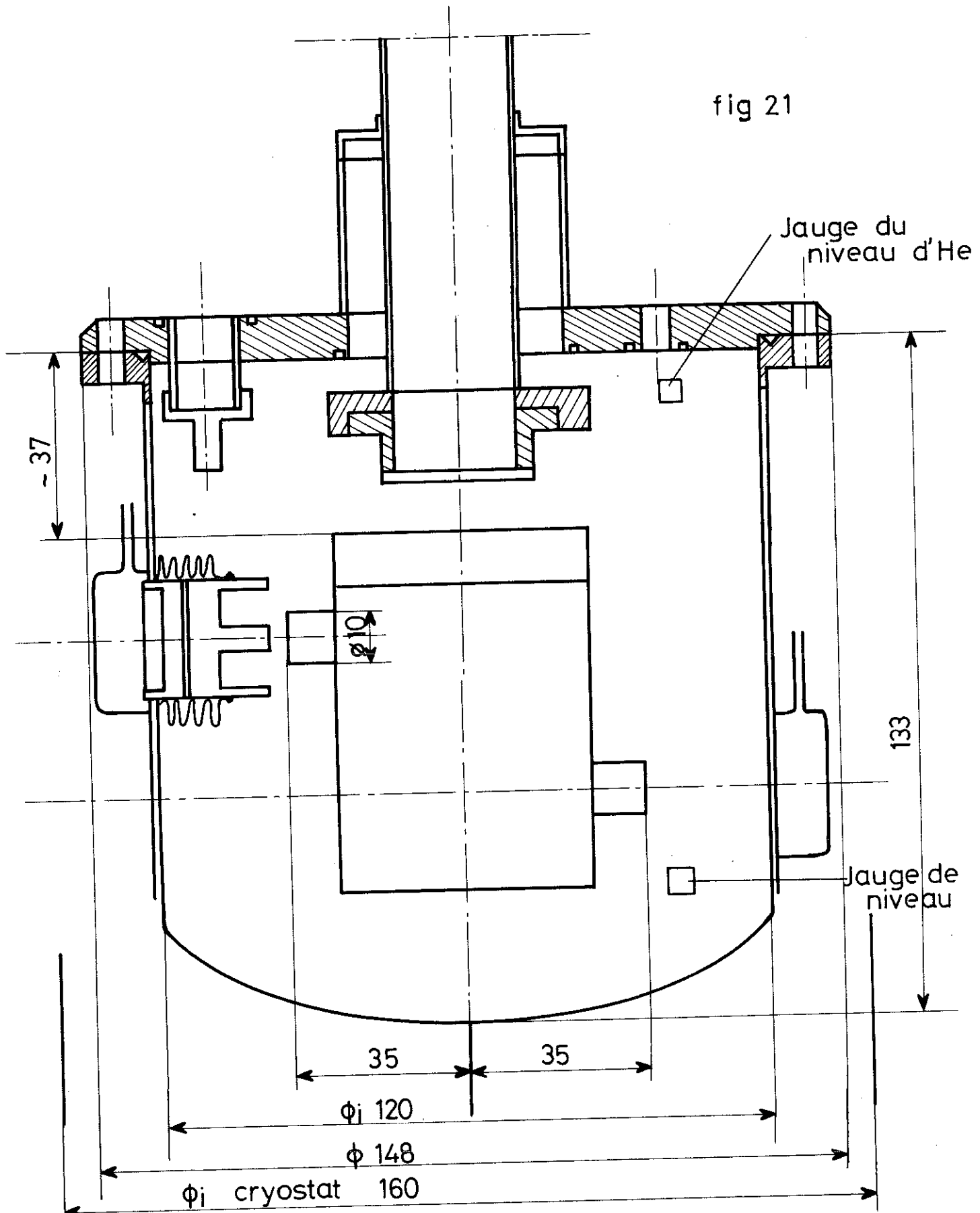


fig 20



Echelle 1

Montage de la cellule photoélectrique

soudure. La surface photosensible, contenant du césium, est extrêmement vulnérable car elle ne supporte pas la moindre trace d'oxygène. C'est pourquoi la quasi totalité des éléments placés dans l'enceinte, sont fabriqués en acier inoxydable, métal qui dégaze relativement peu.

Dans l'enceinte sont montés :

- sur la partie inférieure un dispositif qui permet d'ouvrir la cellule,
- sur la partie supérieure, les trois tiges de fixation de la cellule, la masse thermique où aboutissent les conducteurs électriques ainsi que l'isolateur haute tension.

La partie supérieure de l'enceinte est soudée à la lunette constituée par un tube en acier inoxydable, fermé aux deux extrémités par des disques en verre. Pour améliorer l'isolement thermique de l'enceinte, l'intérieur de la lunette est maintenue par le système de pompage sous un vide de 10^{-5} torr.

Si la réalisation de la partie supérieure de la lunette qui se trouve à la température ambiante, ne présente aucune difficulté, celle de la partie inférieure, placée à très basse température, pose un délicat problème d'étanchéité du verre et du métal, ^{à cause de la différence des coeffs de dilatation thermique} différence qui provoque des contraintes à la jonction. Le problème est résolu par l'emploi d'un disque en verre soudé à une mince paroi de cuivre. Ce dispositif a été mis au point avec l'aide des Etablissements PIGNAT de LYON.

2.1.2. Cryostat :

Le vase qui a été construit a une contenance en hélium liquide de 10 litres.

Dans la première étape de notre expérience, il était prévu d'ouvrir la cellule photo-émissive à la température ambiante par l'intermédiaire d'un soufflet métallique commandé par un sys-

tème mécanique, l'enceinte étant alors reliée au système de pompage pour les différentes opérations de dégazage et de rinçage. Comme il n'était pas possible ni de déplacer l'enceinte après l'ouverture, ni d'introduire verticalement les vases d'hélium et d'azote étant données les dimensions des éléments, le cryostat (figure 22) a été réalisé avec des fonds démontables. Les parties inférieures du vase étaient montées à l'aide de joints Indium pour la partie à la température de l'hélium et de joints toriques en caoutchouc pour la partie à 77 K, et pour l'extérieur.

Par la suite, nous avons remplacé le dispositif d'ouverture de la cellule par une commande pneumatique permettant de réaliser cette opération à n'importe quelle température.

2.1.3. Pompage cryogénique :

Les premiers essais d'ouverture des cellules ont été assez décevants. Nous pensons que la dégradation rapide des surfaces photoémisives pouvait provenir d'une pollution due au pompage. En effet, comme l'a constaté BAKER ⁽¹⁹⁾ en régime moléculaire l'huile de la pompe primaire peut remonter sur la pompe secondaire et subir alors un phénomène de cracking, il l'a d'ailleurs vérifié à l'aide d'un spectromètre de masse qui a dévoilé la présence d'une assez forte proportion d'hydrocarbure dans le circuit secondaire.

Pour supprimer ce risque, le pompage de l'enceinte se fait à l'aide d'un ensemble à adsorption à deux étages :

- un étage primaire constitué par deux pompes à zéolithe refroidie à la température de l'azote liquide,
- un étage secondaire constitué par une canne contenant de la zéolithe déposée sur un ruban d'aluminium qui peut être plongée dans un vase de stockage d'hélium.

Cet ensemble nous a permis d'atteindre des vides de 10^{-6} Torr à l'ambiante.

Alimentation des
Soufflets métalliques
pour l'ouverture
de la cellule

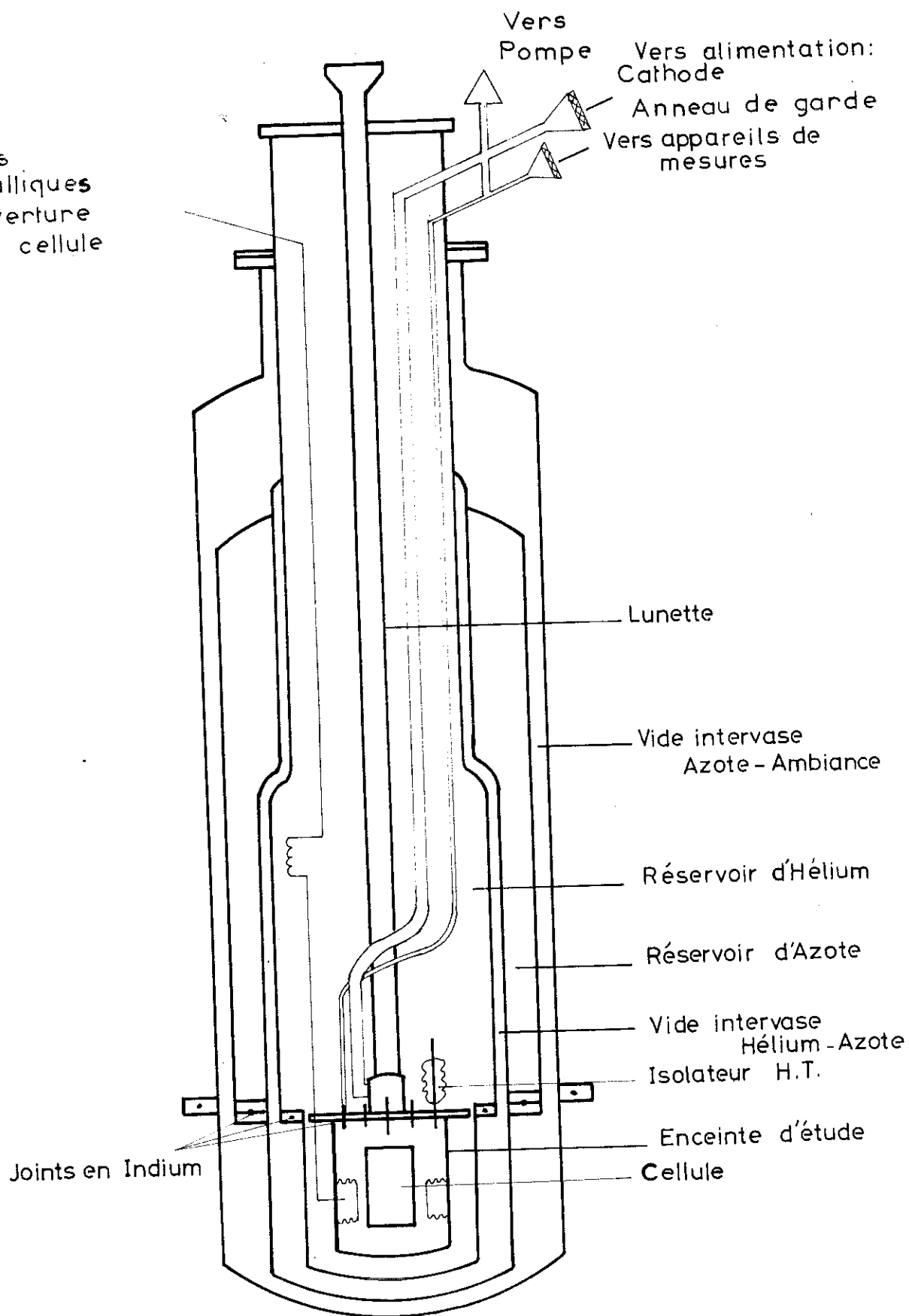


fig 22

2.1.4. Mécanisme d'ouverture de la cellule :

Afin d'éviter au maximum les possibilités de dégazage des éléments du montage en contact avec la cellule, il a été indispensable de prévoir un mécanisme qui permette d'ouvrir la cellule photoélectrique à très basse température (4,2 K). Le dispositif est constitué par un soufflet métallique relié par un capillaire à un circuit d'alimentation en hélium gazeux à pression variable.

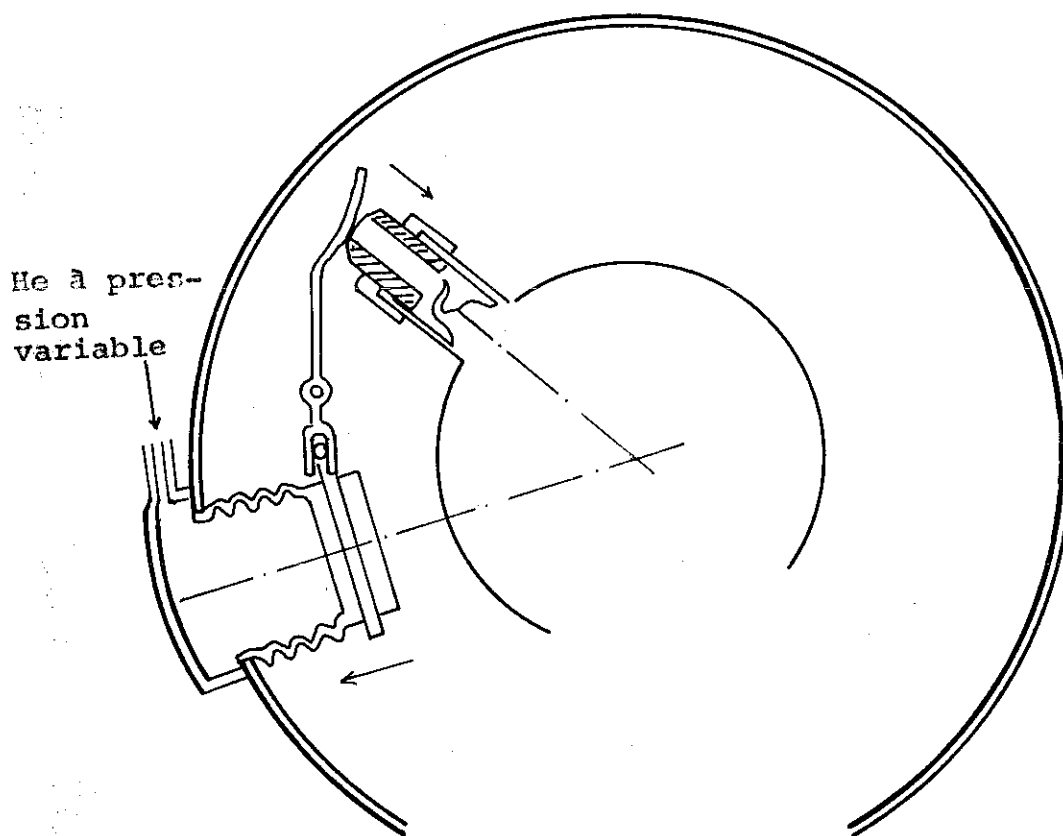


fig. 23

Le mouvement du soufflet est communiqué par un levier à un piston. Dans ce mouvement, le piston casse un "queusot" prévu à cet effet sur le corps de la cellule.

2.1.5. Hélium d'étude :

Pour effectuer nos mesures avec de l'hélium très propre, nous avons séparé totalement les circuits de refroidissement et ceux de remplissage de l'enceinte d'étude. Nous avons utilisé une réserve haute pression remplie d'hélium de pureté 99,9995 %.

Après détente dans un dispositif pour gaz pur, l'hélium passe à travers un piège à charbon actif refroidi à la température de l'azote liquide. Cette précaution a été prise dans le but de piéger le peu d'oxygène qui peut subsister dans le gaz (< 0,3 p.p.m.). Tout le circuit propre a été réalisé avec des joints métal-métal et a subi avant utilisation des cycles de pompage suivis de balayage par l'hélium propre.

Après ce traitement, l'hélium est alors admis dans l'enceinte de mesure par l'intermédiaire d'un tube qui descend dans le cryostat. Ce tube muni d'ailettes récupère les vapeurs du bain d'hélium pour refroidir le gaz admis.

La pression qui règne dans l'enceinte est alors mesurée à l'aide d'un manomètre à mercure. Si la pression admise dans le circuit d'hélium est supérieure à la pression de vapeur saturante du bain, il y a condensation d'hélium dans l'enceinte.

En opérant avec précaution, cette possibilité de remplissage en hélium par condensation ne provoque pas de va-

porisation excessive du bain principal et garantit une propriété absolue du circuit, ce que ne peut pas réaliser un siphonage.

2.2. - LA CELLULE PHOTOEMISSIVE

2.2.1. Emissivité à très basse température. Essais préliminaires :

Avant la construction de la cellule définitive, des essais ont été faits pour étudier la variation de la sensibilité photoélectrique en fonction de la température. Ces essais sont faits sur plusieurs cellules et ont montré une décroissance du courant émis quand la température baisse. A titre d'exemple, les mesures effectuées sur deux cellules fabriquées par la C.S.F. ont donné les résultats suivants :

Première cellule à Cs - Sb

Eclairement	E_{lux}	25	40	80	120	160	200
Courant émis	T 300 K	25	45	100	150	210	280
	78 K	10	18,5	40	70	97	128
	4,2 K	9,5	18	40	63	90	120

Soit une diminution de plus de 50 % du courant émis entre la température ambiante et la température de l'hélium liquide. Il est à remarquer qu'à partir de la température de l'azote liquide la sensibilité ne varie pratiquement plus.

Deuxième cellule Cs - Sb, Na, K :

Eclairement E_{lux}	25	40	80	120	160	200
T 300 K	188	270	400	510	620	720
Courant émis 78 K	22	42	83	123	170	220
I_{nA} 4,2 K	22	40	80	120	160	210

Soit une diminution de 70 % de la sensibilité entre la température ambiante et la température de l'hélium liquide.

LEVINE et SANDERS ⁽⁸⁾ ont suggéré que cette diminution était due au mauvais contact électrique de la surface photoémissive à très basse température et que pour y remédier, il était nécessaire de déposer au préalable une sous-couche métallique.

2.2.2. Caractéristiques de la cellule photoémissive :

Après les essais préliminaires, nous avons entrepris en collaboration avec la C.S.F., la construction d'une cellule photoélectrique capable de fonctionner à très basse température.

La figure 24 représente la cellule avec ses principales dimensions : c'est une cellule semi-transparente dont la cathode est une plaque de verre sur laquelle est déposé :

- une mince couronne d'argent,
- une sous-couche de chrome,
- une couche d'antimoine,
- des métaux alcalins Cs, Na, K

L'argent et le chrome sont déposés au préalable sur la cathode avant le montage de l'anode. Le dépôt des matières actives se fait après les opérations de dégazage. Pour avoir une couche homogène, la source émettrice doit se trouver à une distance suffisante de la surface où se fait le dépôt. Comme la distance anode-cathode est environ 1 cm, il n'est pas possible de mettre le métal à évaporer entre l'anode et la cathode. Ceci explique pourquoi l'anode est faite en deux parties, une partie extérieure qui sert de support, est constituée par un cylindre métallique. Une partie intérieure, qui est l'anode proprement dite, constituée par un disque mobile. Le disque mobile est abaissé pendant le dépôt de l'antimoine, qui avant évaporation est introduite à travers un orifice jusqu'à l'axe de l'anode. Après le dépôt le disque est remonté à sa position définitive. Quant au dépôt des métaux alcalins qui sont volatiles, il suffit de les introduire sous forme de vapeur puis de les chasser par des réchauffages appropriés vers la cathode.

Après les différents dépôts, la cellule est scellée et est ensuite soumise à un cyclage thermique au cours duquel se forme la structure photoémissive.

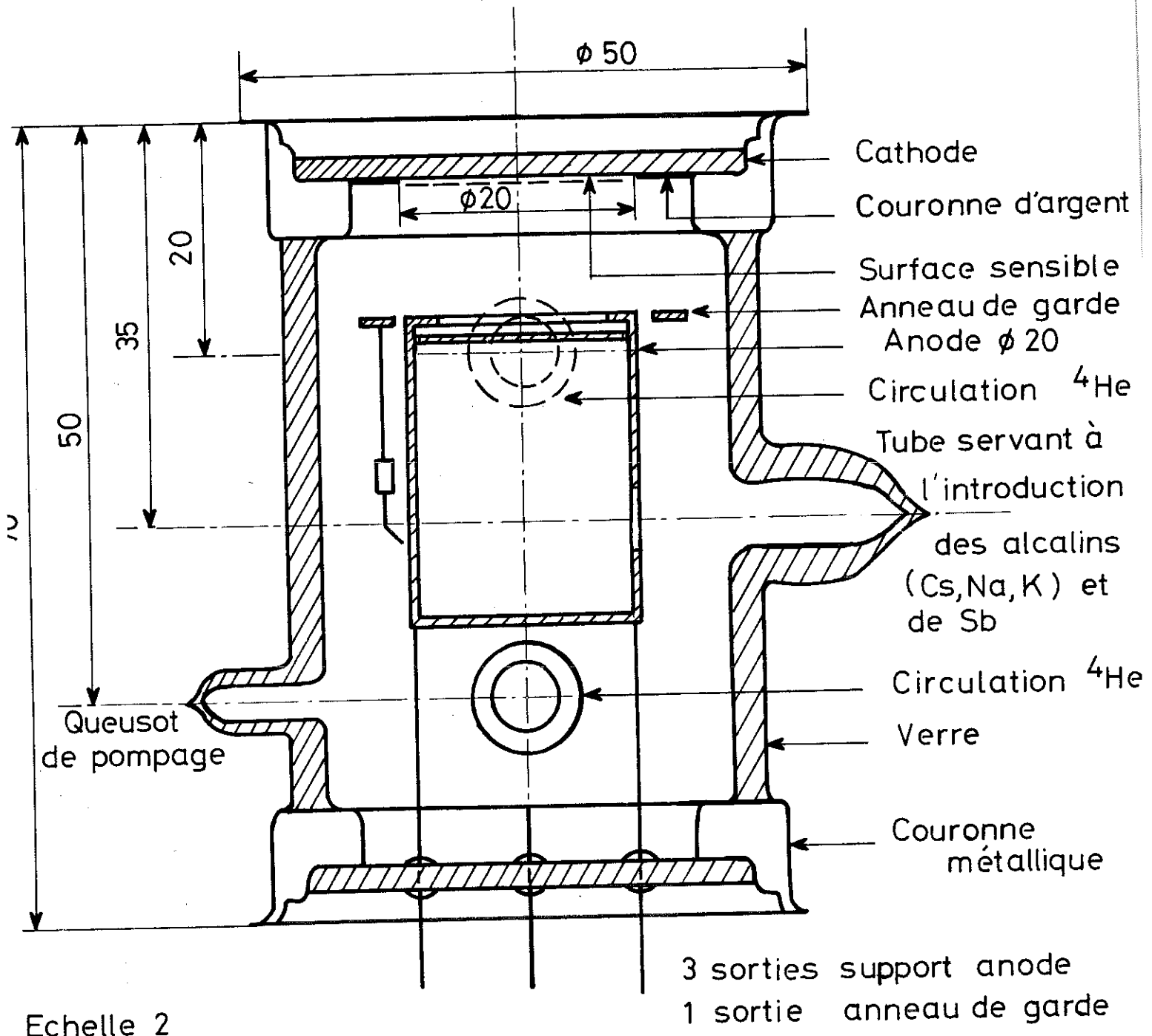
Cette cellule photoélectrique a une grande sensibilité : $150 \mu \text{A/lm}$, le maximum de sensibilité est obtenu pour les longueurs d'onde comprises entre $4\ 500 \text{ \AA}$ et $5\ 500 \text{ \AA}$.

Un anneau de garde entoure l'anode pour diminuer la distorsion du champ électrique.

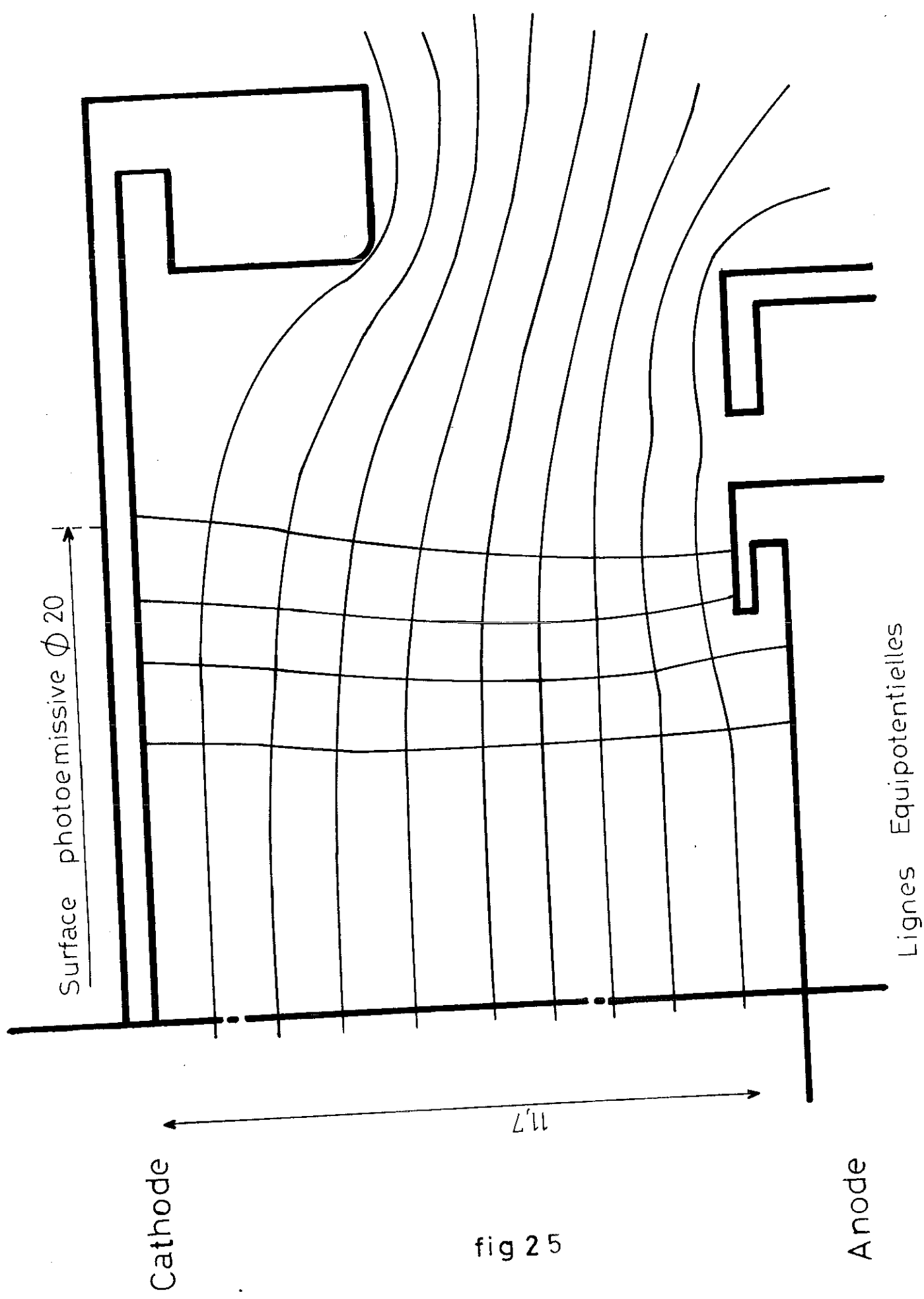
La distance qui sépare la cathode de l'anode est déterminée au micromètre, elle est de 12,5 mm, compte tenu de la contraction des différentes pièces aux basses températures.

Enfin, pour la détermination du champ électrique, une maquette à l'échelle 5 a été réalisée pour effectuer le tracé des lignes équipotentielles à la cuve rhéographique, les résultats obtenus sont représentés sur la figure 25.

fig 24



Cellule Photoélectrique Cs, Sb, Na, K (trialcaline)



2.3. CIRCUITS DE MESURE ET DE COMMANDE

2.3.1. Commande du Flash et synchronisation :

1° Le flash fournit une impulsion de lumière dont la durée est inférieure à 2 μ s et dont les longueurs d'onde émises sont comprises entre 3 700 Å et 6 200 Å.

Pour découpler électriquement le flash et les autres éléments du montage, le flash est commandé par un signal lumineux.

2° La synchronisation entre l'émission de l'impulsion de lumière et le déclenchement de l'oscilloscope est obtenu par l'utilisation d'une boucle qui reçoit une fraction de l'énergie rayonnée par le fil haute tension du flash.

Compte tenu du fonctionnement en régime impulsionnel du montage, une attention toute particulière a dû être apportée au problème du blindage des circuits. On a pu constater sur certains enregistrements qu'un défaut de blindage sur 1 cm suffisait à perturber les mesures.

2.3.2. Mesures de niveau d'hélium :

a) Le niveau du bain d'hélium du cryostat est mesuré par une jauge de niveau continu utilisant un fil supraconducteur en Niobium Titane dont la température de transition est 8 K. Ce type de jauge a été mis au point par J PEYRARD, au laboratoire.

Le principe de fonctionnement est le suivant :

Soit AB un fil de Niobium Titane de longueur l , une partie BC de ce fil se trouve dans le liquide, l'autre partie dans l'hélium gazeux (figure 26).

Entre A et C existe un gradient de température qui varie rapidement, en supposant qu'au point D la température soit celle de la transition du Niobium Titane : AD = fil normal, DB = fil supraconducteur.

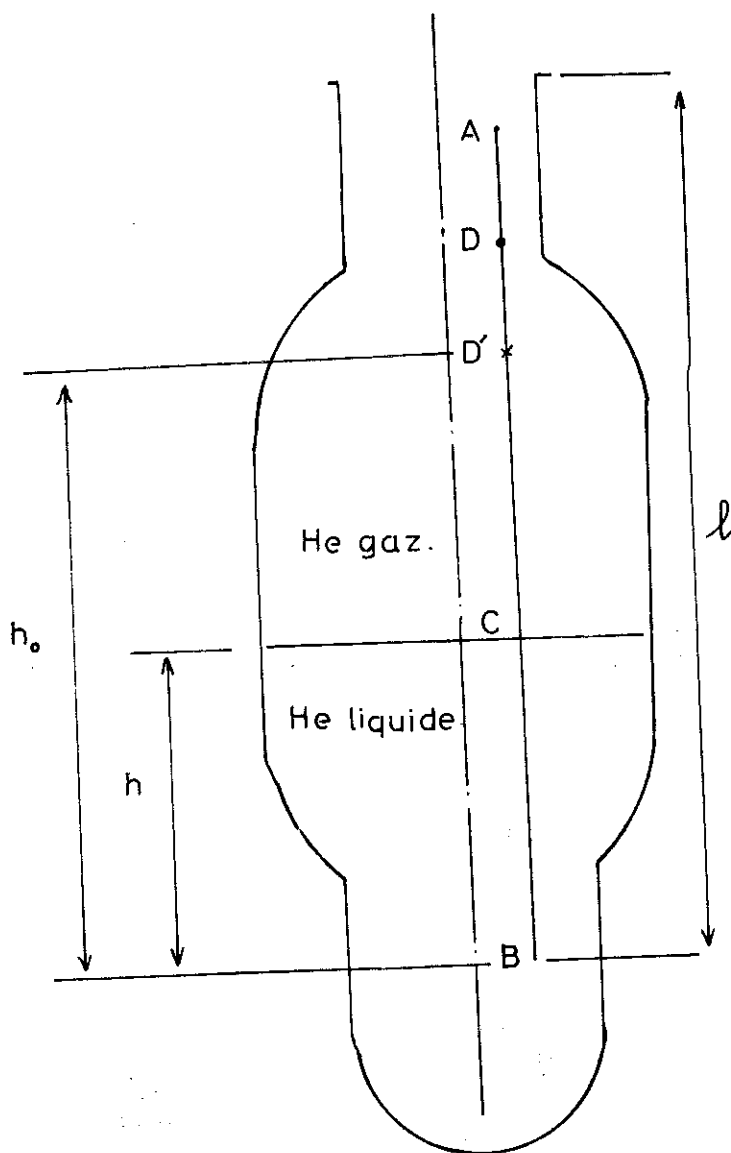


fig. 26

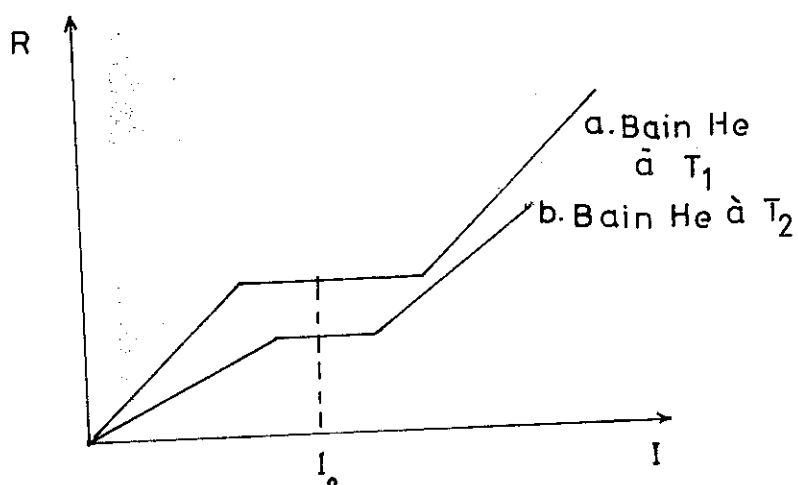


fig. 27

En faisant circuler dans AB un courant continu I , le fil s'échauffe, une nouvelle répartition de température s'établit, la partie AD s'allonge en AD'. La variation de la résistance en fonction du courant est donnée par la figure 27 pour deux températures du bain T_1 et T_2 ($T_2 < T_1$) : Le palier est atteint quand le point D' vient en C. L'augmentation ultérieure de la résistance provient de la caléfaction c'est-à-dire de formation autour de la partie du fil plongée dans le liquide d'une couche de gaz.

Le courant I_0 est le courant qui doit être utilisé pour avoir comme longueur de fil normal AC, et comme longueur de fil supraconducteur BC. La variation du niveau avec la résistance est donnée par la figure 28.

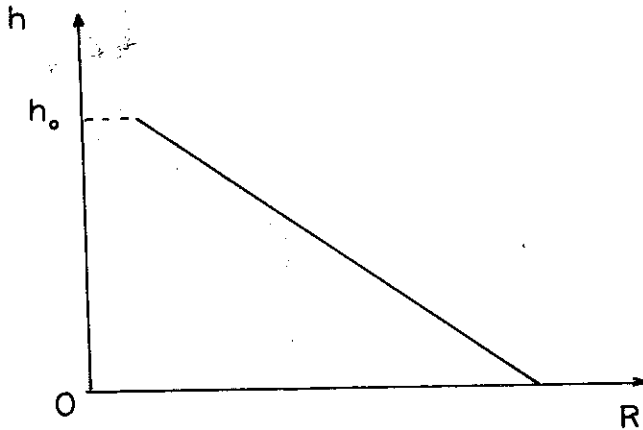


fig. 28

Le fil de Nobium Titane que nous avons utilisé est de 7/100 mm de diamètre, de 90 cm de longueur, le courant I_0 est 50mA.

b) Le niveau d'hélium se trouvant dans l'enceinte d'étude est détecté par deux jauges en silicium dont l'une est placée au bas de la cellule et l'autre au niveau de la lunette (fig.21)

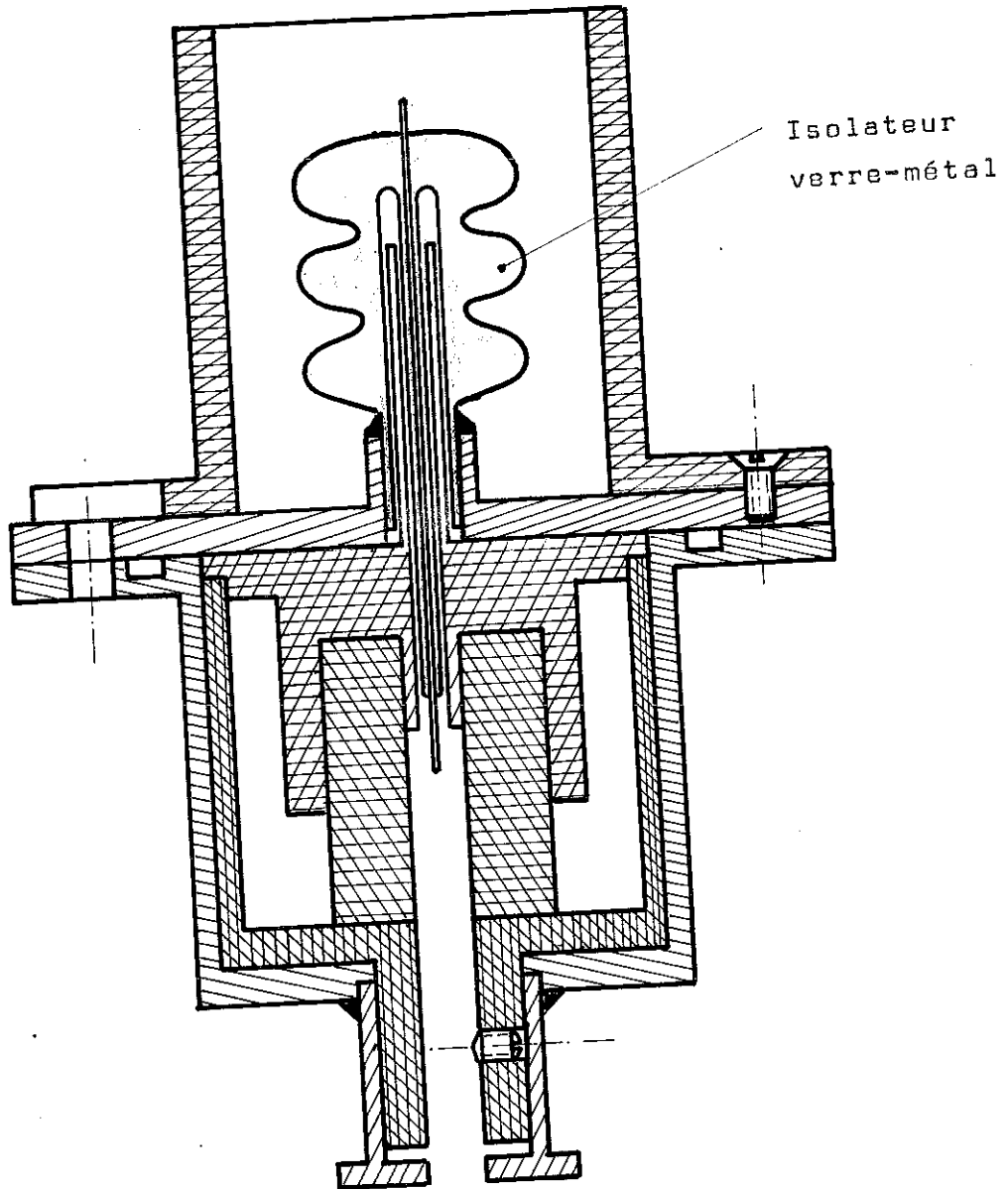
2.3.3. Mesure de température :

La température de la cellule est mesurée par une résistance Allen-Bradley 68 Ω - 1/4wpréalablement étalonnée, dans laquelle circule un courant de 10, 000 μ A

2.3.4. Isolateur Haute Tension :

La faible valeur de la tension disruptive de l'hélium gazeux à la température ambiante, qui est de l'ordre de 1 kv/cm (20), entraîne certaines difficultés dans la fabrication de l'isolateur haute tension qui se trouve à l'entrée du cryostat.

Ce problème est résolu en utilisant un isolateur construit par la Société de Verrerie et Thermométrie et en y adaptant une enveloppe qui permet d'augmenter la distance d'isolement. La figure 29 représente le dispositif réalisé qui permet d'appliquer au montage une haute tension de 14 kv.



Traversée H.T. extérieure

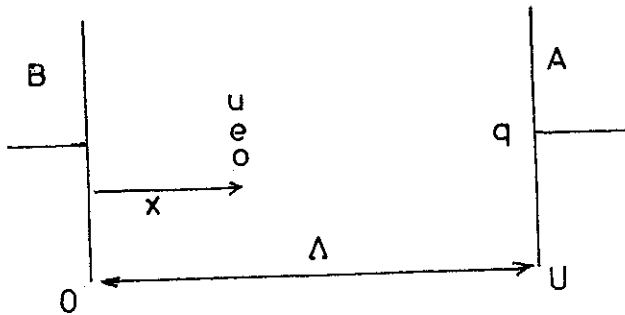
Echelle 1

fig 29

A l'intérieur du cryostat, nous avons utilisé un conducteur isolé au polyéthylène. L'épaisseur de l'isolant est de 3 mm. En ce qui concerne l'isolateur haute tension qui est placé dans l'hélium à 4,2 K le problème de la tension disruptive n'est pas trop délicat car la tenue diélectrique de l'hélium à cette température est assez bonne.

2.3.5. Circuits de mesure de mobilité :

a) Principe :



Un électron de charge e crée par son influence une charge positive q sur un conducteur placé dans son voisinage. L'approche de l'électron fait croître q et crée un courant. Ainsi dans une diode un électron allant de la cathode à l'anode crée déjà un courant avant d'atteindre l'anode (21). Si u est le potentiel de l'électron, U le potentiel de l'anode, la charge créée par influence est :

fig. 30

$$q = e \cdot \frac{u}{U}$$

Si l'électron est en mouvement, la charge q varie, il se produit un courant :

$$i = \frac{dq}{dt} = \frac{e}{U} \frac{du}{dt} = \frac{e}{U} \frac{du}{dx} \cdot \frac{dx}{dt} = \frac{e}{U} Ev$$

E = Champ électrique au point où se trouve l'électron
 v = vitesse de l'électron

La forme théorique du courant produit par un électron se déplaçant à vitesse constante, dans un champ uniforme est donc :

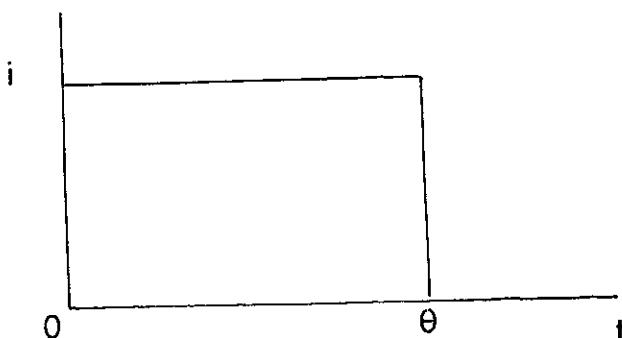


fig. 31

θ est le temps de passage de la cathode à l'anode.

Ce qui vient d'être exposé est valable pour un seul électron en mouvement, quand il y a plusieurs électrons, le courant n'a plus l'aspect donné ci-dessus (fig. 31) à cause du phénomène de charge d'espace.

La tranche d'électrons produite par la cathode s'élargit à mesure qu'elle s'approche de l'anode. La figure 32 représente la variation de la densité électronique en fonction de la distance et aux temps t_0 , t_1 , t_2 avec $t_0 < t_1 < t_2$. Sur ces courbes, nous distinguons 3 catégories d'électrons : les électrons antérieurs (a), les électrons du milieu (b), les électrons postérieurs (c). Ces différentes catégories ne sont pas soumises au même champ électrique qui est régi par les équations :

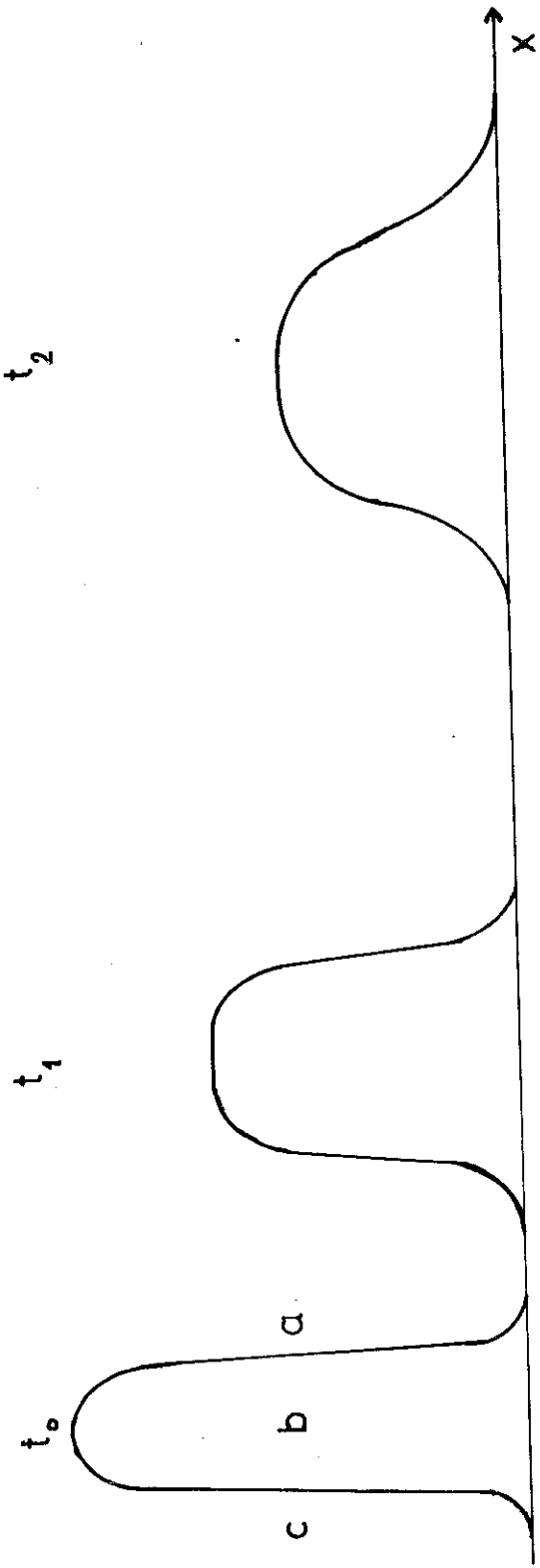


fig 32

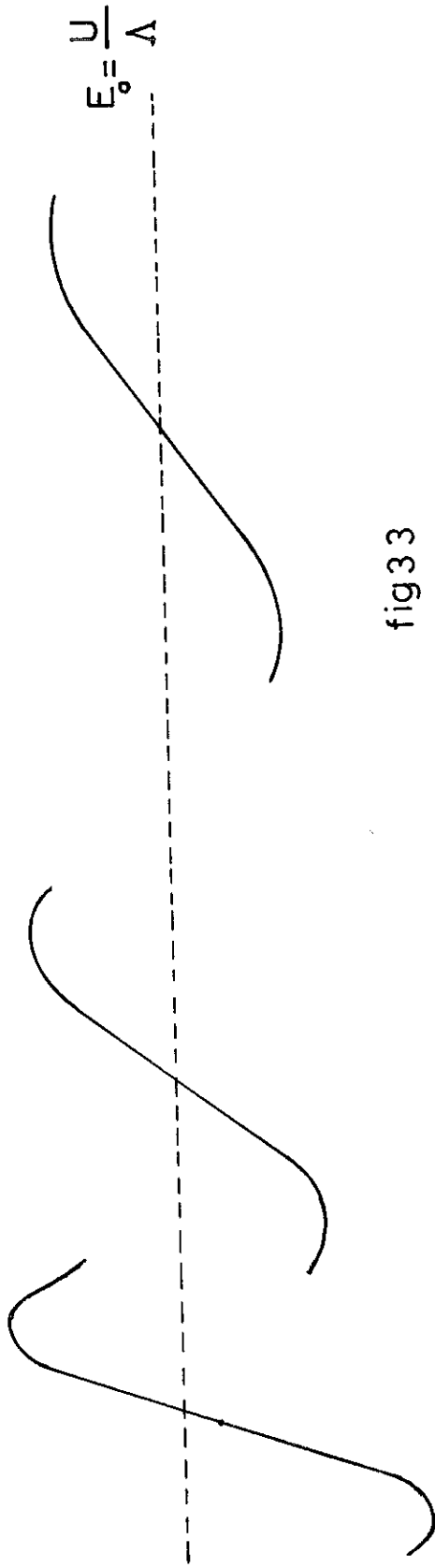


fig 33

$$\operatorname{div} E = \frac{4\pi\rho}{\epsilon}$$

$$\int_0^A E dx = U$$

La figure 33 représente $E(x)$ aux instants t_0, t_1, t_2 .

- les électrons (a) sont toujours entraînés par un champ électrique $E_{(a)}$ supérieur ou égal au champ appliqué $\frac{U}{\lambda}$; en fonction du temps la variation de $E_{(a)}$ dépend de la vitesse d'expansion du paquet d'électrons.

La figure 34 (a) représente le courant $i_{(a)}$ produit par les électrons (a) en fonction du temps. θ_1 est le temps de transit des électrons (a).

- Les électrons (b) sont entraînés par un champ légèrement croissant de valeur voisine de U/λ . La figure 34(b) représente le courant $i_{(b)}$ obtenu en fonction du temps. θ_2 est le temps de transit des électrons (b).

- Les électrons (c) sont soumis à un champ inférieur à $\frac{U}{\lambda}$. La figure 34(c) représente le courant $i_{(c)}$ en fonction du temps. θ_3 est le temps de transit des électrons (c).

Le courant total recueilli à l'anode est la somme des 3 courants $i_{(a)}, i_{(b)}, i_{(c)}$. La figure 34 montre la variation du courant total théorique en fonction du temps, ainsi que l'allure du courant expérimental.

En toute rigueur, c'est la valeur θ_2 qui devrait être prise comme temps moyen de transit de l'ensemble des électrons, cependant à cause du manque de définition de la queue de $i(t)$ expérimental, il est très difficile de le déterminer. Comme la variation du courant est assez abrupte après le maximum, nous ne

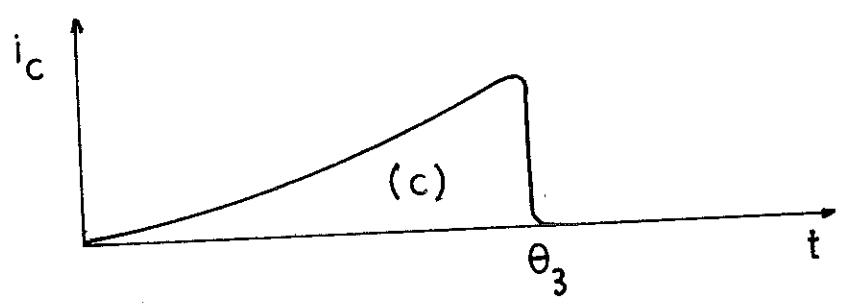
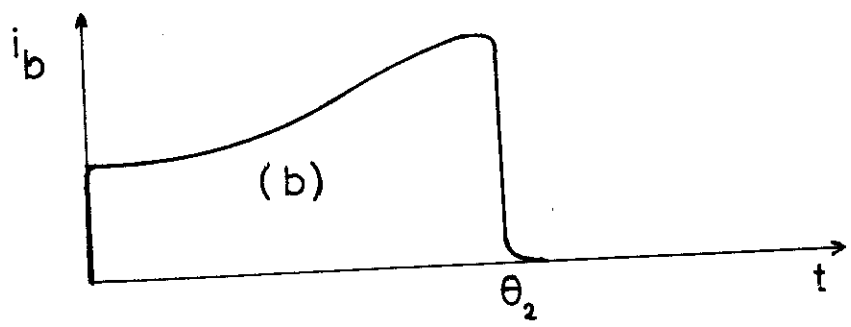
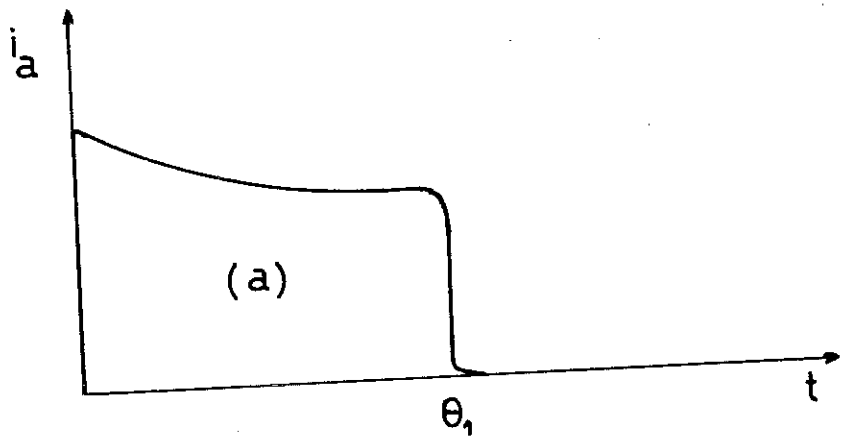
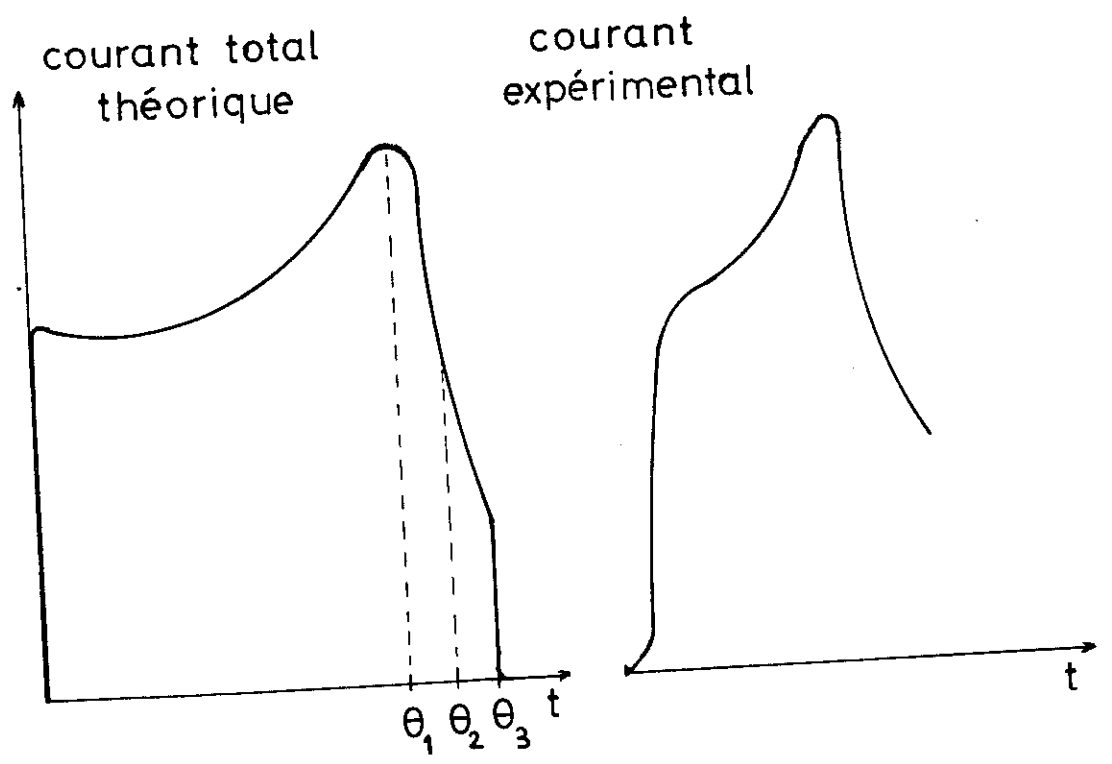


fig 34



commettons pas une grande erreur en prenant θ_1 , le temps du maximum de courant comme le temps de transit. De plus, comme l'écart entre θ_2 et θ_1 dépend essentiellement de la concentration électronique, les enregistrements ont toujours été effectués avec différents flux lumineux dont la valeur est réglée par une série de diaphragmes, et le calcul du temps de transit se fait avec la courbe $V_r(t)$ pour laquelle le flux est minimum.

Tout le raisonnement précédent est basé sur l'hypothèse d'un champ uniforme, quand il y a distorsion du champ l'aspect du courant peut être considérablement modifié. Nous avons constaté précédemment (2.2.2.) que les précautions prises pour notre cellule permettaient d'avoir un champ uniforme dans l'espace utile.

b) Constantes de temps du circuit de mesure :

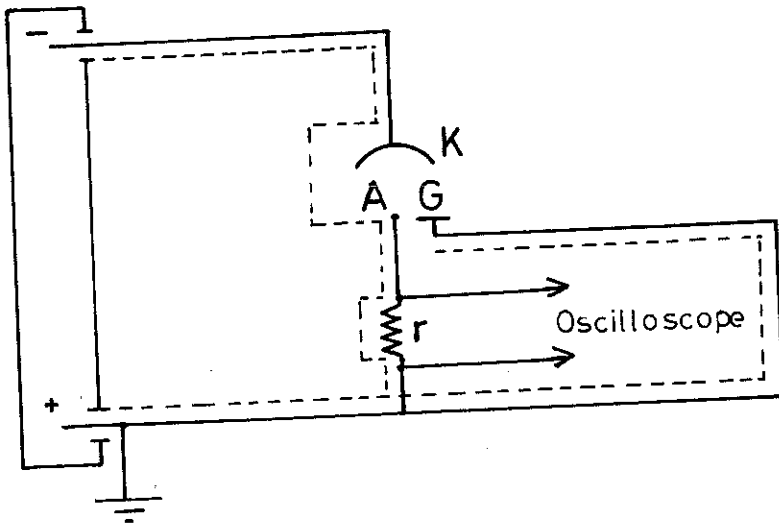
Le courant $i(t)$ produit par le mouvement des électrons dans la cellule photoélectrique fait apparaître une tension aux bornes de la résistance r insérée dans l'anode. La tension $V_r(t)$ est enregistrée photographiquement sur l'écran d'un oscilloscope.

Comme le temps de transit des électrons peut descendre jusqu'à des valeurs très faibles, de l'ordre de quelques dizaines de micro-secondes, une étude approfondie doit être faite sur la constante de temps du circuit de mesure pour en tenir compte dans le dépouillement des résultats.

Cette étude est faite en deux étapes :

- mesure directe de la constante de temps :

Dans une première étape, nous supposons que l'ensemble du circuit de mesure (résistance de charge, capacité des fils, résistance d'entrée de l'oscilloscope, capacités parasites) se comporte comme une résistance R en parallèle avec un conden-



K = cathode

A = anode

G = anneau de garde

r = résistance de charge
(1MΩ, 10MΩ, 100KΩ)

Montage expérimental

C_1 = capacité des fils

C_2 = capacité d'entrée de l'oscilloscope

r = résistance de charge

r' = résistance de l'oscilloscope

$$R = \frac{r r'}{r + r'}$$

$$C = C_1 + C_2$$

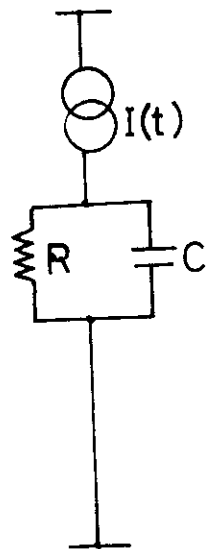
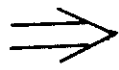
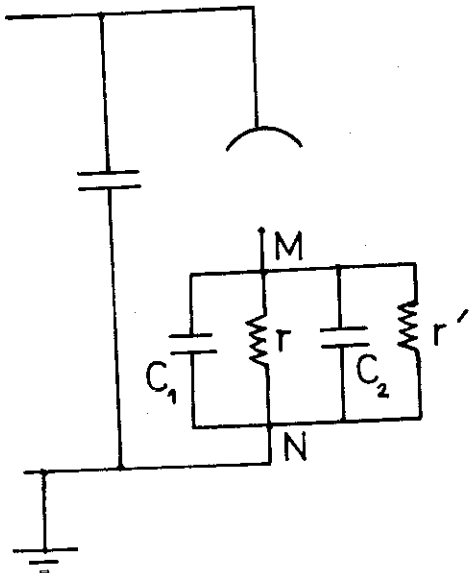


Schéma équivalent

fig 35

sateur C. La figure 35 représente le montage expérimental au point de vue câblage électrique et le schéma équivalent obtenu.

Pour mesurer la constante de temps nous appliquons aux bornes MN du montage (fig. 35) un signal électrique sous forme de créneau, la réponse pour les différentes charges r est une courbe de forme exponentielle.

Les valeurs trouvées sont :

$RC = 40 \mu s, 230 \mu s, 400 \mu s$ respectivement pour
 $r = 100 k\Omega, 1 M\Omega, 10 M\Omega$.

Aux valeurs de r correspondent les valeurs suivantes de la résistance équivalente.

$R = 91 k\Omega, 500 k\Omega, 910 k\Omega$

Nous constatons que le rapport des constantes de temps est approximativement égal au rapport des résistances équivalentes ceci confirme la validité de l'hypothèse d'un circuit RC simple.

- Vérification de la validité du circuit équivalent :

Nous avons ensuite mesuré la capacité apparente du montage vue des bornes de l'oscilloscope, la valeur trouvée est $300 pF$. En remplaçant les capacités par cette valeur, l'étude de la réponse en fréquence du circuit MN (figure 36) permet de vérifier si l'ensemble est assimilable à un circuit RC :

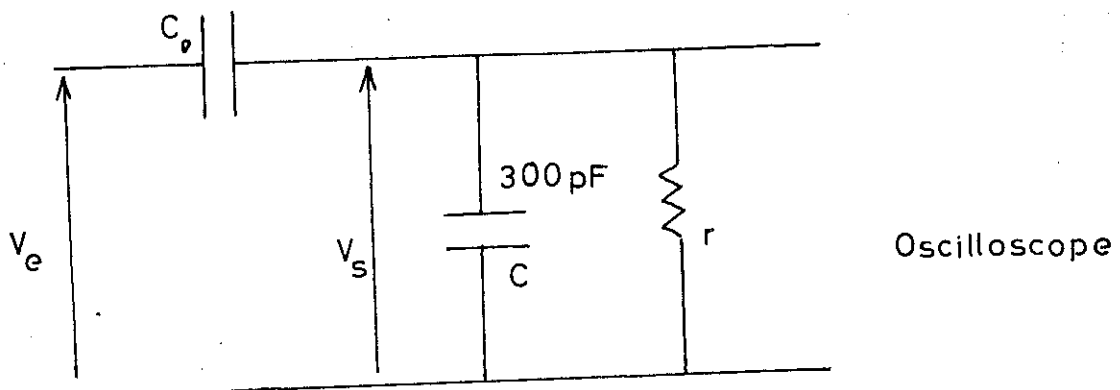


fig. 36

En appliquant une tension de fréquence variable f au circuit étudié à travers un condensateur C_0 , tel que :

$$\frac{1}{C_0 \cdot 2\pi f} \gg |Z|$$

Z étant l'impédance du circuit étudié.

$$Z = \frac{R}{1 + jRC \cdot 2\pi f}$$

Nous pouvons écrire :

$$V_e = \left(\frac{1}{jC_0 \cdot 2\pi f} + Z \right) I \approx \frac{I}{jC_0 \cdot 2\pi f}$$

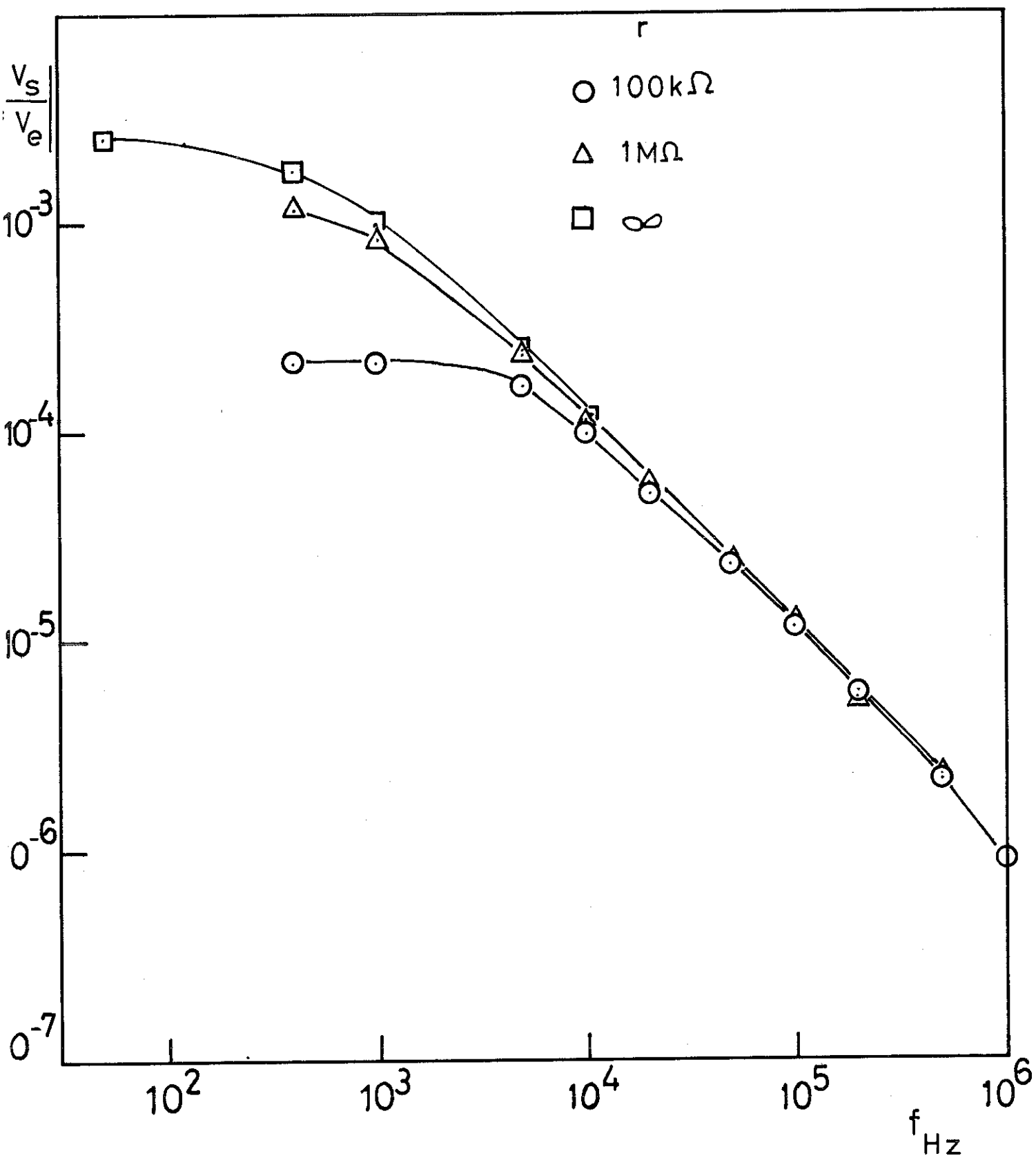
$$V_s = ZI$$

$$\left| \frac{V_s}{fV_e} \right| = 2\pi C_0 |Z| = \frac{2\pi C_0 R}{\sqrt{1 + R^2 C^2 4\pi^2 f^2}}$$

Les tensions sont mesurées avec un oscilloscope à temps de montée très faible. La variation de $\left| \frac{V_s}{fV_e} \right|$ en fonction de la fréquence exprime la variation de l'impédance en fonction de la fréquence, les valeurs expérimentales obtenues sont données sur la figure 37 pour différentes valeurs de la résistance de charge.

Si l'impédance Z est bien composée d'une résistance en parallèle avec un condensateur, toutes les courbes doivent se ramener à la courbe universelle par addition d'une constante

FIG. 37



$$\text{Log } y = \text{Log } \frac{1}{\sqrt{1 + f^2}}$$

La courbe $y(f)$ exprime la variation de l'impédance d'un circuit formé d'une résistance et d'un condensateur en parallèles. La figure 38 montre que les points expérimentaux se placent bien sur cette courbe. Le circuit de mesure est bien un circuit RC dont les constantes de temps pour différentes valeurs de r sont déterminées ci-dessus.

r	100 k Ω	1 M Ω	10 M Ω
Constante de temps RC	40 μ S	230 μ S	400 μ S

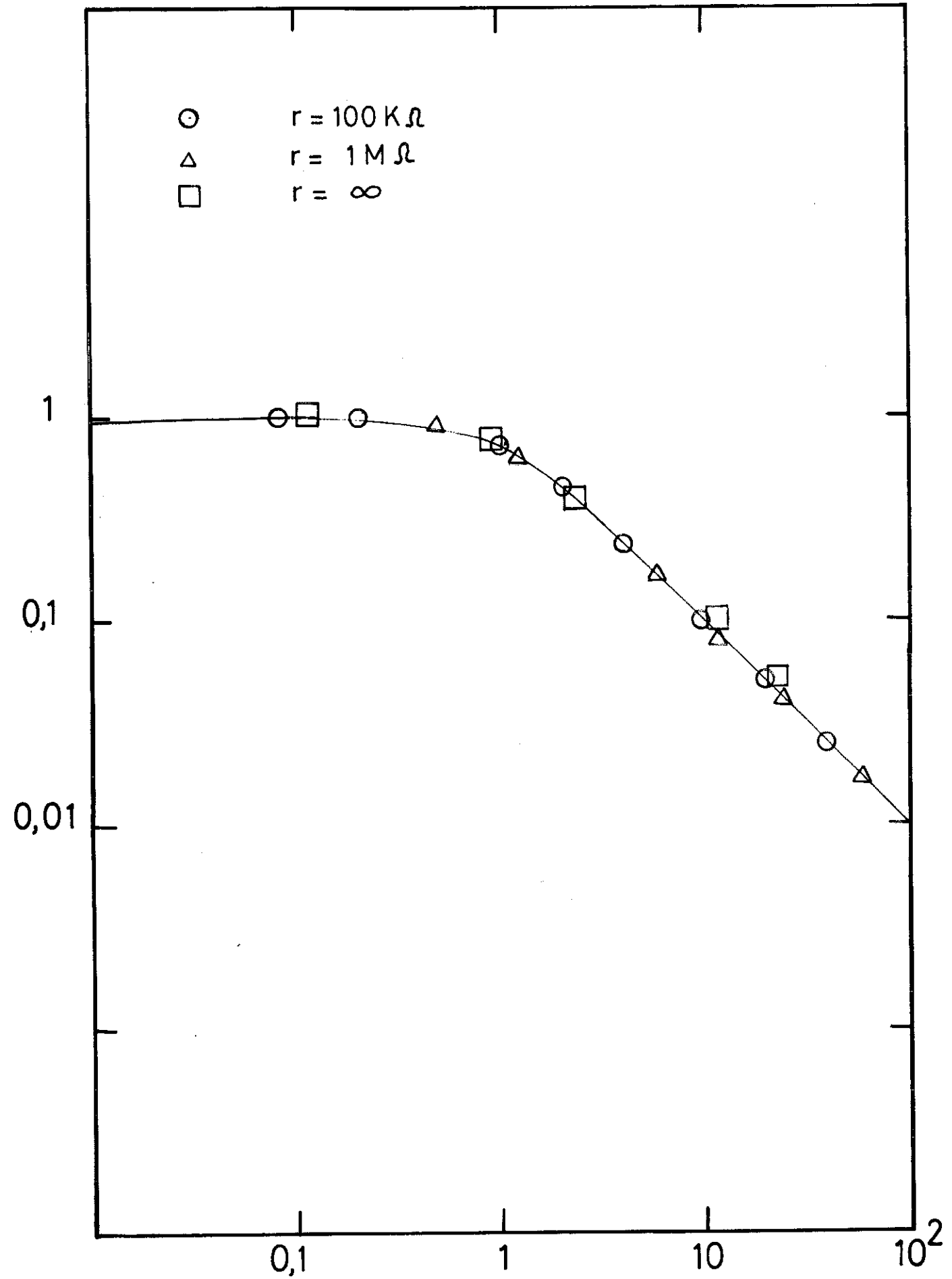
c) Etude de la réponse $V_r(t)$:

Les figures 39 montrent un enregistrement typique obtenu de $V_r(t)$ et le courant $I(t)$ déduit par construction graphique à partir de l'équation :

$$I(t) = \frac{1}{R} \left[V_r(t) + RC \frac{dV_r(t)}{dt} \right]$$

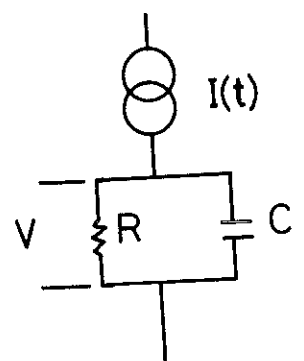
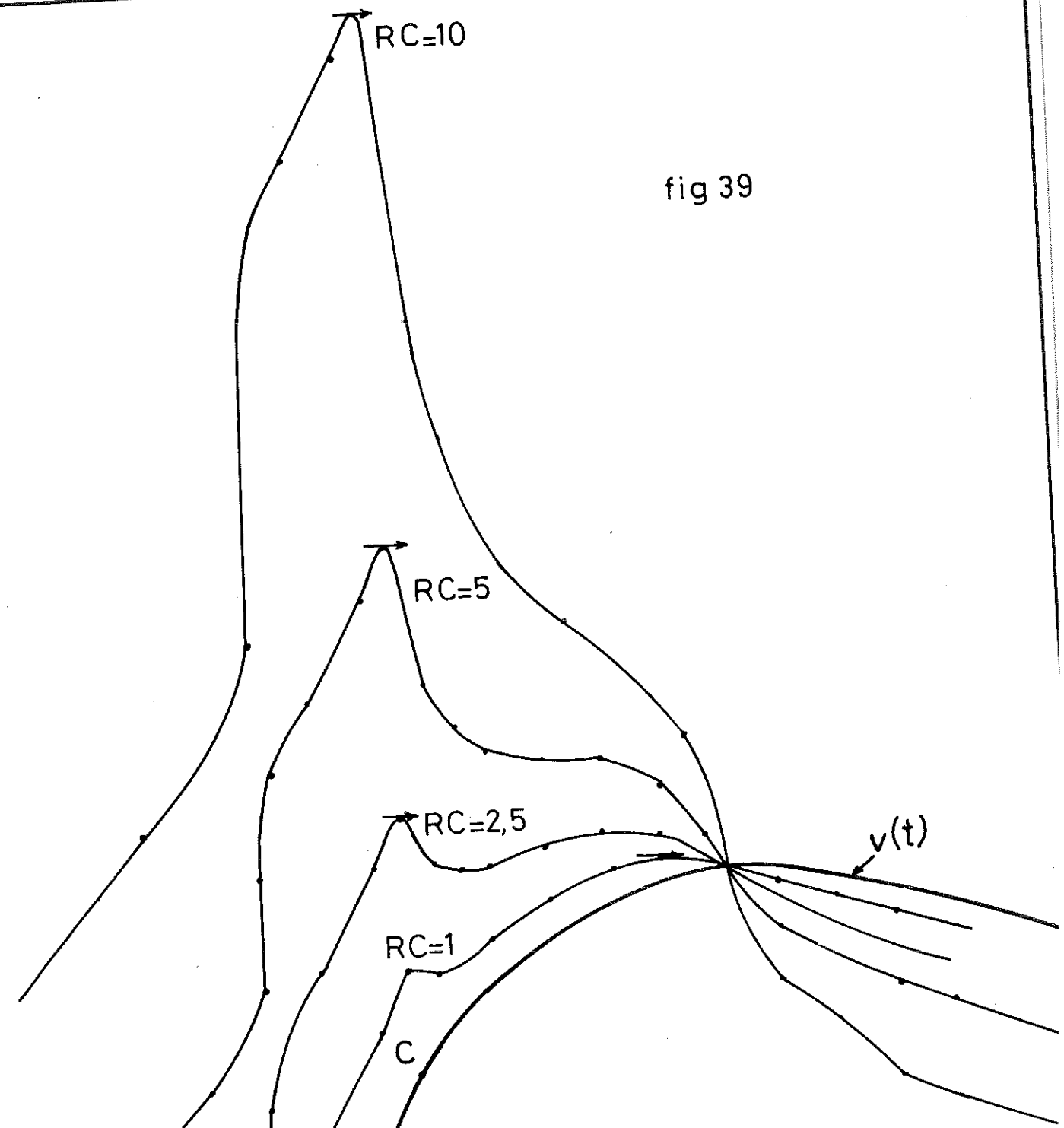
- d'après ces courbes nous constatons que lorsque la constante de temps est supérieure environ à 2,5 unités, en prenant pour unité de temps celle de $V_r(t)$, le maximum du courant $I(t)$ correspond au point C de $V_r(t)$ où la dérivée est maximale. Quand la constante de temps est faible par rapport à l'unité, la courbe de courant a la même forme que la courbe de tension, le maximum de courant se produit au même instant que le maximum de $V_r(t)$.

fig 38



V
I

fig 39



$$I(t) = 1/R(V + RC \cdot dV/dt)$$

— 1 unité

Quand la constante de temps est inférieure à la valeur précédente le maximum de $I(t)$ ne correspond plus au maximum de pente de $V_r(t)$, il est nécessaire de faire une interpolation en supposant qu'à partir du point C, la courbe $V_r(t)$ est sinusoïdale.

L'interpolation par une courbe sinusoïdale se justifie par le fait que la fonction est simple, qu'elle est nulle en C à l'instant t_1 , qu'elle présente un maximum à l'instant t_2 et qu'en plus la courbe a un point d'inflexion à l'origine.

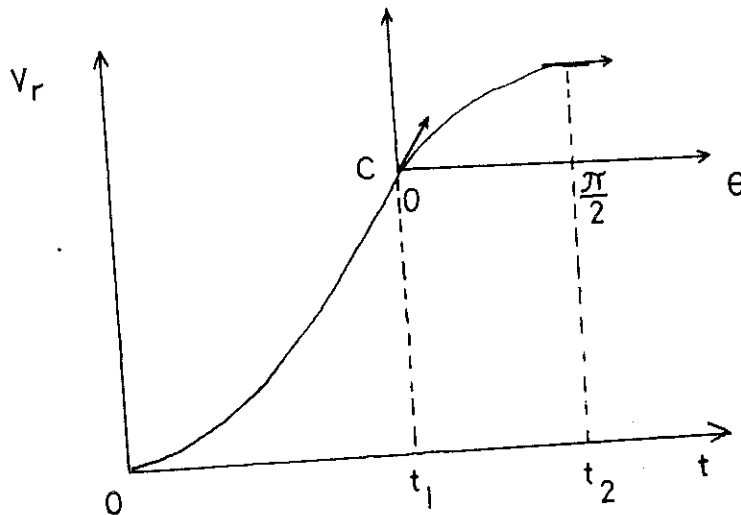


fig. 40

En transportant l'origine en C et en posant :

$$t_2 - t_1 = \frac{\pi}{2} \quad ; \quad \theta = \frac{t - t_1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\pi}{2}$$

Nous avons :

$$V_r(\theta) = \sin \theta, \quad \frac{dV_r}{dt} = \frac{1}{t_2 - t_1} \cdot \frac{\pi}{2} \cos \theta$$

$$I(t) = \frac{1}{R} \left[V_r(t) + RC \frac{dV_r(t)}{dt} \right]$$

$$= \frac{1}{R} \left[\sin \theta + \frac{RC}{t_2 - t_1} \frac{\pi}{2} \cos \theta \right]$$

Le maximum de $I(t)$ est donc obtenu pour :

$$t = t_1 + (t_2 - t_1) \frac{2}{\pi} \arctg \frac{2(t_2 - t_1)}{\pi RC}$$

C'est à l'aide de cette expression du temps de transit que sont exploités les résultats expérimentaux (3e partie).

d) Emission secondaire :

L'analyse des courbes est rendue difficile quand il y a la production d'électrons secondaires sur l'anode et l'anneau de garde. En effet, sans émission secondaire les courbes $V_r(t)$ relevées aux bornes d'une résistance de charge insérée soit dans le circuit de l'anneau de garde, soit dans le circuit anodique, présente une variation régulière, le maximum de pente peut être bien déterminé. Quand il y a émission secondaire il peut y avoir plusieurs maxima. Le phénomène se produit dans un certain domaine limité de champ électrique pour une densité gazeuse donnée, ainsi à 4,26 K, avec $n = 11,5 \cdot 10^{20}$ at/cm³, l'émission secondaire se manifeste à 60 V/cm et disparaît vers 120 V/cm. C'est le même phénomène qui se passe dans les tubes électroniques, les cellules photomultiplicatrices.

Les figures 41, 42, 43, montrent les enregistrements de quelques cas typiques rencontrés. Les courbes $V_r(t)$ sont relevées soit avec l'anode seule, l'anneau de garde relié à la source H.T., soit avec l'anneau de garde seul, l'anode reliée à la source H.T., soit enfin, avec l'anode et l'anneau de garde reliés et l'ensemble débitant sur la résistance r de charge.

EMISSION SECONDAIRE

N° d'enregistrement

396 bis

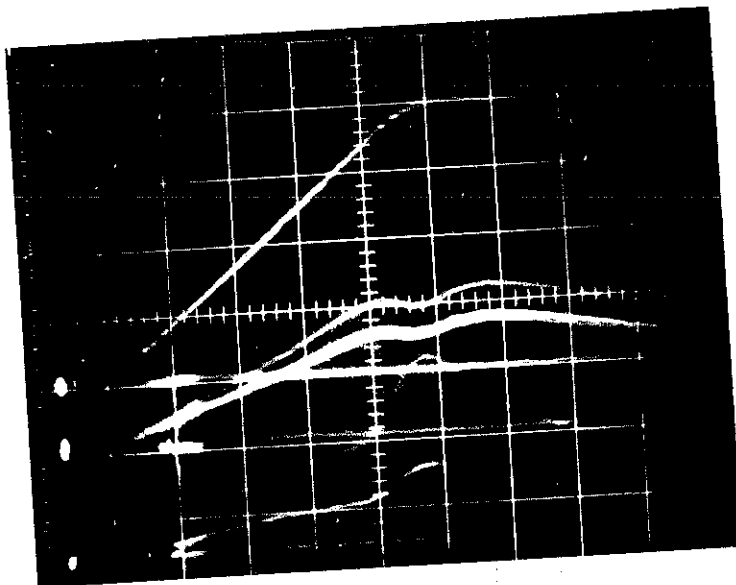


FIG. 41

— 1/ $V_r(t)$ total A + G— 2/ $V_r(t)$ anode A— 3/ $V_r(t)$ a. de garde G

E = 80 V/cm	RC = 40 μ s	X / 1 cm = 5 μ s
T = 4.26 K	n = $6.3 \cdot 10^{20}$ at/cm ³	Y / 1 cm = 0.5 mV

405bis

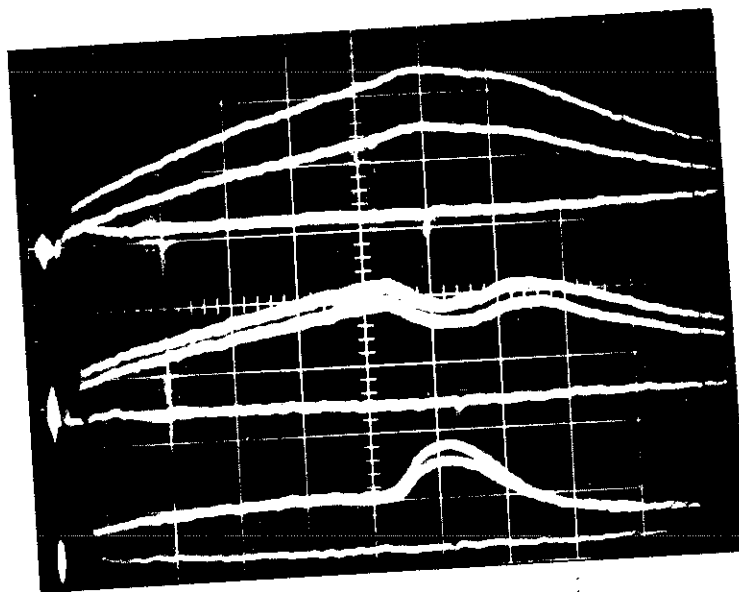


FIG. 42

- 1/ $V_r(t)$ total A + G- 2/ $V_r(t)$ anode A- 3/ $V_r(t)$ a. de garde G

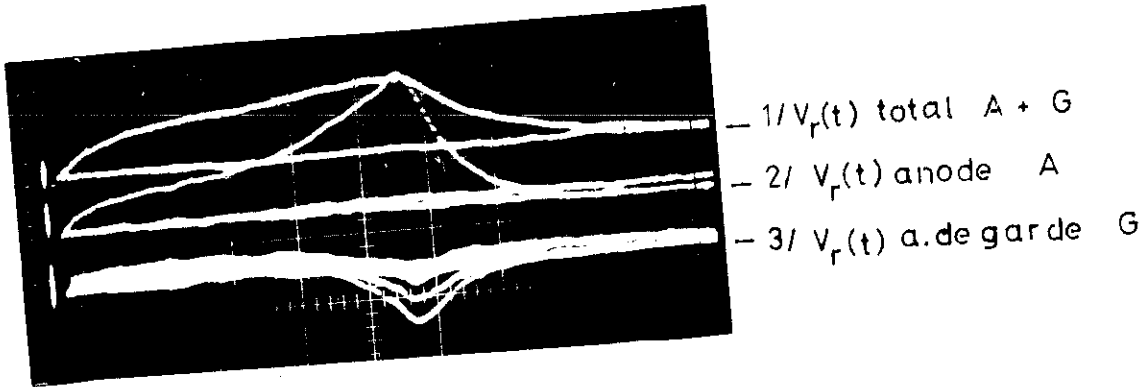
E = 80 V/cm	RC = 40 μ s	X / 1 cm = 20 μ s
T = 4.26 K	n = $10.2 \cdot 10^{20}$ at/cm ³	Y / 1 cm = 0.2 mV

EMISSION SECONDAIRE

FIG.43

N° d'enregistrement

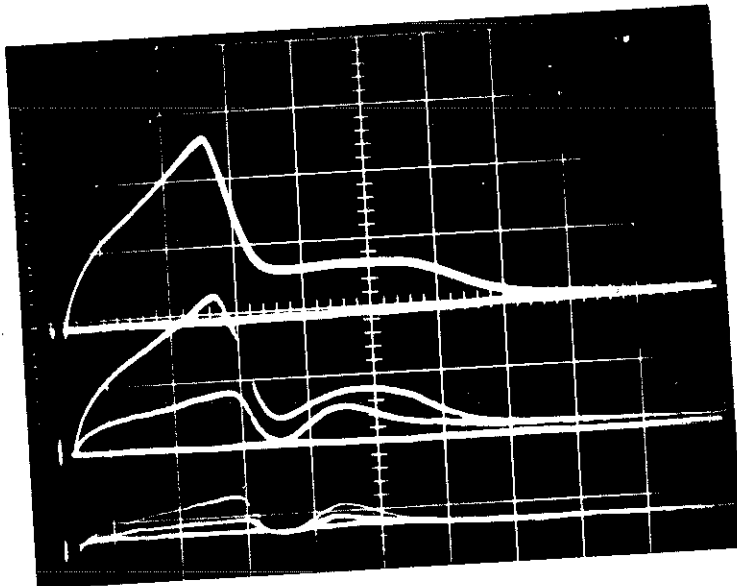
413



$E = 240 \text{ V/cm}$ $T = 4.26 \text{ K}$	$RC = 40 \mu\text{s}$ $n = 13 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$	$X / 1\text{cm} = 0.1 \text{ ms}$ $Y / 1\text{cm} = 0.2 \text{ mV}$
--	---	--

408

FIG.44



$V_r(t)$ anode

- 1 / Diaphragme $\phi = 10 \text{ mm}$
- 2 / " 6 mm et 4 mm
- 3 / " 2 mm et 1 mm

$E = 72 \text{ V/cm}$ $T = 4.26 \text{ K}$	$RC = 40 \mu\text{s}$ $n = 11.13 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$	$X / 1\text{cm} = 0.1 \text{ ms}$ $Y / 1\text{cm} = 0.5 \text{ mV}$
---	--	--

1er cas : Sur la figure 41, nous constatons que les électrons en arrivant à l'anode créent des électrons secondaires qui vont sur l'anneau de garde, ce qui explique la brusque variation du courant de ce dernier.

2e cas : Figure 42. Le deuxième cas est semblable au premier avec la seule différence que la variation du courant anodique est plus accentué.

3e cas : Figure 43. Pour ce dernier cas, c'est le phénomène inverse qui se produit : l'anneau de garde émet des électrons vers l'anode.

La figure 44 montre l'influence du flux lumineux sur l'émission secondaire.

Sans une analyse précise du mouvement des charges dans les différents cas cités, il est difficile de calculer la mobilité dans ces conditions, heureusement le domaine de champ électrique où se produit l'émission secondaire est assez limité et par continuité avec les valeurs environnantes, il est possible de déterminer une valeur probable de mobilité, elle correspond bien en général au temps d'arrivée des électrons cathodiques sur l'anode, c'est-à-dire au premier maximum de $i(t)$, en tenant compte des éventuelles corrections dues aux valeurs des constantes de temps du circuit de mesure.

TROISIEME PARTIE

RESULTATS EXPERIMENTAUX ET INTERPRETATION

Après ouverture, la cellule photoélectrique a fonctionné pendant trois mois à la température de l'hélium liquide et nous a fourni une grande quantité d'informations dont nous allons exposer l'essentiel et interpréter les résultats après avoir analysé les erreurs qui sont susceptibles de fausser les mesures.

- Les températures choisies pour l'étude sont :

2,7 K - 3 K - 3,25 K - 3,45 K - 3,75 K - 4,26 K pour l'hélium gazeux,
2,17 K et 4,2 K pour l'hélium liquide.

- La pression dans l'enceinte d'étude varie de quelques torr jusqu'à la pression atmosphérique,

- Le champ électrique varie de quelques V/cm jusqu'à 2400 V/cm.

3.1. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

3.1.1. Précision de la mesure - Critique du montage expérimental :

a) Temps de transit : Les figures (45-50) montrent quelques exemples d'enregistrements effectués. Le temps de transit est calculé à partir de ces enregistrements par la mesure de l'intervalle qui sépare le déclenchement du flash et le maximum de courant déterminé suivant le procédé exposé dans 2.3.5.

L'erreur de mesure sur le temps de transit est grande pour de multiples causes dont certaines pourront être éliminées et certaines autres diminuées ultérieurement.

- L'enregistrement photographique direct du phénomène sur l'écran de l'oscilloscope avec des films Polaroid est commode pour la rapidité de la mesure. Cette rapidité est nécessaire dans

He⁴ Gazeux

enregistrements

372

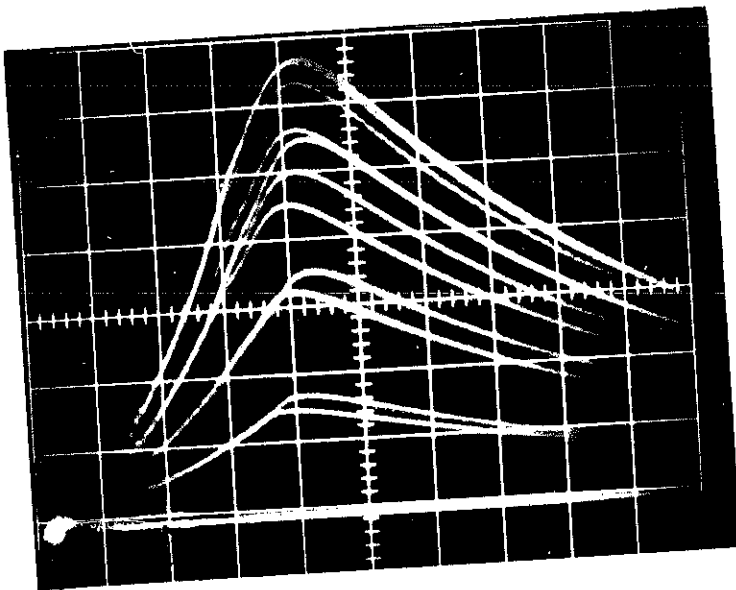


FIG. 45

$$E = 120 \text{ V/CM}$$

$$T = 4.24 \text{ K}$$

$$n = 3.46 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$$

$$RC = 40 \mu\text{s}$$

$$X/1\text{cm} = 5 \mu\text{s}$$

$$Y/1\text{cm} = 5 \text{ mV}$$

340

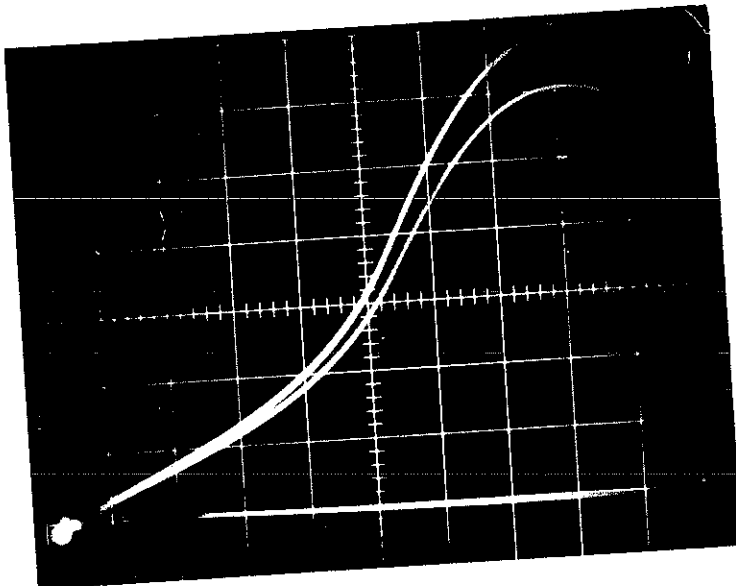


FIG. 46

$$E = 240 \text{ V/CM}$$

$$T = 4.26 \text{ K}$$

$$n = 11.7 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$$

$$RC = 40 \mu\text{s}$$

$$X/1\text{cm} = 10 \mu\text{s}$$

$$Y/1\text{cm} = 5 \text{ mV}$$

424

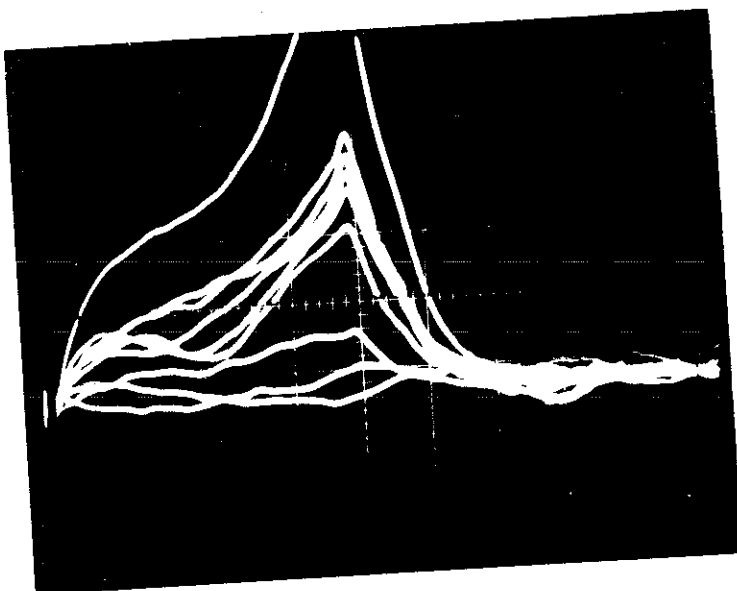


FIG. 47

$$E = 2400 \text{ V/CM}$$

$$T = 4.2 \text{ K}$$

$$n = 21.2 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$$

$$RC = 400 \mu\text{s}$$

$$X/1\text{cm} = 1 \text{ ms}$$

$$Y/1\text{cm} = 1 \text{ mV}$$

He⁴ Liquide

d'enregistrement

89

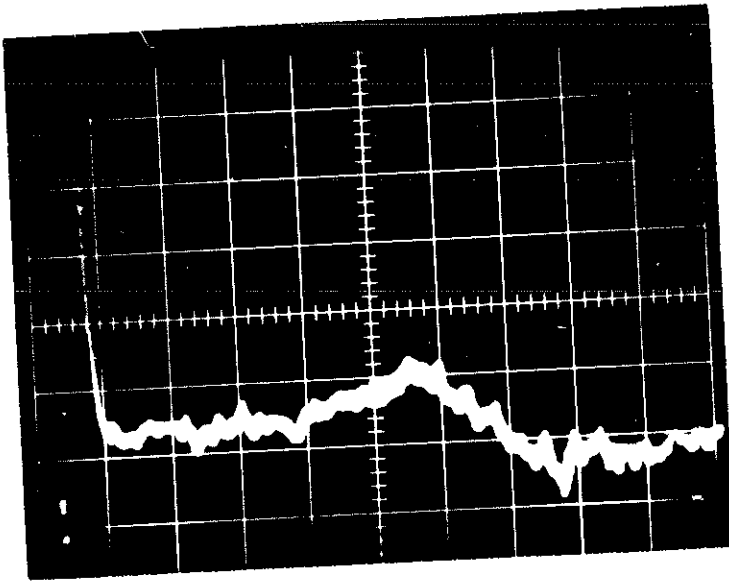


FIG. 48

E	=	2240 V/cm
T	=	4.2 K
n	=	$19 \cdot 10^{21}$ at/cm ³
RC	=	230 μs
X / 1cm	=	5 ms
Y / 1cm	=	0.1 mV

91

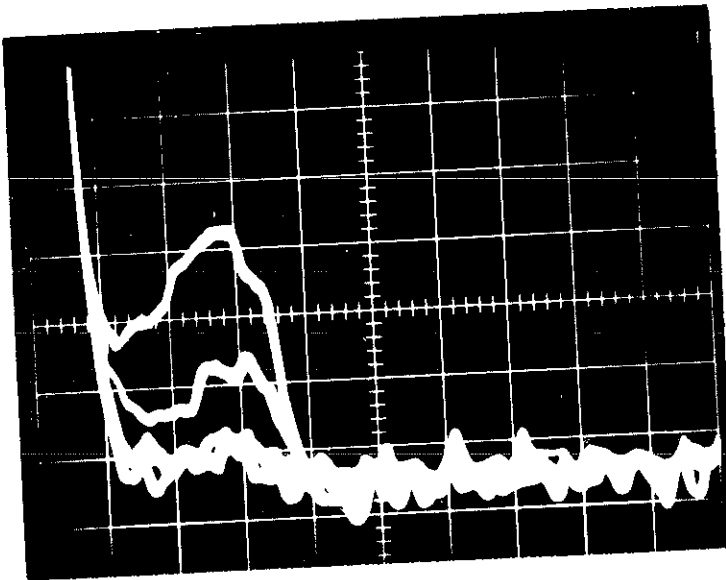


FIG. 49

E	=	2240 V/cm
T	=	4.2 K
n	=	$19 \cdot 10^{21}$ at/cm ³
RC	=	230 μs
X / 1cm	=	10 ms
Y / 1cm	=	0.1 mV

He⁴ Superfluide

184

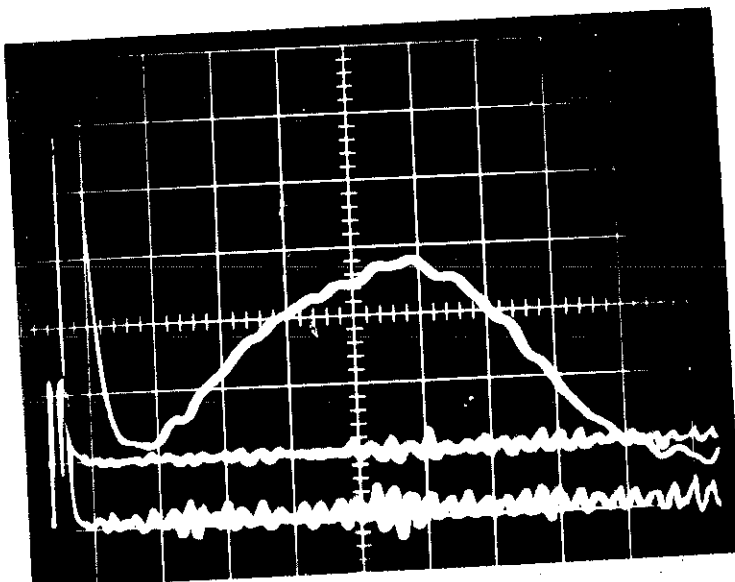


FIG. 50

E	=	1200 V/cm
T	=	2.17 K
n	=	$1.5 \cdot 10^{20}$ at/cm ³
RC	=	400 μs
X / 1cm	=	5 ms
Y / 1cm	=	0.2 mV

un cas comme le nôtre quand il y a un vaste domaine à explorer et où la direction de l'expérience est fréquemment modifiée d'après les informations reçues. L'inconvénient majeur de ce système est la difficulté pratique d'agrandir la surface utile pour faire des mesures de longueur.

Nous avons évalué le temps de transit à partir de photographies obtenues sans agrandissement à cause du nombre important de points relevés (plus d'un millier de points).

- L'erreur due à l'émission secondaire est aussi importante, il est possible de diminuer cette erreur par une construction plus soignée de la cellule photoémissive, une analyse théorique plus serrée du phénomène ainsi que l'enregistrement systématique du courant de l'anneau de garde. L'émission secondaire est inhérente à ce système à deux électrodes, elle ne peut être éliminée que par l'interposition des grilles dans l'espace inter-électrode .

Nous estimons l'erreur dans la détermination du temps à 10 % en moyenne, elle peut être plus grande ou plus petite suivant les enregistrements.

b) Détermination de la distance : La distance inter-électrode est mal définie avec la cellule photoémissive que nous avons utilisée. L'anode en deux parties est imparfaite car les deux parties ne sont pas dans un même plan. Ceci est dû à notre inexpérience dans le domaine de la construction des tubes électroniques, l'erreur que nous avons commise est d'attacher trop d'importance à l'homogénéité de la surface photoémissive, laquelle a obligé le constructeur à proposer cette solution dont nous n'avons pas saisi d'emblée l'importance. En effet, en plus du manque de définition de la distance, l'anode en deux parties a pour conséquence une distorsion supplémentaire du champ électrique.

Cette imperfection qui néanmoins ne fausse pas trop les résultats, est remédiée par un autre procédé de fabrication .

de la cellule. Le disque anodique, placé sur le même plan que l'anneau de garde, possède une petite rainure circulaire vers le bord dans laquelle est mise la quantité d'antimoine nécessaire au dépôt. La couche photosensible est moins homogène que dans l'ancienne construction mais par contre la géométrie du système est plus simple et le champ est moins déformé. Nous disposons actuellement de ces cellules perfectionnées.

Nous avons adopté comme distance de parcours 12,5 mm, valeur qui est la moyenne des positions extrêmes de l'anode et compte tenu de la contraction des éléments à très basse température, cette dernière est d'ailleurs faible (0,17 mm).

L'erreur sur la distance interélectrode est de 5 %, elle est quand même moins importante que l'erreur commise dans la détermination du temps.

c) Champ électrique : La figure 25 montre que le champ électrique est assez uniforme dans l'espace interélectrode à l'exception d'un petit domaine qui se trouve au bord de l'anode. En considérant l'ensemble des autres imperfections du montage, nous n'avons pas cru utile actuellement de tenir compte de la distorsion du champ en nous réservant ce travail pour l'analyse du mouvement des électrons dans les cellules améliorées. La mesure de la tension aux bornes des électrodes est bien plus précise que celles du temps et de la distance.

d) Autres causes d'erreur : Les autres causes d'erreur proviennent des mesures de température et de pression, elles sont faibles par rapport aux erreurs énumérées en a et b.

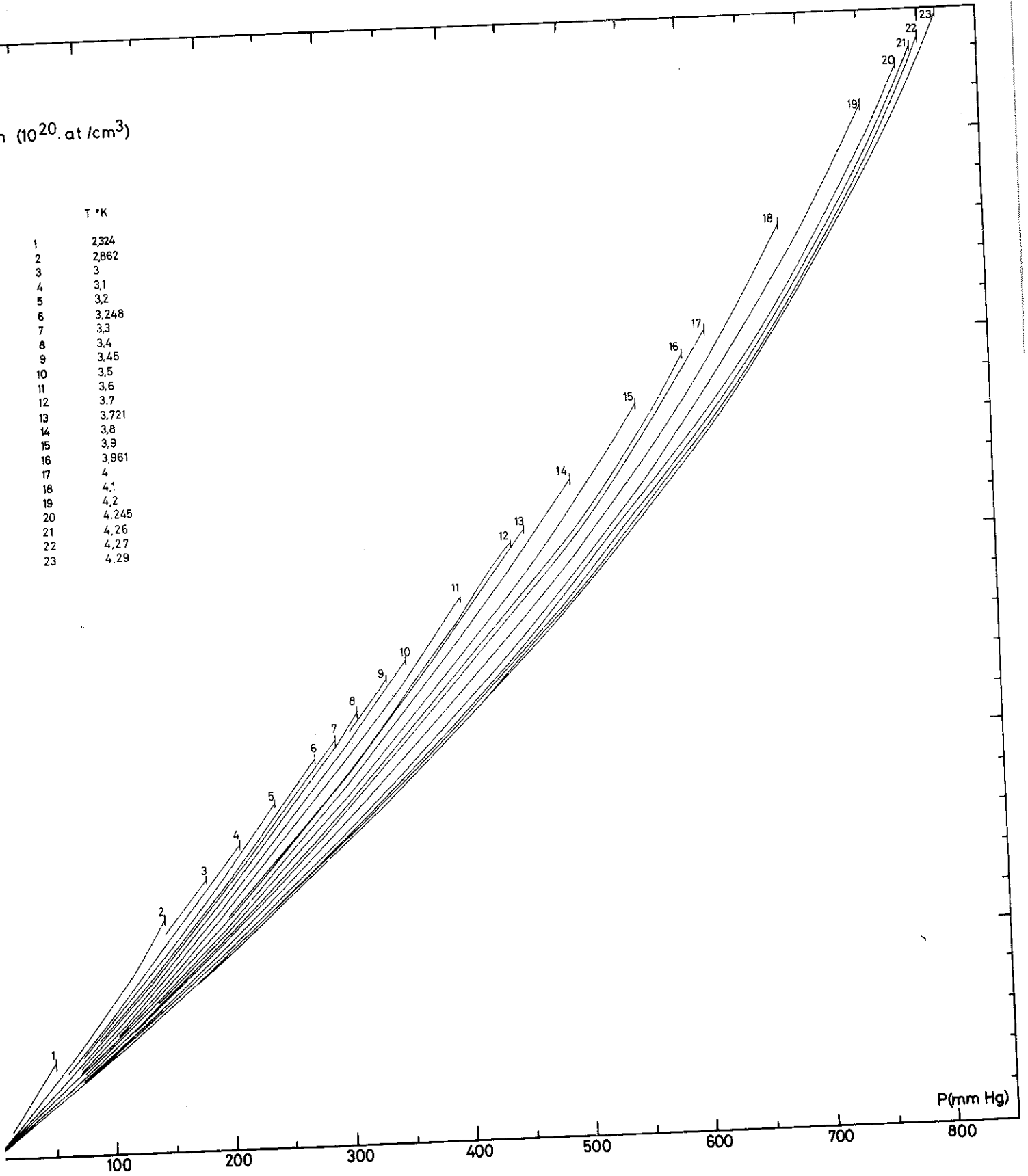
Cependant dans les cas où nous avons besoin du nombre n d'atomes par cm^3 , une erreur de 2 % à 3 % s'introduit dans les résultats car n est obtenu :

- soit à partir des isothermes expérimentaux $n(p)$

FIG. 51

n (10^{20} at/cm³)

	T *K
1	2,324
2	2,862
3	3
4	3,1
5	3,2
6	3,248
7	3,3
8	3,4
9	3,45
10	3,5
11	3,6
12	3,7
13	3,721
14	3,8
15	3,9
16	3,961
17	4
18	4,1
19	4,2
20	4,245
21	4,26
22	4,27
23	4,29



- soit à partir des courbes calculées en prenant comme équation d'état :

$$p = nkT (1 + Bn)$$

où B est le second coefficient du viriel en cm^3 par molécule.

La figure 51 représente le réseau de courbes que nous avons utilisé pour la détermination de n .

Les isothermes 4,245 K - 3,721 K - 3,1 K sont donnés par KEESON, KRAAK, WALSTRA et KISTEMAKER (22).

Les isothermes 3,961 K - 3,248 K - 2,862 K - 2,324 sont donnés par KELLER (23). Les autres sont obtenus soit par interpolation, soit par calcul en prenant comme valeurs de B celles données par BOYD et LARSEN (24).

e) Erreur sur la mobilité absolue : Compte tenu de l'ensemble des considérations précédentes, l'erreur commise dans nos mesures serait de l'ordre de 20 %. Ce chiffre peut sembler grand mais cette marge d'erreur est courante dans les études de mobilité utilisant des méthodes expérimentales autres que celles préconisées par TYNDALL et POWELL exposée en 1.3.1. Ainsi LEVINE et SANDERS (8) ont donné leurs résultats à 25 % dans leur premier article et 20 % dans leur second. Les résultats donnés par HARRISON et SPRINGETT (9) qui utilisent la méthode des deux portes de TYNDALL - POWELL sont à 10 %.

- Erreur sur la mobilité relative : En ce qui concerne la mobilité relative, la précision est de l'ordre de 15 % dans notre cas. Les auteurs que nous avons cités prennent comme erreur en mobilité relative la moitié de leur erreur en mobilité absolue tandis que nous pensons qu'il est plus raisonnable de prendre 15 % étant donné que la mobilité varie dans un intervalle de $10^4 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

3.1.2. Courbes expérimentales :

a) Mobilité à champ nul (figures 52-53-54) :

La mobilité à champ nul est obtenue à partir des valeurs mesurées à faible champ et extrapolées vers zéro. Les difficultés de cette détermination seront exposées en 3.2.1. L'extrapolation est effectuée sur la courbe $V_d(E)$ pour chaque valeur de la pression.

La figure 52 représente la variation de la mobilité en fonction de P/P_s (rapport entre la pression et la pression de vapeur saturante) pour différentes températures.

Comme nous le montrerons ultérieurement, la mobilité en champ faible, d'après la loi classique dépend de n , nombre d'atomes par cm^3 , et varie comme $T^{-1/2}$ toutes les courbes de mobilité peuvent se ramener à une courbe universelle.

C'est ce que montrent les courbes des figures 53 et 54.

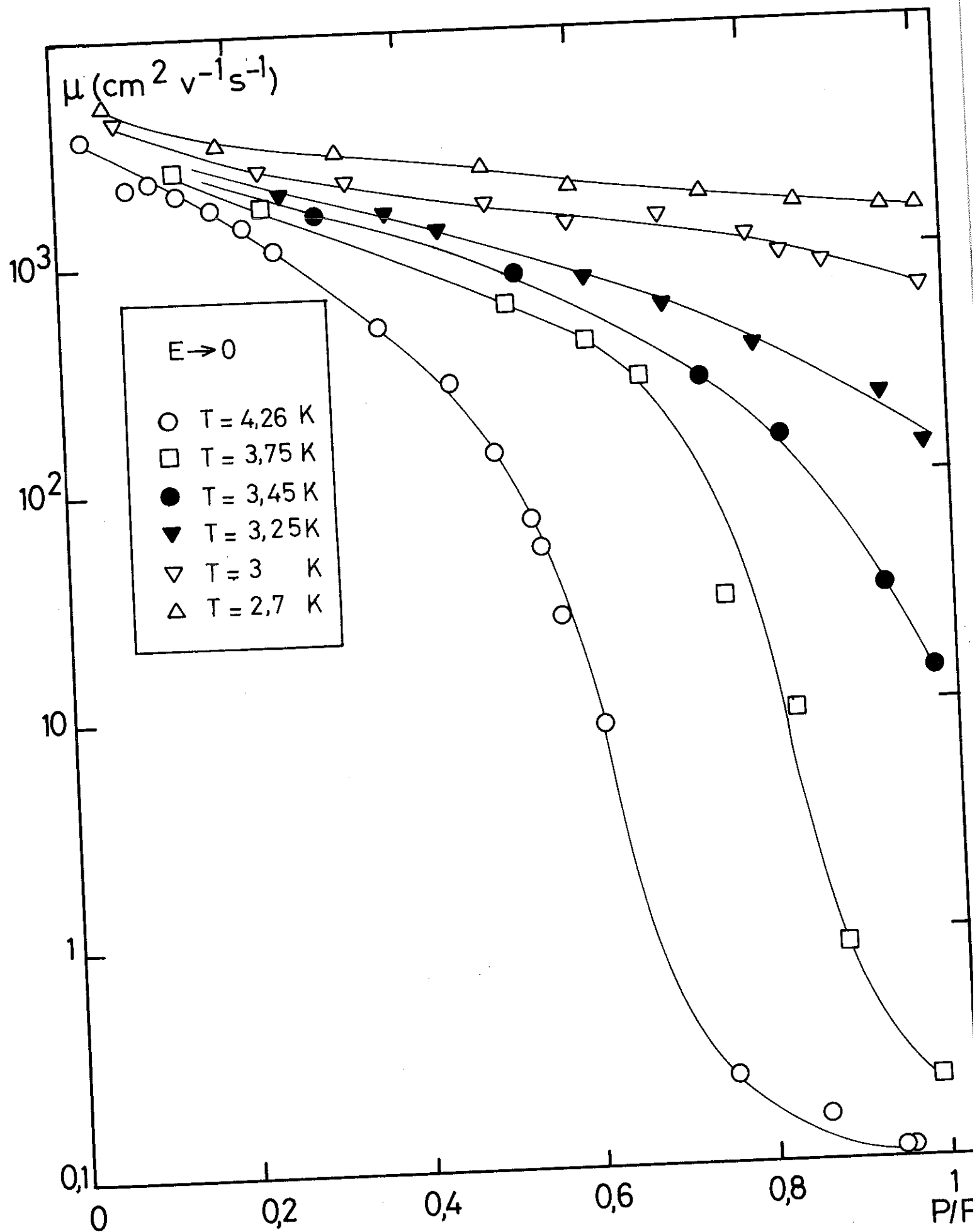
b) Mobilité en fonction du champ électrique (55-56-57)

La mobilité varie en fonction du champ électrique d'une façon très différente suivant les domaines de densité. Nous distinguerons trois régions :

- Région d'électron libre. La mobilité, dont nous étudierons ultérieurement les lois de variation, décroît quand le champ électrique croît. Cette région s'étend jusqu'à $n = 5,10^{20}$ at/cm^3 . Les figures 55 et 56 montrent les différentes courbes obtenues quand E varie pour $T = 4,26$ K et 3 K.

- Région de transition. Dans cette région la mobilité varie en sens inverse ; elle croît avec le champ électrique. C'est ce que montrent les figures 57-58 pour $T = 4,26$ K et 3,45 K. Le domaine de transition s'étend jusqu'à $n = 1,6 \cdot 10^{21}$ at/cm^3 .

FIG. 52



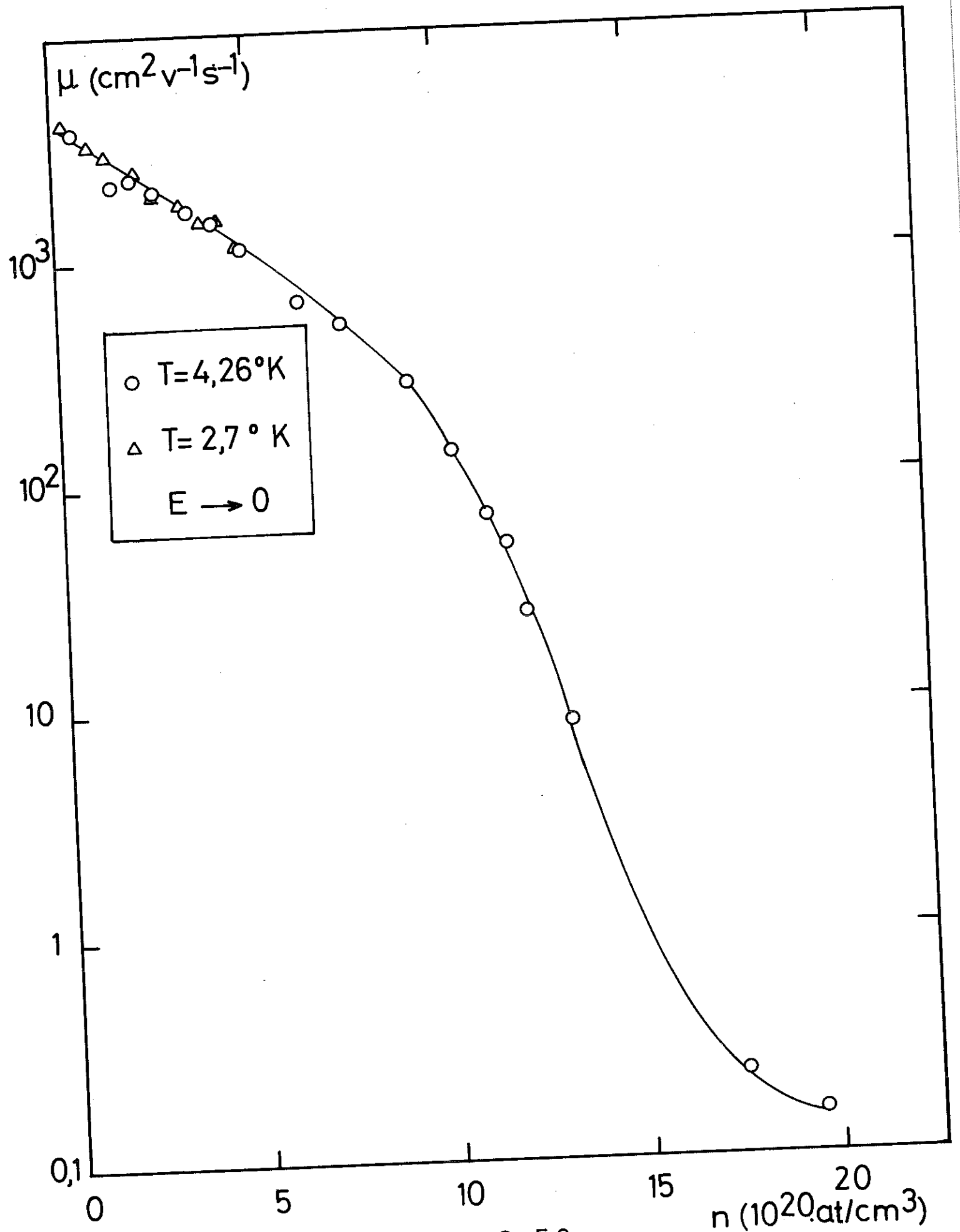


FIG. 53

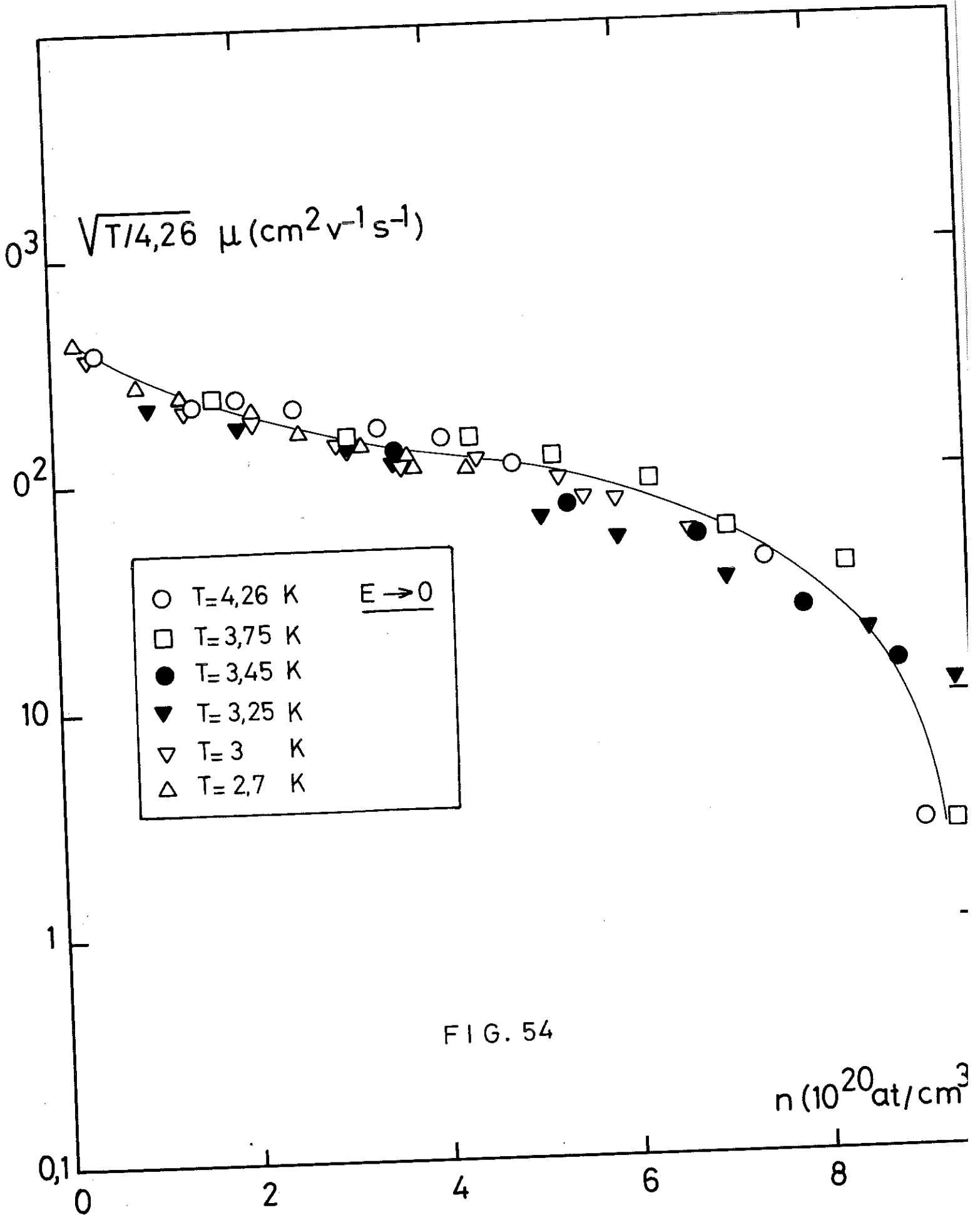
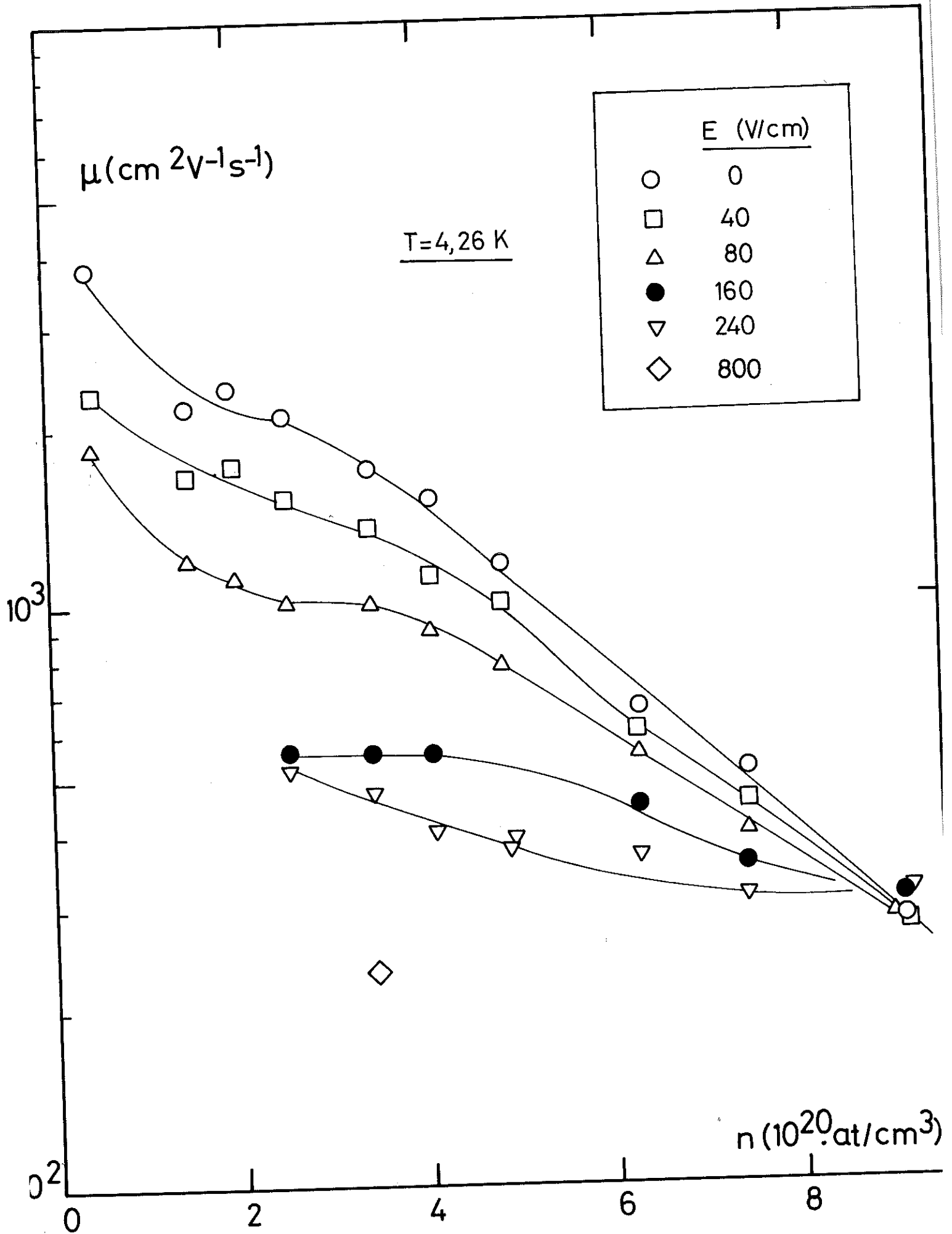
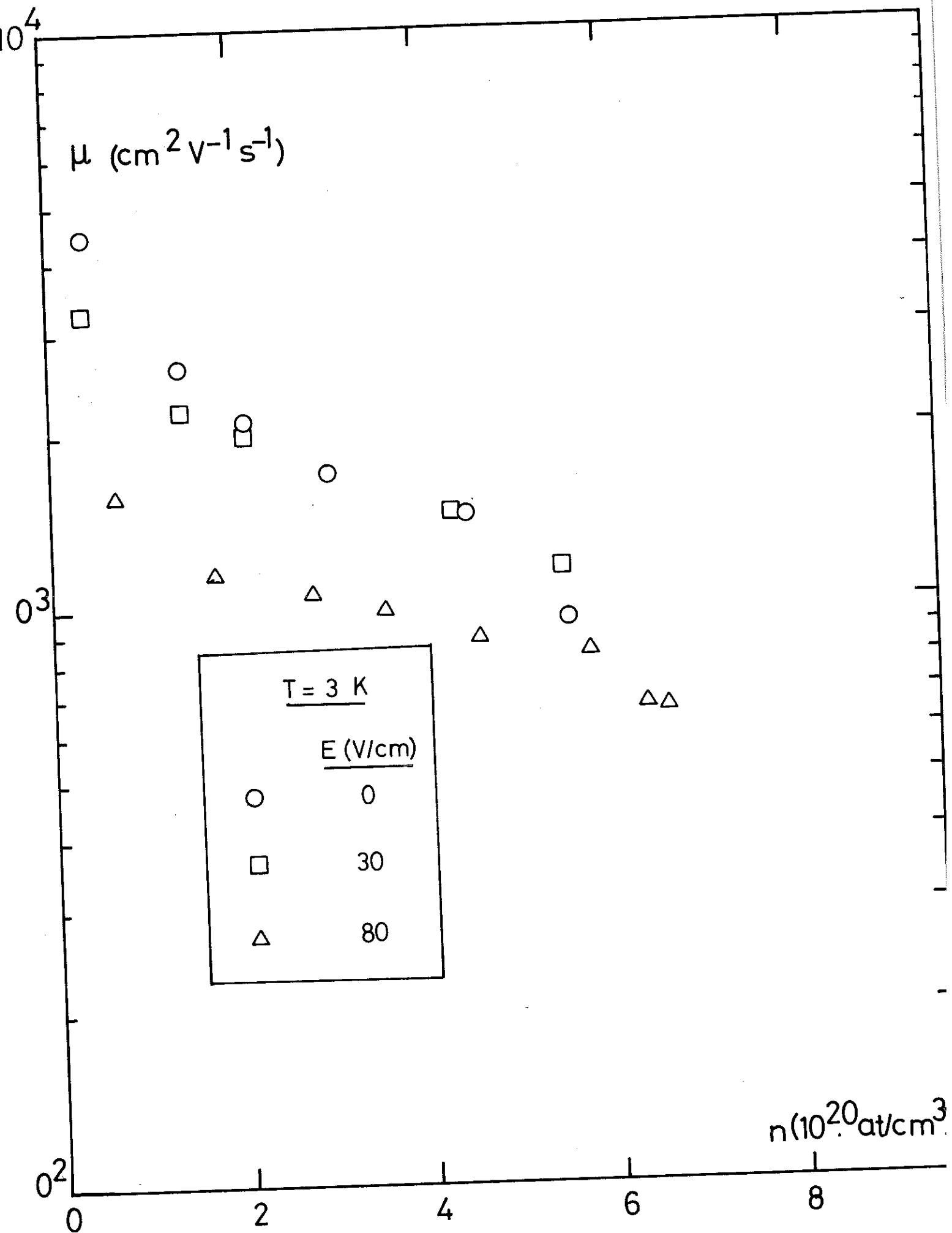


FIG.55





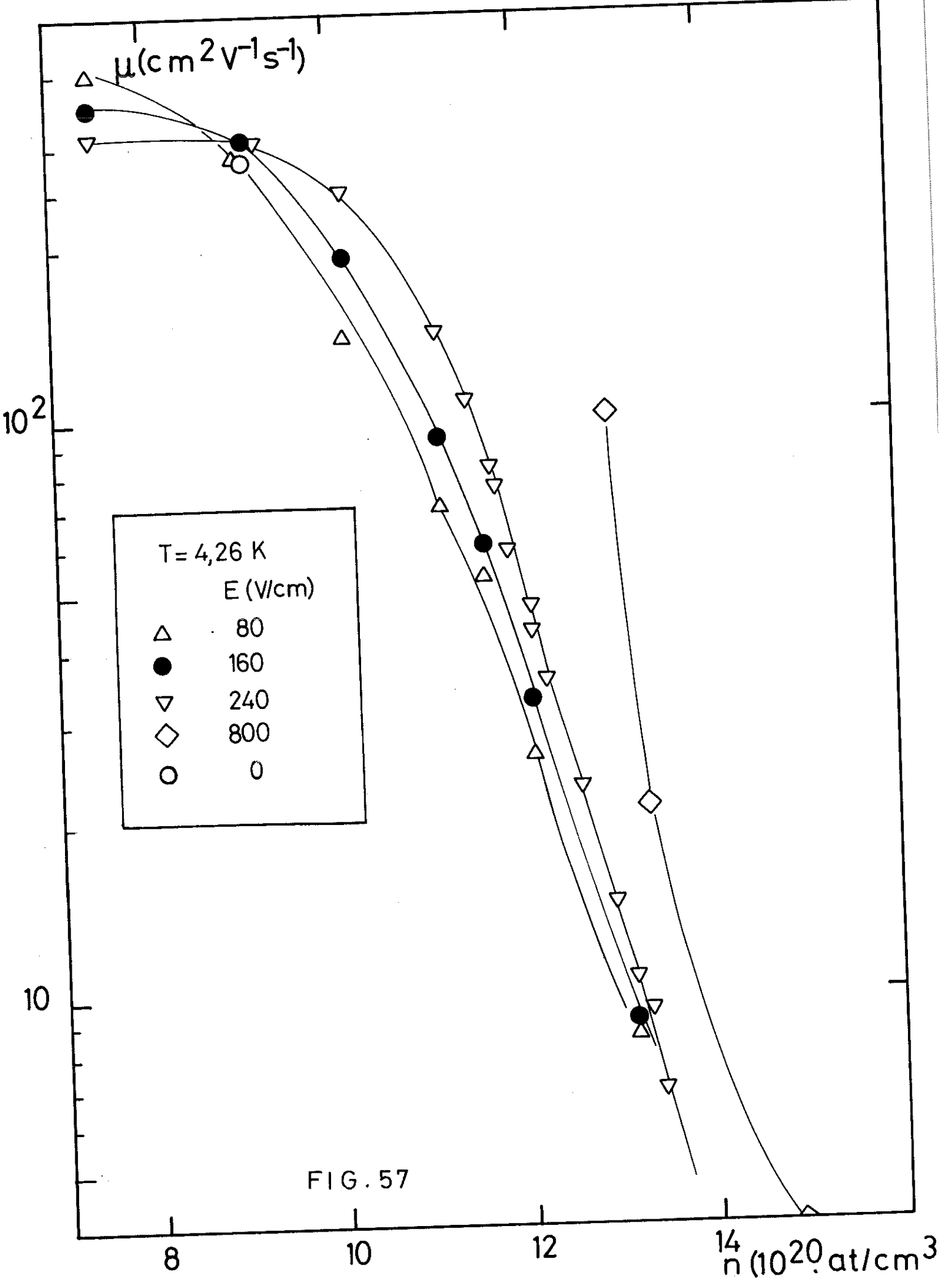


FIG 58

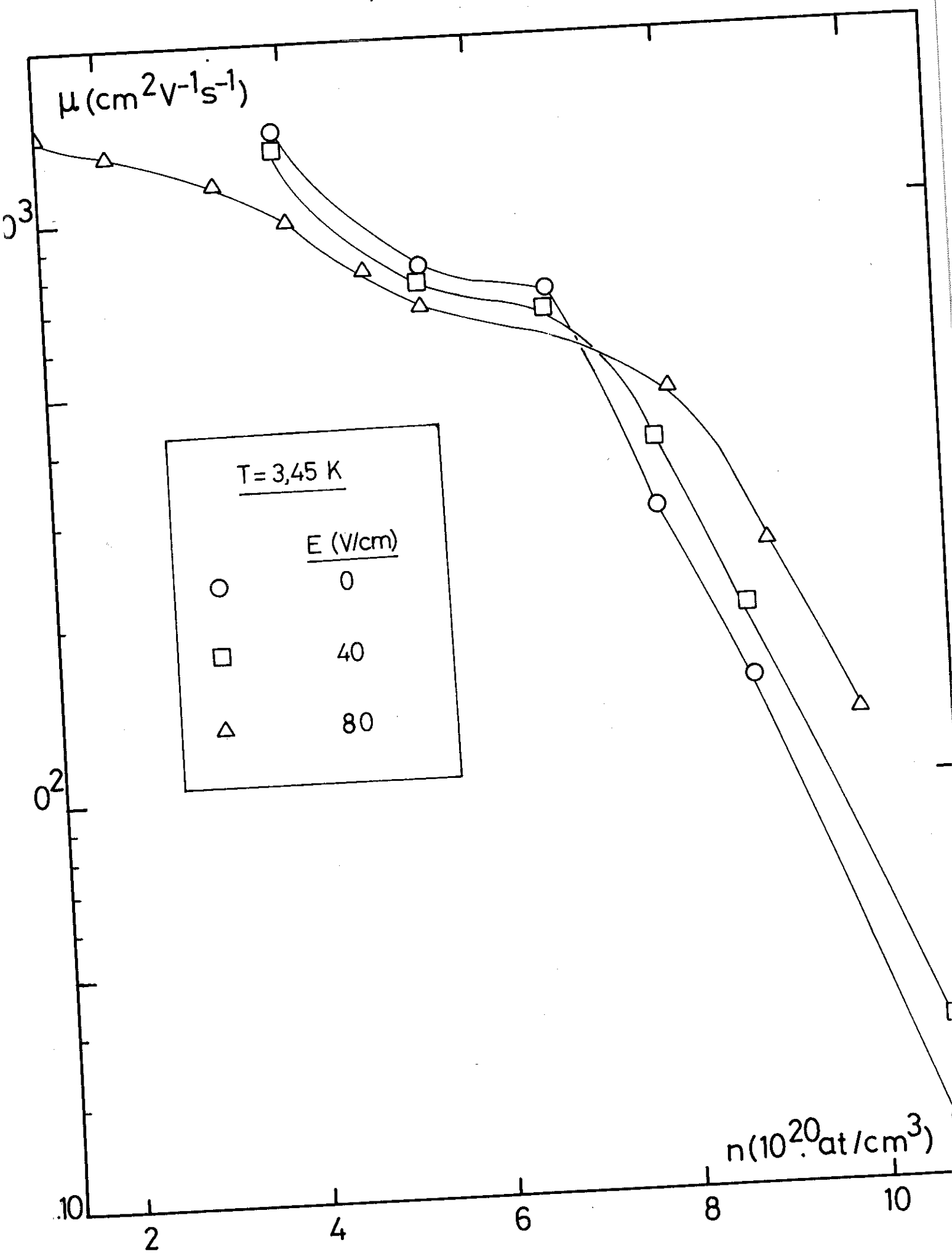
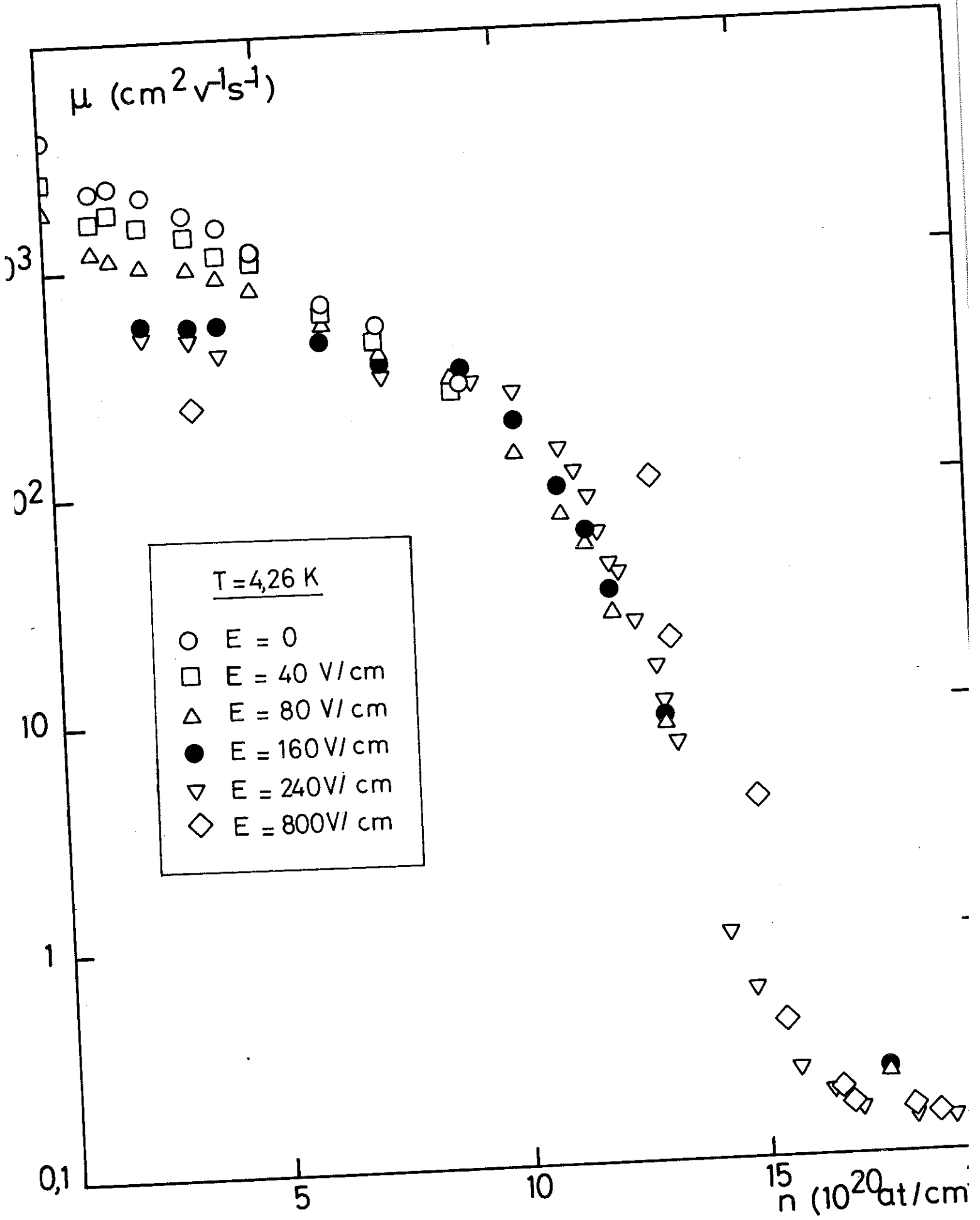


FIG. 59



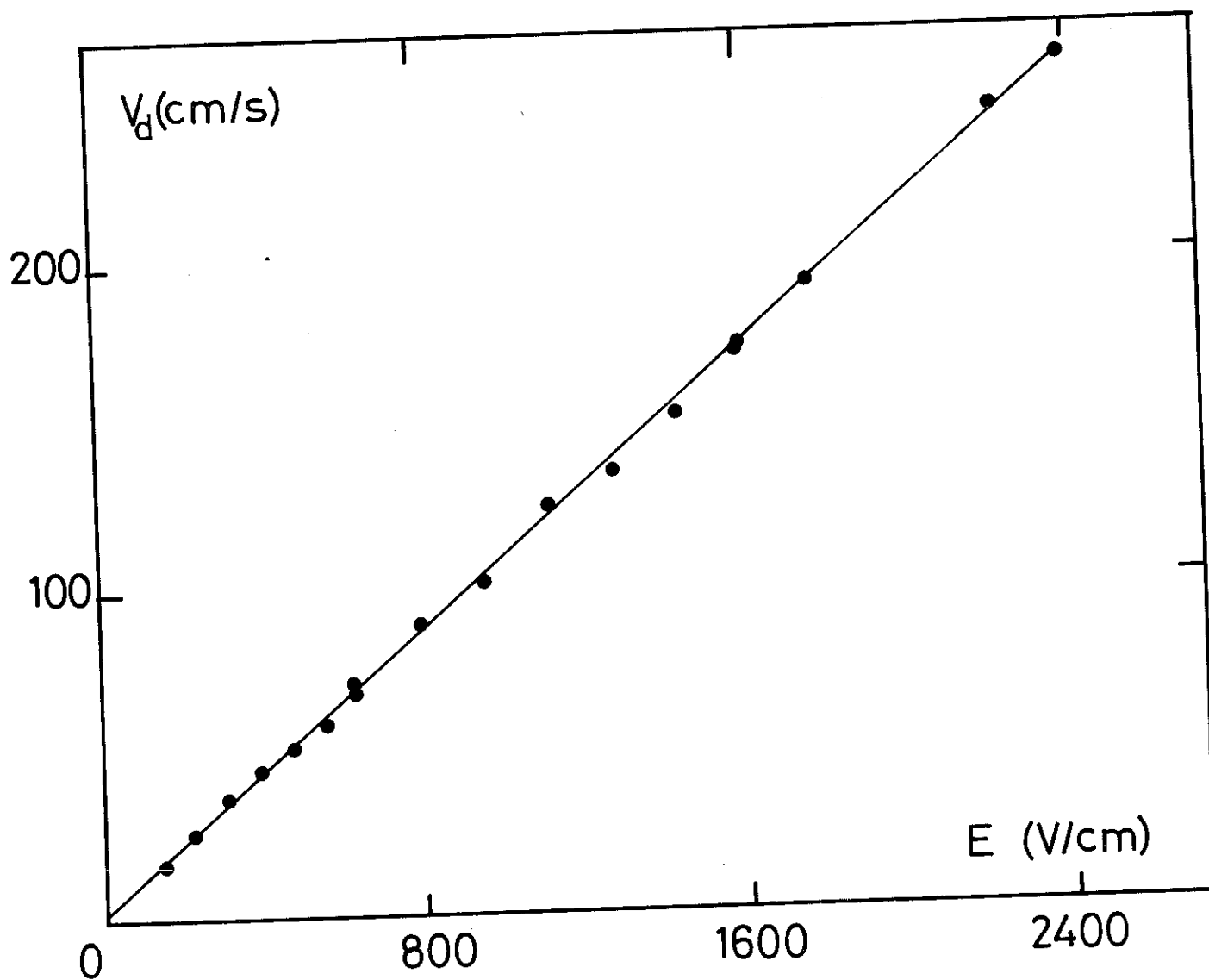
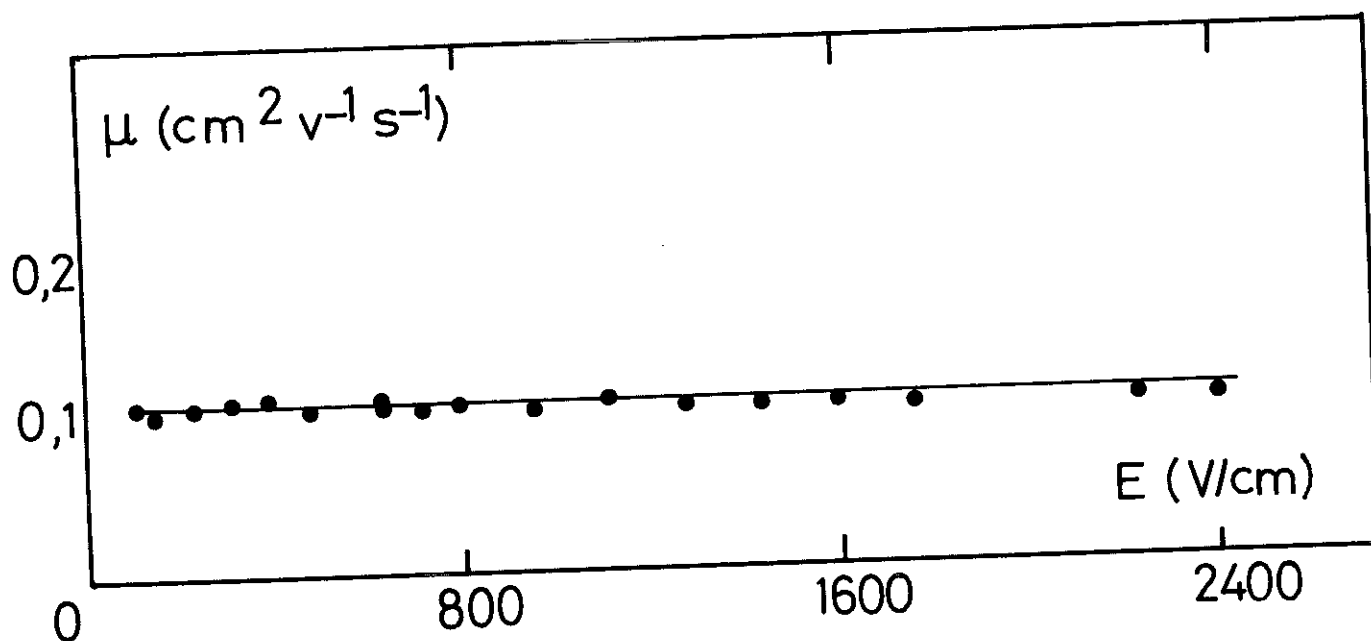


FIG. 60



$T = 4,26^\circ\text{K}$

$n = 23,44 \cdot 10^{20} \text{at/cm}^3$

$P/P_s = 0,97$

- Région de l'électron piégé dans une bulle. La mobilité est constante dans cette région pour le domaine de champ électrique que nous avons étudié (fig. 59 et 60). Les figures précédentes montrent l'aspect général de la variation $\mu(E)$. Pour des analyses approfondies nous avons tracé des courbes $V_d(E)$ et $\mu(E)$ pour différentes températures et densités atomiques. La liste de ces courbes est donnée sur le tableau suivant :

T_k	$n(10^{20} \text{ at/cm}^3)$	Courbes	N° des figures
4,26	4,1	$V_d(E), \mu(E)$	61
	4,88	$V_d(E), \mu(E)$	62
	11,13	$V_d(E), \mu(E)$	63
3,45	3,59-5,4-6,77	$V_d(E)$	64
	7,85-8,81-10,77		
3	0,39-1,42-2,09	$V_d(E)$	65
	4,4 - 5,53		
2,7	0,25-0,89-1,36	$V_d(E)$	66
	2,09-3,24-4,36		

FIG. 61

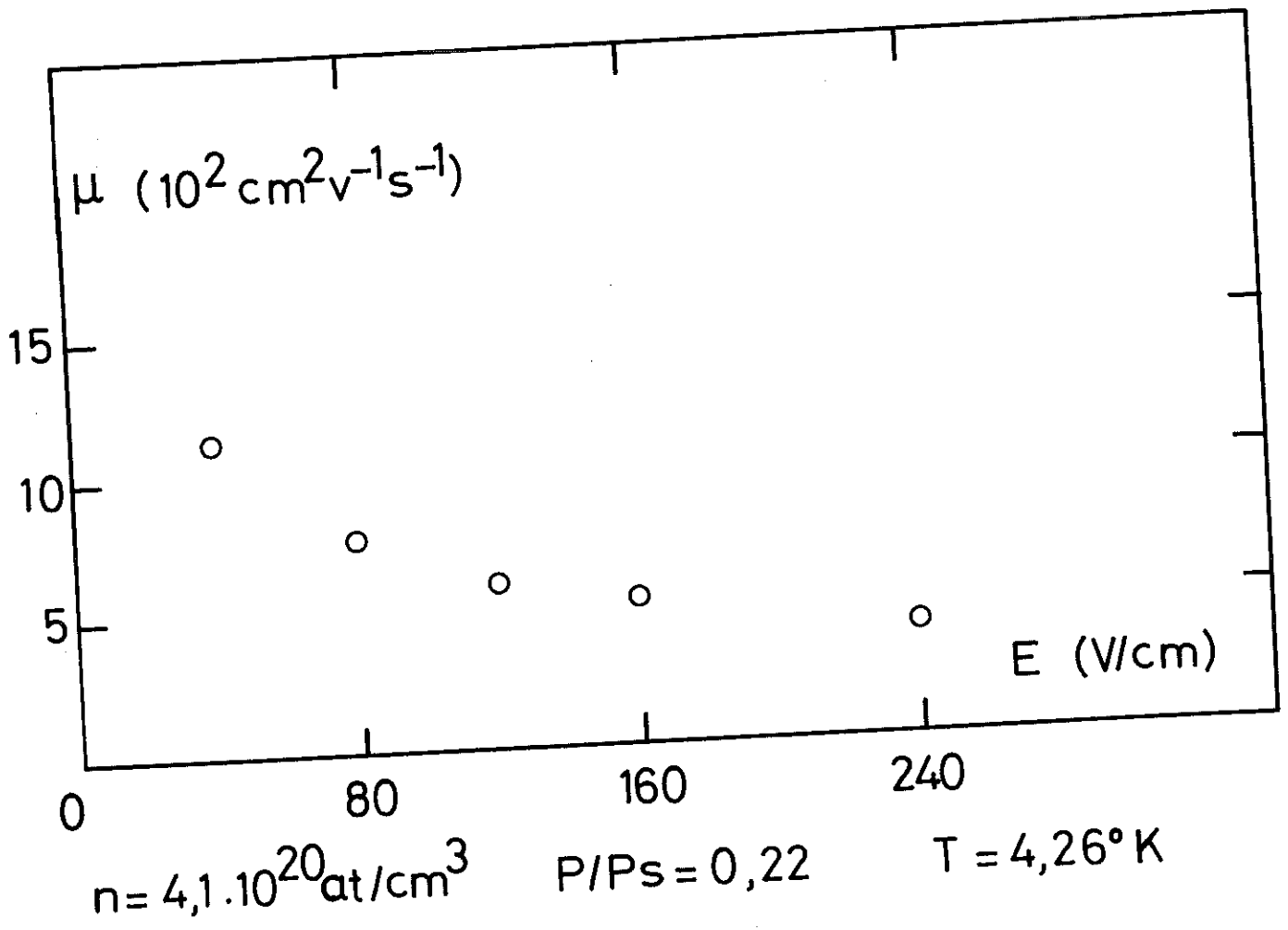
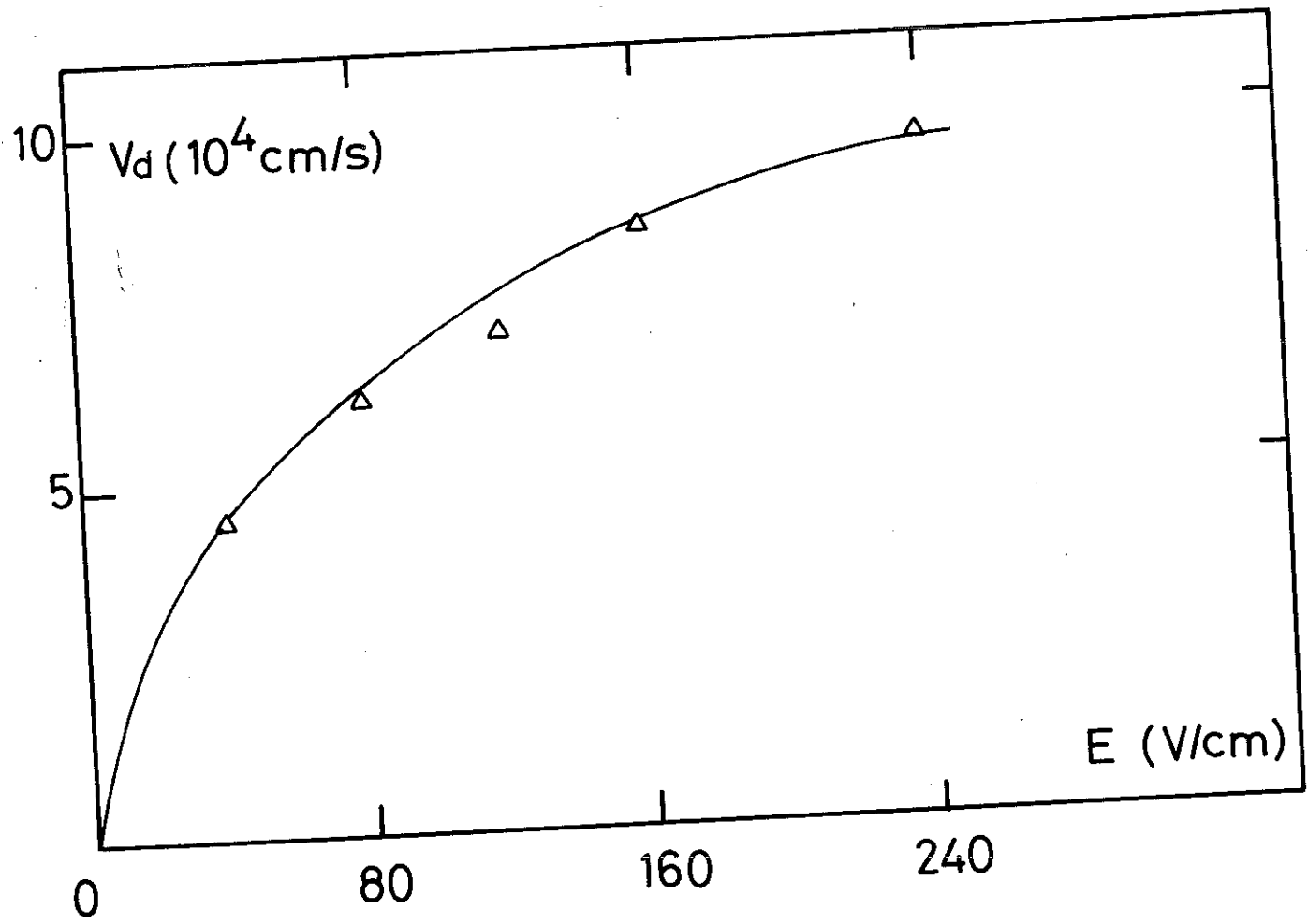


FIG. 62

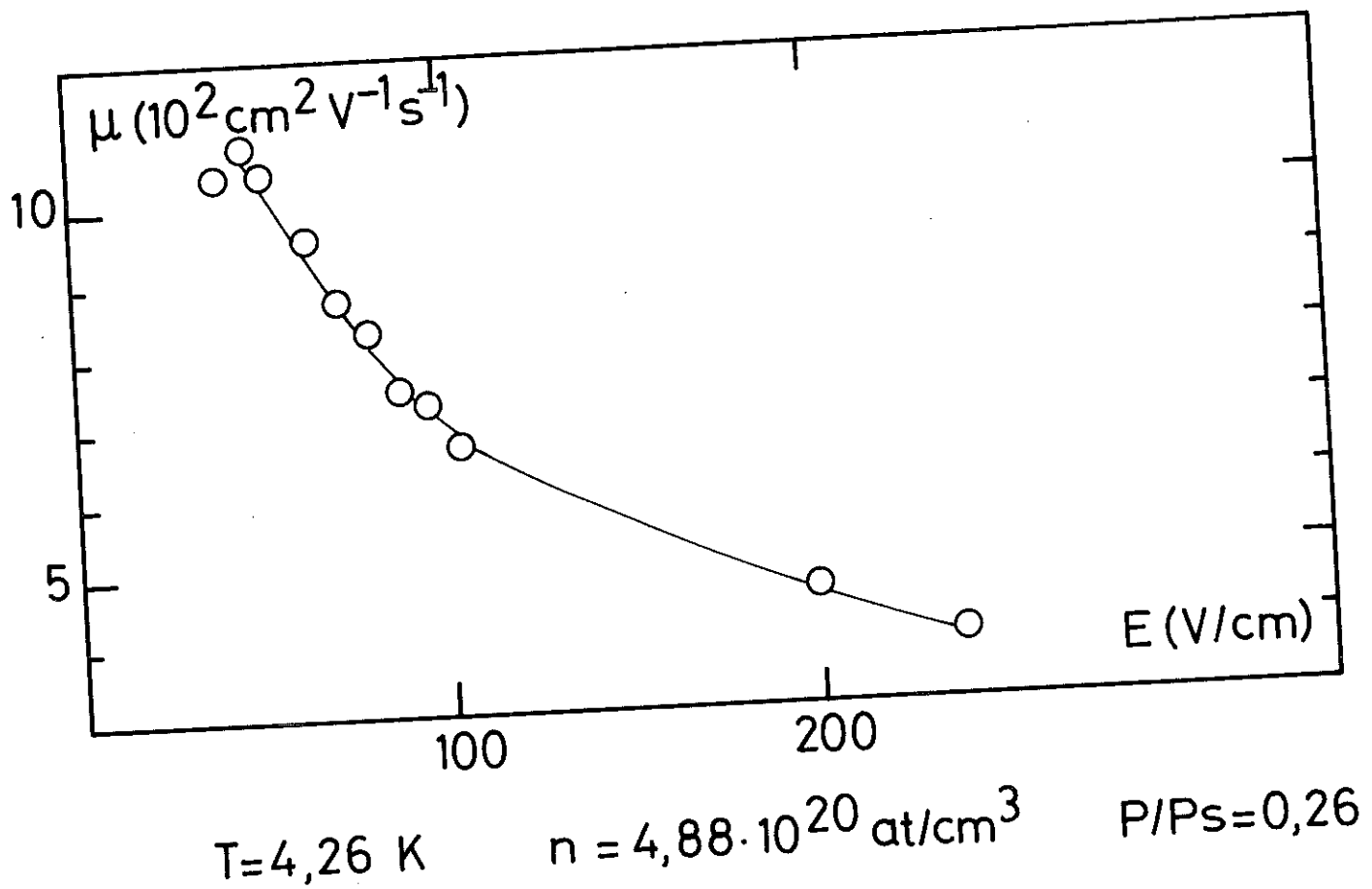
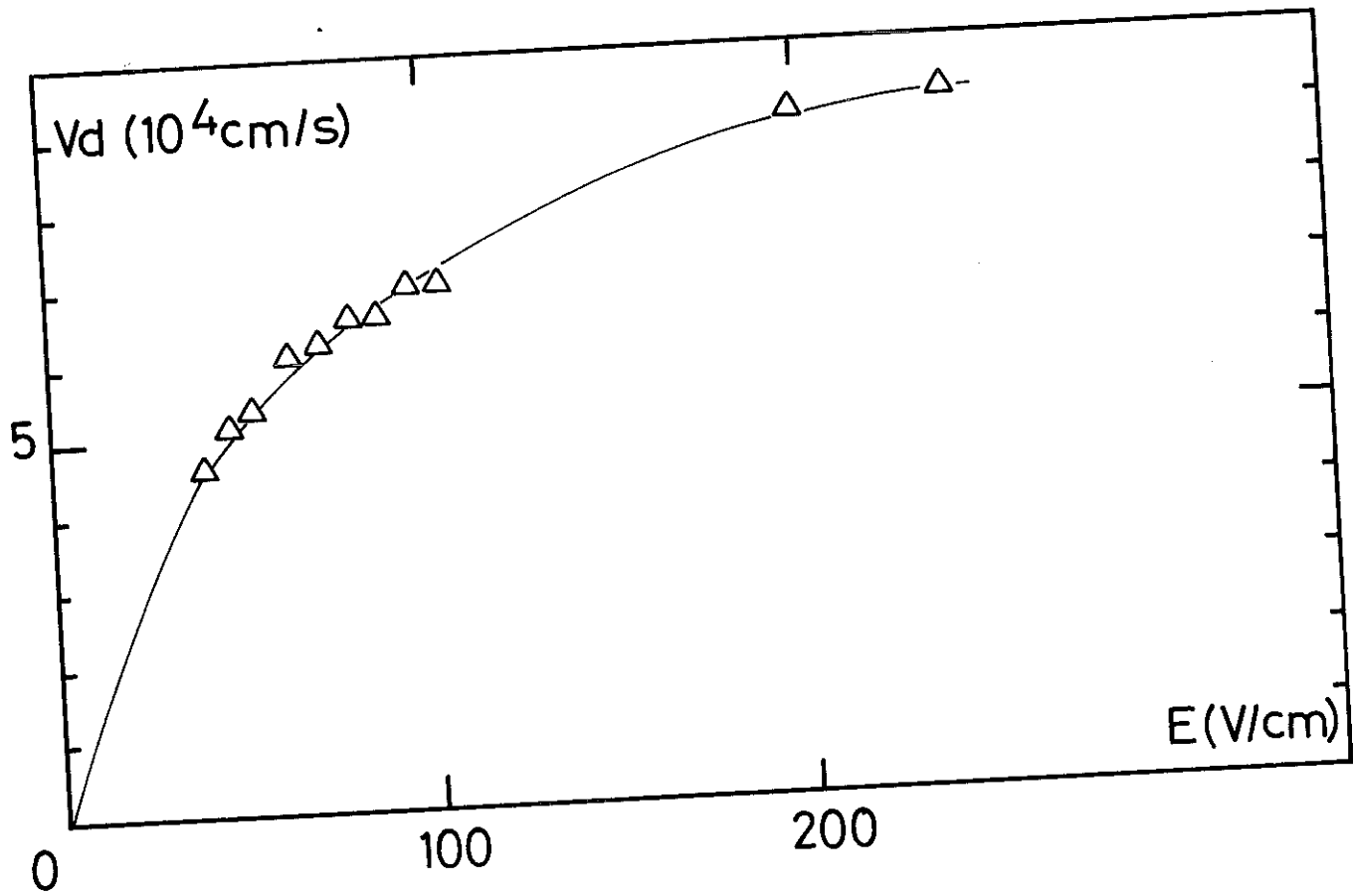


FIG.63

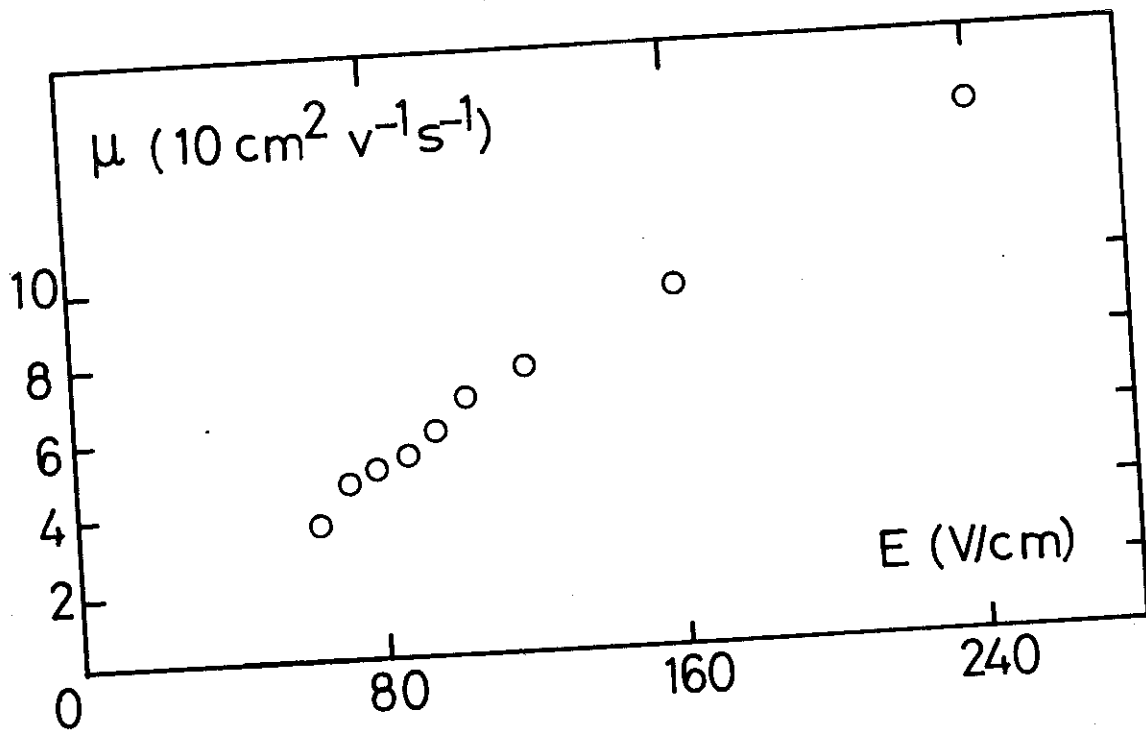
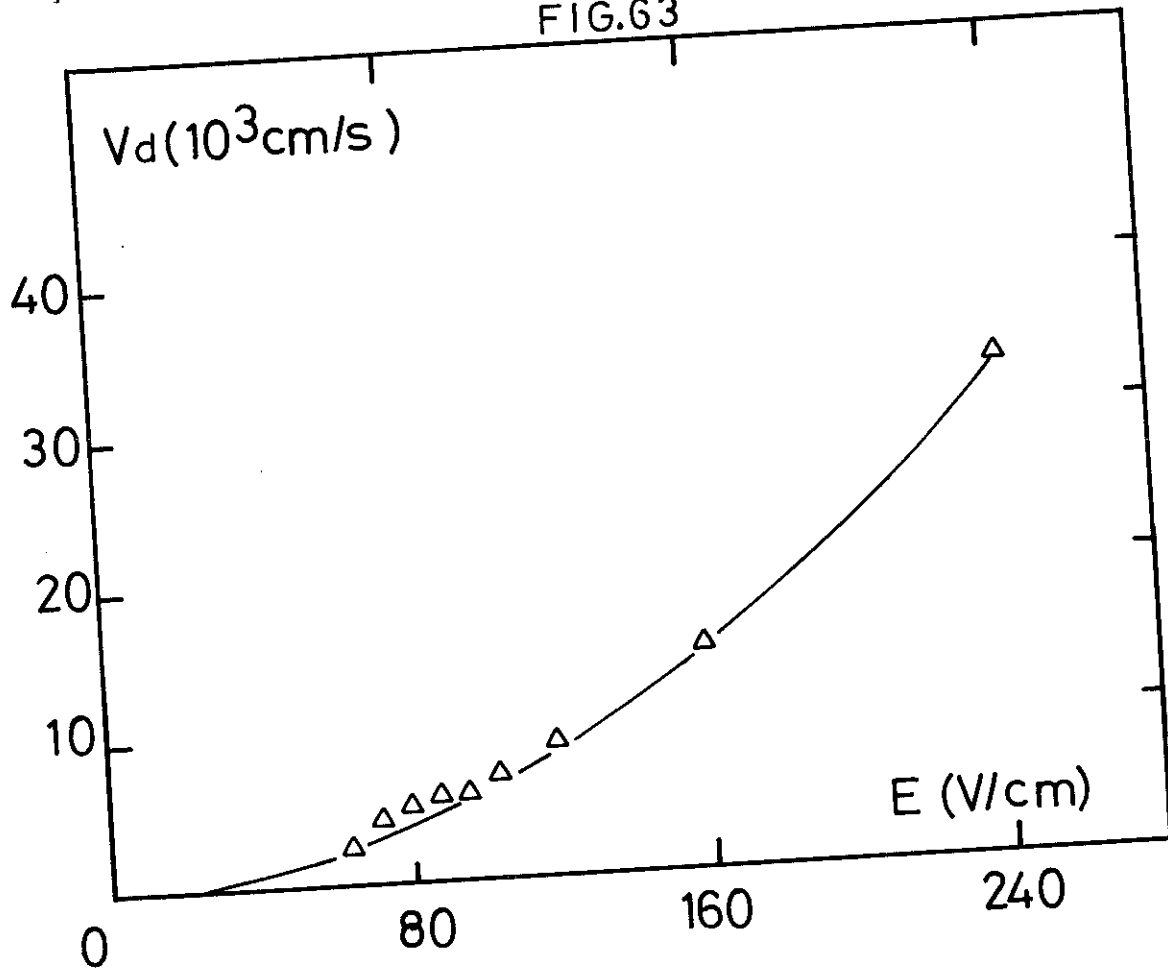
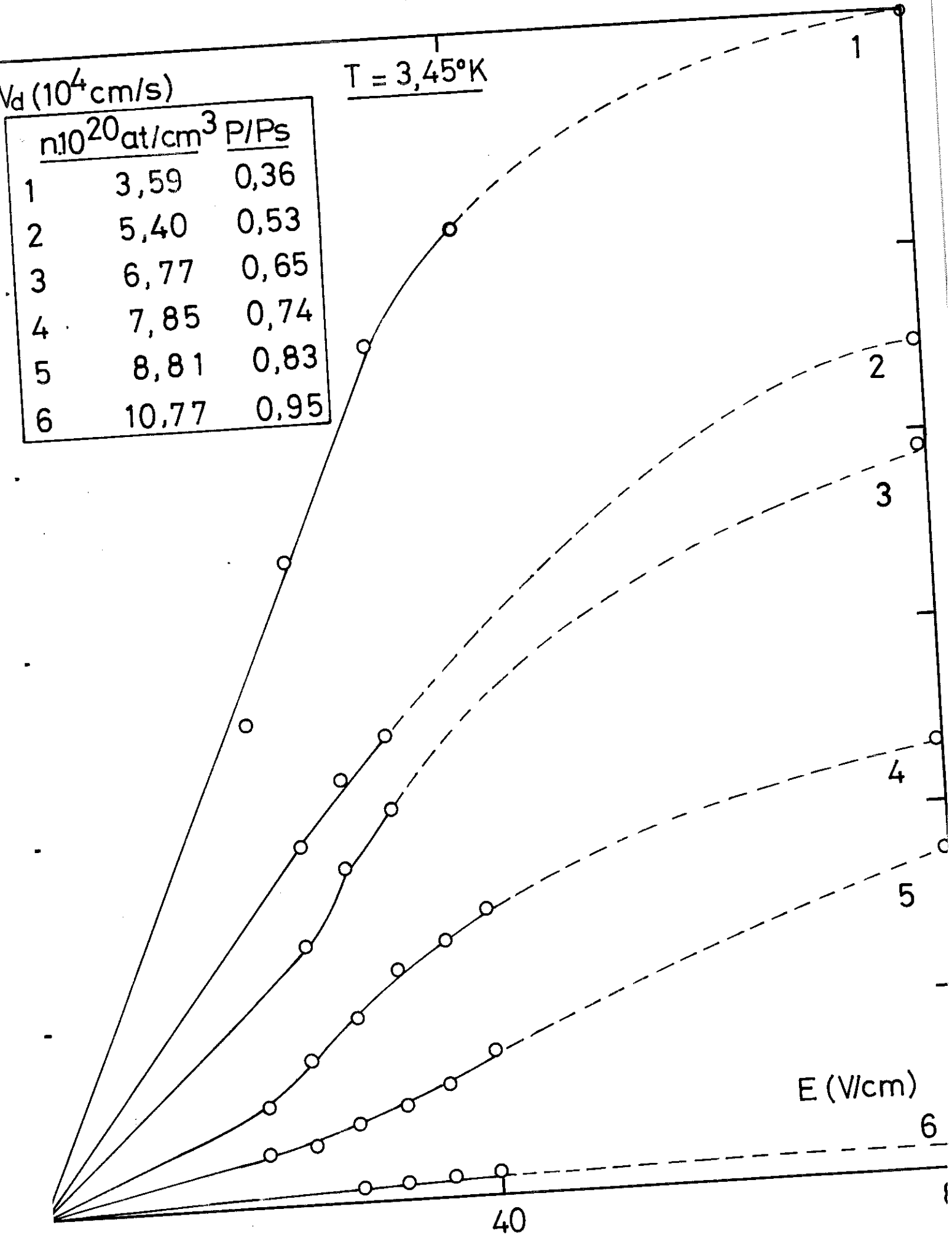
 $T = 4,26^\circ \text{K}$ $P/P_s = 0,54$ $n = 11,13 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$

FIG.64



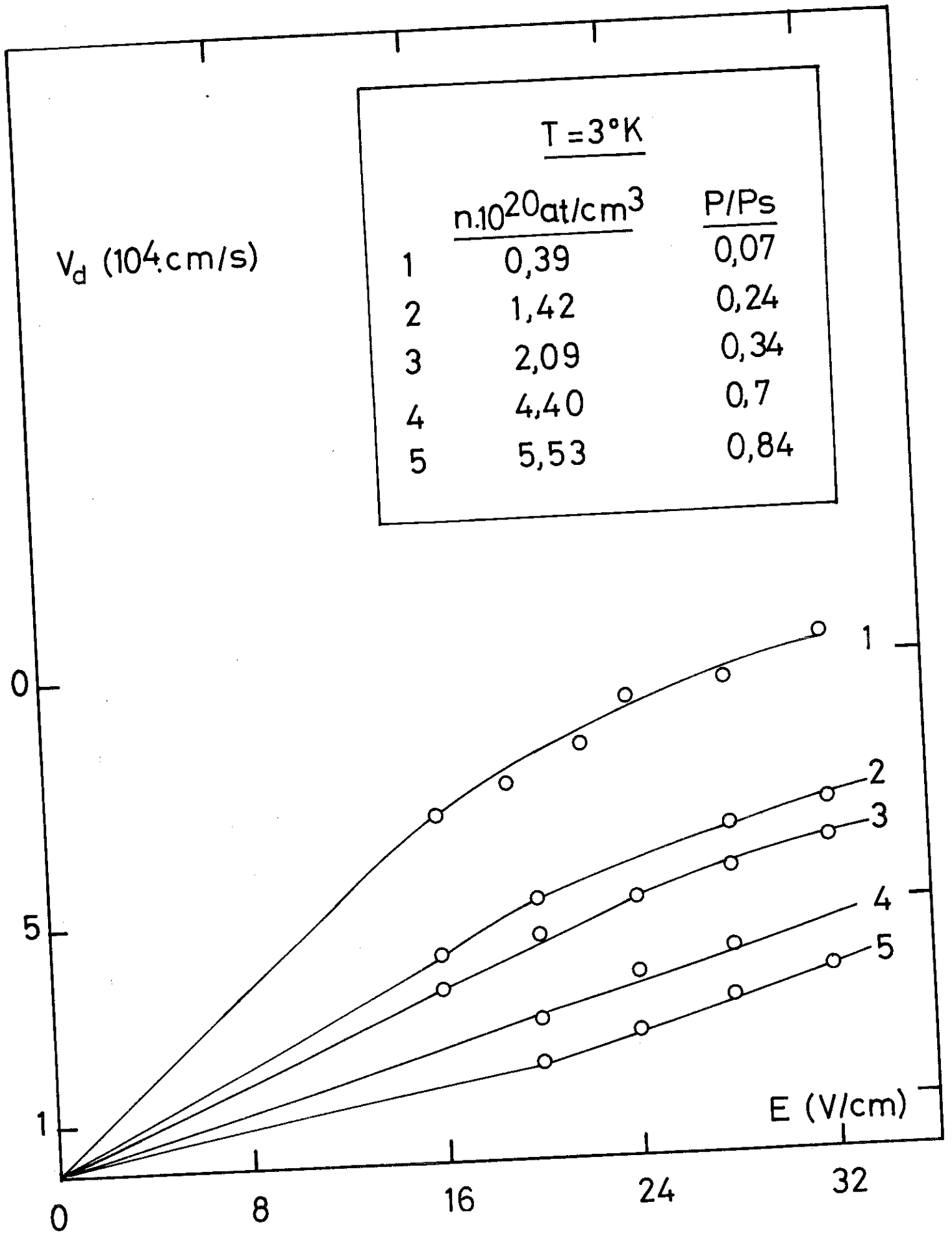
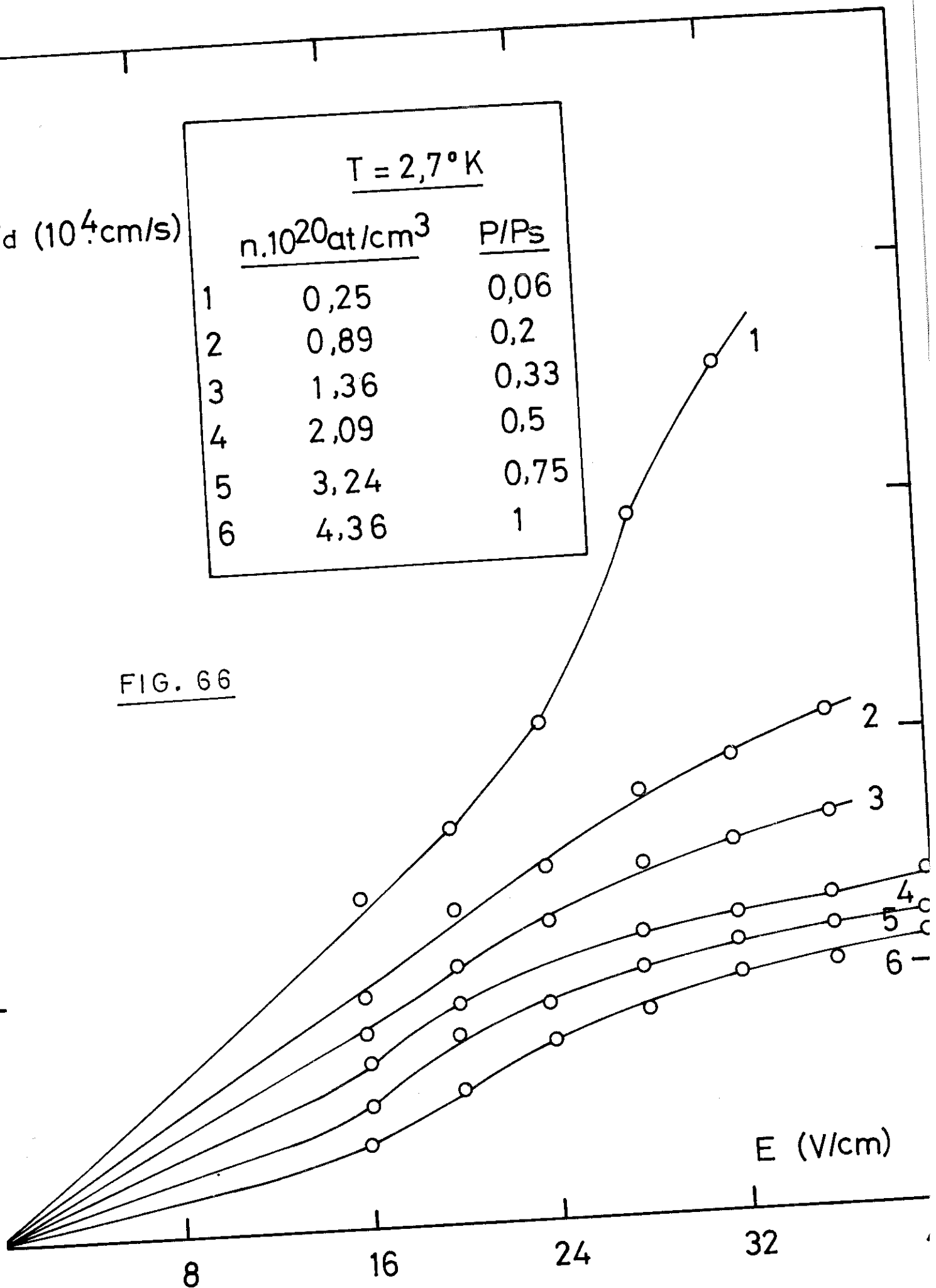


FIG. 65

V_d (10^4 cm/s)

$T = 2,7^\circ\text{K}$		
	$n \cdot 10^{20}$ at/cm ³	P/P_s
1	0,25	0,06
2	0,89	0,2
3	1,36	0,33
4	2,09	0,5
5	3,24	0,75
6	4,36	1

FIG. 66


3.2. - INTERPRETATION3.2.1. Comparaison des résultats expérimentaux :

En mobilité absolue nos résultats concordent bien avec les résultats donnés par LEVINE et SANDERS ⁽⁸⁾, HARRISON et SPRINGETT ⁽⁹⁾ dans le domaine des fortes densités. Ainsi les valeurs de mobilité sont pour la région de la bulle :

T = 4.2 K μ (cm ² v ⁻¹ s ⁻¹)	n (10 ²⁰ at/cm ³)	18	20	25,5
	LEVINE et SANDERS	0,14	0,12	0,1
	HARRISON et SPRINGETT	0,22	0,15	0,12
	AUTEUR	0,16	0,14	0,12

Dans le domaine de transition et pour les faibles densités, là où la mobilité dépend beaucoup du champ électrique, l'accord n'est bon que pour les valeurs de mobilité à champ faible mais non nul. Ainsi par exemple :

T = 4,2 K μ (cm ² v ⁻¹ s ⁻¹)	E V/cm	40
	n (10 ²⁰ at/cm ²)	5
	LEVINE et SANDERS	1,12.10 ³
	AUTEUR	0,95.10 ³

Un important écart se manifeste pour les valeurs de mobilité extrapolées pour le champ nul, il nous semble que cet écart est lié à la difficulté de cette extrapolation. En effet

il y a plusieurs manières possibles d'y parvenir (figure 67) :

1er procédé : (fig. 67a) Il consiste à tracer $V_d(E)$ pour des champs de plus en plus faibles, à un certain moment $V_d(E)$ semble être linéaire, on prend la pente de $V_d(E)$ comme mobilité extrapolée à champ nul. Ce procédé est correct si $V_d(E)$ passe par l'origine, dans le cas contraire $V_d(E)$ est de la forme $V_d = E^\beta$ avec $\beta \neq 1$, la pente est $\beta E^{\beta-1}$ c'est-à-dire $\beta \cdot \frac{V_d}{E}$. Le premier procédé n'est pas une véritable extrapolation à champ nul.

2e procédé : (fig. 67b) Il consiste à tracer $\mu(E)$ et d'extrapoler à $E = 0$. Ce procédé ne pose pas de problème si, vers les faibles valeurs de E , μ tend vers une constante c'est-à-dire que la pente de $\mu(E)$ tend vers 0, une courbe $\mu(E)$ à pente non nulle pour $E \rightarrow 0$ est inacceptable. Or pour certaines courbes, même à des champs relativement faibles, par exemple $\mu(E)$ de la figure 62, μ ne tend pas vers une constante, l'incertitude de l'extrapolation est importante.

3e procédé : (fig. 67c) Le troisième procédé est une variante du deuxième. On trace $V_d(E)$ et l'extrapolation se fait sur une courbe régulière passant par l'origine, la valeur de la pente à l'origine est prise comme mobilité à champ nul. Ce procédé donne l'illusion d'ajouter un point (l'origine) aux points expérimentaux mais en fait l'incertitude est comparable à celle du second procédé.

Nous allons montrer sur un exemple qui suivant les cas, l'extrapolation conduit à de grands écarts entre les valeurs obtenues.

Considérons par exemple la courbe n°5 de la figure 65, courbe représentant $V_d(E)$ pour $n = 5,53 \cdot 10^{20}$ at/cm³ à $T = 3^\circ\text{K}$, sur cette courbe nous constatons qu'entre 20 V/cm et 50 V/cm, la variation est linéaire. En appelant μ_1, μ_2, μ_3 , les valeurs extrapolées suivant les trois procédés dans l'ordre, nous obtenons :

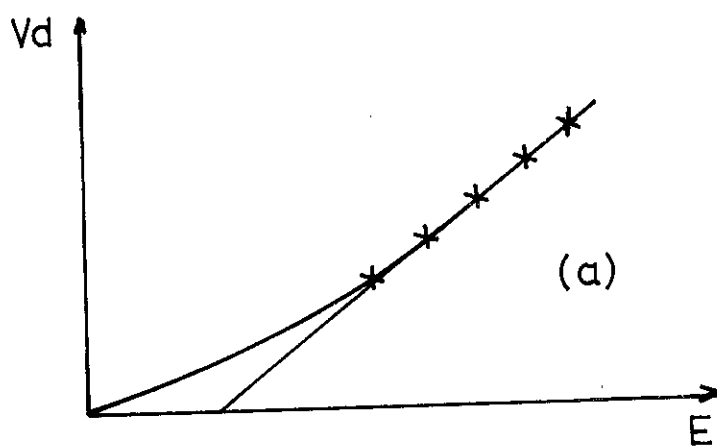
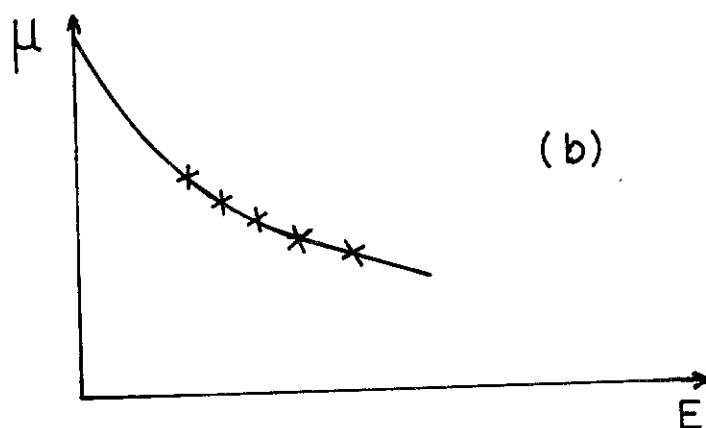
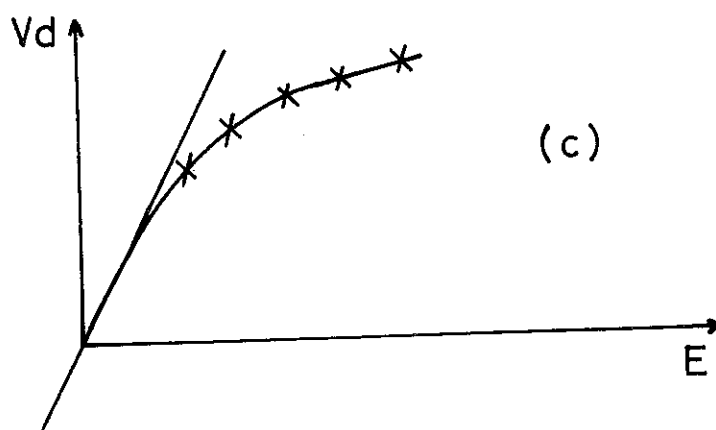
1^{er} Procédé2^{em} Procédé3^{em} Procédé

FIG 67

$$\mu_1 = 1,58 \cdot 10^3 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\mu_2 = 4,2 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\mu_3 = 9,45 \cdot 10^2 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

En ramenant ces valeurs à 4.2K par multiplication avec $\sqrt{\frac{3}{4.2}}$ pour comparer avec celle donnée par LEVINE et SANDERS, nous trouvons :

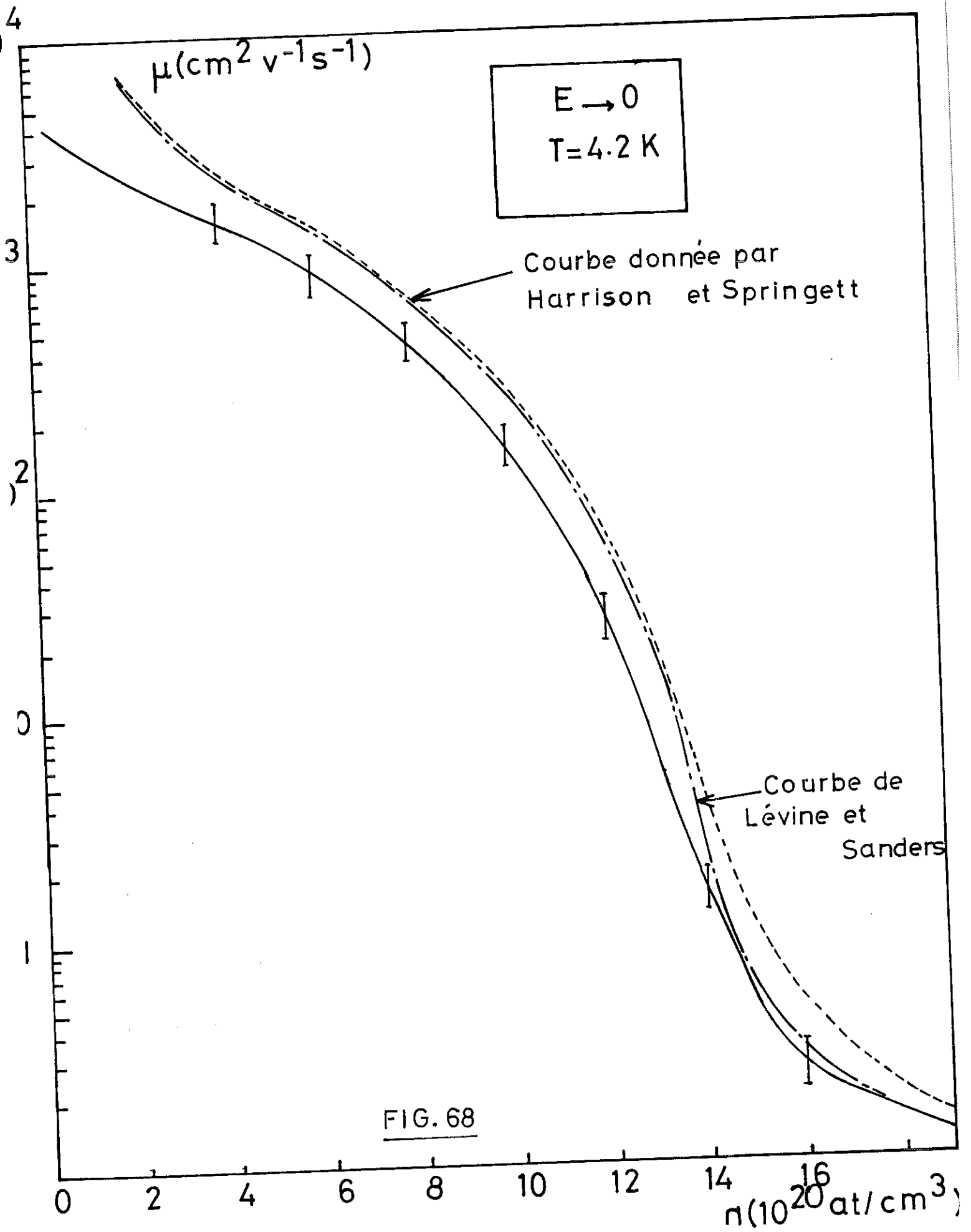
$\mu_1 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$	$1,33 \cdot 10^3$
μ_2	$3,52 \cdot 10^2$
μ_3	$8 \cdot 10^2$
LEVINE et SANDERS	$1,5 \cdot 10^3$

La valeur μ_1 est compatible avec celle trouvée dans la littérature. Comme nous avons adopté le troisième procédé d'extrapolation, qui est aussi arbitraire dans certains cas, quand les points expérimentaux manquent, nos résultats sont inférieurs à ceux de LEVINE et SANDERS dans la zone où la densité est faible.

En mobilité relative à champ nul, l'accord est satisfaisant comme le montrent les valeurs suivantes :

	HARRISON et SPRINGETT	AUTEUR
$\frac{\mu(5 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3)}{\mu(16 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3)} =$	$0,4 \cdot 10^4$	$0,48 \cdot 10^4$

La figure 68 montre l'écart qui existe entre notre extrapolation et les valeurs données par HARRISON et SPRINGETT (9), LEVINE et SANDERS (8).



3.2.2. Application des critères de WANNIER :

Dans la première partie en 1.1.5. nous avons montré qu'il y a une certaine incohérence dans les critères qui délimitent les zones de champ faible et de champ fort données par WANNIER. De même YOUNG a utilisé une relation semblable à celle donnée par WANNIER mais avec un autre critère de limite.

Nous allons confronter dans ce paragraphe les différents critères avec les données expérimentales.

Rappelons d'abord les relations qui donnent la variation de la mobilité en fonction du champ électrique pour l'électron de masse m dans un gaz de molécules de masse M :

1er cas : Relation de WANNIER avec E_0 comme limite :

$$(relation 8) \quad \mu = \sqrt{2} \mu_0 \left(\frac{E_0}{E} \right) \left\{ \left[1 + \left(\frac{E}{E_0} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2}$$

dans laquelle :

$$(relation 9) \quad \mu_0 = \frac{e}{n\sigma} \left(\frac{1}{3mkT} \right)^{1/2}$$

Critère de champ faible $E \ll E_0$,

$$(relation 10) \quad E_0 = \frac{nkT\sigma}{e} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{M}{m} \right)^{1/2}$$

2e cas : Relation de WANNIER avec E_1 comme limite :

$$\mu = \sqrt{2} \mu_0 \left(\frac{E_1}{E} \right) \left\{ \left[1 + \left(\frac{E}{E_1} \right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2}$$

$$\mu_0 = \frac{e}{n\sigma} \left(\frac{1}{3mkT} \right)^{1/2}$$

Critère de champ faible $E \ll E_1$

$$(relation\ 11) \quad E_1 = \frac{nkT\sigma}{e} \left(\frac{m}{M}\right)$$

3e_cas : Relation de YOUNG avec $2E_k$ comme limite :

$$(relation\ 24) \quad \mu = \sqrt{2}\mu_0 \left(\frac{2E_k}{E}\right) \left\{ \left[1 + \left(\frac{E}{2E_k}\right)^2 \right]^{1/2} - 1 \right\}^{1/2}$$

$$\text{où} \quad \mu_0 = \frac{4}{3} \frac{e}{n\sigma} \frac{1}{(2\hbar mkT)^{1/2}}$$

$$\text{critère de champ faible } E \ll 2E_k, \quad 2E_k = \frac{nkT\sigma}{e} \frac{6}{2}$$

Le calcul de E_0 , E_1 , $2E_k$ pour les différentes valeurs de n est donné par le tableau suivant (en supposant que l'électron reste libre jusqu'à $n = 10^{21}$ at/cm³) :

$n (10^{20} \text{ at/cm}^3)$	4,88	6,3	7,46	9,1	10,12
$E_0 \text{ V/cm}$	1,54	2	2,35	2,85	3,2
$E_1 \text{ V/cm}$	$1,2 \cdot 10^{-2}$	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$1,8 \cdot 10^{-2}$	$2,2 \cdot 10^{-2}$	$2,5 \cdot 10^{-2}$
$2E_k \text{ V/cm}$	$1,9 \cdot 10^2$	$2,48 \cdot 10^2$	$2,91 \cdot 10^2$	$3,53 \cdot 10^2$	$3,97 \cdot 10^2$

Nous constatons une grande disparité entre les valeurs de E_0 , E_1 , $2E_k$. Sur les courbes expérimentales $Vd(E)$ de la figure 69, seules les valeurs de $2E_k$ peuvent être indiquées, les autres, étant trop faibles, sortent de l'épure. La valeur du champ pour laquelle se produit le changement de courbure de $Vd(E)$ se trouve entre E_0 et $2E_k$.

Vd (cm/s)

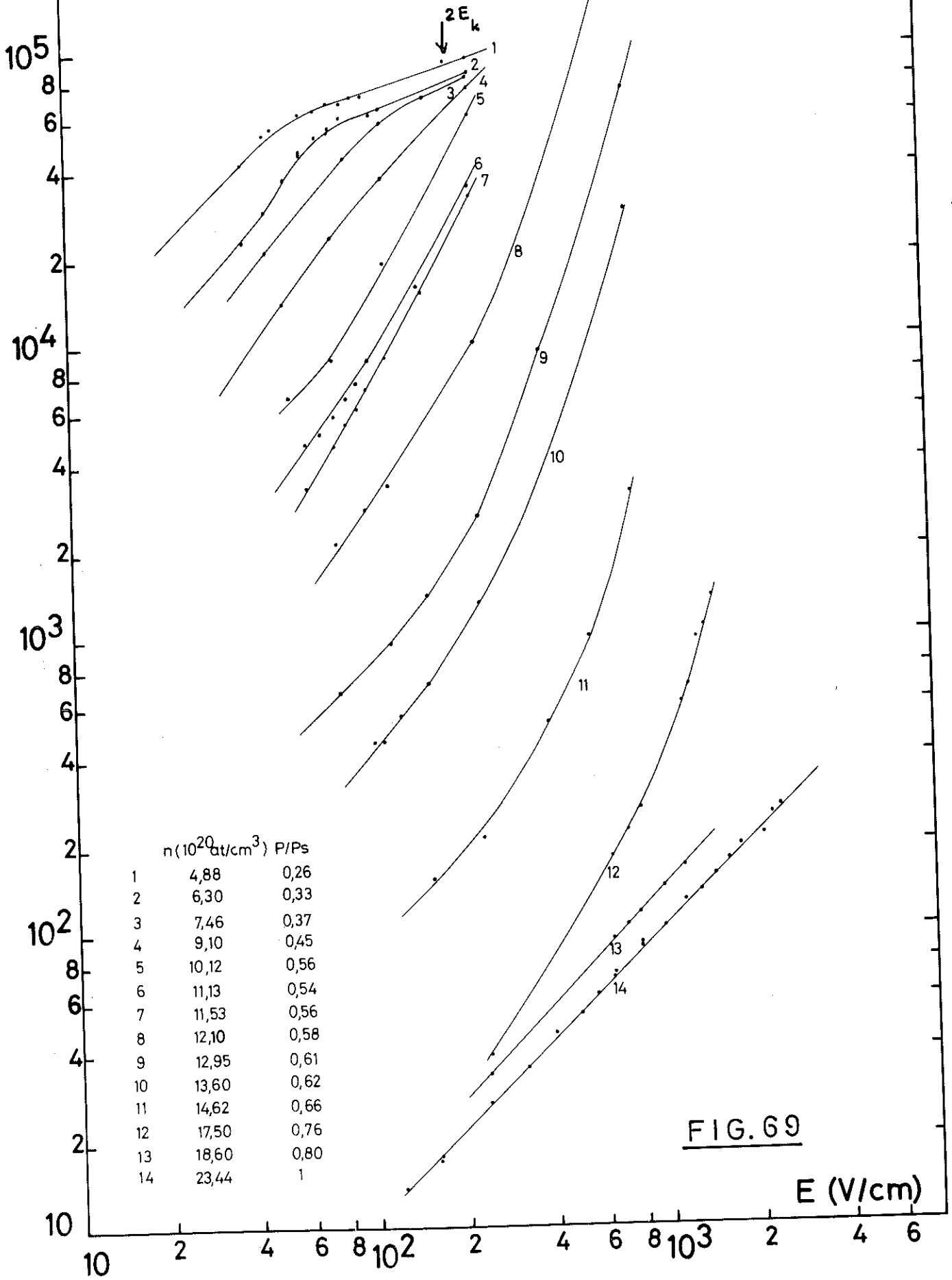


FIG. 69

E (V/cm)

Pour comparer les courbes théoriques avec les données expérimentales considérons l'exemple suivant :

$$n = 4,88 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3 ; T = 4,26 \text{ K}$$

Les valeurs E_0 , E_1 , $2E_k$ ont été calculées :

$$E_0 = 1,54 \text{ V/cm} ; E_1 = 1,2 \cdot 10^{-2} \text{ V/cm} ; 2E_k = 1,9 \cdot 10^2 \text{ V/cm}$$

En les remplaçant dans les relations qui donnent $\mu(E)$ nous pouvons tracer les courbes pour les trois cas considérés. La figure 70 montre les courbes obtenues ainsi que les points expérimentaux relevés dans les mêmes conditions (ou ramenés aux mêmes conditions). Il est à remarquer qu'il existe un écart de 10 % environ entre la mobilité théorique à champ faible de YOUNG et celle de WANNIER, ceci provient des définitions prises par ces auteurs pour μ_0 et explique pourquoi C n'est pas confondue avec A et B quand $E \rightarrow 0$.

Le changement de courbure de $Vd(E)$ de la figure 70 se trouve dans la zone de champ électrique comprise entre 30 V/cm à 50 V/cm, ceci nous permet de tirer les conclusions suivantes :

- a) Le changement de pente s'effectue entre les valeurs E_0 et $2E_k$
- b) Les points expérimentaux sont voisins de la courbe de WANNIER tracée avec le champ E_0 (courbe A)
- c) La valeur de E_1 est trop petite, E_1 ne peut pas être considéré comme critère.

En ce qui concerne la région de grande densité, région où l'électron est piégé, la limite du domaine des champs faibles se déplace vers les valeurs qui sortent de notre cadre expérimental. Ainsi, en prenant E_0 comme limite :

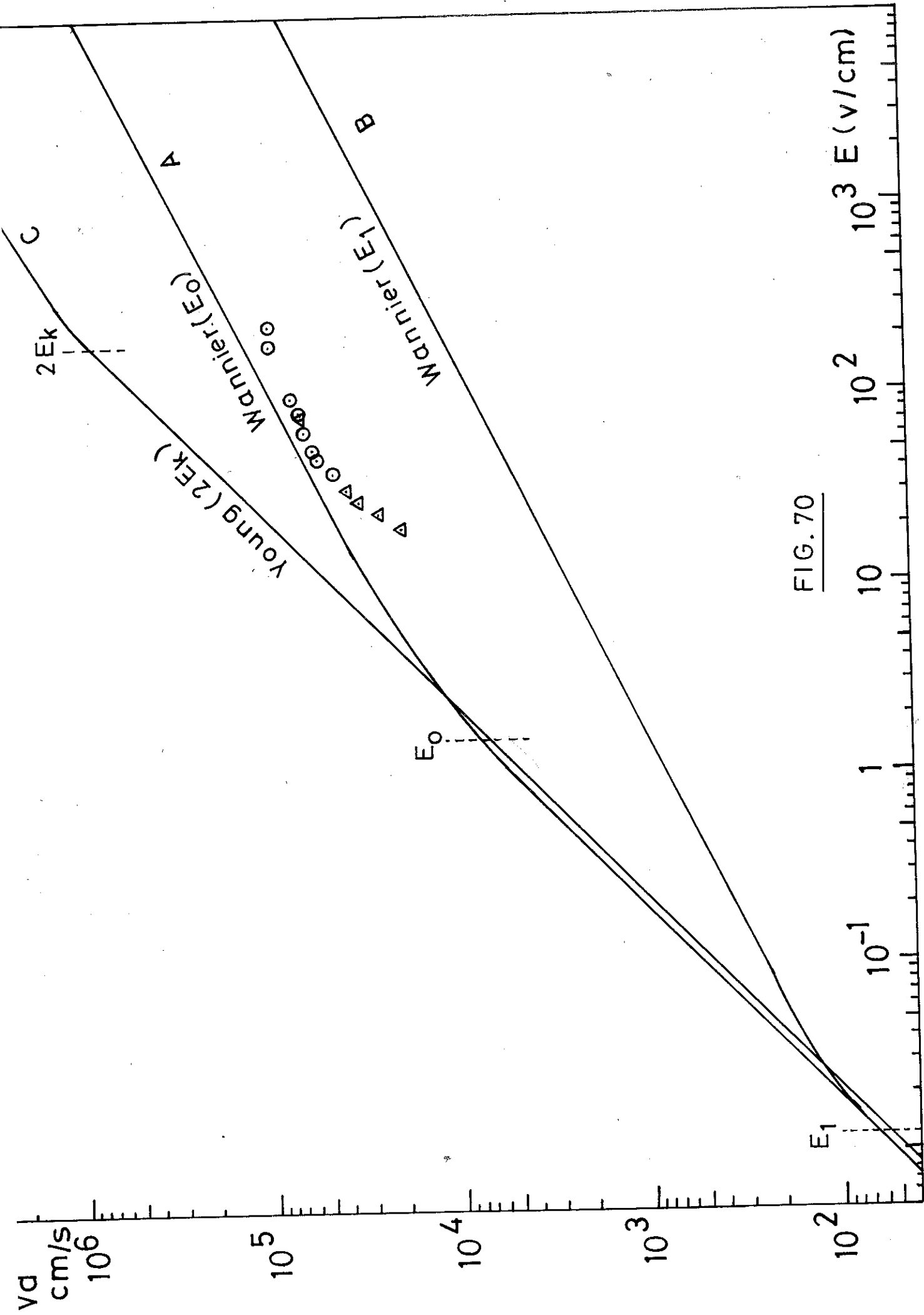


FIG. 70

$$E_0 = \frac{nkT\sigma}{e} \cdot \frac{3}{2} \left(\frac{M}{M}\right)^{1/2}$$

pour $n = 10^{21}$ at/cm³, $T = 4,26$ K, en prenant comme rayon de la bulle $r_1 = 16 \text{ \AA}$, nous trouvons :

$$E_0 = 9 \cdot 10^4 \text{ V/cm}$$

Ce calcul montre que le champ maximal utilisé dans ce travail pour la région de la bulle, 2 400 V/cm, fait partie des champs faibles. La variation linéaire de $V_d(E)$ (figure 60 et figure 69 ; courbes 13 et 14) confirme ce résultat.

Dans la région de transition, la variation $V_d(E)$ est anormale ; elle présente deux variations de courbure (courbe n°4 de la figure 64). Il y a donc deux champs limites pour définir les domaines de variation. Actuellement, à notre connaissance, il n'y a pas de théorie qui permet de calculer ces limites.

3.2.3. Variation de la mobilité en fonction des différents paramètres :

Les données expérimentales permettent de déduire les conclusions suivantes sur la mobilité des électrons dans l'hélium à très basse température.

a) Densité :

- A faible densité $\mu(n)$ varie d'une manière hyperbolique^{en} appliquant la théorie classique à cette région, par la relation :

$$\text{(relation 16)} \quad \mu = \frac{4}{3} \frac{e}{nc} \left(\frac{1}{2\pi mkT} \right)^{1/2} (1 + 2Bn)$$

Nous trouvons pour $T = 4,26 \text{ K}$

$n(10^{20} \text{ at/cm}^3)$	1	2	3	4	5
μ théorique	$2,33 \cdot 10^4$	$1,14 \cdot 10^4$	$7,4 \cdot 10^3$	$5,3 \cdot 10^3$	$4 \cdot 10^3$
μ expérimental	$3,2 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	$2 \cdot 10^3$	$1,6 \cdot 10^3$	$1,3 \cdot 10^3$
μ thé / μ exp	7,3	4,5	3,7	3,3	3

D'après ce tableau, nous concluons que la loi classique (16) n'explique qu'approximativement la variation $\mu(n)$, la valeur expérimentale est plus faible que la valeur calculée, ce résultat est d'ailleurs déjà constaté par EGGARTER et COHEN (1.2.4.b)

- A partir de $n = 5 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$, l'écart avec la loi classique augmente rapidement, la courbe $\mu(n)$ a un point d'inflexion, c'est la zone de transition, elle s'étend jusqu'à $n = 1,6 \cdot 10^{20} \text{ at/cm}^3$.

En champ nul, comme il a été rappelé dans 1.2.3 la théorie de YOUNG peut rendre compte de la variation $\mu_0(n)$ de la zone de transition en faisant varier $\frac{t_{hl}}{t_{lh}}$ avec n .

Quand le champ n'est plus nul, il existe deux possibilités pour expliquer la variation $\mu(n, E)$

I - Soit en supposant que $\frac{t_{hl}}{t_{lh}}$ varie avec E , cela permet d'expliquer la variation anormale de $Vd(E)$.

II - Soit de faire varier $\frac{t_{hl}}{t_{lh}}$ avec n uniquement. Si E_c est la valeur du champ pour laquelle se produit le premier changement de courbure de $Vd(E)$.

$$E_c = \frac{\Lambda}{\mu_{lh} t_{lh}}$$

Quand $E < E_c$ $\theta > t_{lh}$, le temps de transit étant supérieur au temps de relaxation, la mobilité est donnée par la relation 24.

$E > E_c$ $\theta < t_{lh}$, le temps de transit est inférieur au temps de relaxation, les électrons circulent librement, la mobilité augmente.

Comme

$$t_{lh} = \frac{\Lambda}{\mu_{lh} E_c}$$

YOUNG pense que l'expérience avec des dispositifs à distance interélectrode variable permet de trancher entre les deux hypothèses I et II, en effet pour que t_{lh} soit indépendant du champ électrique il faut que Λ et E_c soient proportionnels.

- Région de l'électron piégé :

Pour $n > 1,6 \cdot 10^{20}$ at/cm³, nous calculons la mobilité par la relation :

$$\text{(relation 22)} \quad \mu = \frac{e}{4\pi n r_i} \left(1 + \frac{3\pi n}{2n r_i (2\pi M_r kT)^{1/2}} \right)$$

Conformément à ce qui a été exposé en 1.1.8.

$$M_r \approx M_{\text{He}} = 6,645 \cdot 10^{-24} \text{ g}$$

La viscosité à 4,26 K est (26,27) :

$$\eta = 11 \cdot 10^{-6} \text{ Poise}$$

En prenant pour r_i la valeur calculée par LEVINE et SANDERS (8) :

$$r_i = 16 \text{ \AA}$$

Le calcul donne

$$\mu = 7,25 \cdot 10^{-3} \left(1 + \frac{3,06}{n} \cdot 10^{22} \right)$$

	$n (10^{21} \text{ at/cm}^3)$	1,8	2	2,2
	μ théorique	$9,32 \cdot 10^{-2}$	$8,21 \cdot 10^{-2}$	$7,52 \cdot 10^{-2}$
$(\text{cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1})$	μ exp.	$1,5 \cdot 10^{-1}$	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$1,1 \cdot 10^{-1}$
	μ th./ μ ex.	0,62	0,68	0,68

Pour cette région la variation de la mobilité est assez bien expliquée par la relation (22) bien qu'en valeur absolue la mobilité expérimentale est égale à 1,5 fois environ la valeur calculée ; Ceci n'est pas surprenant car les collisions entre les bulles et les molécules sont difficiles à imaginer et à définir.

- dans l'hélium liquide

Nous avons également mesuré la mobilité dans l'hélium liquide à 4,2 K et 2,17 K.

Les valeurs que nous avons trouvées sont en accord avec les valeurs données par les différents auteurs.

Dans l'hélium liquide à 4,2 K, sous la pression de vapeur saturante $\mu = 2,17 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$, ce qui est en accord avec les valeurs données par MEYER, DAVIS, RICE et DONNELLY (28)
 $\mu = 2,35 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ et $\mu = 1,98 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1}$

Dans l'hélium superfluide à 2.17 K, $E = 1\ 200 \text{ V/cm}$

$$\mu = 3,8 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Valeur qui se trouve entre celles données pour la même température par :

WILLIAM (29) $E = 23 \text{ KV/cm}$ $\mu = 6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$

MEYER et REIF (30) $E = 200 \text{ V/cm}$ $\mu = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$

Elle est cependant la même que celle donnée par DAHM, LEVINE, PENNIEY et SANDERS (31) à un champ différent :

$$E = 2,665 \text{ V/cm} \quad \mu = 3,5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

Néanmoins, la cellule photoélectrique émet difficilement dans l'hélium liquide. Cette question est étudiée par ONN et SILVER (32) qui pensent que l'atténuation du courant est due à la barrière de potentiel présentée par l'hélium liquide et la rétrodiffusion des électrons libres qui se trouvent près de la surface émettrice.

WOOLF et RAYFIELD (33) ont également trouvé une forte diminution du courant photoélectrique quand la surface photoémisive est immergée dans l'hélium liquide.

Tout ceci nous est confirmé par T.M. SANDERS lors d'une communication privée.

Dans l'hélium liquide la bulle électronique subsiste jusqu'à des températures bien inférieures à T_λ , la configuration en bulle est une configuration stable et persiste jusqu'à des champs de l'ordre de 60 KV/cm ⁽²⁹⁾.

DOAKE et GRIBBON ⁽³⁴⁾ ont récemment mis en évidence dans l'hélium vers 1 K la présence des porteurs de charge négatifs qui ne sont ni des électrons libres, ni des bulles, ni des ions négatifs. Ces nouveaux porteurs de charge, dont l'existence est confirmée par IHAS et SANDERS ⁽³⁵⁾, ont un mouvement plus rapide que celui des bulles électroniques.

b) Température :

La mobilité varie sensiblement comme $T^{-1/2}$, c'est ce qui explique le fait que les mobilités pour différentes températures en fonction de la densité peuvent se ramener à la courbe tracée pour une température T_0 donnée (figures 53-54). En effet, aux deux extrémités, pour les régions de l'électron libre et de la bulle nous avons les relations :

$$\text{(relation 3)} \quad \mu = \frac{4}{3} \frac{e}{n\sigma} \cdot \frac{1}{(2\pi mkT)^{1/2}}$$

$$\text{(relation 22)} \quad \mu = \frac{e}{4\pi nr_i} \left[1 + \frac{3\pi n}{2nr_i (2\pi M_X kT)^{1/2}} \right]$$

La première relation varie comme $T^{1/2}$. Il en est de même pour la seconde car d'après la loi classique :

$$n = \frac{1}{3} \rho C_m \ell_m \quad (\text{voir 1.1.8.})$$

Il s'ensuit que n est proportionnelle à $T^{1/2}$ et μ varie comme $T^{-1/2}$. En ce qui concerne la zone de transition l'expérience montre que les courbes se décalent régulièrement sans s'entre-

croiser, ceci laisse supposer qu'elle suit, pour la température, la même loi que celle des extrémités. Dans la réalité, les courbes $\sqrt{\frac{T}{T_0}} \cdot \mu$ (n) se rapprochent et forment une seule courbe dans la limite des erreurs de mesure.

c) Champ électrique :

Les courbes $V_d(E)$ pour différentes valeurs de n (figure 69) montrent que suivant les valeurs de n les lois de variation $V_d(E)$ changent.

— $n < 10^{21}$ at/cm³ , courbes (1-4) de la figure 69

V_d est une fonction linéaire de E pour les champs faibles, et varie comme $E^{1/2}$ quand le champ est élevé :

Dans le premier cas, μ est constante, dans le second cas, elle varie comme $E^{-1/2}$.

— $10^{21} < n < 1,8 \cdot 10^{21}$ at/cm³ , courbes (5-12) de la figure 69

V_d est toujours fonction linéaire de E pour les champs faibles, mais varie comme $E^{3/2}$ pour les champs élevés.

Par conséquent :

μ est constant à champ faible
et μ varie comme $E^{1/2}$ à champ élevé

— $1,8 \cdot 10^{21}$ at/cm³ < n

μ est constante dans le domaine de champ étudié
(0 - 2 400 V/cm)

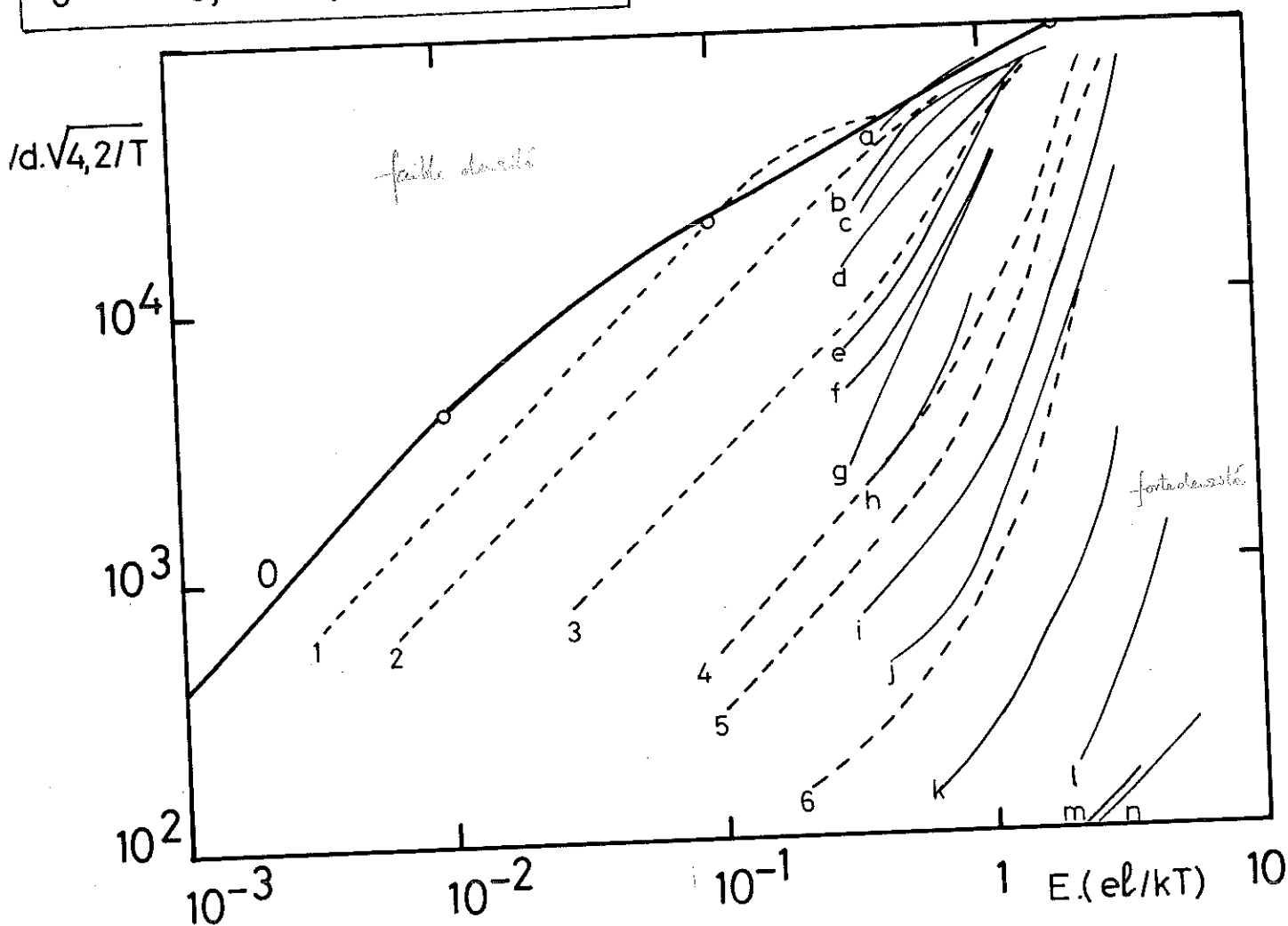
Dans leur étude de la mobilité en fonction du champ électrique LEVINE et SANDERS ont donné leurs résultats sous forme de courbes universelles qui permettent de ramener toutes les valeurs obtenues pour différentes températures (figure 71). Le dia

FIG. 71

Levine et Sanders

	T°K	P/Ps	n(10 ²⁰ at/cm ³)
1	4,2	0,226	4,11
2	4,2	0,401	7,67
3	4,2	0,555	11,19
	3,89	0,653	10,65
4	4,19	0,634	13,14
5	3,89	0,764	12,83
6	3,65	0,940	13,81

	n(10 ²⁰ at/cm ³)	P/Ps		n(10 ²⁰ at/cm ³)	P/Ps
a	4,88	0,26	h	12,10	0,58
b	6,30	0,33	i	12,95	0,61
c	7,46	0,37	j	13,60	0,62
d	9,10	0,45	k	14,62	0,66
e	10,12	0,56	l	17,50	0,76
f	11,13	0,54	m	18,6	0,80
g	11,53	0,56	n	23,44	1



Courbe 0 — L. et S. électrons à la temp. ambiante
 1 à 6 ---- L. et S.
 a à n — Auteur

gramme donné permet de comparer le mouvement des électrons aux basses températures par rapport à celui des électrons à la température ambiante. Nous avons porté nos résultats sur le même graphique, ils sont dans l'ensemble en bon accord avec ceux donnés par LEVINE et SANDERS.

C O N C L U S I O N

=====

Nous avons décrit un appareil qui permet de mesurer la mobilité des électrons dans un fluide aux très basses températures, dans de larges domaines de température, de pression et de champ électrique. Cet appareil permet de mesurer des mobilités de $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$ à $10^4 \text{ cm}^2 \text{ v}^{-1} \text{ s}^{-1}$; les vitesses détectables par le dispositif de mesure sont comprises entre quelques cm/s et 10^5 cm/s , le plus faible courant mesurable est de l'ordre de 10^{-9} A ; le champ électrique peut atteindre 12 kv/cm.

La seule restriction apportée au fonctionnement de l'appareil réside dans la nature du fluide étudié qui ne doit pas détruire la surface photoélectrique par action chimique, ou présenter une barrière de potentiel trop élevée, ce qui empêche l'émission.

Les mesures de mobilité électronique effectuées dans l'hélium entre 4,2 K et 2,17 K sont en accord avec les résultats publiés récemment. En outre, l'étude expérimentale de la mobilité en fonction du champ électrique a été approfondie dans la région à faible densité et celle de la formation de la bulle.

L'appareil, tel qu'il est actuellement, peut être utilisé pour l'étude de mobilité électronique dans les gaz rares. Avec une légère modification en tenue mécanique, il peut être utilisé pour les recherches dans la région des points critiques.

Enfin, en dehors du cadre de l'étude sur la mobilité, le dispositif construit peut fournir des informations importantes sur le comportement des surfaces photoélectriques aux très basses températures.

BIBLIOGRAPHIE

1. P. LANGEVIN
"Recherche sur les gaz ionisés"
Annales de Chimie et Physique 1903 - (Série 7) 28, 289
"Une formule fondamentale de théorie cinétique"
Annales de Chimie et Physique 1905 - (Série 8) 5, 245
2. H.R. HASSE
"Langevin's theory of ionic mobility"
Phil. Mag. 1, 139 (1926)
3. MARGENAU
"On the forces between positive ions and neutral molecules"
Philosophy of Science 8, 603 (1941)
4. G.H. WANNIER et J.A. HORNBECK
"Cross Section for Ion-Atom collisions in He, Ne and A"
Phys. Rev. 82, 458 (1951)
G.H. WANNIER
"On the motion of gaseous ions in a strong electric field"
Phys. Rev. 83, 281 (1951)
5. R.A. MILLIKAN
"The Electron" - University of Chicago Press (1917 - 1925)
6. A.N. TYNDALE
"The mobility of positive ions in gases"
Cambridge University Press - New-York (1938)
7. L. LANDAU et E. LIFSHITZ
"Mécanique des Fluides" page 89
Editions MIR - Moscou (1971)
8. J.L. LEVINE et T.M. SANDERS
"Anomalous electron mobility and complex negative ion formation
in low temperature helium vapor"
Phys. Rev. Lett. 8, 159 (1962)
"Mobility of electrons in low-temperature helium gas"
Phys. Rev. 154, 138 (1967)
9. H.R. HARRISON et B.E. SPRINGETT
"Electron mobility variation in dense "He gas"
Phys. Lett. 35A - 73 (1971)
10. J.A. JAHNKE et M. SILVER
"Mobility of electrons in dense helium gas"
Chem. Phys. Lett. 19 - 231 (1973)
11. R.A. YOUNG
"Phenomenological theory of the mobility of an electron in dense
helium gas"
Phys. Rev. A 2 1983 (1970)
12. T.P. EGGARTER et M.H. COHEN
"Simple Model for density of states and mobility of an electron in
a gas of hard-core scatterers"
Phys. Rev. Lett. 25 - 807 (1970)

13. R.W. LA BAHN et J. CALLOWAY
"Differential cross sections for the elastic scattering of 1-to 95-eV electrons from Helium"
Phys. Rev. A.2, 366 (1970)
14. H.L. FRISCH, J.M. HAMMERSLEY et D.J.A. WELSH
"Monte Carlo estimates of percolation probabilities for various lattices"
Phys. Rev. 126, 949 (1962)
15. T.P. EGGARTER
"Semiclassical Theory of electron transport properties in a disordered material"
Phys. Rev. A5 2496 (1972)
16. A.M. TYNDALL, L.H. STARR et C.F. POWELL
"The mobility of ions in air - Investigations by two new methods"
Proc. Roy. Soc. A121, 172 (1928)
17. N.E. BRADBURY et R.A. NIELSEN
"Absolute Values of the electron mobility in hydrogen"
Phys. Rev. 49, 388 (1936)
"Electron and Negative Ion mobilities in Oxygen, air, nitrous oxide and ammonia"
Phys. Rev 51, 69 (1937)
18. S. CUNSOLO
"A method for the measurement of the mobility of electric charges in liquids"
Nuovo Cimento 21 - 76 (1961)
19. M. BAKER, L. LAURESON, J. VAUMORON
"Etude de la contamination dans un système de pompage"
Le Vide 127 (1967)
20. Recueil des caractéristiques des matériaux isolants électriques aux très basses températures - C. G. E. Mans 1971
21. R. GUILLIEN
Electronique Tome II page 133 - Presse Universitaire de France (1961)
22. W.H. KEESOM et W.H. KRAAK
"The compressibility of He gas between 2.6 et 4.2 K"
Physica 2. 37 (1935)
W.H. KEESOM et W.K. WAALSTRA
"Isotherms of helium at liquid temperatures"
Physica 7 985 (1940)
W.H. KEESOM et J. KISTEMAKER
"Isotherms of the gas from 2.7 to 1.7 K"
Physica 12 227 (1946)
23. W.E. KELLER
"Pressure - Volume isotherms of He₄ "below 4.2 K"
Phys. Rev. 97, 1 (1955)
24. M.E. BOYD et S.Y. LARSEN
"Quantum mechanical second coefficient of a Lennard-Jones Gas Helium"
J. Chem. Phys. 50, 4034 (1969)

25. T.F. O'MALLEY
"Extrapolation of electron - rare gas atom cross sections to zero energy"
Phys. Rev. 130, 1020 (1963)
26. W.E. KELLER
"Helium 3 and Helium 4"
Plenum Press - New-York (1969)
27. E.W. BECKER, R. MISENTA et F. SCHMEISSNER
"Viscosity of gaseous H_3 and H_4 between 1.2 K and 4.2 K"
Phys. Rev. 93, 244 (1954)
28. L. MEYER, H.T. DAVIS, S.A. RICE et R.J. DONNELLY
"Mobility of ions in liquid H_4 I and H_3 as a function of pressure and temperature"
Phys. Rev. 126, 1927 (1962)
29. R.L. WILLIAMS
"Ionic mobilities in Argon and Helium liquids"
Can. J. Phys. 35, 134 (1957)
30. L. MEYER et F. REIF
"Mobilities of He ions in liquid helium"
Phys. Rev. 110, 279 (1958)
31. A. DAHM, J. LEVINE, J. PENLEY et T.M. SANDERS
"Injection and mobility of photoelectrons in liquid helium II"
Proc. VII Int. Conf. Low Temp. Physics
Toronto (1960)
32. D.G. OHN et M. SILVER
"Attenuation and lifetime of hot electrons injected into liquid helium"
Phys. Rev. 183, 295 (1969)
33. M.A. WOOLF et G.W. RAVFIELD
"Energy of negative ions in liquid helium by photoelectric injection"
Phys. Rev. Lett. 15, 235 (1965)
34. C.S.M. DOAKE et P.W.F. GRIBBON
Fast ions in liquid helium
Phys. Lett. 30A 251 (1969)
35. G.G. THAS et T.M. SANDERS
Exotic negative carrier in helium
Phys. Rev. Lett. 27, 383 (1971)

Dernière page d'une thèse

VU

Grenoble, le 3 septembre 1973

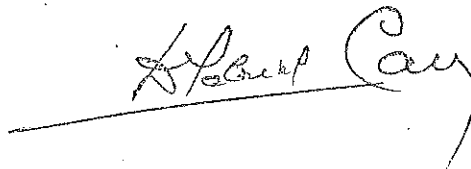
Le Président de la thèse



VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le .

, Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale



T0413

1973/DI

T H E S E

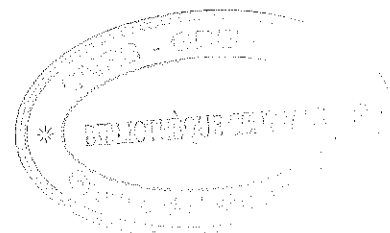
PRÉSENTÉE

A L'UNIVERSITE SCIENTIFIQUE ET MEDICALE DE GRENOBLE

POUR OBTENIR
LE GRADE D'INGÉNIEUR-DOCTEUR

PAR

JEAN BOURDARIAT



PROPRIÉTÉS THERMIQUES DE QUELQUES POLY(α -OLÉFINES) SEMI-CRISTALLINES,
VITREUSES OU LIQUIDES DANS LA ZONE DES TEMPÉRATURES VOISINES DE LA
TRANSITION VITREUSE

SOUTENUE LE 19 SEPTEMBRE 1973 DEVANT LA COMMISSION D'EXAMEN

MM.	LACAZE	PRÉSIDENT
	MAYNARD	
	MAY	EXAMINATEURS
	GILCHRIST	
	ODIN	

JE SUIS HEUREUX DE REMERCIER MONSIEUR LE PROFESSEUR A. LACAZE, DIRECTEUR DU CENTRE DE RECHERCHES SUR LES TRÈS BASSES TEMPÉRATURES, QUI M'A ACCUEILLI DANS SON LABORATOIRE ET QUI ME FAIT L'HONNEUR DE PRÉSIDER LE JURY DE CETTE THÈSE.

JE SUIS TRÈS RECONNAISSANT ENVERS MONSIEUR LE PROFESSEUR R. MAYNARD QUI A TOUJOURS PORTÉ UN GRAND INTÉRÊT À MON TRAVAIL.

JE REMERCIE MONSIEUR J.F. MAY, CHARGÉ DE RECHERCHES AU CNRS AU LABORATOIRE DE CHIMIE MACROMOLÉCULAIRE DE L'UNIVERSITÉ CLAUDE BERNARD DE LYON, QUI A BIEN VOULU PARTICIPER À CE JURY, AINSI QUE LES CHERCHEURS DE CE LABORATOIRE POUR LEUR AIDE INDISPENSABLE DANS LA PRÉPARATION ET LA CARACTÉRISATION DES ÉCHANTILLONS.

J'EXPRIME MA VIVE GRATITUDE À MM. J. GILCHRIST ET J. ODIN QUI N'ONT JAMAIS MÉNAGÉ LEUR TEMPS POUR LES DISCUSSIONS CRITIQUES ET LES CONSEILS ET QUI M'ONT TOUJOURS ASSURÉ D'EXCELLENTE CONDITIONS DE TRAVAIL.

NOTRE TÂCHE A ÉTÉ GRANDEMENT FACILITÉE PAR L'ESPRIT DE COOPÉRATION QUI RÉGNE DANS LE LABORATOIRE. QUE LES CHERCHEURS ET TECHNICIENS EN SOIENT TOUS REMERCIÉS, ET PLUS PARTICULIÈREMENT CEUX DE L'ÉQUIPE "ELECTROTECHNIQUE CRYOGÉNIQUE", AINSI QUE A. BERTON, J. CHAUSSY ET J. MARTOÏA DONT LA COMPÉTENCE A ÉTÉ PRIMORDIALE TOUT AU LONG DE CE TRAVAIL.

JE VOUDRAIS REMERCIER ENFIN MADAME J. TRÉVISSON, MESDEMOISELLES L. ANDRÈS, Y. CORRÉARD ET A. RAMIÈRE POUR LA GENTILLESSE ET LA DILIGENCE AVEC LESQUELLES ELLES ONT PARTICIPÉ À LA RÉALISATION MATÉRIELLE DE CE MÉMOIRE.

TABLE DES MATIERES

Ce travail a trait aux propriétés physiques de composés macromoléculaires. Afin de faciliter la compréhension du texte, nous avons rassemblé en appendice III les formules développées des polymères cités et en appendice IV les définitions de quelques termes courants en chimie macromoléculaire.

1ère Partie : LES POLYMERES A L'ETAT AMORPHE OU SEMICRISTALLIN

(P. 7)

<u>INTRODUCTION</u>	8
<u>I - L'ETAT VITREUX</u>	10
1° La transition vitreuse	10
2° Le solide amorphe	12
3° Classification des différents types de transition vitreuse	13
<u>II - LES THEORIES DE LA TRANSITION VITREUSE</u>	14
1° Le concept de "Volume libre"	15
A - Le modèle de Turnbull	15
B - Application du concept de volume libre	17
2° La théorie des trous	18
A - Théorie de Hirai et Eyring	18
B - Application	21
3° La théorie statistique de Gibbs et Di Marzio	22
4° Comparaison des théories (1) et (3)	26
5° Conclusion	26
<u>III - LA TRANSITION VITREUSE DANS QUELQUES SYSTEMES PARTICULIERS</u>	27
1° Influence de la stéréorégularité	27
2° La transition vitreuse de l'eau	30
3° Le cas du polyéthylène	32

IV - LA CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYMERES 34

1° Chaleur spécifique d'un liquide surfondu près de T_g 37

2° Chaleur spécifique à $T < T_g$ 38

3° Chaleur spécifique à basse température 40

2ème Partie : LA CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYOLEFINES
MESURES ET INTERPRETATION 41

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE 42

1° Appareillage existant 42

2° Diffusivité thermique et dérive de la température 45

3° Le nouvel ensemble de régulation 49

4° Conclusion 58

II - RESULTATS EXPERIMENTAUX 58

1° Chaleur spécifique du polyhexène 58

 A - Publication : influence des vitesses de refroidissement 59

 B - Discussion 63

2° Chaleur spécifique du polypentène 65

3° Discussion 74

III - AUTRES TECHNIQUES EXPERIMENTALES 78

1° Caractérisation 78

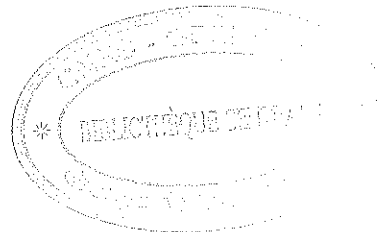
2° Diffraction des rayons X 78

3° Expansion thermique 84

4° Mesure de la vitesse de propagation d'ondes ultrasonores 85

5° Relaxations diélectrique et mécanique 87

IV - <u>INTERPRETATION DES COURBES DE CHALEUR SPECIFIQUE A $T < T_g$</u>	88
1° Introduction.....	88
2° Publication : Calcul de Cv du polyhexène.....	92
3° Calcul de Cv des Polyoléfines, du sélénium et du soufre.....	117
- Publication : Mouvements vibratoires dans les polyoléfines.....	118
4° Conclusion.....	135
<u>APPENDICE</u>	A 1
I - <u>PROPRIETES DE RELAXATION AU VOISINAGE DE T_g</u>	A 2
1° L'équation WLF.....	A 2
2° La théorie d'Adam et Gibbs.....	A 4
II - <u>TECHNIQUES DE DETERMINATION DE T_g</u>	A 8
1° Dilatométrie.....	A 8
2° Chaleur spécifique.....	A 8
3° Mesures rhéologiques.....	A 9
4° Méthode optique : diffusion de la lumière d'un laser.....	A 9
5° Effet Mössbauer.....	A 11
6° Techniques diverses.....	A 12
7° Conclusion : critère de détermination de T_g	A 13
III - <u>RAPPEL DES FORMULES DEVELOPPEES DES POLYMERES CITES</u>	A 14
IV - <u>DEFINITIONS</u>	A 16
V - <u>PROGRAMMES DE CALCUL</u>	A 19
<u>BIBLIOGRAPHIE</u>	A 26



1 e r e P A R T I E
=====

LES POLYMERES A L'ETAT AMORPHE OU SEMI-CRISTALLIN
=====

I N T R O D U C T I O N

Les polymères solides présentent des propriétés remarquablement variées. En évitant une énumération de leurs innombrables applications technologiques, nous citerons quelques comportements caractéristiques de ces composés. Le caoutchouc, qui peut s'allonger d'environ dix fois sa longueur de façon quasi-réversible, est une substance éminemment amorphe ; les chaînes macromoléculaires qui la composent présentent au repos une configuration quelconque et tendent à se rapprocher d'une molécule linéaire sous l'effet d'une traction. Celle-ci supprimée, les chaînes retrouvent une configuration proche de leur configuration initiale. Le polyéthylène peut être étiré de façon importante, mais sa déformation est irréversible. Les polymères orientés ont des propriétés mécaniques anisotropes remarquables (fibres de polyamides, fibrillation d'un ruban de polypropylène orienté). Les propriétés mécaniques de certains polymères à base de silicones sont bien connues parce que spectaculaires. Un de ces silicones a toutes les caractéristiques de la pâte à modeler quand on le pétrit. Cependant, si on le laisse tomber sur le sol, il rebondit comme une balle de golf. Un polycarbonate, le Macrolon, possède une résistance mécanique aussi grande que celle de l'acier à poids moindre, avec l'intérêt supplémentaire d'être transparent. Il existe d'innombrables procédés chimiques qui permettent d'obtenir des polymères expansés ou gonflés, des copolymères ou des polymères biséquencés. Les corps obtenus présentent des propriétés qui sont elles-mêmes des combinaisons remarquables de propriétés physiques parfois contradictoires.

Quatre caractéristiques ou paramètres nous paraissent fondamentaux dans l'étude des polymères :

a) Leur caractère macromoléculaire : l'unité chimique de base, ou monomère peut être répété jusqu'à 10^4 fois ou plus.

b) Réticulation et branchage : La réticulation (ou vulcanisation) résulte de pontages covalents entre chaînes macromoléculaires voisines. Ce pontage peut être réalisé par l'intermédiaire d'atomes ou de molécules. Le branchage est constitué par la fixation de ramifications le long de la chaîne principale. Il peut être aléatoire, (- fixation statistique de groupes méthyl ou éthyl le long d'une chaîne de polyéthylène -), ou régulier (- chaque monomère du polystyrène contient latéralement le même groupe phényl -).

c) La tacticité : C'est un paramètre fondamental de la chaîne qui définit la "stéréorégularité" de la macromolécule. Une chaîne isotactique a une symétrie de translation bien supérieure à celle d'une chaîne atactique. Ainsi un polymère atactique aura une moins grande propension à cristalliser qu'un polymère isotactique (voir paragraphe III-1°).

d) La structure cristalline, semi-cristalline ou amorphe : Cet aspect du problème est particulièrement important. En effet, c'est le caractère semi-cristallin des polymères qui leur confère simultanément des propriétés de résistance et de souplesse. Ainsi, à la température ambiante, le polyéthylène est constitué de deux phases très différentes morphologiquement : une phase cristalline, et une phase liquide en surfusion. De même le caoutchouc n'aurait pas ses propriétés élastiques s'il avait une cristallinité non nulle.

Les paramètres externes dont nous étudierons l'influence sont essentiellement la température et le temps. Ce dernier facteur est d'une grande importance en ce qui concerne les polymères. En effet, les temps de relaxation varient fortement avec la température. C'est pourquoi de nombreuses études effectuées sur les polymères sont orientées sur la recherche des lois d'activation thermique. Nous verrons par exemple qu'au-dessous de 215 K environ, le polyhexène se comporte comme un verre et qu'au-dessus, c'est un liquide, comme indiqué par la courbe de chaleur spécifique. Par contre, les mesures des pertes dié-

lectriques mettent en évidence ce changement de comportement à 273 K pour une fréquence de 1 K Hz. Nous avons vu aussi précédemment que certains silicones se déforment sous l'application d'une contrainte progressive, mais qu'ils réagissent de façon élastique sous l'effet d'une contrainte brutale. Des retards à l'équilibre ont été mis en évidence dans tous les polymères, par exemple au cours des mesures d'expansion thermique. Comme nous le verrons au cours de la deuxième partie, au voisinage de la transition vitreuse apparaît une variation adiabatique de la température, dont la durée peut dépasser l'échelle des temps expérimentaux accessibles.

Il ne sera pas discuté ici de l'influence d'autres paramètres externes, telle la pression (voir par exemple ⁷⁷). La grande importance de la structure en ce qui concerne les propriétés physiques nous fera commencer ce mémoire par une discussion sur l'état vitreux.

I - L'ETAT VITREUX

L'état vitreux correspond à celui d'un liquide figé. En effet, le diagramme de rayons X d'un corps amorphe présente en lieu et place des raies de diffraction un très large pic, qui est pratiquement identique à celui que donne le même corps liquide.

1° La transition vitreuse :

Certains corps peuvent être refroidis au-dessous d'une température où l'on pourrait attendre une cristallisation sans qu'il n'en apparaisse aucune ; ils se trouvent alors dans l'état liquide en surfusion. Lorsque la température continue d'être baissée, leur viscosité augmente fortement et au-dessous d'une certaine température T_g , ils se comportent apparemment comme un solide. A cette température, on note une variation importante de toutes les propriétés physiques. Le module de rigidité, dont la valeur est de l'ordre de 10^5 à 10^6 N/m² pour un polymère liquide, croît brutalement à des valeurs de l'ordre de 10^{10} N/m² pour un polymère vitreux. La courbe du volume spécifique en fonction de la température présente un changement de pente à T_g . Une discontinuité dans la courbe de chaleur spécifique γ apparaît également (voir figure 1).

Variation de quelques grandeurs physiques des polymères au voisinage de la transition vitreuse et du point de fusion

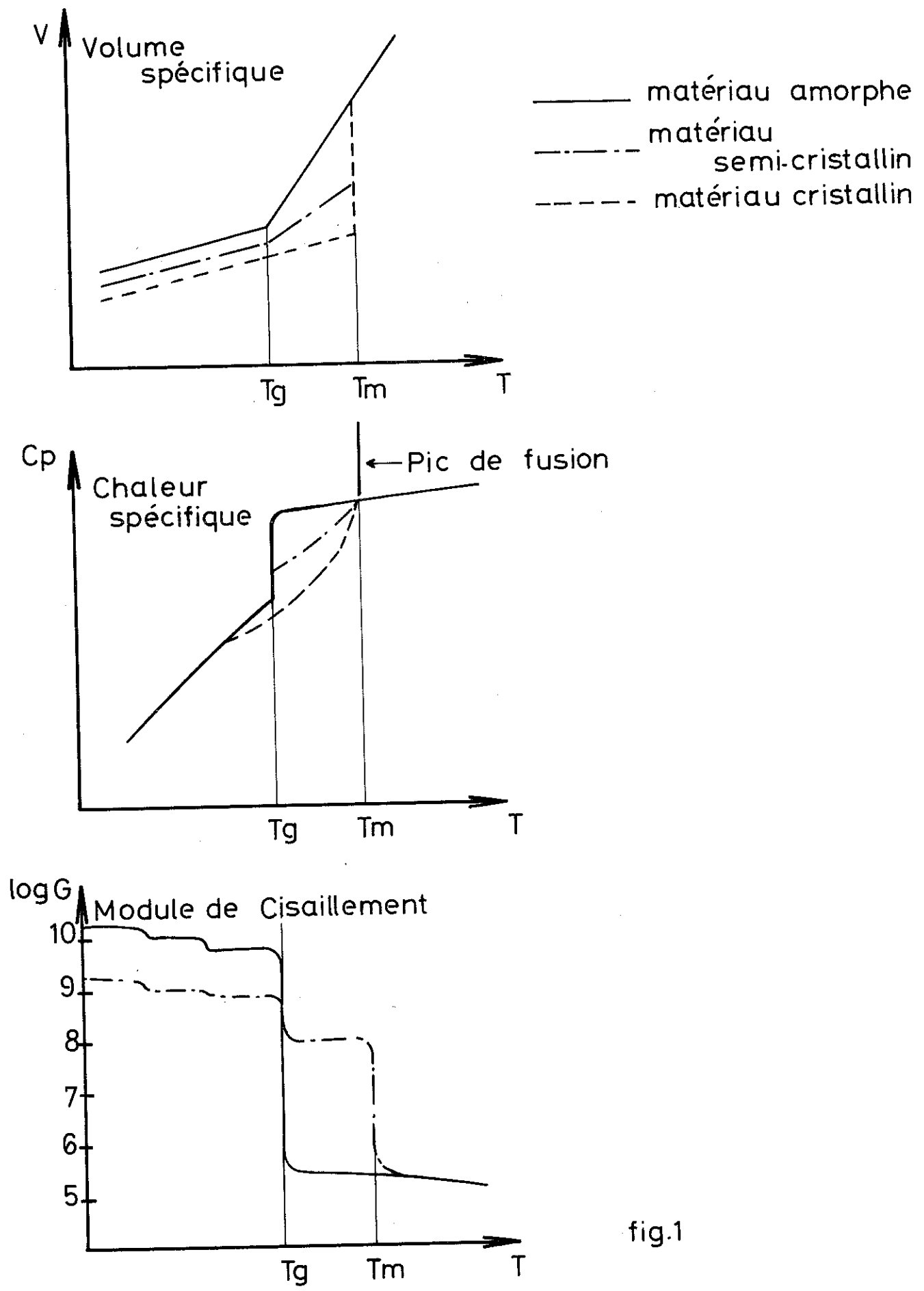


fig.1

2° Le "Solide" amorphe :

La structure amorphe est-elle un état métastable, ou possède-t-elle les caractéristiques d'équilibre qui feraient d'elle le quatrième état de la matière ? Il ne semble pas que toute structure amorphe tende nécessairement asymptotiquement vers une structure cristalline, mais de nombreuses théories ou expériences la présentent comme un état hors d'équilibre. L'existence de phénomènes de relaxation démontre qu'il existe plusieurs configurations possibles des molécules d'un corps vitreux. Le Polystyrène liquide, trempé à T_g s'approche à $\frac{1}{e}$ de sa configuration d'équilibre au bout de 300 secondes et, s'il est trempé à $T_g - 10^\circ$, il l'atteint au bout de 2 mois (22). Des contrôles de dimension effectués sur les vitraux de la cathédrale de Chartres ont montré que leur épaisseur était plus grande à la base qu'au sommet, comme si le verre avait lentement flué au cours des siècles. On peut attribuer à un verre une viscosité de l'ordre de 10^{13} Poises (106).

Il est intéressant de comparer les états cristallins et amorphes d'un même corps. L'état vitreux a été décrit comme un état "iso-volume libre", le volume libre étant le volume en excès par rapport à celui nécessaire à l'arrangement compact des atomes ; de même, un liquide possède un volume libre important pour rendre possible son écoulement. Ainsi, un corps amorphe a en général une densité inférieure à celle du cristal correspondant. Le poly (4-méthylpentène - 1) constitue une exception importante à cette règle puisque la densité du cristal est voisine de $0,83 \text{ g/cm}^3$ et celle du verre lui est supérieure de 1 % à 25°C (99). Cette différence peut être attribuée à une variation entre les tacticités des deux phases. Il a été montré que l'entropie d'un corps amorphe ne doit pas être nulle à 0° K pour qu'elle soit compatible avec celle du cristal correspondant lorsque celui-ci existe. Cette entropie de zéro, ou entropie de configuration, correspond au nombre de configurations possibles des molécules de ce solide amorphe.

Comme nous l'avons dit plus haut, l'état vitreux des corps moléculaires dépend beaucoup de leur structure chimique. Ainsi le sé-

l'élément sélénium obtenu par dépôt en phase vapeur est nettement différent de celui obtenu par trempe. Le premier est constitué essentiellement d'anneaux Se_8 , alors que le second contient dans des proportions variables des anneaux Se_8 et des chaînes $(-Se-)_n$. Ce problème intervient peu pour les polymères dont la constitution des chaînes ne dépend pas des traitements thermiques. De plus, il a été montré (72, 80) que la température de transition vitreuse de polymères comportant plus de 100 ou 200 monomères par chaîne, ce qui est presque toujours le cas, dépend peu de la masse moléculaire. Dans le cas des polymères semi-cristallins, il est quelquefois possible de distinguer deux types de parties amorphes (29) celle constituée par des boucles, ou éléments de chaînes dépassant des cristallites, et celle constituée par des chaînes rejetées en dehors des cristallites.

3° Classification des différents types de transition vitreuse selon les matériaux :

Les matériaux sont classifiés par ordre d'importance décroissante des liaisons covalentes pour la formation du verre.

A - Les verres ayant une structure chimique spatiale tels que SiO_2 , B_2O_3 , P_2O_5 , As_2O_3 . Les liaisons doivent se réorganiser entre elles pour que les changements structuraux se fassent à suffisamment grande vitesse et que la transition vitreuse apparaisse (162).

B - Les polymères linéaires et branchés. Nous nous intéresserons par la suite essentiellement à ce groupe, bien que certaines considérations puissent s'appliquer aux autres. La transition vitreuse dans cet ensemble de matériaux, qui comprend aussi le soufre et le sélénium, dépend de mouvements de diffusion des segments de chaîne laissant le squelette intact.

C - Les verres à liaison hydrogène. La transition dépend d'échanges entre liaisons hydrogène et intervient pour des matériaux du type glycérine, glucose, alcools (par exemple (100)).

D - Les matériaux de faible poids moléculaire ayant une molécule très asymétrique, par exemple le diéthylphthalate (35) ou le terphényl (38).

E - Les sels ioniques, (voir par exemple (9) pour une théorie récente et (5) pour des résultats). Les solutions d'électrolytes.

F - Les métaux; des couches minces de nickel amorphe ont pu être déposées après adjonction de petites quantités de phosphore (cité dans réf. (69)). On peut aussi obtenir des métaux amorphes à l'aide des techniques de trempe ultra-rapides.

Après cette description des caractères généraux de l'état amorphe et de la transition verre-liquide surfondu, nous aborderons des problèmes spécifiques à la transition vitreuse.

II - LES THEORIES DE LA TRANSITION VITREUSE

Tout récemment, de nombreuses théories ont paru dans la littérature. Leur besoin s'en est fait sentir puisqu'aucune des théories "classiques" ne donne vraiment satisfaction. Ainsi GOLDSTEIN (85) essaie de faire des prédictions qualitatives sur le fluage et la relaxation dans les états liquides et vitreux à l'aide d'une description en barrière de potentiel de la viscosité. A partir de la théorie des transitions dans les liquides, (90, 92), NOSE (130), (132), (133) a élaboré une volumineuse théorie des polymères liquides et vitreux. La théorie des trous a aussi entraîné récemment plusieurs autres théories de la transition vitreuse dans les polymères : celle de SIMHA et SOMCYNKY (166) (170), celle de SMITH (169). Parmi les théories statistiques, on peut noter celle d'ISHINABE (94), (95), celle de QUACH et SIMHA (145). Une autre modèle a été élaboré par ANGELL et RAO (9) pour expliquer la transition vitreuse dans des solutions aqueuses de sels métalliques.

Il ne nous a pas été possible d'approfondir ces nombreuses théories. Nous nous limiterons dans ce mémoire à la description des trois théories "classiques" : le concept de volume libre, la théorie des trous et la théorie statistique de GIBBS et DI MARZIO.

1° Le concept de Volume Libre :

Le concept de volume libre a été introduit en 1950 par FOX et FLORY (72) pour tenter d'interpréter la variation du volume spécifique du polystyrène et de la masse moléculaire en fonction de la température. Leur résultat le plus intéressant est que les volumes spécifiques des polystyrènes étudiés étaient indépendants de la masse moléculaire au-dessous de T_g . Ils en tirèrent la conclusion que la transition, dont la température dépendait de la masse moléculaire tant que celle-ci n'était pas trop grande, intervenait pour une même valeur du volume libre, défini comme la différence entre le volume spécifique et le volume occupé. La transition était qualifiée d'iso-volume libre, le volume libre étant indépendant de la température et du poids moléculaire au-dessous de T_g .

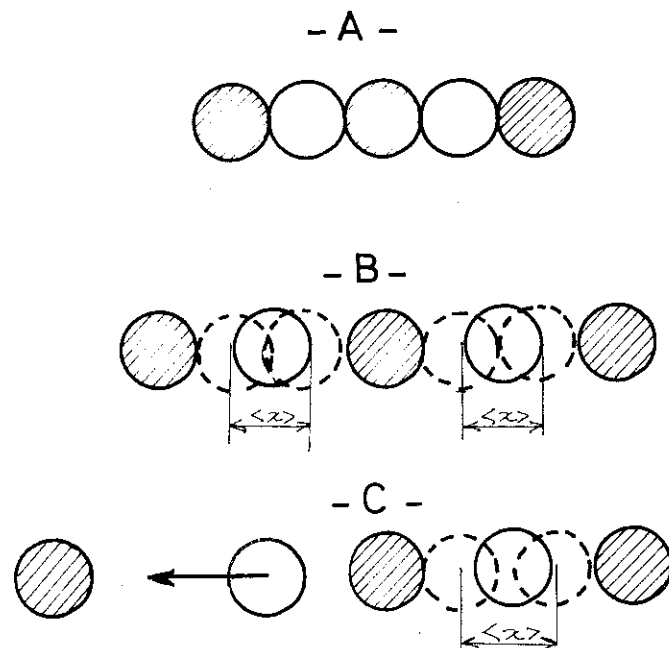
Les approches phénoménologiques ont été nombreuses, principalement chez les auteurs étudiant la viscosité ; une revue de celles-ci est donnée par HAWARD (89). Le modèle du volume libre dans la phase amorphe étudié par TURNBULL (189) nous a semblé suffisamment consistant du point de vue théorique pour être présenté plus longuement ici.

A - Le modèle de TURNBULL

Dans deux publications antérieures (188) les auteurs ont tenté de discuter les paramètres favorisant la vitrification. La description détaillée du concept de volume libre qu'ils utilisaient est parue en 1961 (189).

Considérons une molécule dans une cage formée par ses plus proches voisins.

Comme indiqué ci-contre, sur un réseau linéaire, à 0K l'arrangement est compact (A), puis, T augmentant, l'expansion thermique due à la vibration d'amplitude $\langle x \rangle$ des atomes est répartie uniformément entre ceux-ci (B). La molécule se déplace dans un potentiel intérieur $V(r)$. (Le potentiel d'interaction moléculaire est celui de LENNARD-JONES, que nous ne détaillerons pas). Tant que le rayon R de la cage reste proche d'une certaine valeur R_0 , $V(r)$ est parabolique pour des r faibles, avec un minimum $V(0)$ pour $r = 0$. Lorsque la température augmente, R grandit et le minimum de la fonction $V(r)$ s'élargit. Il existe un volume ω , appelé volume central dans lequel $V(r) - V(0)$ est petit comparé à kT . La molécule bougera au centre avec la vitesse moléculaire du gaz. Dans la partie périphérique de ω , $V(r)$ augmente rapidement et le mouvement de la molécule y sera vibrationnel.



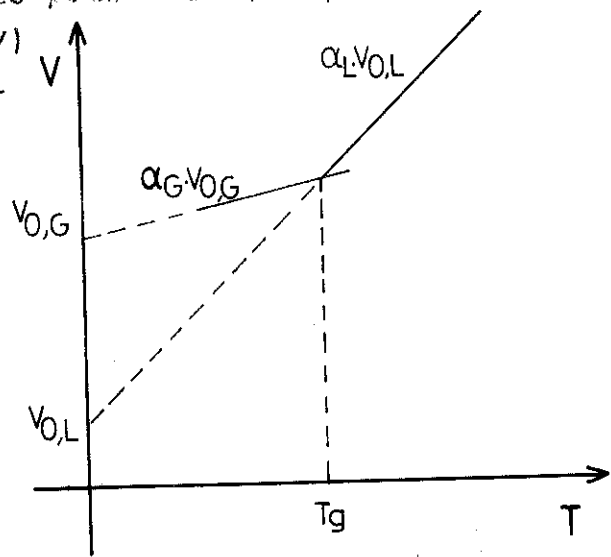
Soit $\Delta \epsilon$, l'augmentation d'énergie potentielle requise pour redistribuer le volume en excès non uniformément comme indiqué sur la figure C. $\Delta \epsilon$ est très grand pour $R \approx R_0$ et diminue quand R croît. $\Delta \epsilon$ approche de 0 quand R atteint une valeur qu'on peut calculer d'après la forme du potentiel utilisé. La partie du volume en excès qui peut être redistribuée sans augmentation d'énergie est appelée "volume libre". Ainsi il existera deux régimes pour l'expansion thermique : tant que le volume en excès $\Delta \bar{v}$ reste inférieur à une valeur critique $\Delta \bar{v}_g$, le coefficient d'expansion de la phase amorphe sera identique à celui de la phase cristalline (voir figure 1), puisque le volume en excès est uniformément distribué dans chacune des phases. Lorsque $\Delta \bar{v}$ atteint et dépasse $\Delta \bar{v}_g$, à une certaine température T_g , le volume en excès est "libre" pour la redistribution.

A ce stade critique, l'énergie libre de la phase amorphe devient minimum lorsque le volume libre est redistribué de façon aléatoire.

B - Application du concept de volume libre :

L'article de TURNBULL constitue une justification a posteriori du concept de volume libre, cependant celui-ci avait déjà été utilisé par d'autres chercheurs, en particulier par PERRY en 1955 dans l'étude des phénomènes de relaxation au voisinage de T_g , qui a abouti à la fameuse équation WLF [195]. GOLDSTEIN [84] a noté la médiocre description de la variation de T_g avec la pression donnée par le modèle du volume libre. SIMHA et ROYER [165] ont mis en évidence à partir de ce modèle une relation assez générale impliquant la température de transition vitreuse et les coefficients d'expansion des polymères.

Ces auteurs ont fait l'hypothèse que la fraction de volume libre à T_g est la même pour tous les polymères (ce qui était suggéré par les conclusions de FOX et FLORY) [72]. Ils en ont déduit que le rapport $V_{0,g} / V_{0,l}$ des volumes spécifiques du liquide et du verre, extrapolés linéairement à $0^\circ K$, était indépendant de la nature du polymère. α_l et α_g étant les coefficients d'expansion volumiques au-dessous et au-dessus de T_g , on en déduit rapidement :



$$V_{0,g} / V_{0,l} = (1 + \alpha_l T_g) / (1 + \alpha_g T_g) \quad (1)$$

$$= 1 + (\alpha_l - \alpha_g) T_g - \alpha_g (\alpha_l - \alpha_g) T_g^2 \quad (2)$$

$$= 1 + K_1 \quad (3)$$

$$\text{D'où : } (\alpha_l - \alpha_g) T_g = K_1 = \text{CONSTANTE} \quad (4)$$

En négligeant la contribution $\alpha_g T$ à l'expansion, on obtient l'expression approchée :

$$\alpha_l T_g = K_2 = \text{CONSTANTE}$$

$$K_1 = 0,113$$

$$K_2 = 0,164$$

Les valeurs de K_1 et K_2 conviennent assez bien pour une variété de polymères. Des discussions sur la validité de ces équations ont eu lieu encore tout récemment (128, 160). Elles conservent cependant une utilité certaine lorsqu'une valeur approchée du coefficient d'expansion est suffisante dans un calcul (par exemple calcul de $C_p - C_v$). On trouvera en appendice une discussion de l'équation WLF, reliant les propriétés de relaxation à T_g , en liaison avec le concept de volume libre.

2° La théorie des trous :

Nous avons vu (paragraphe I, 2°) qu'à la transition vitreuse, la mobilité devient insuffisante pour maintenir l'équilibre. HIRAI et EYRING décrivent ce phénomène à l'aide de la viscosité en masse, en partant de la théorie des trous des liquides simples (91). En effet, la viscosité de cisaillement, qui caractérise un mouvement global des molécules et coopératif dans le cas des macromolécules, est radicalement différente si l'on compare les polymères aux liquides simples. Par contre, la viscosité en masse, ou résistance au changement de volume à pression constante, caractérise des mouvements limités localement au voisinage d'un segment, ce qui entraîne une moins grande différence entre matériaux à haut et faible poids moléculaire. Il sera donc justifié d'appliquer une même théorie de la viscosité en masse à ces deux types de corps.

A - La théorie de HIRAI et EYRING :

HIRAI et EYRING décrivent l'équilibre entre les trous et les phonons associés au "réseau liquide" comme caractéristique de l'état liquide (92). Le nombre N_h de trous dans N_0 mo-

lécules d'un liquide simple, ou N_0 segments d'un polymère fondu, en équilibre à la pression p et à la température T peut être représenté par l'équation suivante :

$$\text{Log} \frac{N_h}{nN_0} = - (\epsilon_h + p V_h) / RT \quad (10)$$

ou

$$n = \frac{V_0}{V_h} = \frac{\epsilon_0}{\epsilon_h} \quad (11)$$

ϵ_h et V_h sont l'énergie et le volume du trou, ϵ_0 , la chaleur latente de vaporisation et V_0 le volume de la molécule liquide. n est voisin de 6. A partir de l'équation (10), on peut retrouver aisément les grandeurs caractérisant habituellement les modifications dues à T_g ; à savoir les discontinuités d'expansion thermique $\Delta\alpha = \alpha_h(T_g)$ de compressibilité $\Delta\chi = \chi_h(T_g)$ et de chaleur spécifique $\Delta C_p = C_{ph}(T_g)$

$$\chi_h = \frac{V_h}{RT} \exp \left(- \frac{\epsilon_h + pV_h}{RT} \right) \quad (12)$$

$$= \frac{\epsilon_h}{RT^2} \exp \left(- \frac{\epsilon_h + pV_h}{RT} \right) \quad (13)$$

$$C_{ph} = nR \left(\frac{\epsilon_h}{RT} \right)^2 \exp \left(- \frac{\epsilon_h + pV_h}{RT} \right) \quad (14)$$

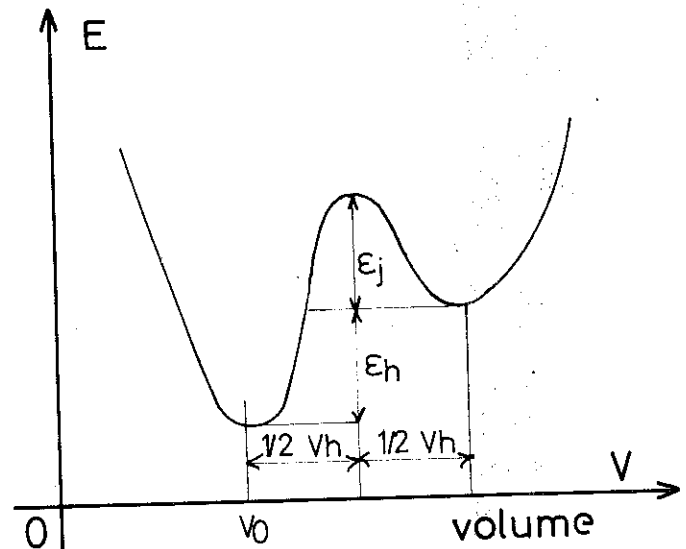
Comme nous le verrons au paragraphe B, le calcul des paramètres ϵ_h et V_h se fait phénoménologiquement à partir des résultats expérimentaux.

Au cours du calcul de la viscosité en masse, on écrit que le taux de diminution de trous peut s'exprimer par :

$$- \frac{dN_h}{dt} = k_{ho} N_h - k_{oh} N_0 \quad (15)$$

où k_{ho} et k_{oh} caractérisent la disparition et l'apparition de trous. Ce phénomène est décrit à l'aide du diagramme d'énergie poten-

tielle ci-contre, où le volume du sous-système moléculaire au sein duquel apparaît un trou est représenté en abscisse. Les fonctions de partitions estimées à partir de la théorie des trous dans les liquides permettent de calculer les constantes K_{h0} et K_{oh} . A ce stade, on constate que lorsqu'un liquide est trempé d'une température T_1 à T_2 , son volume passe rapidement de V_1 à V' compris entre V_1 et le volume V_2 d'équilibre, puis tend plus lentement vers V_2 . On peut décrire ce volume V' comme un volume en équilibre à une température fictive T^* ou à une pression fictive P^* . Le nombre de trous à l'équilibre s'écrit alors :



$$\text{Log} \left(\frac{N_h}{nN_0} \right) = - \frac{E_h + pV_h}{RT^*} \quad (16)$$

ou encore :

$$\text{Log} \left(\frac{N_h}{nN_0} \right) = - \frac{E_h + p^*V_h}{RT} \quad (17)$$

Sachant que :

$$V = V_0 \left(1 + \frac{N_h}{nN_0} \right) \quad (18)$$

on a pour la pression fictive :

$$- p^* = \frac{1}{\Delta x} \frac{V - V_\infty}{V_0} \quad (19)$$

A partir de l'équation (15), et des expressions de k_{h0} et k_{0h} , on peut trouver une équation différentielle déterminant la variation de p^* avec le temps :

$$-\left(\frac{\partial p^*}{\partial t}\right)_T = \frac{1}{\tau} \frac{kT}{h} \exp\left(\frac{1}{2} \frac{p^* V_h}{RT}\right) 2 \operatorname{Sh}\left(\frac{1}{2} \frac{p^* V_h}{RT}\right) \quad (20)$$

Pour des trempes de faible amplitude, on retrouve une variation du volume identique à celle des liquides newtoniens :

$$\frac{V - V_\infty}{V_i - V_\infty} = \exp\left(-\frac{2t}{\tau}\right) \quad (21)$$

Pour des trempes fortes, on obtient :

$$\frac{V - V_\infty}{V_0} = \frac{2}{3} \frac{RT \Delta x}{V_h} \operatorname{Log}\left(\frac{3t}{2\tau}\right)$$

B - Applications :

Le caractère semi-phénoménologique de la théorie permet de l'appliquer facilement à l'expérience. Sauf aux hautes températures, ($T > 300 - 350 \text{ K}$) le calcul des modules de compressibilités et de cisaillement est bien en accord avec les valeurs expérimentales pour le polyester, le polystyrène et un caoutchouc. Un autre succès de la théorie est que l'équation phénoménologique de PRIGOGINE - DEFAY :

$$\frac{\Delta x}{V T_g (\Delta \alpha)^2} = A \approx 1 \quad (23)$$

est retrouvée avec $A = 1$ en utilisant les relations (12), (13) et (14). Par ailleurs, la contraction isotherme du polystyrène a été décrite empiriquement par KOVACS (105) par la relation :

$$\frac{V - V_\infty}{V_0} = -b \operatorname{Log}\left(\frac{t}{t_m}\right) \quad (24)$$

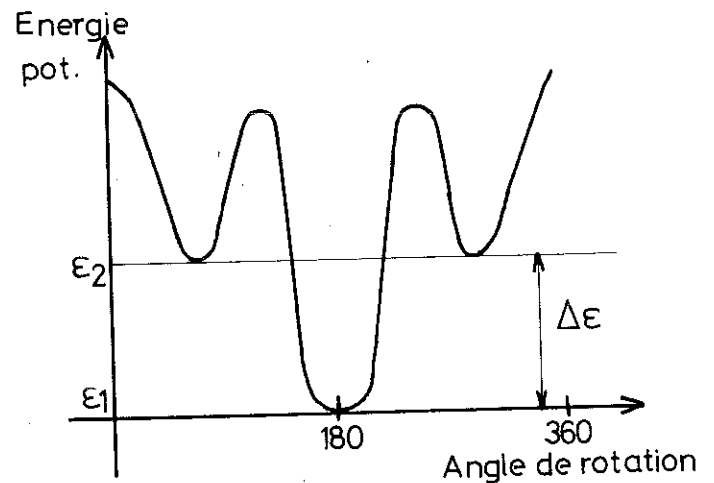
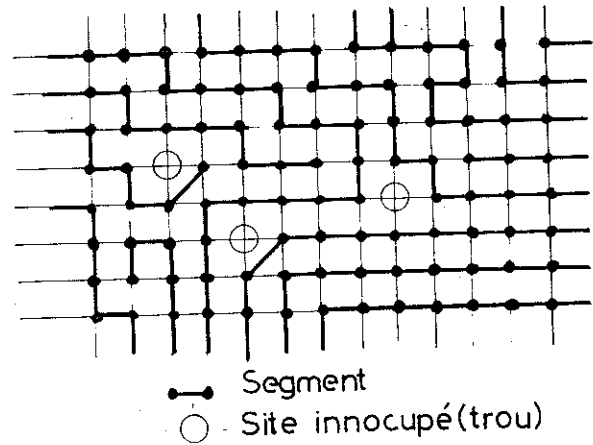
qui est du même type que l'équation (22)

WUNDERLICH (204) a effectué le calcul des paramètres v_h et V_h de la théorie à partir des résultats expérimentaux pour une trentaine de corps vitreux. L'énergie des trous est souvent plus faible pour les matériaux à faible poids moléculaire : 0,41 Kcal pour le Butène - 1, et 1,2 à 1,5 Kcal pour le polystyrène. Pour le volume V_h assigné aux trous ; l'écart est encore plus grand : V_h passe de 2,6 cm³ pour l'alcool propylique à 20,5 cm³ pour le polystyrène. On verra plus loin (paragraphe V 1°) l'application de cette théorie à la chaleur spécifique, effectuée récemment pour des polymères liquides (14).

3° La théorie statistique de GIBBS et DI MARZIO

Les premières spéculations sur l'état vitreux ont mis en avant une question fondamentale, née de la constatation expérimentale de la très rapide croissance des temps de relaxation lors de la vitrification d'un liquide surfondu. L'état vitreux a-t-il une existence intrinsèque, ou bien n'est-il que la manifestation de l'incapacité des expérimentateurs d'effectuer des mesures d'une durée supérieure à la longévité humaine ? Le très important travail de KAUZMANN (100) implique l'existence intrinsèque du verre. L'argumentation de l'article, paru en 1948, reste d'actualité si l'on considère le grand nombre d'auteurs le citant encore aujourd'hui. KAUZMANN compare les fonctions thermodynamiques de substances pouvant se cristalliser ou se vitrifier selon la grandeur des vitesses de refroidissement. Ces substances sont l'acide lactique, le glucose, le glycérol, le propanol, l'éthanol et B_2O_3 . Il constate notamment que l'entropie du liquide surfondu diminue rapidement avec la température, au point qu'il existe une température $T_2 > 0^\circ K$, qu'il nomme pseudo-point critique, où l'entropie extrapolée du liquide devient inférieure à celle du cristal correspondant. Cette aberration, communément appelée "paradoxe de KAUZMANN", est levée par l'existence de l'état vitreux qui apparaît à une température supérieure à T_2 . C'est ce paradoxe qui a conduit en 1958 à la théorie de GIBBS et DI MARZIO (81) et à la proposition de l'existence théorique d'une transition thermodynamique du second ordre visible dans une expérience infiniment lente.

Le problème initial est de placer sur un modèle de quasi-réseau n_x macromolécules linéaires comportant chacune x segments (monomères), et n_0 trous, comme indiqué sur la figure ci-contre. Sur cette figure, il est présenté un réseau-plan où par raison de simplification, les sites ont été régulièrement répartis, contrairement à la disposition en "pelote statistique". Les conformations internes de ce modèle de polymère dépendent de la rotation d'un segment autour d'une liaison simple le long du squelette des chaînes. L'apparition de ces rotations dépend d'une énergie potentielle du type indiqué ci-contre. L'énergie E_1 est associée à l'une des $z-1$ orientations possibles d'un segment par rapport à un autre, E_2 est l'énergie moyenne associée aux $z-2$ autres. Dans le cas des hydrocarbures on a $z = 4$). $\Delta \epsilon = E_2 - E_1$ correspond à l'énergie intramoléculaire de la rotation. La rotation d'un segment entraîne la formation d'un "trou" dans le réseau dont l'énergie de formation est liée à l'énergie d'interaction α entre segments chimiquement non liés.



Si f constitue la fraction de liaisons "fléchies" c'est-à-dire ayant effectuée une rotation par rapport à la précédente, le nombre total W de manières d'arranger n_x chaînes sur le réseau de $xn_x + n_0$ sites est une fonction de f et de n_0 . La fonction de partition Q s'écrira alors :

$$Q = \sum_{W=1}^{W=\infty} \sum_{(f, n_0)} W(f, n_0) \exp \left[- \frac{\lambda (x-3)n_x E_2 + (1-f)(x-3)n_x E_1 + z\alpha n_0 Sx/2}{kT} \right] \quad (25)$$

où S_x désigne la fraction de paires de segments chimiquement non liés au nombre de proches voisins et a pour expression :

$$S_x = \frac{[(z'-2)x + 2] n_x}{\left\{ [(z'-2)x + 2] n_x + z' n_0 \right\}} \quad (26)$$

z' désigne le nombre de coordination du meilleur réseau caractérisant le "paquetage amorphe". Ce nombre, qui peut être sujet à de nombreuses spéculations, a été pris égal au nombre z de valences primaires des atomes de la chaîne.

A partir de l'expression très lourde bien qu'approchée du nombre de complexion W , les fonctions thermodynamiques sont déterminées en utilisant la fonction de partition. En particulier, le paradoxe de KAUZMANN implique que l'entropie de configuration s'annule à une température T_2 . Cette condition entraîne une expression de T_2 fonction de l'énergie intramoléculaire $\Delta \epsilon$, de l'énergie des trous et du poids moléculaire x . Ainsi lorsque la température baisse, la conformation des chaînes tend vers des états moins énergétiques tandis que le nombre de trous diminue. Le nombre de configurations accessibles au système décroît. La "disette" de configurations devient critique lorsqu'on approche de T_2 au point que $W = 1$ à T_2 , bien que l'éventualité d'une certaine dégénérescence de l'état fondamental du "paquetage amorphe" à T_2 puisse être envisagée.

Les caractères de la transition du second ordre prédits par la théorie à T_2 sont les suivants :

- Augmentation de T_2 avec le degré de polymérisation se saturant aux forts poids moléculaires.
- Diminution du volume spécifique avec le degré de polymérisation se saturant aux forts poids moléculaires.
- Rapide croissance des temps de relaxation quand la température est diminuée vers T_2 .
- Des expressions permettent de prévoir la variation du volume spécifique avec la température et le poids moléculaire et de la chaleur spécifique de configuration avec la température.

Ces caractéristiques étant pratiquement identiques à celles de T_g , les auteurs jugent légitime d'appliquer à T_g les expressions mathématiques calculées pour T_2 . Quelques exemples de valeurs numériques sont rassemblées dans le tableau I. On notera que V_0 représente la fraction de volume libre à T_g .

TABLEAU I

Valeurs numériques des paramètres V_0 (fraction de sites vides), $\frac{2\alpha}{k}$ (énergie de formation d'un trou en K), $\frac{\Delta E}{k}$ (énergie intramoléculaire de rotation en K) de la théorie de GIBBS et DI MARZIO pour quelques polymères d'après (64).

	T_g (K)	V_0	$2\alpha/k$ (K)	$\Delta E/k$ (K)	T_2 (K)
Polyéthylène.....	143	0.03-0.035	335-352	322-316	— (*)
Polystyrène.....	373	0.0345	876	839	311
Polyméthyl méta- acrylate.....	378	0.0285-0.0355	881-941	832-851	332
Polytétra fluoro- éthylène.....	160	.0345	376	360	— (*)

(*) La valeur de T_2 n'a pas pu être calculée car l'absence de phase amorphe empêche la détermination de l'entropie de configuration.

Les résultats de cette théorie ne sont pas entièrement satisfaisants. Pour ne citer que l'exemple de la chaleur spécifique, qui nous intéresse particulièrement, elle ne rend compte que d'environ 60 % de la discontinuité de chaleur spécifique observée à T_g pour le polystyrène et pour le polyisobutylène. Cependant, outre son grand succès pour décrire la variation de T_g avec le poids moléculaire (140) c'est la première théorie qui démontre l'existence intrinsèque d'un système macromoléculaire vitreux. Les auteurs concluent leur article en annonçant qu'on peut ressusciter le concept d'état vitreux comme quatrième état de la matière.

On trouvera en appendice la théorie du non équilibre d'ADAM et GIBBS qui permet, à partir de la théorie de GIBBS et DI MARZIO, de décrire les propriétés de relaxation au voisinage de T_g par une équation du type W.L.F.

4° Comparaison des théories du volume libre et de GIBBS et DI MARZIO :

Comme nous le verrons plus loin (voir appendice) la théorie de GIBBS et DI MARZIO, à partir du développement d'ADAM et GIBBS conduit au même résultat que celle du volume libre, pour ce qui est des propriétés de relaxation au voisinage de T_g , à savoir l'équation W.L.F. Par ailleurs une étude critique de données expérimentales, due à EISENBERG et SAITO⁽⁶⁴⁾ démontre l'équivalence pratique des théories du volume libre et de GIBBS et DI MARZIO. C'est aussi un des résultats de KOVACS⁽¹⁰⁶⁾ quant aux phénomènes de relaxation à T_g .

EISENBERG et SAITO comparent la valeur des paramètres $\frac{\Delta E}{k}$ (différence d'énergie entre les conformations "trans" et "gauche" d'une chaîne linéaire du type hydrocarbure) et $\frac{2\alpha}{k}$ (énergie de formation d'un trou) de la théorie de GIBBS et DI MARZIO. Le graphe $\frac{2\alpha}{k}$ tracé en fonction de $\frac{\Delta E}{k}$ est une droite de pente 1, si les valeurs des paramètres pour 46 polymères ou copolymères sont considérées. Ces deux paramètres étant fonction du volume libre V_0 , les auteurs en déduisent que V_0 peut être comme l'entropie, le paramètre unique décrivant la transition vitreuse par l'intermédiaire de la théorie. De plus le produit $T_g (\alpha_g \alpha_l) = 0,116$ qu'ils calculent est très proche de la valeur 0,113 trouvée par SIMHA et BOVER⁽¹⁶⁵⁾ à partir de la théorie du volume libre.

5° Conclusion :

Si nous nous limitons aux trois théories classiques de la transition vitreuse, que nous venons de passer en revue, nous pouvons noter que parmi elles, celles du volume libre et de HIRAI et EVRING décrivent qualitativement les phénomènes, le développement mathématique se faisant à partir de considérations empiriques. Seule, la théorie de GIBBS et DI MARZIO, partant d'un modèle de réseau, démontre la possibilité de l'existence intrinsèque de l'état vitreux. Son développement par ADAM et GIBBS et l'étude critique de EISENBERG et SAITO démontrent l'équivalence de ses conséquences expérimentales avec celles de la théorie du volume libre. Celles-ci, bien que déterminées empi-

riquement, sont donc justifiées a posteriori. Il reste que l'essai de description à 2 paramètres de la transition vitreuse est infructueux. En général, un seul suffit, par exemple l'entropie de configuration, l'enthalpie ou le volume libre. Ce paramètre atteignant une valeur critique, détermine l'apparition de la transition.

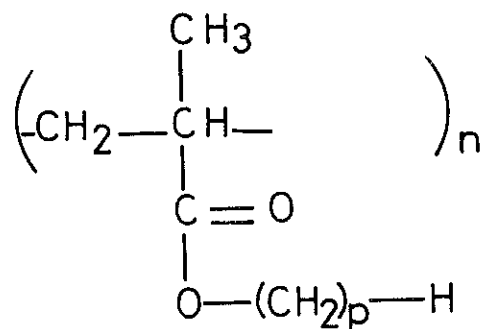
III - LA TRANSITION VITREUSE DANS QUELQUES SYSTEMES PARTICULIERS

Nous reverrons quelques systèmes, polymères ou non, qui nous permettront d'illustrer l'influence de la morphologie sur la transition vitreuse. Des revues souvent très complètes des propriétés dans cette région ont été établies par EISENBERG et SHEN (67) (162) TURNBULL (190), GEE (78), BONDI (22), MEARES (121), TRELOAR (186),

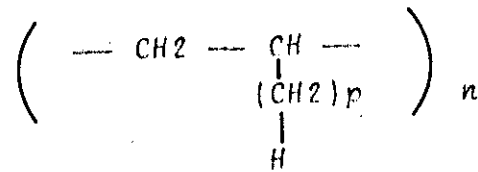
1° Influence de la stéréorégularité :

La stéréorégularité affecte les propriétés d'un polymère de deux manières : variation de l'énergie intramoléculaire par monomère lorsque la configuration stérique du monomère varie. Modification de la structure semi-cristalline ou amorphe dans les mêmes conditions. Pour ce dernier cas, on peut noter la diminution du degré de cristallinité lorsque le taux de branchement aléatoire du type $-CH_3$ ou $-C_2H_5$ croît le long d'une chaîne $(-CH_2-)_n$ de polyéthylène.

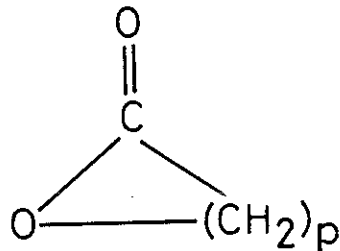
La transition vitreuse a été étudiée depuis longtemps dans la série des poly (n-alkyl méthacrylates) amorphes (154), (163), dont la formule développée peut s'écrire :



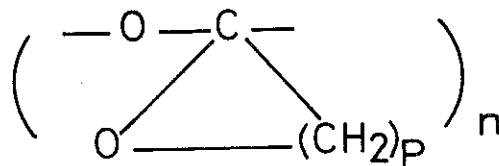
où p varie de 1 pour le poly (méthylméthacrylate) (plexiglass) à 12 pour le poly (dodecylméthacrylate). On trouve que T_g décroît de 105°C à -65°C lorsque la chaîne latérale augmente (p varie de 1 à 12). T_g diminue à peu près linéairement lorsqu'elle est tracée en fonction du volume spécifique du liquide à 120°C , résultat analogue à celui de FOX et FLORY ⁽⁷²⁾. Il semble que cette variation de T_g en fonction de la longueur de la chaîne latérale soit assez semblable pour la série des polyoléfines, de formule générale (cf. II, 3° de la deuxième partie) :



bien que des questions de morphologie influencent beaucoup T_g , comme on le verra dans le cas du polyéthylène. Le cas des polylactones a été étudié récemment, comparé à celui des monolactones, produits de départ avant la polymérisation ⁽¹⁰⁴⁾. Les lactones ont des molécules cycliques de formule générale :

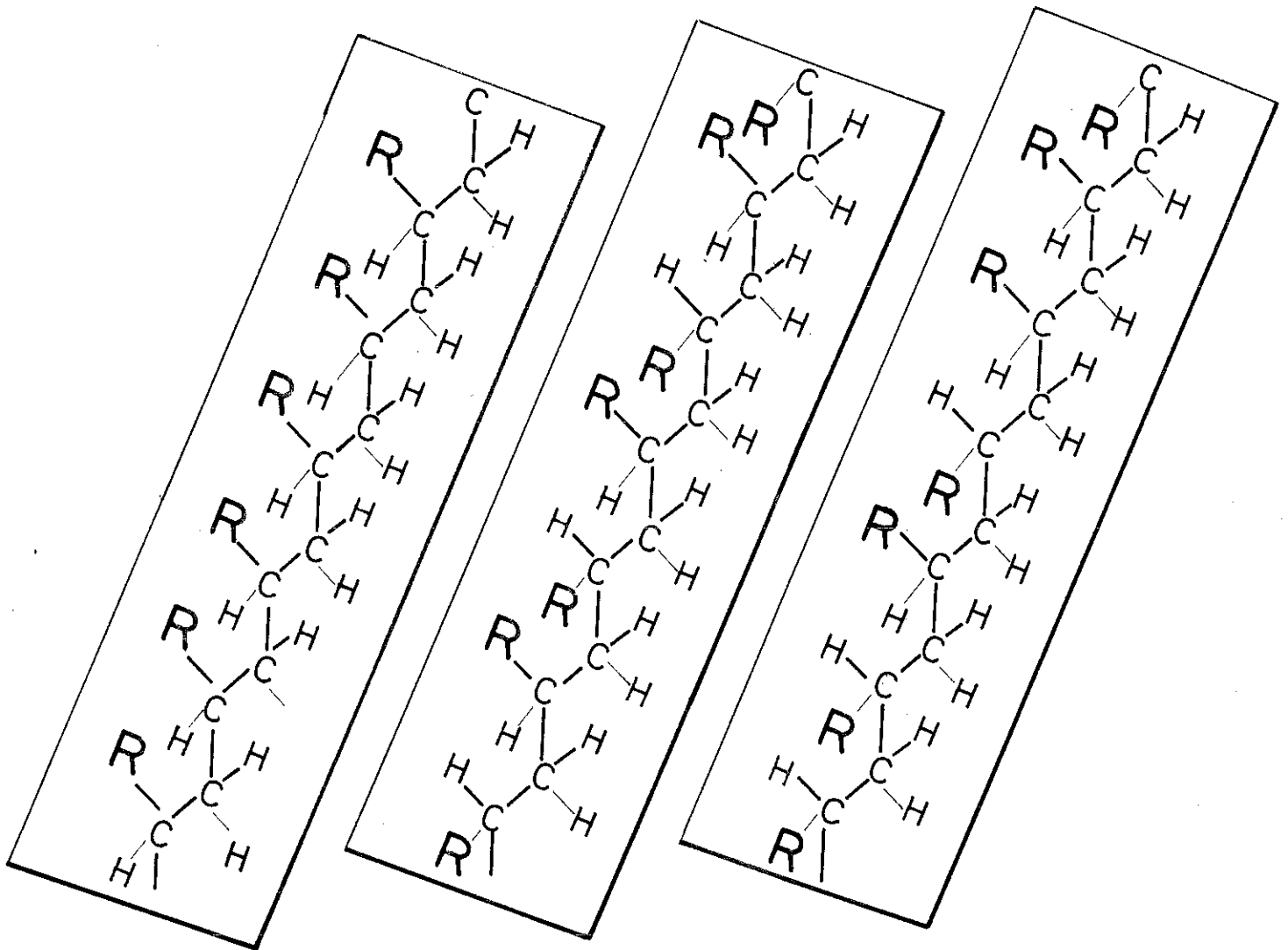


p varie de 2 pour le propylolactone, 3 pour le butyrolactone jusqu'à 16. On trouve que T_g croît avec le poids moléculaire de la molécule. Il apparaît une anomalie lorsque p est compris entre 5 et 7, où l'anneau passe d'une conformation cis à une conformation trans et, réduisant l'encombrement stérique, diminue brutalement T_g . En ce qui concerne les polylactones de formule générale :



où p varie de 2 à 16, T_g diminue lorsque p croît de 2 à 7. Lorsque $p < 7$, les polylactones sont amorphes, et la croissance de p augmente le volume libre, donc diminue T_g . Lorsque p devient plus grand que 7 les polylactones voient croître leur degré de cristallinité, et T_g augmente.

L'influence de la tacticité est importante. Les schémas ci-dessous illustrent la notion d'isotacticité, syndiotacticité, atacticité :



Chaîne
Isotactique

Chaîne
syndiotactique

Chaîne
Atactique

Si l'on considère 2 liaisons situées dans un plan donné, les liaisons suivantes se trouveront alternativement d'un côté du plan puis dans le plan lui-même. Si les groupements situés en dehors du plan sont toujours du même côté de celui-ci, la chaîne est isotactique. S'ils sont situés alternativement d'un côté du plan, puis de l'autre, la chaîne est syndiotactique. Si les groupements sont situés dans l'espace de façon aléatoire, la chaîne est atactique. On peut noter que plus grande est l'atacticité de la chaîne, plus faible est le degré de cristallinité (par exemple ⁽¹³⁶⁾). L'écart entre les températures T_g des poly (éthyl α chloroacrylates) syndiotactique et isotactique a été trouvé de l'ordre de 100° ⁽¹⁹³⁾. Cet écart suit la formule.:

$$T_g (\text{syndiotactique}) - T_g (\text{isotactique}) = 0.59 \frac{\Delta E}{k} \quad (27)$$

où ΔE est la différence entre les énergies intramoléculaires de GIBBS et DI MARZIO pour les deux isomères de configuration. De même il a été trouvé ⁽⁴⁵⁾ que T_g du poly (α -méthyl styrène) croît de 446°K à 453°K pour un degré de syndiotacticité passant de 67 % à 95 %. Une ambiguïté peut être mise en évidence dans une étude sur le polypropylène ⁽¹³⁶⁾. T_g est égale à 267°K et 259°K pour les échantillons isotactique et atactique. Or, une différence morphologique fondamentale affecte les échantillons : celui qui est isotactique a une cristallinité de 65 %, tandis que celle de l'atactique est estimée à 2-3 %. La différence de tacticité peut être autant responsable de l'augmentation de T_g que la différence de cristallinité. Une analyse de la corrélation entre T_g d'une part, la configuration stérique et la structure des chaînes latérales a été effectuée par KARASZ ⁽⁹⁸⁾.

2° La transition vitreuse de l'eau :

L'eau et la glace étant parmi les corps les plus étudiés en physique, diverses recherches ont été effectuées sur la transition vitreuse dans l'eau amorphe. La mesure de T_g peut être effectuée par extrapolation à concentration nulle de la transition vitreuse de solutions aqueuses. RASMUSSEN et Mc KENZIE ⁽¹⁴⁷⁾ utilisent des solutions de glycérol, éthylène glycol et méthanol et déterminent par ATD une valeur de T_g pour l'eau égale à $136 \pm 1^\circ\text{K}$ pour une vitesse de chauffage de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. ANGELL ^(5,7,8) utilise des solutions électrolytiques de sels divers, tel LiCl , MgCl_2 , CaCl_2 , AlCl_3 , ThCl_4 , LiNO_3 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Ca(NO₃)₂, etc... La valeur de T_g de l'eau ainsi extrapolée varie de 128 à 139°K avec une forte proportion de valeurs vers 138°K. SUGISAKI et AL⁽¹⁸¹⁾, utilisant un calorimètre permettant de fabriquer l'échantillon au cours d'une manipulation par condensation de vapeur, ont mesuré la chaleur spécifique de l'eau amorphe à partir de 20°K. Ils ont fixé T_g aux alentours de 135°K avec un ΔC_p de 35 J/mole K). La discussion d'ANGELL⁽¹⁵⁾, à partir de la courbe C_p(T) pour la glace⁽⁸⁰⁾ est particulièrement intéressante.

On sait que l'entropie résiduelle à 0°K d'un liquide peut s'écrire :

$$S(0^{\circ}\text{K}) = \Delta S_{\text{fusion}} - \Delta S_c \quad (28)$$

$$\text{Avec : } \Delta S_c = \int_0^{T_m} \frac{1}{T} (C_p \text{ amorphe} - C_p \text{ cristal}) dT \quad (29)$$

Or, si on extrapole la chaleur spécifique de l'eau à T < 0°C, on trouve que ΔS_c est supérieur à ΔS_f, ce qui indiquerait qu'à T_g, l'entropie de configuration de l'eau amorphe serait négative. Si l'on suppose que la dégénérescence de position due aux liaisons hydrogène, qui donne lieu à l'entropie résiduelle de la glace, est absente dans la phase amorphe, cette ambiguïté n'est pas levée bien que l'amplitude de l'anomalie soit diminuée. La mise en évidence d'un tel comportement rehausse de façon considérable l'intérêt des expériences effectuées sur l'eau amorphe.

3° Le cas du polyéthylène

Bien que le polyéthylène soit un des polymères les plus étudiés, le problème de sa transition vitreuse n'est toujours pas élucidé. Comme le notent BEATTY et KARASZ⁽¹⁶⁾, les valeurs de Tg reportées par de nombreux auteurs se groupent dans trois régions distinctes : de 135 à 155 K, de 185 à 205 K et de 230 à 250 K. Le tableau rassemble quelques-unes des évaluations les plus récentes de Tg.

TABLEAU II

ESTIMATIONS DE LA TEMPERATURE DE TRANSITION VITREUSE DU POLYETHYLENE

Type de Polyéthylène	Technique	Tg (K)	Remarque	Année	Réf.
1 : Amorphe (extrapolé)	Calorimétrie	120 à 237	Double transition	1962	207
2 : Ramifié	RX (petits angles)	247 ± 3	- -	1970	70
3 : Linéaire	RX (petits angles)	148 ± 4	- -	1970	70
4 : Linéaire	Dilatométrie	143	Tg indépendant de la cristallinité	1970	175
5 : Linéaire	Calorimétrie	145 ± 3	Mesure du ΔCp	1972	16
6 : Linéaire trempé	Calorimétrie	240 ± 5	Mesure des dérivées	1972	39
7 : Ramifié	Calorimétrie	235 ± 5	Mesure des dérivées	1972	39
8 : Cristallinité variable	Dilatométrie	195 et 240	Double transition. Tg varie avec la cristallinité	1973	29

Nous ne détaillerons pas d'autres mesures qui sont rassemblées dans la Réf. (29).

Tout d'abord, il est important de remarquer que chacune des expériences répertoriées ci-dessus ne met en évidence qu'une seule des multiples caractéristiques de la transition vitreuse. Les critères uti-

lisés pour déterminer T_g sont, ou le changement de pente du volume spécifique obtenu par dilatométrie (exp. 2, 3, 4 et 8 du tableau), ou l'existence d'un ΔC_p sur la courbe de chaleur spécifique (exp. 1, 5), ou enfin l'apparition de dérivées adiabatiques de la température ayant un maximum à T_g (exp. 6, 7). Constatant le sérieux de la plupart de ces expériences, BOYER a tout récemment tenté de réconcilier les résultats divergents⁽²⁹⁾. Tout d'abord, le processus de relaxation vers 145 K serait du type γ , c'est-à-dire, non associé à la transition vitreuse. Cette conclusion est vérifiée par les résultats d'ISNARD⁽⁹⁶⁾ qui a mis en évidence un pic de l'angle de pertes diélectriques, traduisant une relaxation à 170 K pour une fréquence de 1 KHz avec une énergie d'activation de 13,5 Kcal/mole. Cette énergie est nettement insuffisante pour associer le processus de relaxation à la transition vitreuse. A partir de mesures de dilatométrie et de résonance spin-électron, BOYER compare les très nombreux résultats disponibles obtenus, soit directement (expériences faites sur des échantillons de polyéthylène), soit par extrapolation (mesures effectuées sur des polymères contenant un groupe moléculaire $(-CH_2-)_n$ et extrapolées pour des n infinis). Sa conclusion est que le polyéthylène présente une double transition vitreuse. Il en serait de même pour la plupart des polymères semi-cristallins. La première transition vitreuse à une température $T_g(L)$ varie linéairement avec la cristallinité autour de 195 K. Cette transition serait associée aux cils ou chaînes ressortant des cristallites et aux chaînes complètement rejetées par les cristallites. A la température $T_g(U)$, variant de 195 K pour un hypothétique polyéthylène amorphe à près de 260 K pour un polyéthylène ayant une cristallinité de 80 %, apparaîtrait une autre transition due aux boucles ou chaînes sortant et rentrant dans les cristallites. Comme le note BOYER⁽²⁹⁾, cette interprétation des résultats contradictoires est pour l'heure sujette à caution, même si elle permet de réconcilier des points de vue différents.

La possibilité d'une double transition vitreuse dans le polyéthylène avait été envisagée dès 1962 par WUNDERLICH⁽²⁰⁷⁾, cependant il s'agissait cette fois du polymère amorphe et non semi-cristallin comme dans l'article de BOYER. Extrapolant la courbe de chaleur spécifique pour différentes cristallinités à une cristallinité nulle, WUNDERLICH obtint une courbe sur laquelle la transition lui apparaissait largement étalée de 120 à 250 K. Il l'attribua à un "gel" séparé des trous et des rotations de segments de chaîne. Le problème revient donc à chercher quel est celui des deux paramètres, différence d'énergie entre les con-

formations "trans" et "gauche" des segments ou énergie de formation d'un trou, qui est prédominant dans le cas du polyéthylène. Au paragraphe II 4°, ces deux paramètres ont été montrés comme équivalents pour de nombreux polymères⁽⁶⁴⁾. Cependant pour le polyéthylène, les rotations du squelette apparaissent dès 145 K, entraînant une relaxation de type γ ⁽¹⁹⁴⁾. Dans le cas des polyoléfines comme le polybutène -1 ou le polypentène -1, les relaxations γ mises en évidence vers la même température sont dues à des rotations de chaînes latérales, alors que les rotations "trans-gauche" du squelette se produisent à des températures bien plus élevées. Nous pensons que la principale différence entre le polyéthylène et les autres polyoléfines réside dans la plus faible énergie nécessaire dans le premier pour entraîner des rotations des segments du squelette. Ceci est dû au moindre encombrement stérique du polyéthylène (Cf. appendice III). Notre conclusion est la suivante : les rotations "trans-gauche" de segments nécessaires pour qu'apparaisse une transition vitreuse peuvent se produire dès 145 K. Cependant, cette température est trop basse pour que la relaxation résultante soit de type coopératif. Les mouvements coopératifs, caractéristiques de la transition vitreuse ne se produisent qu'à plus forte température, entre 230 et 250 K, entraînant les phénomènes habituels liés à l'apparition de volume libre dans le réseau. Cette conclusion est confirmée par la considération des énergies d'activation. En effet, l'énergie du processus à 145 K est faible⁽⁹⁶⁾, il s'agit donc de mouvements réduits à 3 ou 4 carbones du squelette⁽¹⁹⁴⁾. Par contre, un mouvement coopératif lié à la transition vitreuse concerne une trentaine d'atomes de carbones (voir appendice I 2°) et nécessite une énergie supérieure à 25 Kcal/mole.

IV - LA CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYMERES

Les mesures physiques effectuées sur les polymères sont souvent peu nombreuses du fait que beaucoup de ces composés ont été synthétisés récemment. Dans la série des polyoléfines, nous examinerons plus loin (paragraphe IV 2e partie) les nombreuses expériences effectuées sur le polyéthylène, le polypropylène et le polybutène. Deux autres polymères ont été très étudiés en calorimétrie adiabatique : le polystyrène et le polyméthylmétacrylate. Le tableau III rappelle quelques mesures de chaleur spécifique existantes.

TABLEAU III

MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYMERES

Polymère	Intervalle de température (K)	Année	Référence
Polyéthylène (PE)	250-470	1952	58
PE linéaire et ramifié	90-430	1963	137
PE haute et basse pression	20-300	1962	52
PE (revue)	1.8-470		205, 211
PE monocristal	180-410	1965	208
-PE	2.5-30	1967	187
PE	420-630	1973	13
Polypropylène atactique et isotactique	80-490	1963	136
- i d -	20-310	1962	52
Polypropylène smectique	200-450	1972	16
Polypropylène	450-600	1973	13
Polybutène -1 isotactique	20-310	1962	52
Polybutène -1	410-630	1973	13
Poly (4-méthyl pentène -1)	77-540	1968	99
Polystyrène (PS)	400-590	1973	13
PS atactique et isotactique	300-520	1965	97
- i d -	220-550	1965	1
- i d -	10-360	1968	36
PS amorphe	320-530	1969	49
PS isotactique	20-310	1962	52
PS amorphe	0.5-4	1970	40
PS réticulé	1.6-4	1970	215
Polyméthylméthacrylate (PMMA)	16-300	1962	52

TABLEAU III (suite)
MESURES DE CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYMERES

Polymère	Intervalle de température (K)	Année	Référence
PMMA atactique	330-550	1973	13
PMMA amorphe	0.5-4	1970	40
Polyoxyméthylène	200-460	1971	198
- i d -	20-300	1962	52
Poly(chlorométhyl oxacyclobutane)	20-310	1962	52
Cis-et Trans-1,4 Polybutadiène	20-310	1962	52
Polysulphones	20-300	1962	52
Polycarbonate (Lexan)	20-300	1962	52
Cis-1,4 polyisoprène	2-360	1971	37
Polyisobutylène	14-380	1956	74
Polyméthylacrylate	50-210	1965	211
Polytétrafluoroéthylène	1-725	1966	211
Polychlorure de vinyl	50-420	1967	211
Nylon 6 et 7	70-540	1959	211

Une revue de nombreuses mesures de chaleur spécifique a été effectuée par WUNDERLICH⁽²¹¹⁾. On y trouve décrit, outre les études déjà citées, d'autres résultats de chaleur spécifique moins complets : polyalcool de vinyl, polyvinyl acétate, polyéthylène téréphtalate, polychlorotrifluoroéthylène, polychlorure de vinylidène. Copolymères de butadiène - styrène, d'éthylène téréphtalate-sebacate, de méthyl méthacrylate - acide méthacrylique et d'éthylène - propylène.

De nombreuses tentatives d'inversion de la courbe de chaleur spécifique ont été tentées. Nous les décrivons en considérant trois gammes de températures où des phénomènes thermiques différents apparaissent.

1° Chaleur spécifique d'un liquide en surfusion au voisinage de T_g

Nous avons vu les descriptions théoriques des changements morphologiques dus à l'existence de T_g. Parmi les théories étudiées, seule celle de HIRAI et EVRING conduit à un résultat intéressant dans l'étude de la chaleur spécifique au voisinage de T_g⁽¹⁴⁾. Dans cette zone, il est possible de calculer la variation de ΔC_p en fonction de la température. Pour ce faire, nous devons supposer qu'il est possible de séparer les contributions des vibrations et des trous à la chaleur spécifique C_v.

Le nombre de trous en équilibre à la température T peut s'écrire :

$$N_h = N_0 \frac{v_0}{v_h} \exp \left(- \frac{\epsilon_h + p v_h}{kT} \right) \quad (30)$$

où les paramètres sont les mêmes qu'au paragraphe II 2° A. La contribution des trous à la chaleur spécifique s'écrit alors :

$$C_v^h = \epsilon_h \left(\frac{\partial N_h}{\partial T} \right)_v \quad (31)$$

$$= \epsilon_h \frac{N_0 v_0}{v_h} \frac{\epsilon_h + p v_h}{kT^2} \exp \left(- \frac{\epsilon_h + p v_h}{kT} \right) \quad (32)$$

Connaissant la valeur de ΔC_v(T_g), on obtient :

$$C_v^h = \Delta C_v \left(\frac{T_g}{T} \right)^2 \frac{\exp \left(- \frac{\epsilon_h + p v_h}{kT} \right)}{\exp \left(- \frac{\epsilon_h + p v_h}{k T_g} \right)} \quad (33)$$

Le terme $\epsilon_h + p v_h$ peut être déterminé à partir du volume spécifique total :

$$V = N_0 v_0 + N_h v_h \quad (34)$$

$$= N_0 v_0 \left(1 + \exp \left(- \frac{\epsilon_h + p v_h}{kT} \right) \right) \quad (35)$$

où $N_0 v_0$ correspond au volume du polymère amorphe à 0° K. Cette valeur qui peut être déduite par extrapolation du coefficient d'expansion thermique

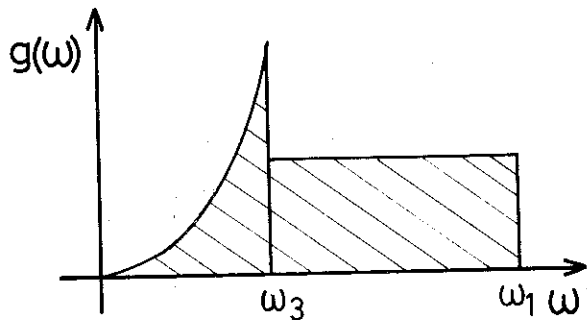
à basse température, est le plus souvent très difficile à obtenir pour la plupart des polymères, du fait du manque de données expérimentales.

Utilisant des paramètres calculés de façon empirique, WUNDERLICH trouve une chaleur spécifique calculée en assez bon accord avec l'expérience pour le polystyrène de T_g à 520 K, pour le polypropylène et pour le polyéthylène de T_m à 520 K⁽¹⁴⁾. La contribution des modes de vibration à C_v est calculée à partir du spectre de vibration expérimental.

2° Chaleur spécifique à $T < T_g$

Lorsque la température décroît, les phénomènes de rotation interne et de redistribution de volume libre cessent au passage de la transition vitreuse : l'entropie de configuration atteint une valeur indépendante de la température. Le phénomène contribuant à la chaleur spécifique est alors essentiellement vibratoire. Cependant au vu de la courbe de chaleur spécifique, il est clair que le modèle de DEBYE ne peut en aucun cas être utilisé pour décrire les modes acoustiques de vibrations.

TARASSOV⁽¹⁸²⁾ a proposé de diviser le spectre en deux parties. Une partie de hautes fréquences inférieures à ω_1 dans laquelle les vibrations unidirectionnelles le long des chaînes sont prépondérantes. La densité d'états peut alors s'écrire :



$$g_1(\omega) = \frac{n\kappa N}{\omega_1} \quad (36)$$

où n est le nombre de polarisations des phonons, κ le nombre d'atomes par unité moléculaire et N le nombre d'unités moléculaires, celle-ci étant le monomère par exemple. Dans la région des basses fréquences TARASSOV suppose que les vibrations tridimensionnelles deviennent prédominantes et remplace la partie correspondante de la distribution constante de modes par une distribution de DEBYE variant comme ω^2 :

$$g(\omega) = \frac{n\omega^2}{2\pi^2} \frac{V}{v^3} \quad (37)$$

où V est le volume molaire et v la vitesse du son. La représentation du spectre de vibration global est indiquée ci-contre. La chaleur spécifique dans ce modèle est donnée par l'expression :

$$C_v = nrR \left\{ D_1\left(\frac{\Theta_1}{T}\right) - \frac{\Theta_3}{\Theta_1} \left[D_1\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) - D_3\left(\frac{\Theta_3}{T}\right) \right] \right\} \quad (38)$$

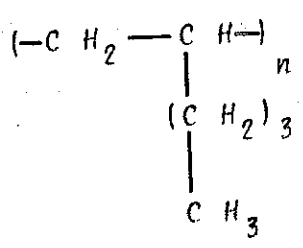
$$\text{avec } D_1(y) = \frac{1}{y} \int_0^y \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (39)$$

$$D_3(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (40)$$

L'élaboration d'un programme de calcul nous a permis de trouver D_1 et D_3 en parfait accord avec les valeurs tabulées existantes⁽¹⁸⁾ pour D_3 et⁽²⁰⁶⁾ pour D_1 .

Cette théorie qui donne d'intéressants résultats pour divers corps amorphes⁽¹¹³⁾ permet de retrouver la chaleur spécifique du polyéthylène de 20 à 140 K^(187,192,206) avec $\Theta_3 = 123$ K et $\Theta_1 = 540$ K. Cependant, dans le cas des polymères, cette théorie se complique du fait de l'existence des modes optiques liés à la configuration chimique du monomère. Aussi, il est souvent fait appel à des spectres de vibrations expérimentaux^(13,206) ou calculés⁽¹⁸⁰⁾ pour retrouver C_v .

WUNDERLICH a mis au point un "schéma d'additivité" des chaleurs spécifiques⁽²¹⁰⁾. Considérant la chaleur spécifique par monomère, il attribue pour chaque température la contribution I à C_v d'un élément CH_2 du squelette du polyéthylène $(-\text{CH}_2-)_n$. Il en déduit la contribution III d'un groupement latéral CH_3 comme celle du polypropylène $(-\text{CH}_2-\text{CH}-)_{\text{CH}_3}^n$ diminuée de celle $2xI$ du polyéthylène. Ainsi, la chaleur spécifique du polybutène est égale $2I + II + III$, où II constitue la contribution d'un groupement CH_2 de la chaîne latérale. Dans le cas du polyhexène, de formule :



La contribution est alors $2I + 3II + III$, et l'auteur nous indique qu'elle permet de retrouver la chaleur spécifique expérimentale que nous avons mesurée (voir II 1° 2e partie) à mieux que 2 % (212). Des contributions à C_p peuvent être trouvées de la même façon pour les groupements CD_2 , CHF , CF_2 , $CHCl$, CF_2 à diverses températures. Nous montrons dans ce mémoire (IV 2e partie) que l'utilisation du modèle du continuum linéaire avec deux paramètres nous conduira à d'intéressants résultats en ce qui concerne les polyoléfinés solides et certains corps à structure covalente.

3° Chaleur spécifique à basse température

Nous n'avons pas abordé expérimentalement ce domaine de température que l'on peut grossièrement limiter entre la température de l'hélium liquide et 40 à 60 K. Nous nous bornerons à décrire quelques recherches effectuées dans cette région sur des polymères. Dans les corps amorphes un écart aux théories de DEBYE et de TARASSOV est mis en évidence à basse température (206). Cette différence est trouvée vers 4-6 K pour le polyéthylène (187), 2-4 K pour le polystyrène et 3-4 K pour le polyméthylméthacrylate (40). Cette anomalie est attribuée à des modes localisés dont la signification physique reste imprécise. Le calcul de la chaleur spécifique est fait en ajoutant la contribution de modes d'EINSTEIN à celle du réseau. Ces modes ont pour fréquence 16 cm^{-1} pour le polyéthylène, $3,6 \text{ cm}^{-1}$ et 12 cm^{-1} pour le polystyrène et le polyméthylméthacrylate.

Une théorie récente (10) propose un modèle tunnel pour expliquer la variation en T de la chaleur spécifique aux dessous de 1 K. La nouveauté de ce modèle réside dans la définition d'une "chaleur spécifique de configuration", à des températures où seuls avaient été envisagés jusqu'ici des phénomènes vibratoires. En particulier, la forme du double puit de potentiel décrivant le tunneling serait étroitement liée à la transition vitreuse, et aux conditions de passage de cette dernière, qui a beaucoup d'influence sur les valeurs de la chaleur spécifique, comme nous le montrons par la suite (II 1° 2e partie). Des modèles tunnels ont déjà été envisagés pour expliquer les processus de relaxation aux plus basses températures dans les polymères (65, 66, 141). Les spéculations sur les propriétés thermiques des polymères dans cette région de température restent hasardeuses, car peu d'expériences y ont été entreprises.

2 ème P A R T I E
=====

LA CHALEUR SPECIFIQUE DES POLYOLEFINES : MESURES ET INTERPRETATION
=====

I - TECHNIQUE EXPERIMENTALE

Au commencement de notre étude sur les polymères, un appareil de mesure de chaleur spécifique absolue existant au laboratoire (221) et fonctionnant entre 20 et 300 K, a été mis à notre disposition. Cet appareil a été tout d'abord utilisé dans des manipulations sur le polyhexène. Les premiers essais ont mis en évidence les problèmes posés par la faible diffusivité thermique des polymères. La durée de stabilisation de la température est nécessairement longue, et rend crucial le problème de pertes thermiques faibles, mais incontrôlables. Par ailleurs, l'appareillage présentait quelques insuffisances vers les hautes températures où l'étalonnage a montré un écart important entre les chaleurs spécifiques du cuivre 5 N mesurée et tabulée. Au vu de ces résultats, nous avons modifié le système de régulation et le calorimètre dans le but d'améliorer les performances de l'appareil. Dans l'ensemble de mesure de chaleur spécifique actuel, les paramètres dont dépendent les pertes thermiques sont mieux maîtrisés, en particulier en haut de la gamme de température où le rayonnement constitue la perturbation prédominante des mesures adiabatiques de chaleur spécifique. L'étalonnage donne des résultats bien meilleurs en précision absolue que l'ancien calorimètre. Par ailleurs, il est désormais possible d'obtenir des courbes Cp(T) avec une dispersion relative proche de 0,1 %.

1° Appareillage existant

Nous décrivons brièvement l'ensemble de mesure existant, dont le schéma général est présenté sur la figure -2-. Les fluides cryogéniques utilisés sont l'azote et l'hydrogène liquides qui permettent d'effectuer des mesures depuis une température de 20 K environ. L'originalité de l'ensemble cryogénique réside dans la position du réservoir d'hydrogène qui permet de réduire sensiblement le volume de fluide nécessaire au refroidissement. La boîte à hydrogène et l'enceinte refroidie à la température de l'azote liquide sont reliées par un "thermosiphon". Celui-ci contient de l'azote gazeux à une pression de 7 bars à la température ambiante. Ce système permet de maintenir une amenée de frigories sur la boîte à hydrogène et le calorimètre lorsque ceux-ci sont à une température supérieure à 77 K. Quand la boîte est remplie d'hydrogène liquide, l'azote du thermosiphon devient solide et l'ensemble boîte + calorimètre est isolé thermiquement de l'enceinte à azote liquide. Au centre du calorimètre, l'échantillon est serré entre deux colliers maintenus par des fils de nylon. Un collier porte la ré-

Schéma de l'ensemble cryogénique

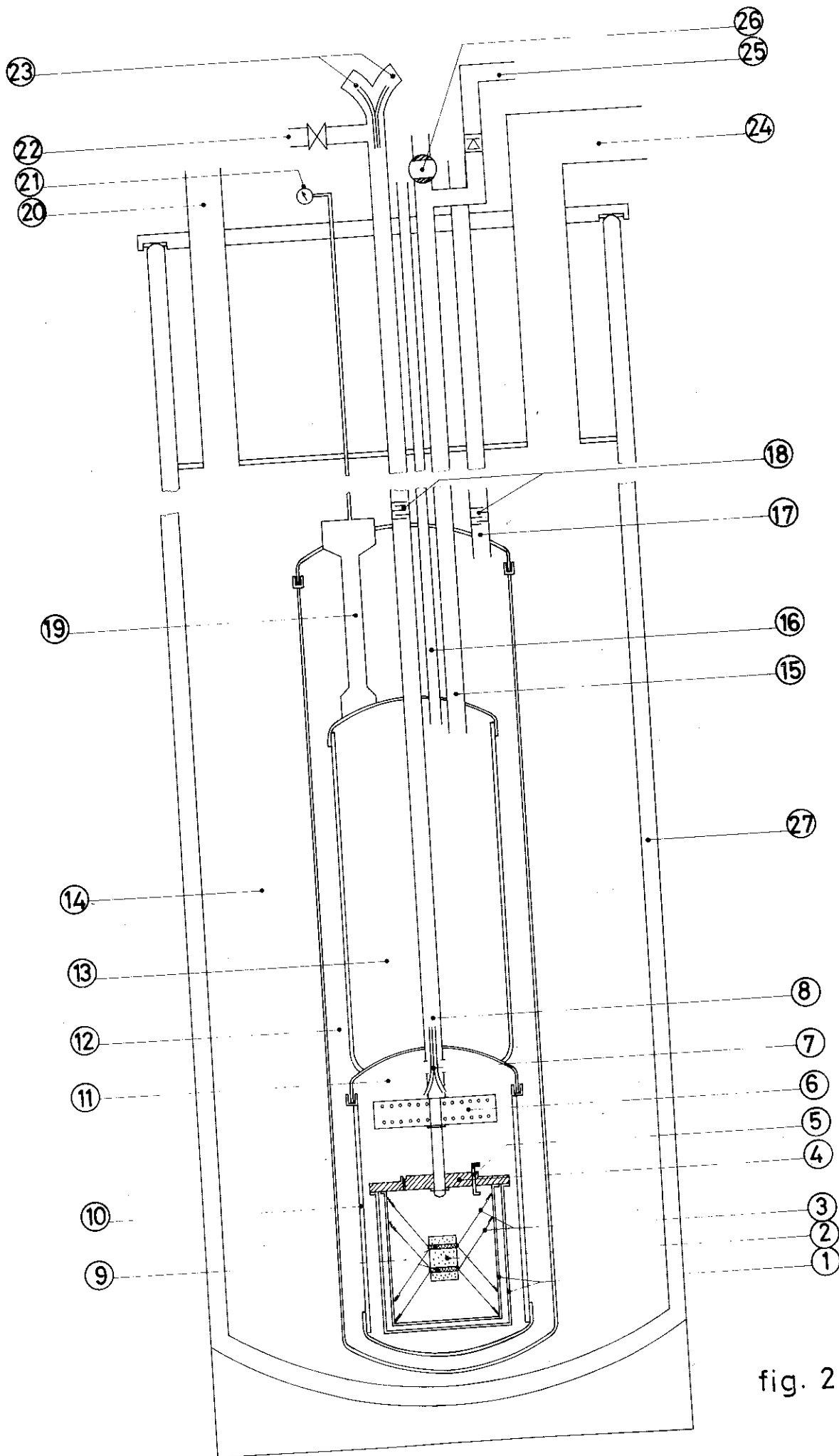


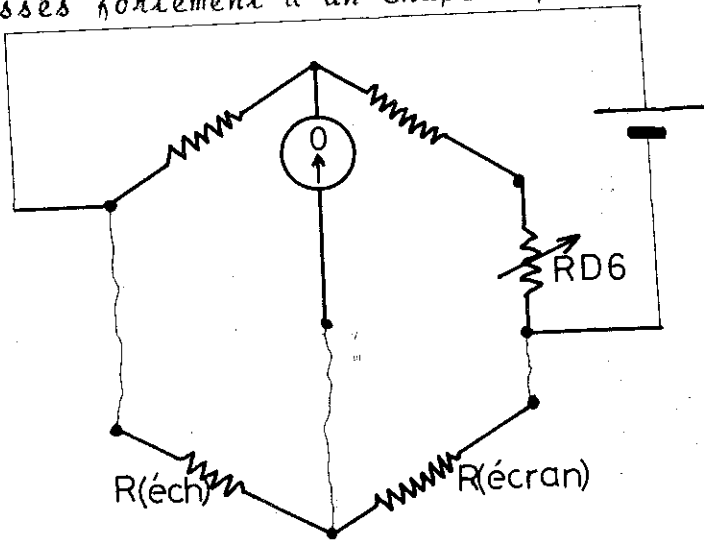
fig. 2

SCHEMA DE L'ENSEMBLE CRYOGENIQUE

LEGENDE DE LA FIGURE 2

1. Ecrans thermiques réglés
2. Echantillon
3. Fils de suspension
4. Chapeau des écrans
5. Masses thermiques
6. Masses thermiques
7. Capillaires de descente des fils
8. Tube de pompage secondaire sur le calorimètre
9. Colliers de serrage de l'échantillon
10. Calorimètre
11. Atmosphère : $\sim 10^{-6}$ torr
12. Atmosphère : $\sim 10^{-6}$ torr
13. Boîte à hydrogène liquide
14. Dewar d'azote liquide
15. Tube de siphonnage et de sortie de l'hydrogène
16. Tube pour bulbe à hydrogène
17. Tube de pompage secondaire sur enceinte (12)
18. Ecrans thermiques
19. Thermosiphon
20. Remplissage d'azote liquide
21. Manomètre (pression sur thermosiphon)
22. Vers groupe de pompage
23. Sorties des fils (tulipes)
24. Sortie des vapeurs d'azote
25. Vers évacuation de l'hydrogène gazeux
26. Vanne à bille (siphonnage de l'hydrogène)
27. Vide d'isolement du Dewar.

sistance de chauffage et l'autre les résistances de platine de mesure et de régulation de la température. L'échantillon est séparé du calorimètre par deux écrans dorés vissés fortement à un chapeau portant les masses thermiques. La température du chapeau est régulée par un pont trois fils et est maintenue aussi proche que possible de celle de l'échantillon. Ce dernier réglage est effectué à l'aide d'une résistance RD 6 équipée d'une tourelle supplémentaire permettant d'effectuer des variations de résistance de 0,01 Ω .



La valeur de la température de l'échantillon est donnée par une résistance de platine de haute performance ($R(0^{\circ}\text{C}) = 200 \Omega$). La différence entre la tension à ses bornes et celle donnée par un potentiomètre TINSLEY, de sensibilité 10nV, est corrigée pour compenser les forces thermoélectriques, puis amplifiée par un amplispot de gain 10^4 et est lue enfin sur un voltmètre numérique FLUKE. La résistance de platine est alimentée par un courant continu de 100,000 μA contrôlé constamment sur un voltmètre numérique FLUKE. Les écarts de température mesurés peuvent atteindre 10^{-4} K.

2° Diffusivité thermique et dérives en température

Les deux phénomènes que nous rassemblons dans ce paragraphe ont des origines bien différentes. La diffusivité thermique est directement reliée aux phénomènes de transports dans un solide ; son origine est donc vibrationnelle. Par contre, les dérives en températures des solides amorphes au voisinage de leur transition vitreuse sont d'origine conformationnelle. L'échantillon atteint très lentement son état d'équilibre. Malgré leurs différences, la conséquence expérimentale de ces deux phénomènes est la même, à savoir que la durée de stabilisation de la température au cours d'une mesure adiabatique de la chaleur spécifique est nécessairement longue. L'appareillage utilisé doit donc être extrêmement fiable et les pertes thermiques doivent être faibles et reproductibles.

La diffusivité thermique α est le paramètre caractéristique des phénomènes transitoires de conduction thermique dans un matériau.

Elle est définie par l'expression :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \nabla^2 T \quad (41)$$

plus simplement à une dimension :

$$\frac{\partial T}{\partial t} = D \frac{\partial^2 T}{\partial x^2} \quad (42)$$

avec :

$$D = \frac{k}{\rho C_p} \quad (43)$$

Sur le Tableau IV, des valeurs de la diffusivité thermique de quelques matériaux sont présentées.

TABLEAU IV
DIFFUSIVITES THERMIQUES COMPAREES DE DIVERS MATERIAUX

Matériau	k (w/(cm.K))	ρ (g/cm ³)	C _p (J/(g.K))	T (K)	D cm ² /sec
Cuivre	4	8,9	0,385	298,15	1,17
Diamant	6,6	3,52	0,508	273	3,69
Fer	0,82	7,8	0,44	273	0,24
Selenium crist.	0,06	~ 4,8	0,18	70	0,07
Selenium vitr.	0,001	~ 4,2	0,23	100	0,00104
Teflon	0,0025	2,3	0,96	273	0,00113
Polyéthylène	0,0063 0,0075	0,96 ~ 1,03	1,57 0,68	300 100	0,0042 0,0107
Polypropylène	0,0023 0,0018	0,9 ~ 0,95	1,73 0,64	300 100	0,0015 0,0036
Eau	0,0054	1	4,182	293	0,0013

Les données pour le sélénium vitreux proviennent de réf. (113) ainsi que la chaleur spécifique du sélénium cristallin. La conductivité thermique k des polymères cités est donnée par (103), la chaleur spécifique C_p par (211) et la masse volumique ρ par (216). Les autres données ont été prises dans l'American Institute of Physics Handbook (Mc GRAW HILL, New-York 1963). Les valeurs de α calculées pour le téflon sont en parfait accord avec celles trouvées dans la littérature (174).

D'après nos résultats, la diffusivité thermique d'un polymère peut être, à température égale, environ mille fois plus faible que celle d'un métal tel que le cuivre. Elle est 70 fois plus faible pour le sélénium vitreux que pour le sélénium amorphe. On notera que la diffusivité, comme la conductivité thermique (103), augmente avec la cristallinité du polyéthylène, mais qu'elle reste faible même pour l'échantillon fortement cristallin que nous avons cité. La nécessité d'accroître artificiellement la diffusivité thermique se fait sentir. Nous verrons les méthodes que nous avons utilisées dans ce but pour le polyhexène (II 1°) et pour le polypentène (II 2°).

L'autre paramètre que nous avons cité est la durée de stabilisation de la température de l'échantillon. La variation de l'élévation de la température de l'échantillon en fonction du temps après chauffage est présentée sur la figure -3-. En dehors des zones de transition, le palier de la courbe intervient dans des temps accessibles à l'expérience (15 à 20 mn pour le polyhexène, 1 H à 1 H 15 pour le polypentène semicristallin solide). Par contre dans les zones de transition, de lents changements structuraux endothermiques ou exothermiques s'effectuent ; la température apparente diminue et peut ne pas atteindre un équilibre stable avant 24 heures ou plus. Ces phénomènes seront plus longuement décrits au paragraphe II 1° pour le polyhexène et II 2° pour le polypentène. Ce non-équilibre est bien décrit par la variation des temps de relaxation. A $T \ll T_g$, les temps de relaxations sont trop longs pour que les durées de mise à l'équilibre soient accessibles à une expérience humaine. On pourra se reporter au I 1° de la 1ère partie où est citée la valeur du temps nécessaire à la stabilisation du volume du polystyrène après une trempe à $T < T_g$. Au voisinage de T_g , les temps de relaxation deviennent peu à peu du même ordre de grandeur que l'échelle des temps expérimentaux, entraînant d'importants retards à l'équilibre.

Ayant constaté l'importance des phénomènes que nous venons de décrire, et qui sont intrinsèques à la nature même des polymères, nous avons été amenés à modifier l'appareillage comme suit.

Courbe de mise à l'équilibre
de l'échantillon

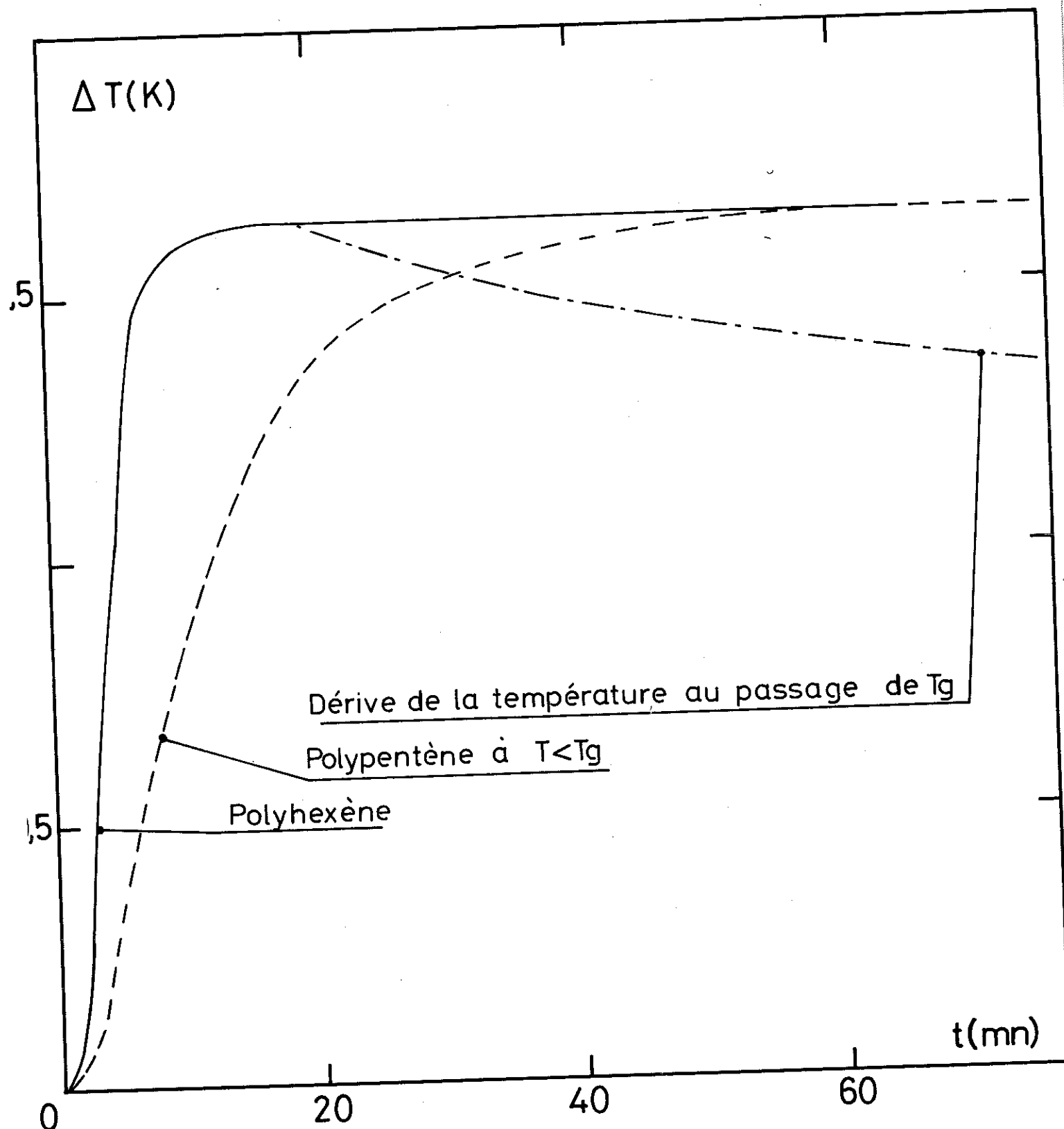


fig . 3

3° Le nouvel ensemble de régulation

Le calorimètre et le système d'écrans ont été entièrement redessinés ; ils sont présentés sur la figure -4-. Le but de la modification est d'assurer une température pour l'écran intérieur qui soit toujours très proche de celle de l'échantillon. La température vue par la résistance de platine de régulation placée sur le chapeau de l'écran intérieur (voir fig. -5-) doit être voisine de la température effective moyenne de l'écran ; c'est pourquoi nous avons été guidés par la nécessité de concevoir un système entraînant des gradients thermiques faibles le long des parois des écrans.

L'écrantage est désormais assuré par trois parois en cuivre, métallisé au nickel pour diminuer le coefficient d'émissivité thermique. Les écrans sont soudés au métal de WOOD à trois chapeaux faiblement couplés par conduction au travers d'une mince tige de cuivre. Trois tiges en acier inoxydable assurent la rigidité de l'ensemble. Les fils de mesure provenant de la masse thermique supérieure à la température du fluide cryogénique descendent à une seconde masse thermique placée sur le chapeau supérieur puis à une troisième qui, placée sur le chapeau de l'écran intérieur, est à une température très proche de celle de l'échantillon. L'ensemble des écrans a été usiné de telle sorte que la masse de cuivre utilisée soit minimum. La fuite thermique est assurée par une tige de Nylon, de diamètre 20 mm, qui assure approximativement la même conduction thermique que le fil de cuivre de diamètre 0,5 mm utilisé dans l'ancien montage. Entre celui-ci et le nouveau, les changements essentiels sont en résumé :

- Découplage des trois écrans,
- Meilleur contact thermique entre écrans et chapeaux assuré par le métal de WOOD.

Les premiers essais auxquels nous avons procédé consistent à régler la température des trois écrans à l'aide d'une seule régulation électronique et d'enroulements de chauffage placés en divers points de l'ensemble à réguler. Le but recherché est d'avoir une température effective de l'écran intérieur aussi proche que possible de celle de l'échantillon, afin de diminuer les échanges thermiques. L'enroulement de chauffage est constitué d'un fil de constantan de résistivité $10 \Omega/m$. Il a été placé successivement sur le chapeau de l'écran (3), sur l'écran (3), sur les deux en même temps, sur l'écran (1), sur les écrans (1) et (3) en même temps. Dans tous les cas, la durée de stabilisation de la tempé-

Ensemble de régulation: partie cryogénique

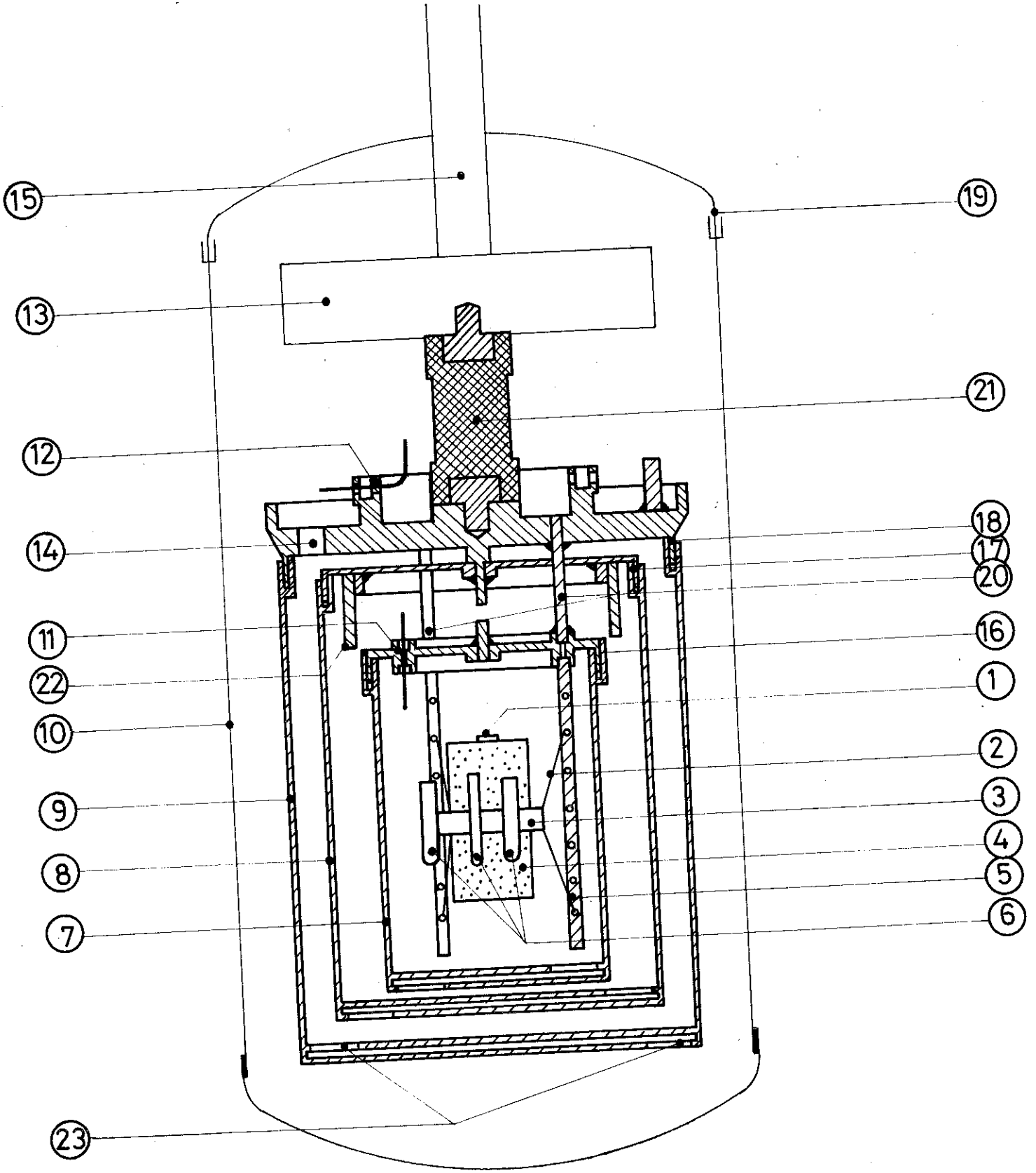


fig. 4

ENSEMBLE DE REGULATION : PARTIE CRYOGENIQUE

LEGENDE DE LA FIGURE 4

ECHANTILLON

1. Saphir portant la résistance de chauffage
2. Fils de suspension (Nylon)
3. Collier de serrage (Cuivre)
4. Echantillon (ϕ 15 mm ; Long. de 20 à 35 mm)
5. Tiges de suspension (Cuivre)
6. Logements pour résistances de platine (Cuivre)

ECRANS

7. Ecran intérieur (- 1 -) (Cuivre nickelé)
8. Ecran central (- 2 -) (Cuivre nickelé)
9. Ecran extérieur (- 3 -) (Cuivre nickelé)
10. Calorimètre (Cuivre nickelé)
11. Masse thermique (écran -1-)
12. Masse thermique (écran -3-)
13. Masse thermique (calorimètre)
14. Passage pour fils
15. Tube de pompage secondaire sur calorimètre
16. Soudure au métal de Wood
17. -id-
18. -id-
19. -id-
20. Tiges de suspension de l'écran -1- (inox)
21. Tige de suspension et fuite thermique du système d'écrans (Nylon)
22. Protection des fils (Cuivre)
23. Trous pour pompage secondaire

Ensemble de régulation échantillon / écrans

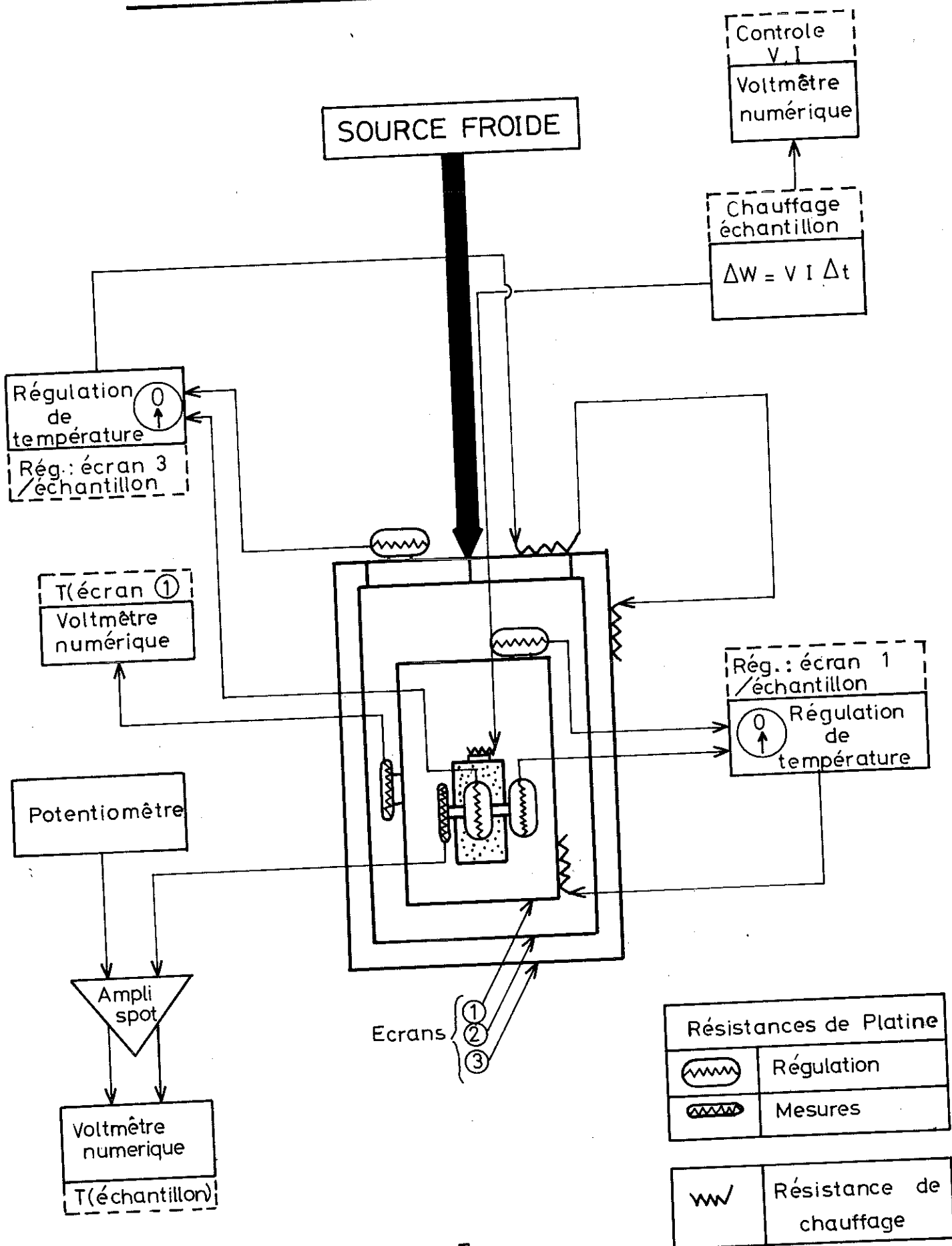


fig. 5

Résistances de Platine	
	Régulation
	Mesures

	Résistance de chauffage
--	-------------------------

nature était excessivement longue par comparaison avec celle de l'échantillon. Nous l'avons attribué au retard à l'équilibre de l'écran central qui créait des gradients de température instables sur les parois des deux autres. Ces gradients entraînaient des pertes thermiques qui n'ont pu être corrigées à l'aide de la seule résistance RD6 (voir I, 1°) contrôlant le niveau de régulation du pont trois fils. Le retard à l'équilibre n'a pu être diminué de façon significative, même en couplant plus étroitement les trois écrans. Par ailleurs, cette dernière modification nous ramenait à une configuration d'écrans proche de celle de l'ancien montage.

Le problème ne pouvait être résolu que par une puissance et une souplesse accrues du système de régulation. Ainsi l'écran intérieur (1) a été entièrement découplé des écrans (2) et (3) en sciant la tige de cuivre qui les reliait. Nous avons branché un second pont de régulation électronique qui nous a permis de régler indépendamment la température de l'écran intérieur et celle des deux autres. L'origine essentielle des gradients thermiques qui est une amène de frigories localisée au point de couplage entre écrans disparaît. La différence est d'autant plus sensible qu'on se trouve à haute température où, dans le nouveau montage, les frigories sont essentiellement apportées par rayonnement sur l'écran intérieur, donc mieux réparties sur toute sa surface. L'écran intérieur est réglé comme avant avec une température aussi proche que possible de celle de l'échantillon, tandis que les deux autres le sont à quelques degrés (4 à 10 degrés) au-dessous du premier, de telle sorte qu'ils constituent pour celui-ci une source froide. La régulation apparente de la température est définie par la tension de déséquilibre du pont que l'on enregistre sur un graphispot. La régulation par l'intermédiaire des deux résistances de platine est perturbée par la nécessité de relier la sonde placée sur l'échantillon par l'intermédiaire de fils de constantan. Le coefficient de température de la résistance de ces fils est loin d'être négligeable. Comme indiqué sur la figure 6A, un montage sans précaution entraîne l'apparition de variations de résistance dans la branche gauche du pont de WHEATSTONE qui ne sont pas dues à la seule sonde de platine, mais aussi aux fils de constantan C_1 et C_2 . Si l'on place d'autres résistances de constantan de même valeur de part et d'autre de la sonde placée sur l'écran, le même problème se posera de façon transitoire, car la régulation réagit avec retard à une variation de la résistance $R(\text{éch})$. Nous avons adopté le schéma indiqué sur la figure 6B où les résistances C_1 et C'_1 ont été prises égales. Leurs variations avec la température sont les mêmes et s'équilibrent, puisque

fig. 6 A

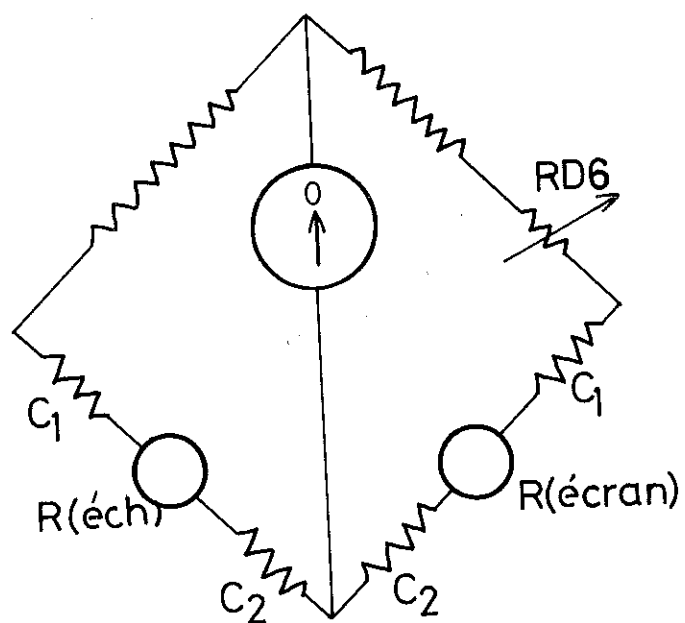
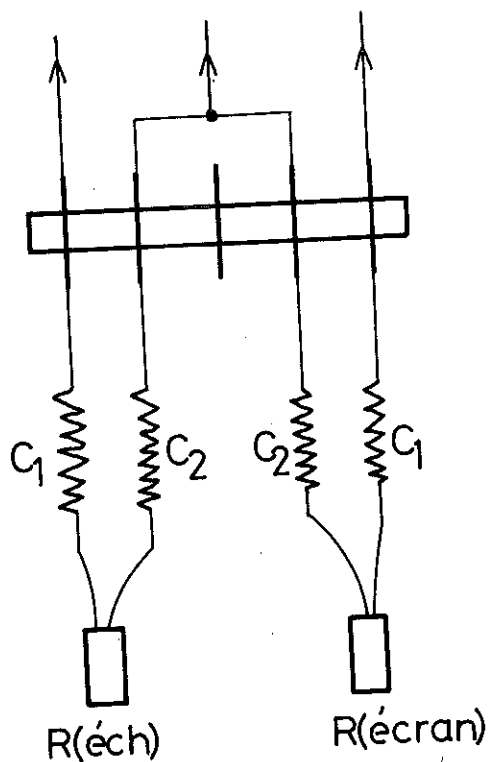


fig. 6 B

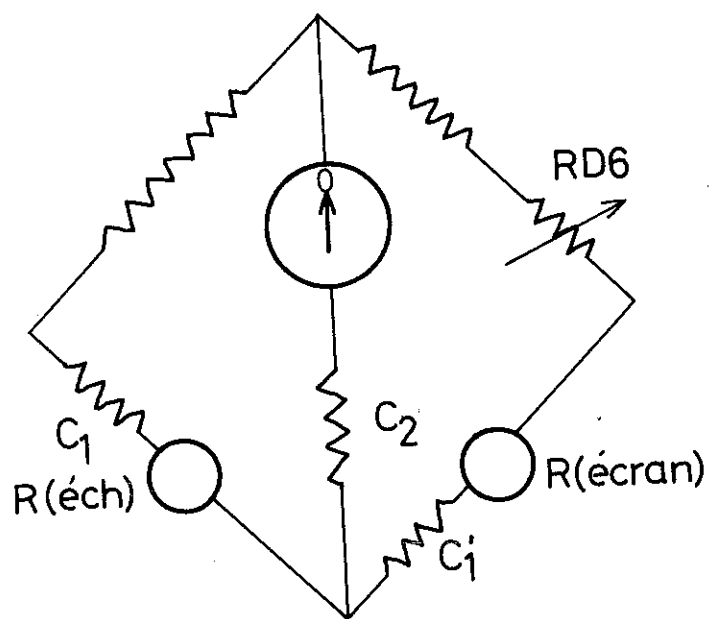
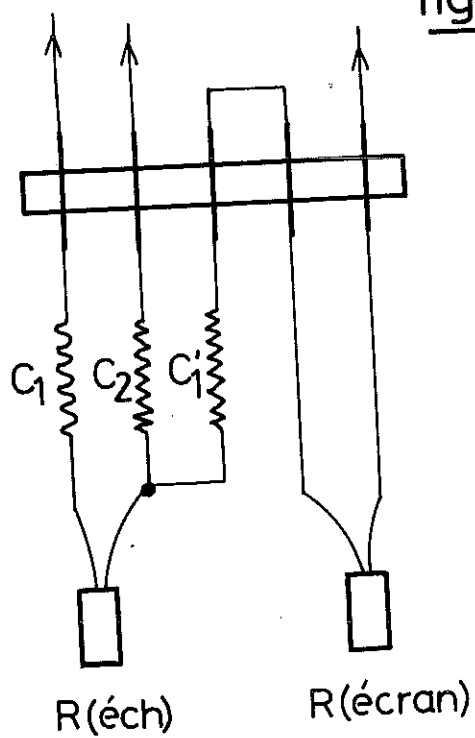


fig. 6

C_1 et C'_1 sont situées dans des branches opposées du pont de WHEATSTONE. Un tel montage assure que le pont régule l'écran par rapport à la véritable température indiquée par la sonde de platine placée sur l'échantillon. En régime stationnaire, la température apparente du chapeau ne s'écarte pas de plus de 0,005 degré de celle de l'échantillon. Au cours d'un point de mesure, le déséquilibre peut atteindre 0,02 degré pendant une dizaine de secondes au début et à la fin du chauffage de l'échantillon.

A tout moment, la température de l'échantillon peut être comparée avec celle de l'écran intérieur. En effet, une résistance de platine ($R(0^\circ C) = 200 \Omega$), alimentée par un courant de 1mA, est placée sur la paroi et la tension à ses bornes est affichée en permanence sur un voltmètre numérique FLUKE (voir figure 5). La différence ΔR entre les valeurs des deux résistances de platine de mesure a été étalonnée en fonction de la température T et de la résistance R à l'aide du montage de mesures de résistivités de HAEN entre 4 et 300 K. La courbe $\Delta R(R)$ est présentée sur la figure -7-. A l'aide de cette courbe, nous pouvons corriger la température de l'écran de manière que les pertes thermiques soient minimales.

Les dérivées thermiques en fonction de la température sont tracées sur la figure -8- pour trois matériaux : le polypentène, le cuivre et le composé magnétique NiS_2 . Les dérivées sont de l'ordre de 0,0001 K/mn, soit inférieures à 0,01 K/h. Ces valeurs sont proches de celles de l'appareil de CHANG et BESTUL, du National Bureau of Standards qui ont publié plusieurs études de calorimétrie de précision sur des corps organiques et des polymères [35,36,37,38,39]. Les fortes dérivées visibles pour l'échantillon de polypentène au-dessus de 200 K sont intrinsèques au polymère. Nous en discuterons au paragraphe II 2°. Les échanges thermiques dans l'appareillage ont été estimés. L'apport de chaleur à l'échantillon est d'environ 0,2 microwatt à 40 K, 2 μw à 100 K et 10 μw à 200 K. Bien entendu, ces pertes varient de façon considérable si la résistance $RD6$ qui contrôle le pont trois fils régulant l'écran intérieur est mal ajustée. Ainsi à 114 K, si la valeur de la résistance $RD6$ est augmentée de 0,01 Ω , l'apport de puissance sur l'échantillon qui était de 2,3 μw fait place à une perte de 12,8 μw . La première valeur de l'échange thermique a été mesurée sur une période de 16 heures et la seconde, sur une période de 34 heures.

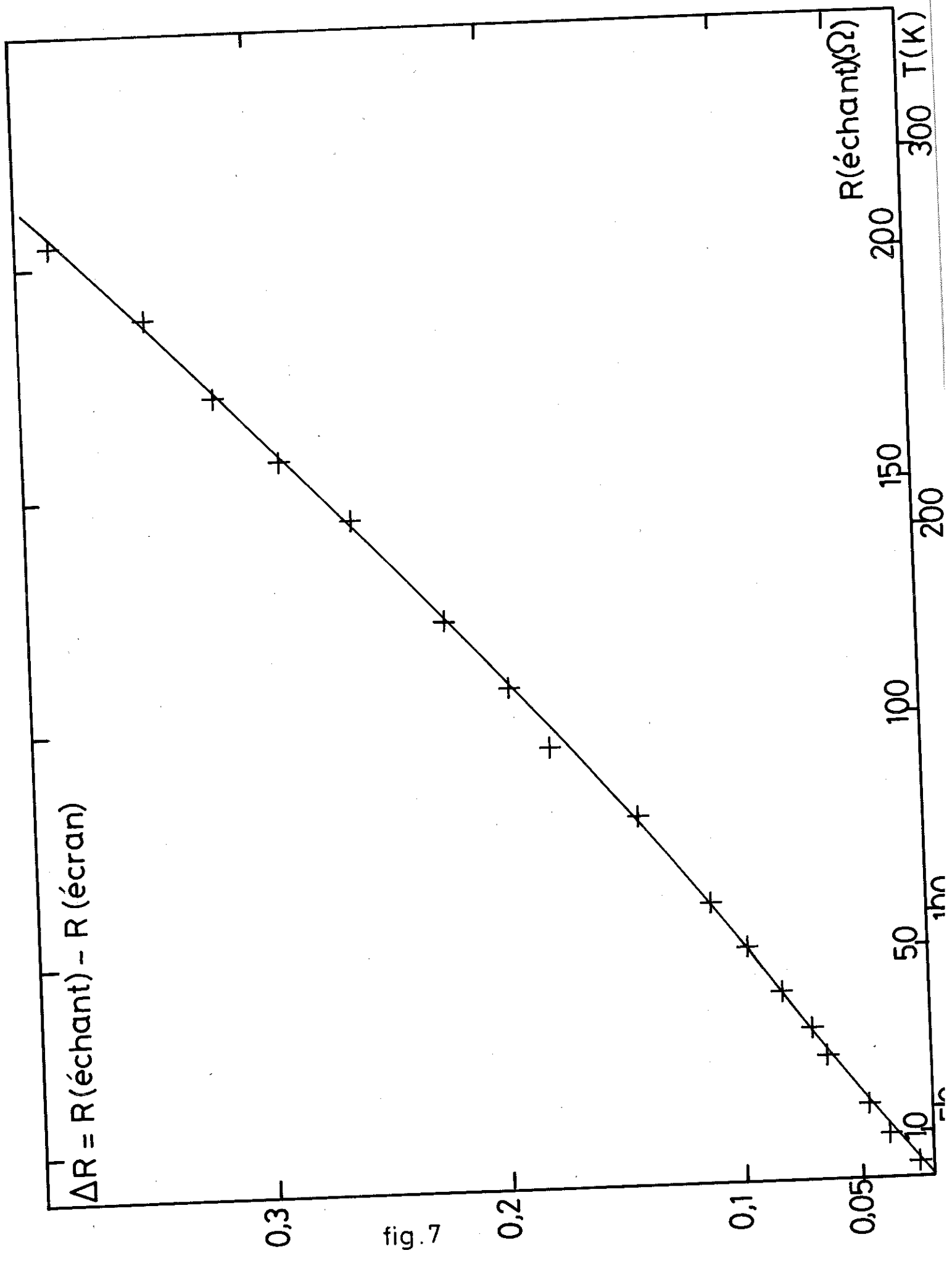


fig.7

Dérives de la température

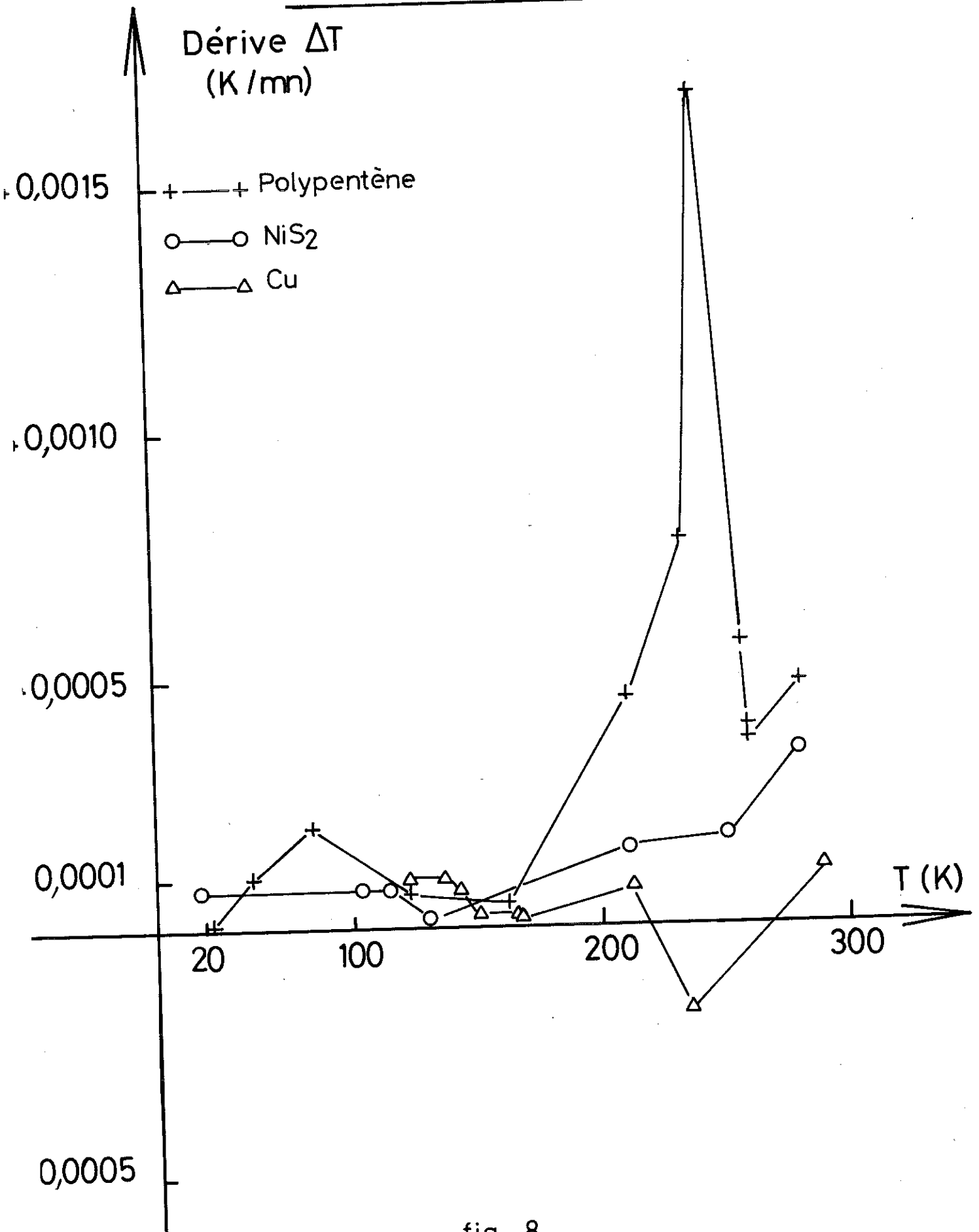


fig. 8

4° Conclusion

L'ancien appareil ne permettait plus d'amélioration des mesures, car les phénomènes parasites que sont les échanges thermiques entre écran et échantillon ne pouvaient être contrôlés, en particulier du fait de l'existence de gradients de température. Dans le nouvel ensemble, non seulement les échanges sont plus faibles, mais ils peuvent être assez bien ajustés à l'aide des deux ponts de régulation qui règlent la température relative des écrans et de l'échantillon. Une nouvelle amélioration pourra être faite prochainement à la suite du branchement sur la manipulation du mini-calculateur HEWLETT-PACKARD 9820A. Celui-ci permettra, en effet, de saisir à tout moment la tension aux bornes de la résistance de platine de mesure et d'en déduire la dérive correspondante de la température. Un étalonnage précis des échanges thermiques en fonction de la température d'une part, et de la différence entre la température de l'écran et celle de l'échantillon pourra alors être effectué dans des temps accessibles à l'expérience.

II - Résultats expérimentaux

1° Chaleur spécifique du polyhexène

A - Publication : Influence de la vitesse de refroidissement.
(Polymer 14, 167, (1973).)

Influence of cooling rate on the heat capacity and thermal transitions of amorphous polyhexene-1

J. Bourdariat, A. Berton, J. Chaussy, R. Isnard and J. Odin

Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures et Laboratoire d'Electrotechnique,
CNRS, BP 166, 38042 Grenoble, France
(Received 21 November 1972)

Heat capacity measurements have been made on an amorphous polyhexene-1 sample between 20 and 300K, with an adiabatic calorimeter giving a low dispersion on the C_p curve (0.2–0.4%). The measured sample was prepared by a new method increasing its thermal diffusivity. The heat capacities were measured for different cooling rates (250K/h and 0.15K/h) through the glass transition. This large difference of the cooling rates did not change T_g very much (215.5 to 213.5K), but a peak was added to the usual ΔC_p at T_g . An anomalous behaviour was observed at 80K, which is consistent with an experiment described elsewhere. Around 80K dielectric and mechanical relaxations were found in other experiments. In conclusion, the importance of the glass transition is pointed out, its effect being visible down to the lowest temperatures.

INTRODUCTION

In the study of the physical properties of solid polymers, heat capacity measurements play a very important role. Differential calorimetry and differential thermal analysis (d.t.a.) may be used to determine glass and melting transitions easily and quickly in glass-forming systems or in semi-crystalline polymers. However, the absolute and precise specific heat curve, as measured in an adiabatic calorimeter, can give much more information about the vibrational states of the sample, and about possible sub-glass transitions, which will be very small compared to the heat capacity. The apparatus we have used is capable of very precise measurements. As a first stage of the study of amorphous polyhexene-1, we have measured two samples cooled through the glass transition at different cooling rates. Indeed, it is now well established that the way of decreasing the temperature through T_g is of fundamental importance for all the low-temperature physical properties (for instance see ref. 1). Recently some authors² tried to explain the anomalous thermal properties of glass below 1 K by a theory based on the possibility of molecular unit of a glass being frozen at $T < T_g$ in two equilibrium positions, defined by the cooling through T_g . The possible existence of two equilibrium positions shows the interest of knowing the relaxational properties of vitreous polymers. Thus in this study, we will refer to two sets of measurements made on polyhexene: mechanical and dielectric loss tangent, both of which have been measured over a wide temperature range below the glass-transition temperature.

EXPERIMENTAL

Apparatus

The calorimeter used allows the adiabatic determination of absolute specific heat to be made over a wide temperature range (20–300 K)³. The sample is thermally isolated from the environment: conduction through the nylon suspension wires and through the constantan wires of the heating resistors and the thermometers is negligible; convection and conduction through the helium atmosphere is negligible, since the pressure in the calorimeter is less than 10^{-6} mmHg; no thermal exchange by radiation can occur. A system of three gold-plated shields with low emissivity is electronically temperature regulated, so that the maximum temperature difference between the sample and the nearest shield is less than 0.01 K. Thus the thermal exchange between the sample and its environment is less than 10^{-3} mW.

The temperature is measured by a platinum resistor [$R(273.15 \text{ K}) = 200 \Omega$] using a $100 \mu\text{A}$ measuring current. The voltage is measured by a Tinsley potentiometer which has a maximum accuracy of 10 nV. The out of balance reading of the potentiometer is amplified by a galvanometer amplifier, multiplying the input by 10^4 , then read on a Fluke numeric voltmeter. The accuracy in the measurement of the ΔT temperature rise after the heating of the sample is 10^{-4} K. The heat capacity is given by:

$$C_p = \frac{V_H I_H t}{\Delta T}$$

ΔT varies from 0.5 K at 20 K to 2.5 K at 300 K. V_H , I_H , t are respectively the voltage, current and duration of heating. t was equal to 6 min for nearly the whole temperature range. After heating, 15 or 20 min were needed for the temperature to attain a constant value. The heat capacity of the sample was computed directly by subtracting the heat capacity of the sample vessel and addenda from the measured heat capacity using a small Hewlett-Packard computer. Between 20 and 300 K, a great number (from 150 to 180) of measurements were made. We estimate that the specific heat curves below T_g have a maximum dispersion of 0.2-0.4%.

Sample preparation

Polyhexene-1 at room temperature has the appearance of an amorphous polymer in a rubber state. Some X-ray diffraction experiments made at various temperatures (from 88 to 300 K) do not show any diffraction peak on the pattern, which confirms that polyhexene-1 is a completely amorphous polymer at all temperatures^{5,6}. The average molecular weight M_n is 350 000 and the polydispersion index is equal to 3. The density is 0.8540 g/cm³⁷.

The main problem in the thermal study of polymers is their low thermal diffusivity. Some authors⁸ did their experiments with a powdered sample, placing it in a sealed container with helium exchange gas. The exchange gas aided the heat distribution and increased the thermal diffusivity of the sample. A new method we have used for polyhexene was very satisfactory. We made sandwiches of very thin gold foils (0.002 mm) and the polymer. Then we piled up 4 of them, and rolled and pressed them to form a cylindrical sample 15 mm diameter and 30 mm long.

RESULTS AND DISCUSSION

The heat capacity curves, shown in Figures 1 and 2, were determined for two different cooling rates. The sample (A) (Figure 1), quickly cooled, was cooled at a rate of 250 K/h, and the sample (B) (Figure 2), slowly cooled, at a rate of 0.15 K/h. The latter was cooled for two weeks from 225 to 165 K. The latter was cooled for two weeks from 225 to 165 K through the glass transition temperature. It is possible to obtain an analogous effect by annealing at a temperature inferior but close to T_g ^{9,11}.

Sample (A) (Figure 1). The curve has the classical shape for amorphous compounds. The glass transition temperature starts at about 205 K and ends at around 230 K.

Sample (B) (Figure 2). We can see two anomalies if we compare this curve with that for sample (A). First, during the glass transition, a sharp peak is added to the usual ΔC_p at T_g . Secondly, a much smaller anomaly may be seen around 80 K, which is, however, outside the experimental error.

If we compare the two experiments, the absolute values of the heat capacity do not present any important differences outside of the transition temperature ranges. The experimental values are listed in Table 1.

Glass transition (interval)

If we calculate the enthalpy H , we can plot it as a function of temperature, and thus determine T_g (Figure 3). Above T_g , $H(T)$ is approximately linear and below T_g , $H(T)$ varies approximately as T^2 . T_g is the tem-

perature at which these two curves intersect. We obtain: sample (A), $T_g = 215.5 \pm 1$ K; sample (B), $T_g = 213.5 \pm 1$ K.

The Gibbs and DiMarzio model¹⁰ predicts a temperature T_2 where a second order transition occurs in

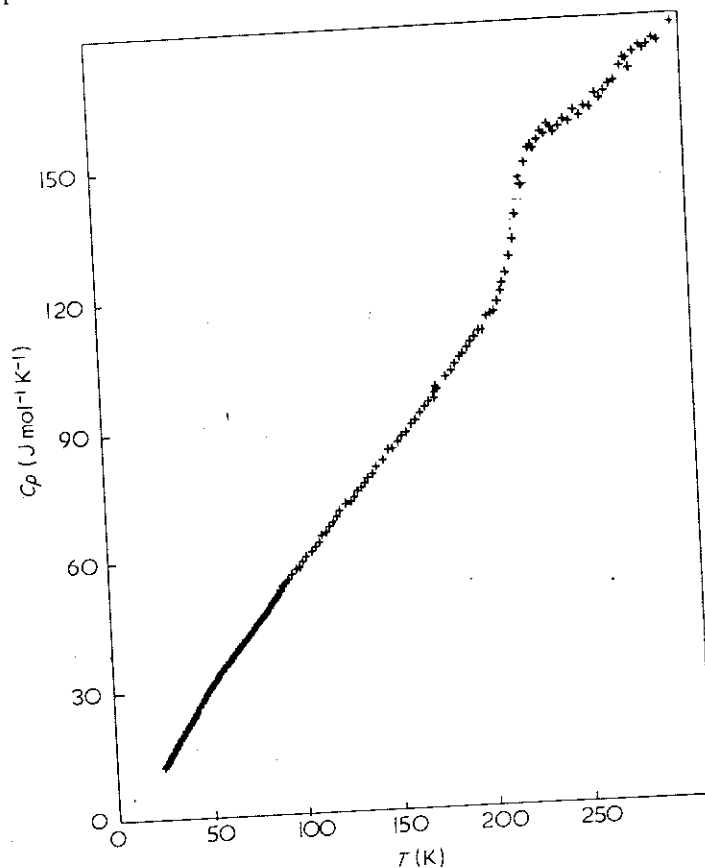


Figure 1 Heat capacity of sample (A), cooled at a rate of 250 K/h

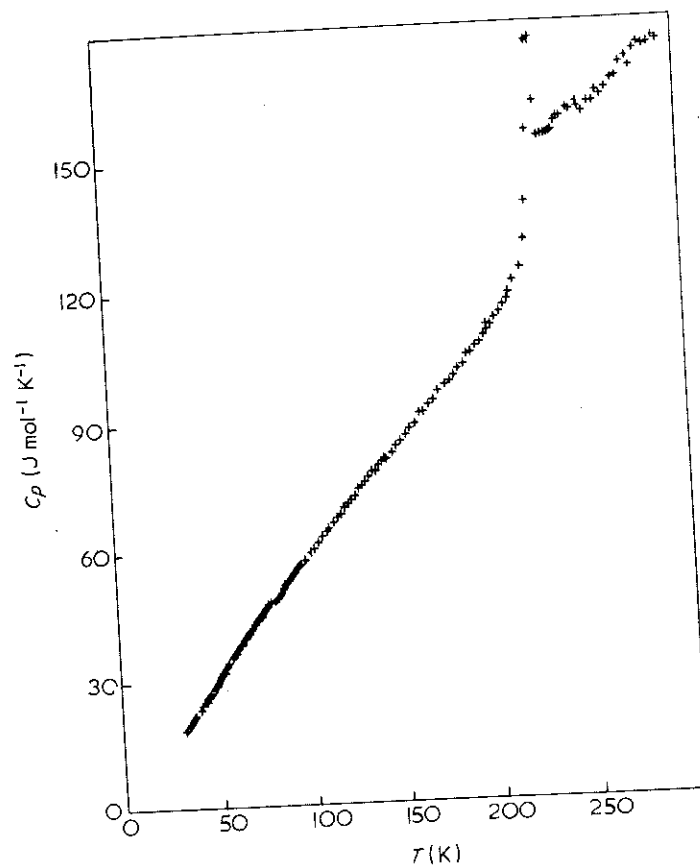


Figure 2 Heat capacity of sample (B), cooled at a rate of 0.15 K/h

Table 1 Comparison of the experimental values of polyhexene C_p for quickly and slowly cooled samples

T (K)	A		B		$\frac{C_p(B)}{C_p(A)}$ (%)
	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT (K)	C_p (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	ΔT (K)	
20	9.091	0.733			
25	12.35	0.519			
30	16.42	0.590			
35	20.24	0.456	20.37	0.728	+0.6
40	24.00	0.604	23.94	0.86	-0.25
45	26.98	0.932	27.23	0.807	+0.9
50	30.16	0.711	30.60	0.702	+1.5
55	33.65	0.633	33.78	0.631	+0.4
60	36.71	0.569	37.02	0.571	+0.8
65	39.86	0.874	40.22	0.518	+0.9
70	42.67	0.808	43.32	0.803	+1.5
75	45.32	0.760	46.19	0.727	+1.9
80	48.33	0.712	48.66	0.706	+0.7
85	50.99	1.05	50.14	0.676	-1.7
90	53.74	0.735	53.46	0.998	-0.5
95	56.65	1.38	56.55	0.958	-0.2
100	59.08	1.89	59.80	1.53	+1.2
105	61.71	2.26	61.90	2.27	+0.3
110	64.30	2.19	64.35	2.16	+0.1
115	66.39	2.08	66.90	2.09	+0.8
120	69.61	2.04	69.68	2.04	+0.1
125	72.38	2.01	72.10	1.97	-0.4
130	74.68	1.91	74.73	1.92	+0.1
135	77.27	1.86	77.32	1.86	+0.1
140	79.88	2.82	79.77	1.80	-0.1
145	82.21	2.78	81.81	2.77	-0.5
150	84.96	2.69	84.22	2.70	-0.9
155	87.61	2.44	86.67	2.64	-1.1
160	89.69	2.57	89.31	2.67	-0.4
165	92.46	2.52	91.98	2.50	-0.5
170	95.11	2.46	94.52	2.36	-0.6
175	98.17	1.97	97.07	2.09	-1.1
180	100.9	2.33	98.93	2.38	-2.0
185	104.7	2.25	101.6	2.34	-3.0
190	106.4	2.24	104.6	2.28	-1.7
195	109.4	2.22	107.2	2.25	-2.0
200	111.4	2.18	110.1	2.20	-1.2
205	115.0	2.13	113.0	2.16	-1.7
210	118.8	2.08	116.5	2.12	-1.9
215	125.6	1.99	121.4	1.95	-3.3
220	137.3	1.82	128.5	1.97	-6.4
225	148.3	1.76	166.1	1.61	+12.0
227.31	152.1	1.71	176.6	1.58	+16.1
230	152.2	1.72	156.7	1.67	+3.0
235	155.6	1.69	154.7	1.46	-0.6
240	156.3	1.41	158.0	1.67	+1.1
245	158.2	2.65	160.0	1.62	+1.1
250	159.6	2.64	161.3	1.65	+1.1
255	160.5	2.63			
260	162.4	2.59			
265	163.5	2.59			
270	166.5	2.55			
275	170.7	2.50			
280	172.4	2.28			
285	174.5	2.45			
290	175.1	2.42			
295	175.8	2.40			
301.08	179.30	2.38			

supercooled liquids, which are cooled at an infinitely slow rate. In this model, it seems justified that decreasing the cooling rate makes T_g decrease. However, the large difference ($>10^3$) between our two cooling rates decreases T_g only by 2K. This is consistent with the experiment of Chang and Bestul¹¹, achieved on *o*-terphenyl, for which a diminution of the cooling rate implied a small decrease (2K) of T_g . As has been pointed out by certain authors¹², the kinetics of glass-transition, which were not considered in the Gibbs and Dimarzio

model, are of fundamental importance, so that the temperature T_2 remains quite theoretical.

The peak at T_g has already been found in some other molecular glasses, such as diethylphthalate⁹ and in polystyrene¹³ annealed below T_g , but its origin is

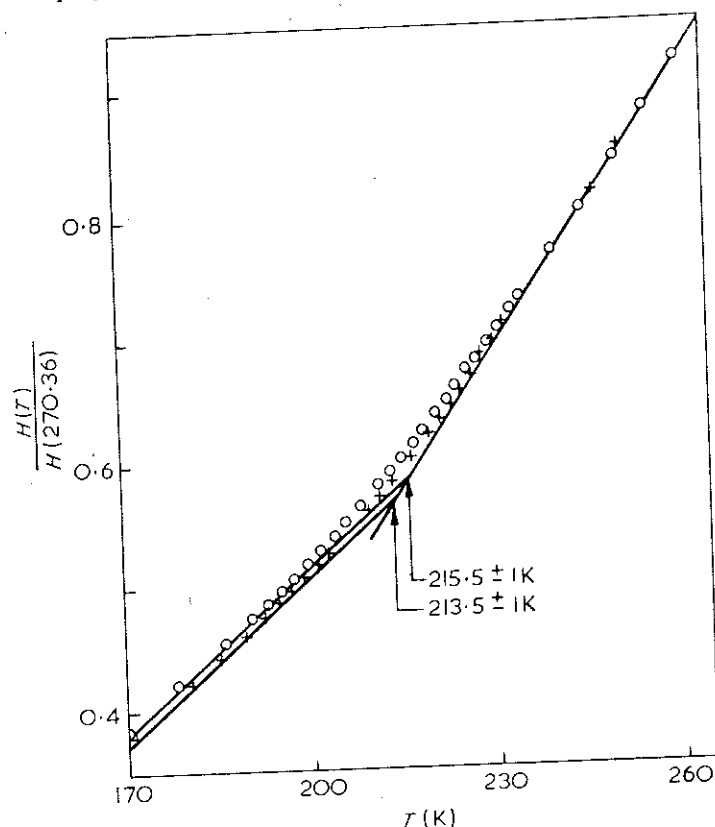


Figure 3 Enthalpy of samples (A) and (B) in the glass transition temperature range. The curves are that of $H(T)/H(270.36)$ versus T . O, 250 K/h; +, 0.15 K/h

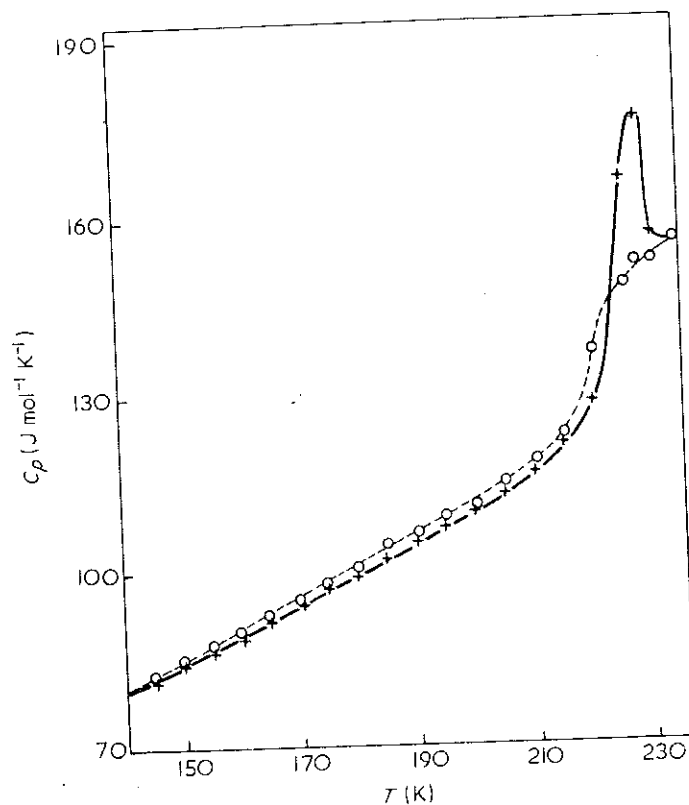


Figure 4 Comparison of both heat capacities in the glass transition temperature range. O, A; +, B

not yet understood. Below T_g , the heat capacity of sample (B) becomes smaller than sample (A) by 1 to 3%, but below 150 K, the maximum difference between both heat capacities becomes less than 0.5%. Both curves are plotted in Figure 4 in the glass transition temperature range.

Subglass anomaly

A different sample of polyhexene showed a low temperature anomaly of the same type during an experiment with an unknown cooling rate. This anomalous behaviour of C_p occurred at a temperature close to 60 K¹⁴. An experiment giving the dielectric loss tangent performed at the same time showed the presence of a shoulder on the loss tangent versus temperature curve between 60 and 80 K.

In the experiment we are describing now, where cooling rates are clearly defined, we notice a discontinuity on the sample (B) heat capacity curve (Figure 5). At lower temperatures the heat capacity of sample (B) is greater by 0.5 to 1% than sample (A). (This difference is outside the experimental error.) This deviation increases to 3% at 79 K, after which the maximum heat capacity difference becomes less than 0.5%. The shape of this anomalous behaviour would indicate that a transition takes place. The existence of mechanical¹⁵ and dielectric relaxations at the same temperature is the proof that a movement occurs. Some authors have noted that a very low temperature relaxation cannot be explained by a classical activation process. The possibility of a quantum mechanical tunnelling was then pointed out¹⁶.

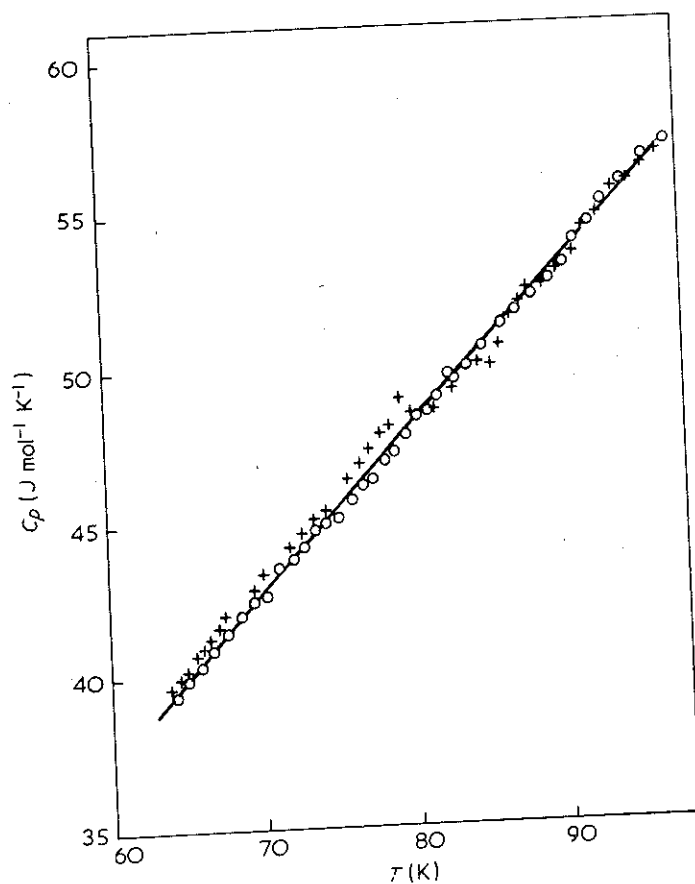


Figure 5 Comparison of both heat capacities in the neighbourhood of sub-glass anomaly. \circ , A; +, B

However, such a relaxation would be observed in a calorimetric experiment only if a coupling exists between the groups which relax. More work is necessary before looking for any explanation of this phenomenon.

CONCLUSION

The amorphous character of polyhexene makes it the most interesting material if we compare it with other polyolefins. The study of its thermal and vibrational properties¹⁷, and the measurement of its heat capacity at lower temperatures will complete our knowledge of this polymer. Even if the 10^3 factor between the two cooling rates does not make T_g vary very much, it changes some aspects of the C_p versus temperature curve. The anomalous behaviour at 80 K shows that the cooling rate has a very important influence on the physical properties of glasses at low temperature. Thus, the freezing of molecular groups in two different equilibrium positions, which occurs at T_g , is an important phenomenon, even at temperatures much lower than T_g . We are continuing the study of polyhexene-1 in an attempt to increase our understanding of molecular glass behaviour at very low temperatures.

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to Dr Guyot from Institut de la Catalyse and Drs May, Grandaud and Berticat from Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Lyon, for their part in polymerizing and characterizing the polyhexene sample.

We are indebted to Mr Martoia, without whom this work could not be achieved.

REFERENCES

- 1 Shen, M. C. and Eisenberg, A. 'Progress in Solid State Chemistry', Pergamon Press, London, 1967, Vol 3
- 2 Anderson, P. W., Halperin, B. I. and Varma, C. M. *Phil. Mag.* 1972, 25, 1
- 3 Berton, A. and Chaussy, J. to be published
- 4 O'Reilly, J. M. and Karasz, F. E. *J. Polym. Sci. (C)* 1966, 14, 49
- 5 Kurath, S. F., Passaglia, E. and Pariser, P. *J. Appl. Phys.* 1957, 28, 499
- 6 Grandaud, J. L., May, J. F., Berticat, P. and Vallet, G. *C.R. Acad. Sci.* 1971, 273 C, 500
- 7 Grandaud, J. L. personal communication
- 8 Dainton, F. S. *et al. Polymer* 1962, 3, 286; Sterett, K. F. *et al. J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1965, 69 C (1), 19; Karasz, F. E. *et al. Polymer* 1968, 8, 547
- 9 Chang, S. S., Horman, J. A. and Bestul, A. B. *J. Res. Nat. Bur. Stand. (Phys. Chem.)* 1967, 71 A (4), 293
- 10 Gibbs, J. H. and DiMarzio, E. A. *J. Chem. Phys.* 1958, 28, 373
- 11 Chang, S. S. and Bestul, A. B. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 503
- 12 Adam, G. and Gibbs, J. H. *J. Chem. Phys.* 1965, 43, 139
- 13 Karasz, F. E., Bair, H. E. and O'Reilly, J. M. *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 2657
- 14 Bourdariat, J., Chaussy, J., Berton, A., Odin, J. and Pineri, M. *C.R. Acad. Sci.* 1972, 274B, 190
- 15 Pineri, M. to be published
- 16 Philipps, W. A. *Proc. R. Soc.* 1970, A319, 565; Eisenberg, A. and Reich, S. *J. Chem. Phys.* 1969, 51, 5706; 1970, 53, 2847
- 17 Bourdariat, J., Isnard, R. and Odin, J. *J. Polym. Sci.* to be published

B - Discussion :

L'anomalie de chaleur spécifique mise en évidence sur les figures 2 et 4 de la publication n'avait pas donné lieu à une interprétation. Elle consiste en un petit pic superposé au ΔC_p à T_g qui a déjà été trouvé par certains auteurs pour d'autres corps organiques vitreux (35, 38, 97). Cette anomalie apparaît dans des corps refroidis très lentement au passage de la transition vitreuse, ou dans des verres recuits à une température inférieure mais voisine de T_g .

Des tentatives pour expliquer cette anomalie par l'existence d'un ordre local au-dessous de T_g ont été faites (185). Cependant, comme nous le verrons au paragraphe III, 2°, des diagrammes de diffraction de rayons X par le polyhexane effectués à diverses températures, notamment au-dessous de T_g , démontrent que sa structure est totalement amorphe.

Nous avons noté (cf 1ère partie - Introduction) l'importance des conditions de mesures sur les propriétés des polymères. La grande influence du temps de recuit au-dessous de T_g était reportée dès 1963 par KOVACS (réf. 105, p. 461). L'explication de cet effet par TONELLI (185) semble bien rendre compte qualitativement des phénomènes observés. L'auteur indique que le pic endothermique apparaît lorsque la vitesse de chauffage V_c est supérieure à celle de refroidissement V_r . Il en déduit qu'un pic exothermique apparaît si $V_c < V_r$. Ces conclusions étaient basées sur des expériences de recuit à $T < T_g$. Nous avons vu qu'un long recuit a le même effet sur la courbe $C_p(T)$ qu'un refroidissement lent. Cependant l'expérience décrite au paragraphe A n'est pas en accord avec les conclusions de TONELLI. En effet, nous n'obtenons pas de pic sur la courbe du polyhexane alors que $V_c \neq V_r$ ($V_c = 5K/H$ et $V_r = 250 K/H$). Nous proposons une explication qualitative du phénomène un peu différente de celle de cet auteur, (voir fig. 8 bis, P. 63 bis).

Nous avons vu (II, 2°, A de la 1ère partie) qu'il est possible de décrire un liquide comme un ensemble de molécules et de trous, l'équilibre étant assuré par des échanges entre l'énergie de formation d'un trou et les phonons associés au réseau liquide. Si nous divisons le système en petits sous-systèmes indépendants appelés "régions de réarrangement coopératif", (cf appendice I, 2°), nous décrivons un équilibre identique entre les phonons et ces régions, où les changements

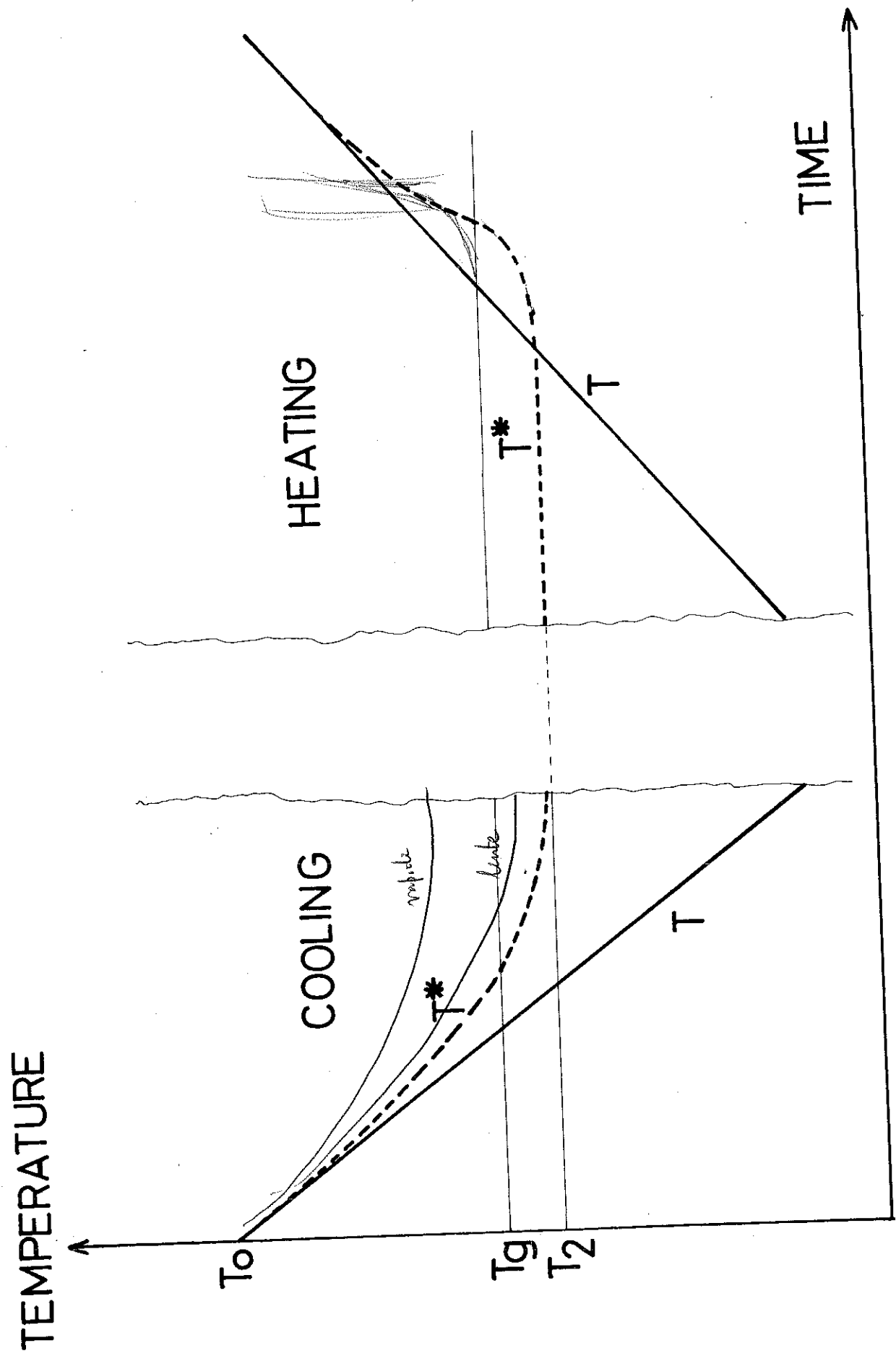


fig. 8bis

coopératifs de configuration s'effectuent indépendamment des régions voisines. Tant que la température est supérieure à T_g , la mobilité des chaînes est suffisamment grande pour que l'équilibre entre les configurations et le réseau soit établi en un temps plus court que le temps de mesure. Lorsque la température est abaissée, la mobilité des chaînes décroît fortement (220). Au voisinage de T_g , les conformations ne peuvent atteindre leur équilibre qu'au bout d'un temps très long, si bien que, dans la limite de l'échelle des temps expérimentaux, il n'y a plus équilibre entre les régions de réarrangement coopératif et le réseau liquide. A ce moment la conformation instantanée des chaînes à une température T peut être décrite comme une configuration en équilibre à une température "fictive" $T^* > T$. Cette température T^* est une fonction de T et du temps t . Si le système est refroidi à une vitesse $V_r = dT/dt$, il nous est possible de trouver une variation de T^* soit en fonction de la température, soit en fonction du temps t , puisque $T = V_r t$. Lors de la montée en température, nous devons comparer la vitesse de chauffage V_c à V_r^* vitesse de refroidissement de la température fictive des configurations. Il faut noter qu'il est aisé de diminuer V_r^* en diminuant V_r comme nous l'avons reporté au paragraphe A mais qu'il est probablement très difficile de l'augmenter à l'aide de techniques usuelles, du fait de la forte diminution de mobilité des chaînes au voisinage de T_g .

Si au cours du chauffage $V_c > V_r^*$. Une quantité d'énergie donnée ΔW sera amenée au système en un temps Δt plus court que celui qui avait été nécessaire pour enlever la même énergie au cours du refroidissement. Le temps pendant lequel ces configurations se réarrangent étant plus court, la quantité d'énergie absorbée par les réarrangements sera plus faible. Ainsi, lors d'une mesure de chaleur spécifique, pour un même apport de chaleur ΔW , l'énergie élastique acquise par le système sera d'autant plus élevée que le temps laissé à l'échantillon pour se stabiliser sera plus court. Le ΔT résultant sera supérieur à celui attendu et la chaleur spécifique sera plus faible que celle qu'on obtiendrait à partir de la partie descendante du cycle thermique. Nous constatons (fig 4 de la publication présentée précédemment) que nos mesures présentent effectivement une diminution de la chaleur spécifique pour les refroidissements lents. Lorsque la température atteint T_g , la mobilité des chaînes croît brusquement. Pour "déranger coopérativement" les chaînes, un surcroît d'énergie est nécessaire du fait que leur con-

05

figuration à température fixée est dans ce cas à un niveau d'énergie plus faible qu'au refroidissement. Ainsi, un pic endothermique apparaîtra sur la courbe de chaleur spécifique vers T_g

Si la vitesse de chauffage V_c est égale à V_r^* , une quantité d'énergie ΔW sera répartie dans le système pendant un temps Δt identique à celui durant lequel l'énergie ΔW avait été ôtée du système au cours du refroidissement. A une température donnée, les configurations auront le même temps pour se "déranger", que celui dont elles disposaient au refroidissement pour se "réarranger". Ceci revient à considérer que le niveau d'énergie des configurations à température fixe sera le même au cours du chauffage et du refroidissement. La chaleur spécifique mesurée sera identique à celle qu'on obtiendrait sur la partie descendante du cycle thermique. Ainsi dans tout le voisinage de la transition vitreuse la courbe de chaleur spécifique aura la variation habituelle avec un ΔC_p à T_g , sans aucun pic.

Dans le but de décrire quantitativement le phénomène présenté ci-dessus, nous poursuivrons ultérieurement notre étude par le calcul de la variation avec la température et le temps de la température fictive que nous essaierons de relier par ailleurs à l'entropie de configuration. Les courbes de l'entropie en fonction de la température sont présentées sur les figures 9 et 10 pour les échantillons de polyhexène refroidis à des vitesses respectives de 250K/H et 0,15K/H. Les courbes de l'enthalpie des mêmes échantillons sont présentées sur les figures 11 et 12. Le changement de pente à T_g est plus marqué sur les courbes de l'enthalpie que sur celles de l'entropie. Au-dessous de T_g , l'enthalpie varie en T^2 , et au-dessus, son comportement est pratiquement linéaire.

2° Chaleur spécifique du polypentène :

Nous avons tenté de mesurer la chaleur spécifique du polypentène cristallin à partir d'un échantillon préparé de façon identique à ceux de polyhexène, qui nous avaient alors donné entière satisfaction (cf II, 1°, A, et IV, 1°, de la 2ème partie, et figure 3). Des surchauffes très grandes constatées au cours de la manipulation ont empêché pratiquement toute mesure, même en réduisant considérablement la puissance de chauffage de l'échantillon.

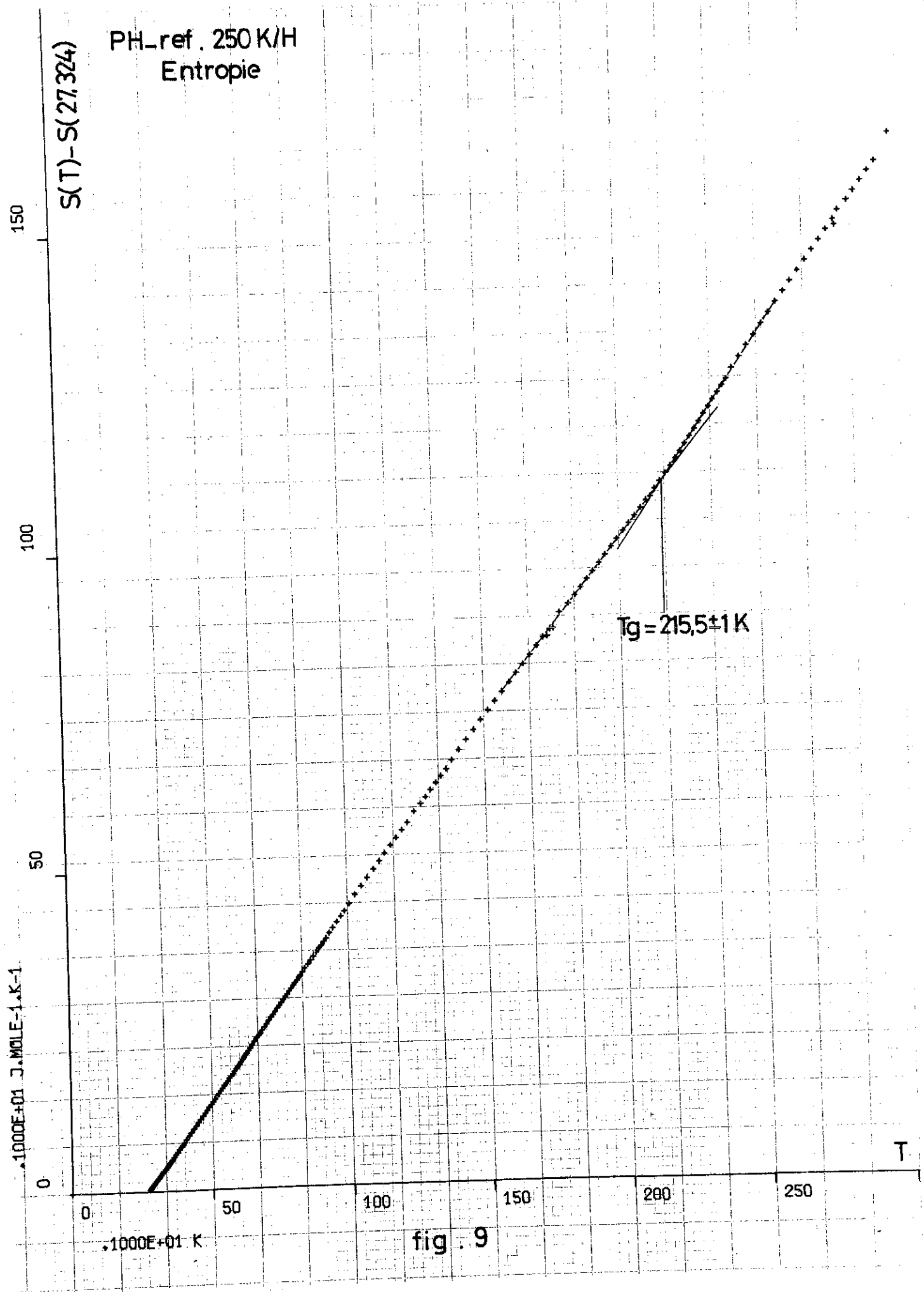


fig . 9

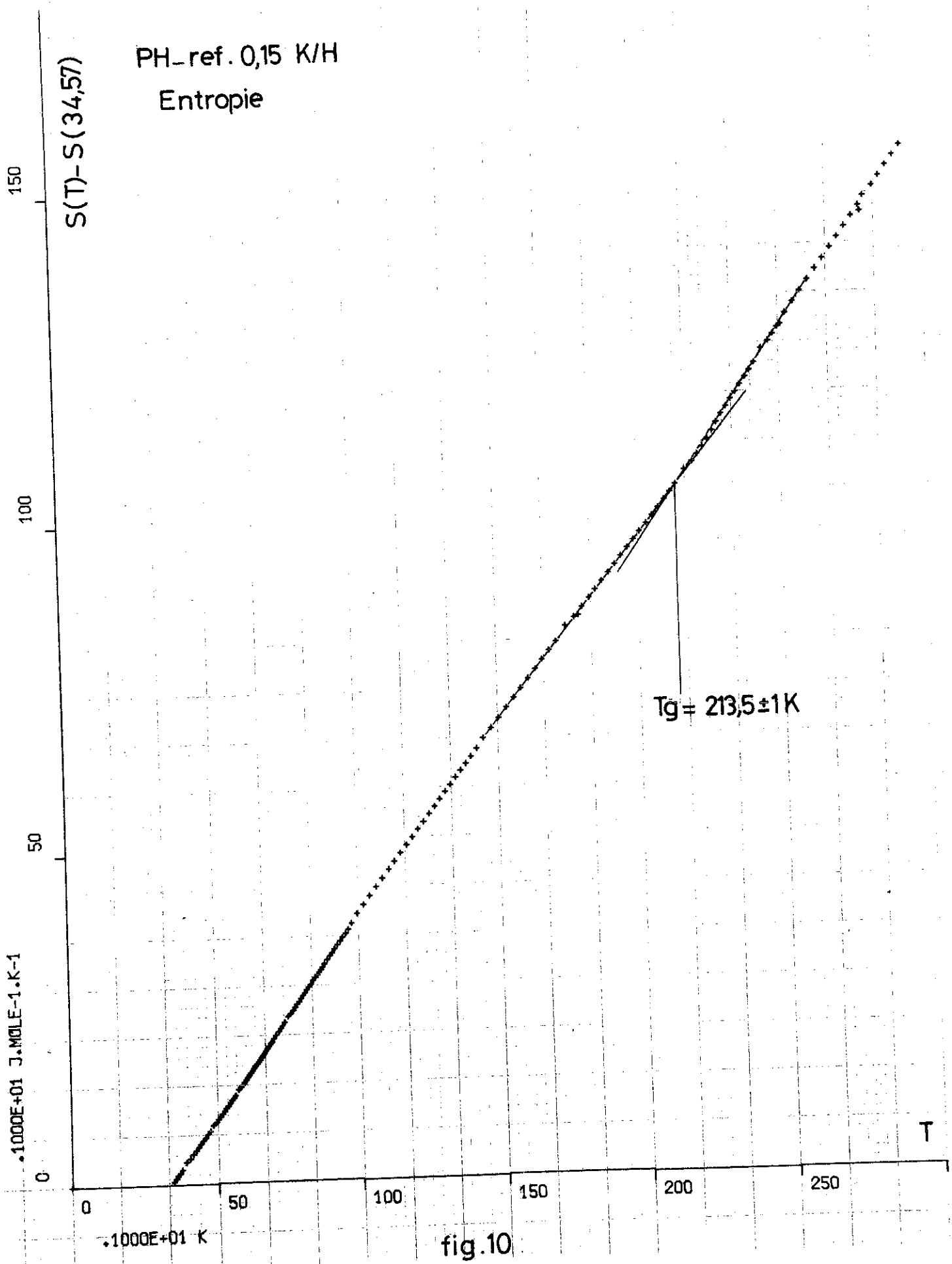


fig.10

PH_ref. 250 K/H
Enthalpie

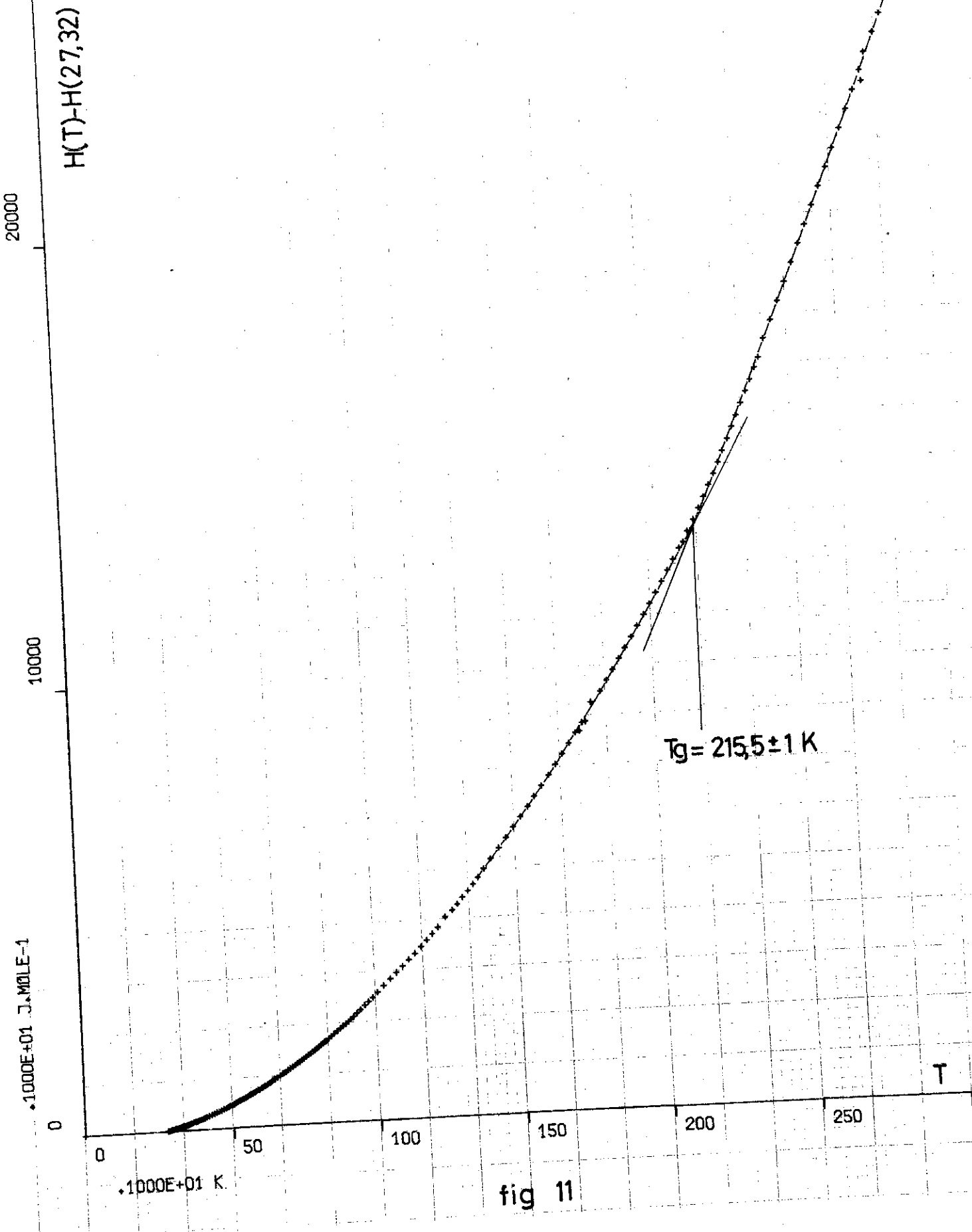


fig 11

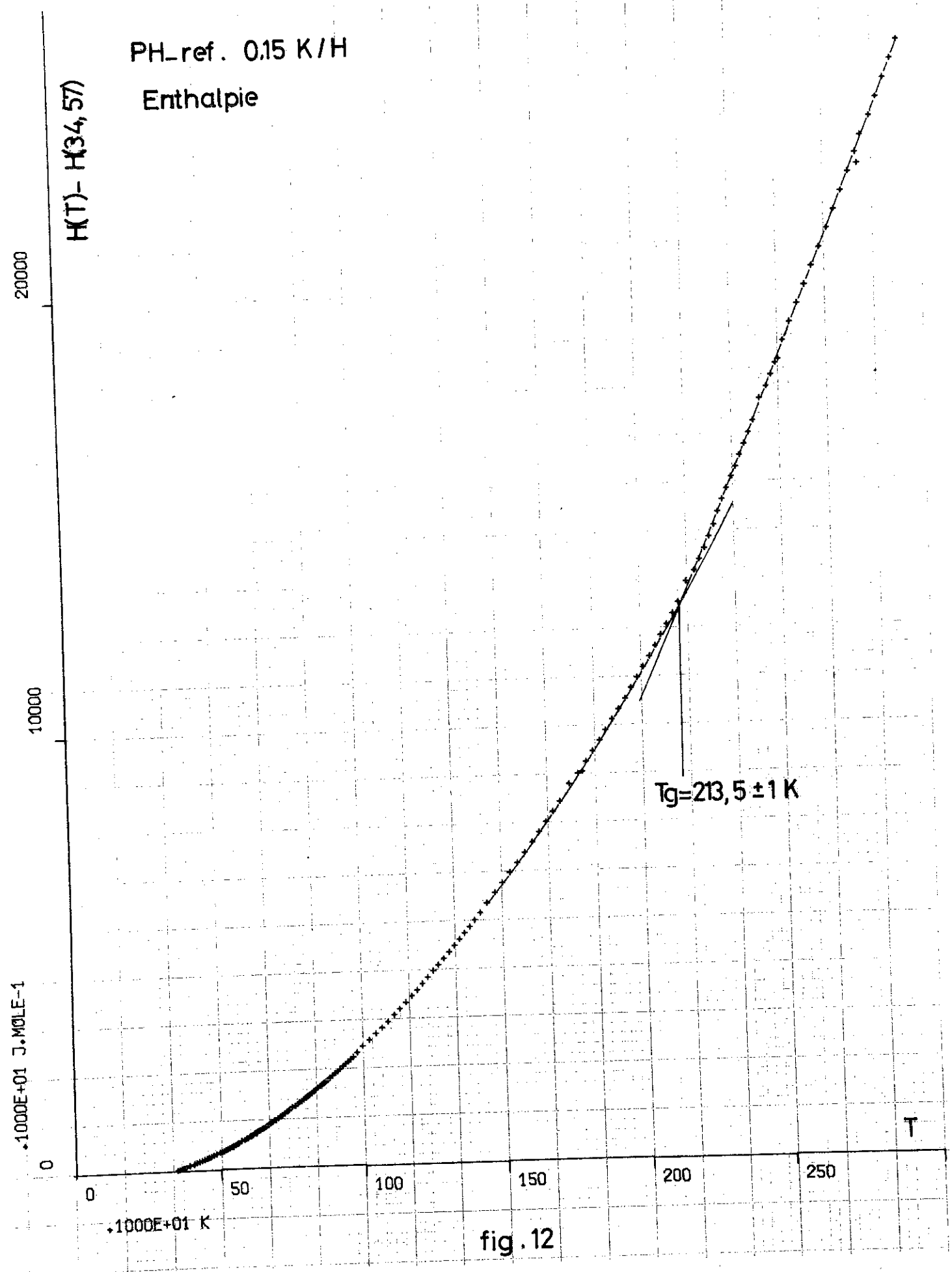
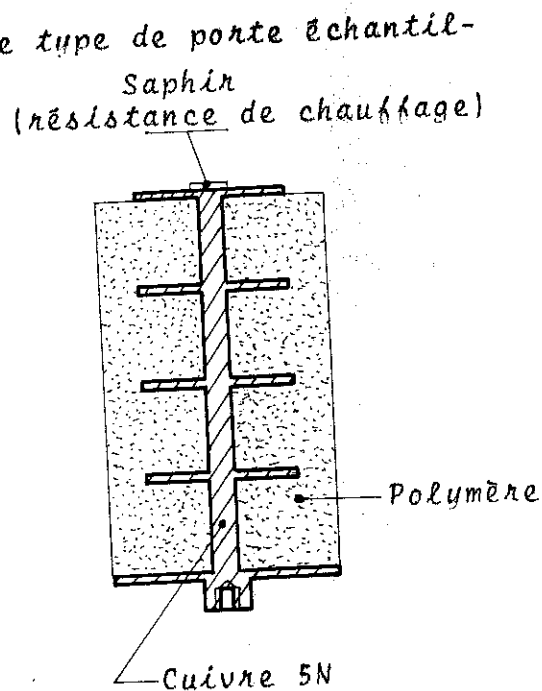


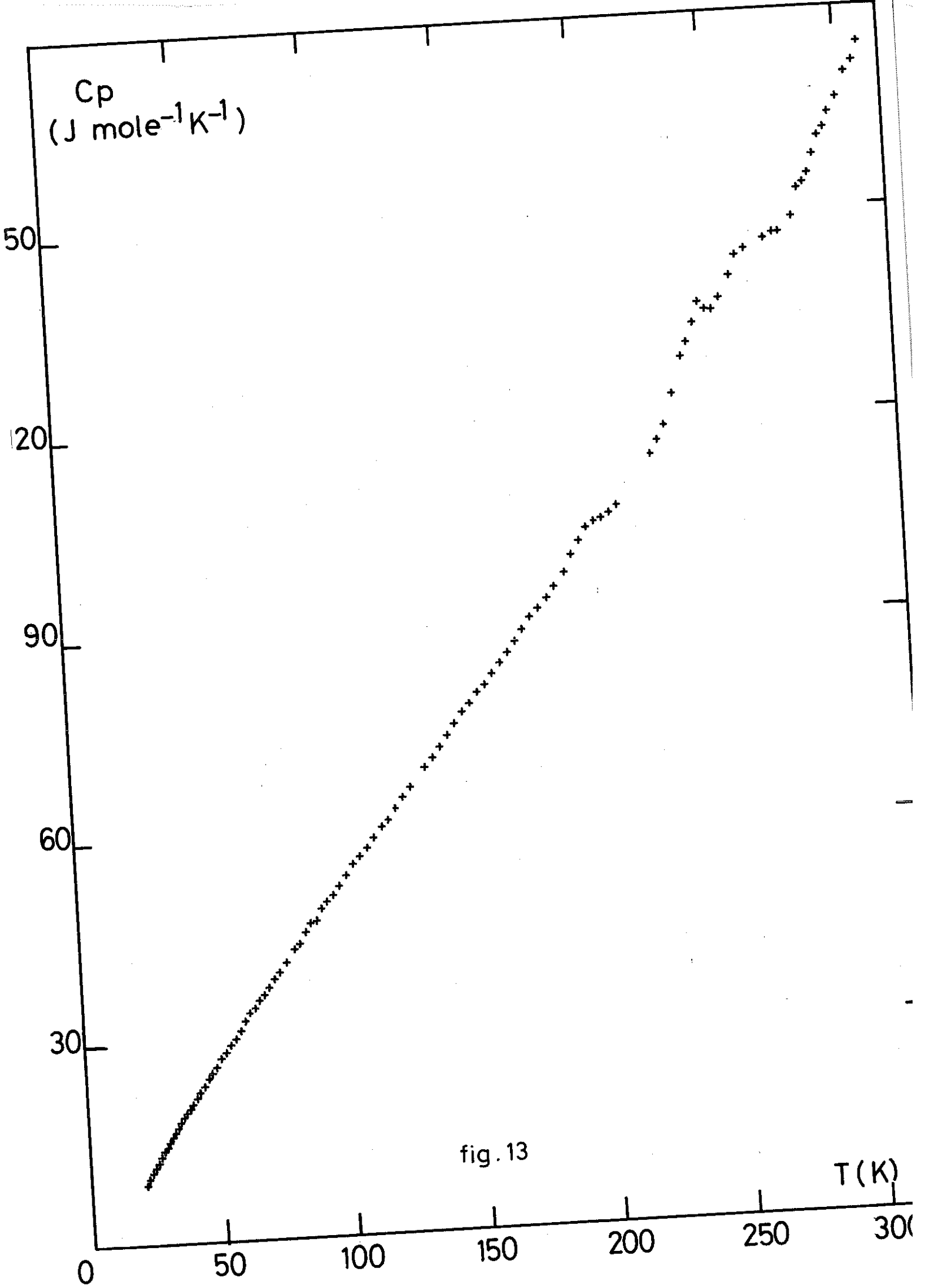
fig. 12

Nous avons été ainsi amenés à concevoir un autre type de porte échantillon. Celui-ci est constitué de cuivre 5N. Comme indiqué ci - contre, le corps à ailette est taillé dans une seule masse. La masse de cuivre utilisée est faible, compte-tenu des propriétés mécaniques médiocres du cuivre très pur qui accroissent les difficultés d'usinage. La pastille portant la résistance de chauffage est collée au porte-échantillon à l'aide de colle à l'argent. Le polymère se dispose autour du porte échantillon par fluage dans une matrice en laiton placée à une température de 130°C sous vide secondaire ($p \sim 10^{-5}$ torr).



Le polymère utilisé a été préparé à l'Institut de la Catalyse à Lyon. Sa masse moléculaire est de 150 000 (219). Le polypentène semi-cristallin que nous avons mesuré avait un degré de cristallinité compris entre 30 et 35 % que nous avons déterminé à l'aide du diagramme de diffraction de rayons X (cf III, 2°). L'aspect du diagramme RX indique que la structure cristalline est un mélange de plusieurs formes allotropiques, comme le montrent des études antérieures de la morphologie du polypentène par D. CONVARD (43).

Nous avons tenté de mesurer la chaleur spécifique du même échantillon amorphe. L'état vitreux du polymère est atteint après une trempe depuis 130°C dans l'eau glacée ou dans l'azote liquide. Notre tentative n'a pas été couronnée de succès. La durée de stabilisation de la température pour chaque point de mesure, qui était de 1h à 1h15 pour le polypentène semi-cristallin, (cf. fig 3), dépassait 4h pour l'échantillon amorphe, entraînant une forte dispersion des mesures. Nous présentons donc uniquement sur la figure 13 la chaleur spécifique du polypentène semi-cristallin (222). Vers 20 K, la durée de stabilisation de la température était de 1/2 h environ. Cette durée augmentait à plus de 1h à partir de 50 K. Au-dessus de T_g , elle retombait de nouveau à 1/2h. (pour le polyhexène, elle était d'environ 15 à 20 mn dans toute la gamme de température).



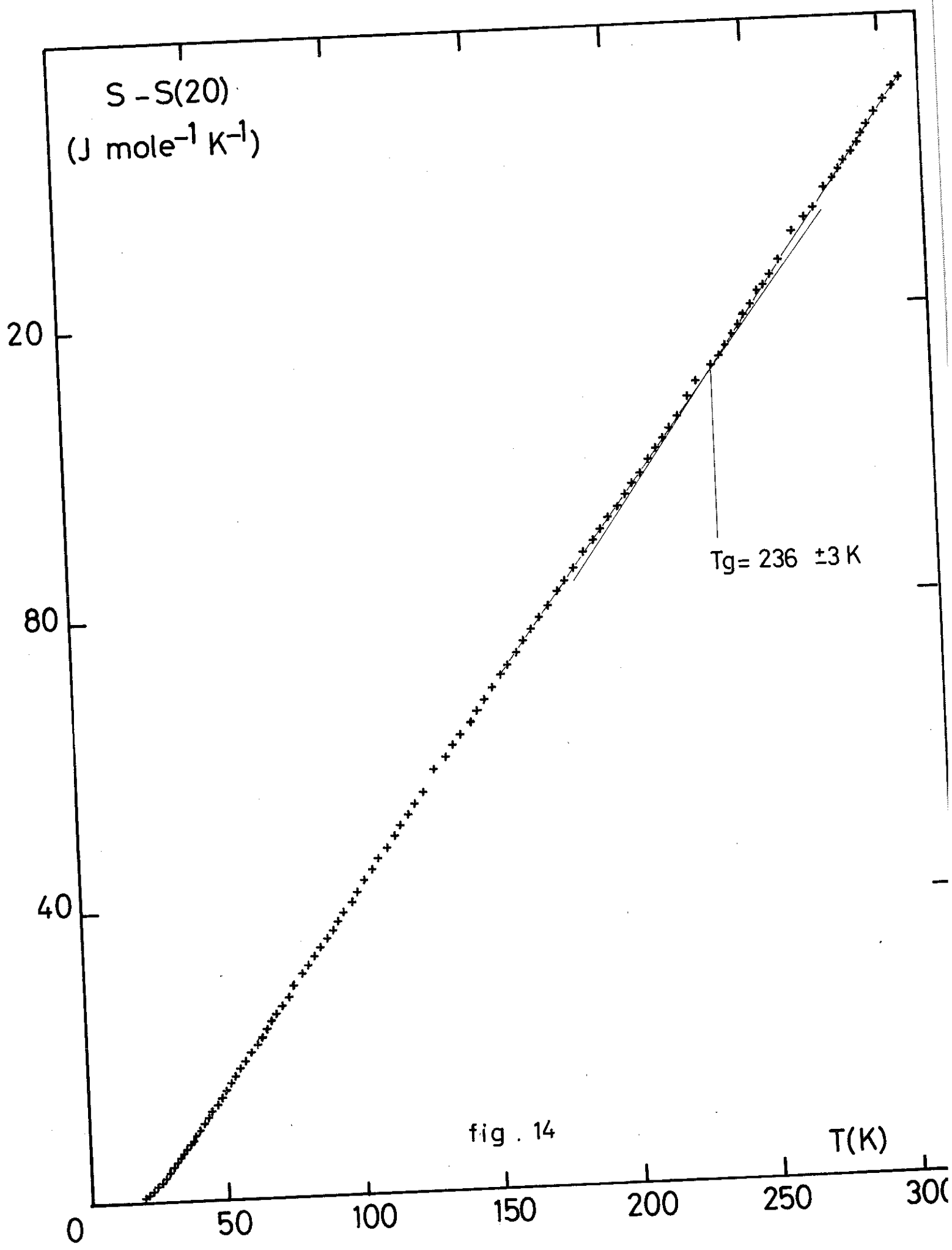
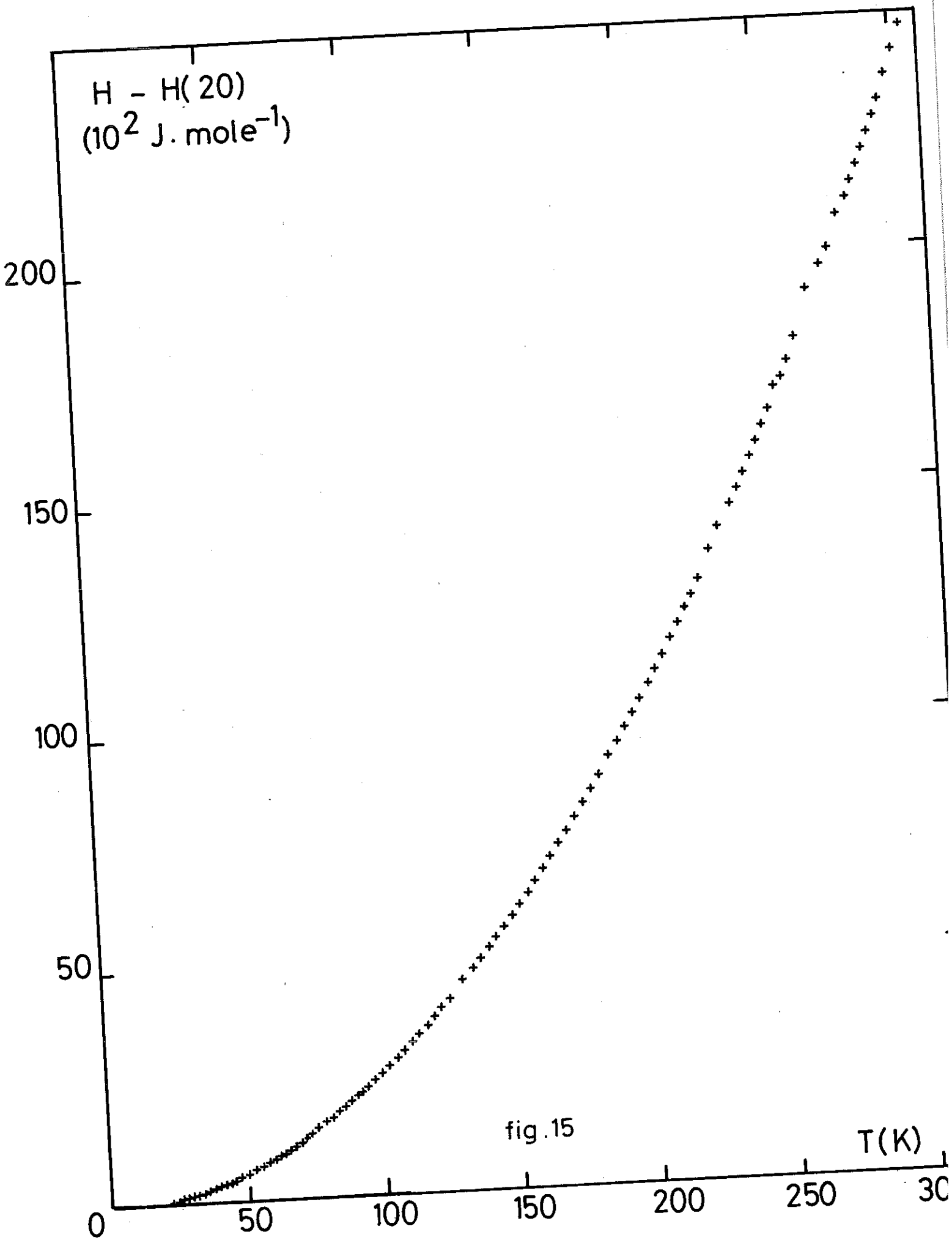


fig . 14

T(K)



$H - H(20)$
($10^2 \text{ J. mole}^{-1}$)

fig.15

T(K)

Les figures (14) et (15) montrent les variations avec la température de l'entropie et de l'enthalpie. La variation de l'entropie est presque linéaire, tandis qu'au-dessous de T_g , celle de l'enthalpie est, comme pour le polyhexène, en T^2 . Le caractère semi-cristallin du polypentène réduit considérablement le changement de pente attendu pour ces deux grandeurs à T_g . Il ne nous a pas été possible de déterminer T_g à l'aide de l'enthalpie. La courbe de l'entropie nous donne $T_g = 236 \pm 3$ K. Sur la figure (3), nous constatons que d'importantes dérivées de la température ont été mises en évidence aux alentours de T_g , comme cela était attendu (cf I, 2° et II, 1°, B de la 2ème partie).

Nous avons vu (III, 3°, 1ère partie) que la température du maximum de ces dérivées a été proposé récemment comme valeur de T_g (39). Les dérivées les plus fortes que nous avons mesurées se situent à 234 K et 241 K, valeurs compatibles avec celles de 236 ± 3 K déterminée à partir de l'entropie. Ces valeurs de T_g sont proches de celles trouvées dans la littérature (229).

3° Discussion

Sur la figure 16 est représentée la chaleur spécifique molaire C_v des polyoléfines (normée à celle du polyhexène) en fonction du nombre d'atomes de carbone par monomère. Ce graphique indique que les contributions successives des atomes de carbone sont du même ordre de grandeur. On verra aux paragraphes IV 2° et 3° quelles sont les contributions détaillées des différents modes de vibration à la chaleur spécifique. Sur la figure 17, sont comparées les valeurs de la température de transition vitreuse T_g de diverses polyoléfines déterminées par calorimétrie adiabatique. Nous avons mesuré les valeurs relatives au polypentène et au polyhexène. Celle pour le polybutène provient de (52), pour le polypropylène de (136) et le polyéthylène de (39). (Cette dernière valeur, 240 ± 5 K, est contestée par (16) qui a fixé T_g à 145 ± 3 K, chiffre non représenté sur la figure), (voir aussi II, 3° 1ère partie). La décroissance de T_g avec l'augmentation de la chaîne latérale est expliquée par l'augmentation du volume libre à température identique. Il en résulte un effet "plastifiant" dû à la plus faible énergie nécessaire au mouvement des chaînes (cf III 1° 1ère partie). Enfin sur la figure (18), nous comparons les chaleurs spécifiques massiques de divers matériaux. A 20 K, la chaleur spécifique C_p est du même ordre de grandeur

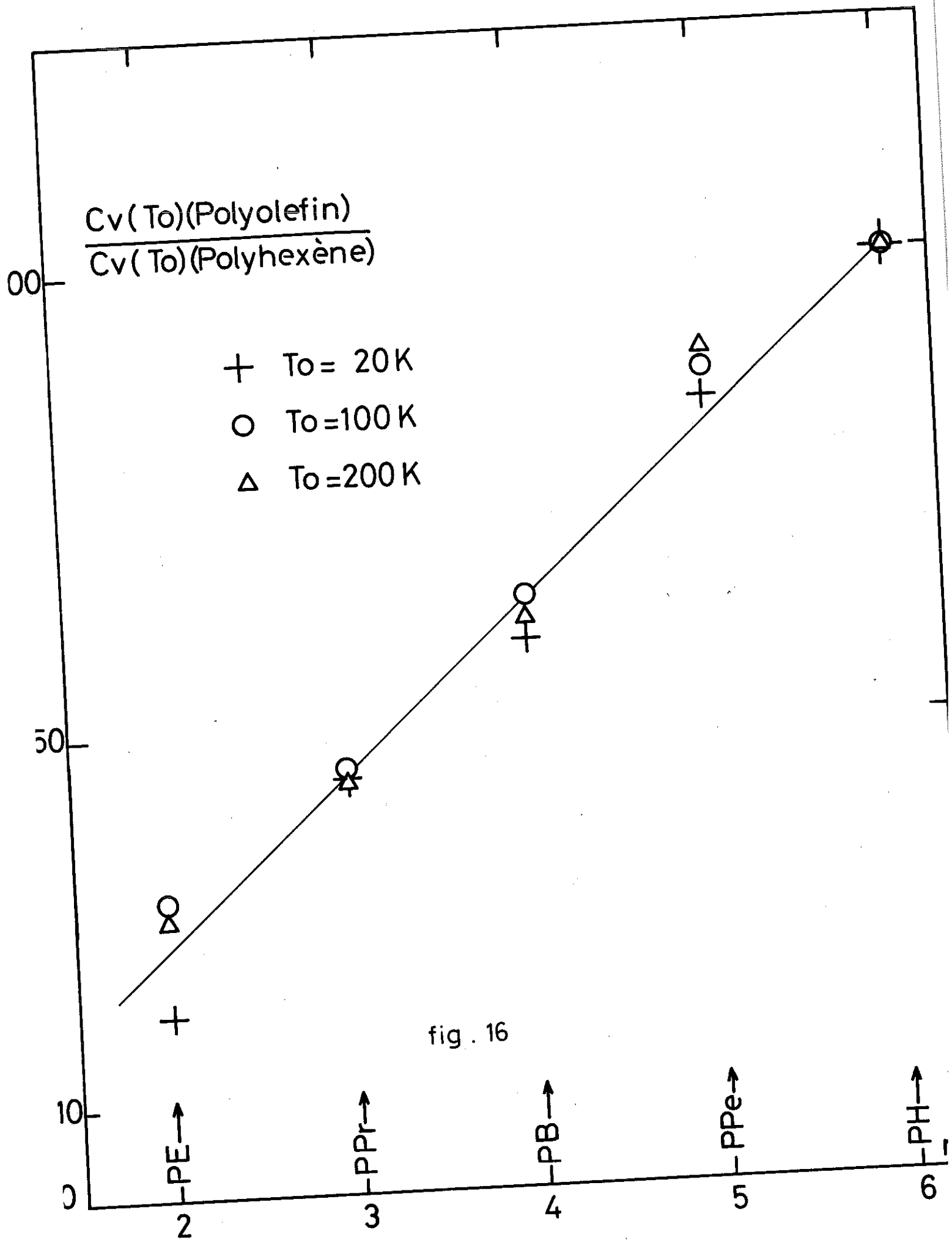


fig . 16

70

Comparaison des valeurs de T_g des polyoléfines
obtenues par mesures de chaleur spécifique

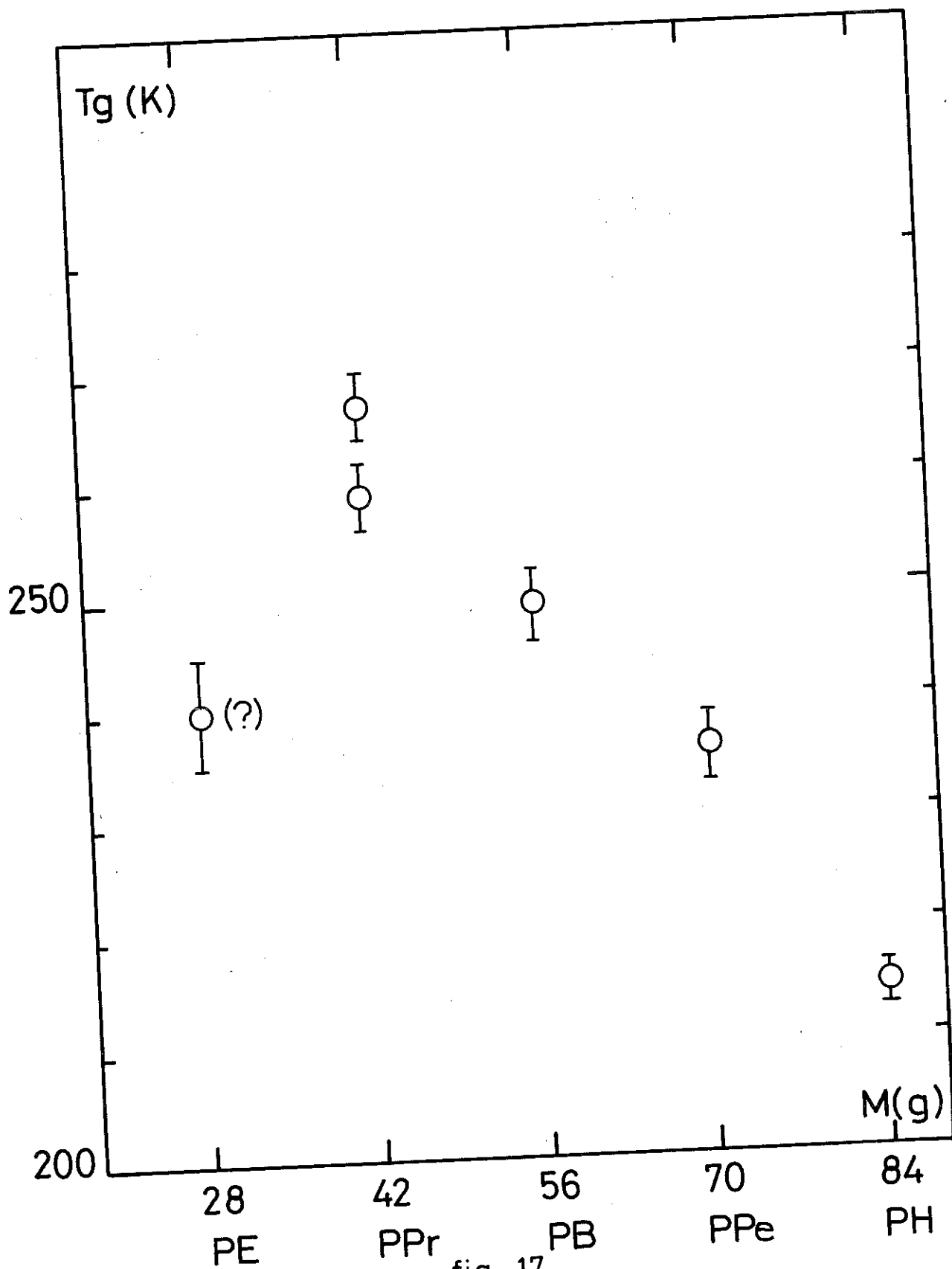


fig . 17

Chaleurs spécifiques massiques comparées pour quelques matériaux

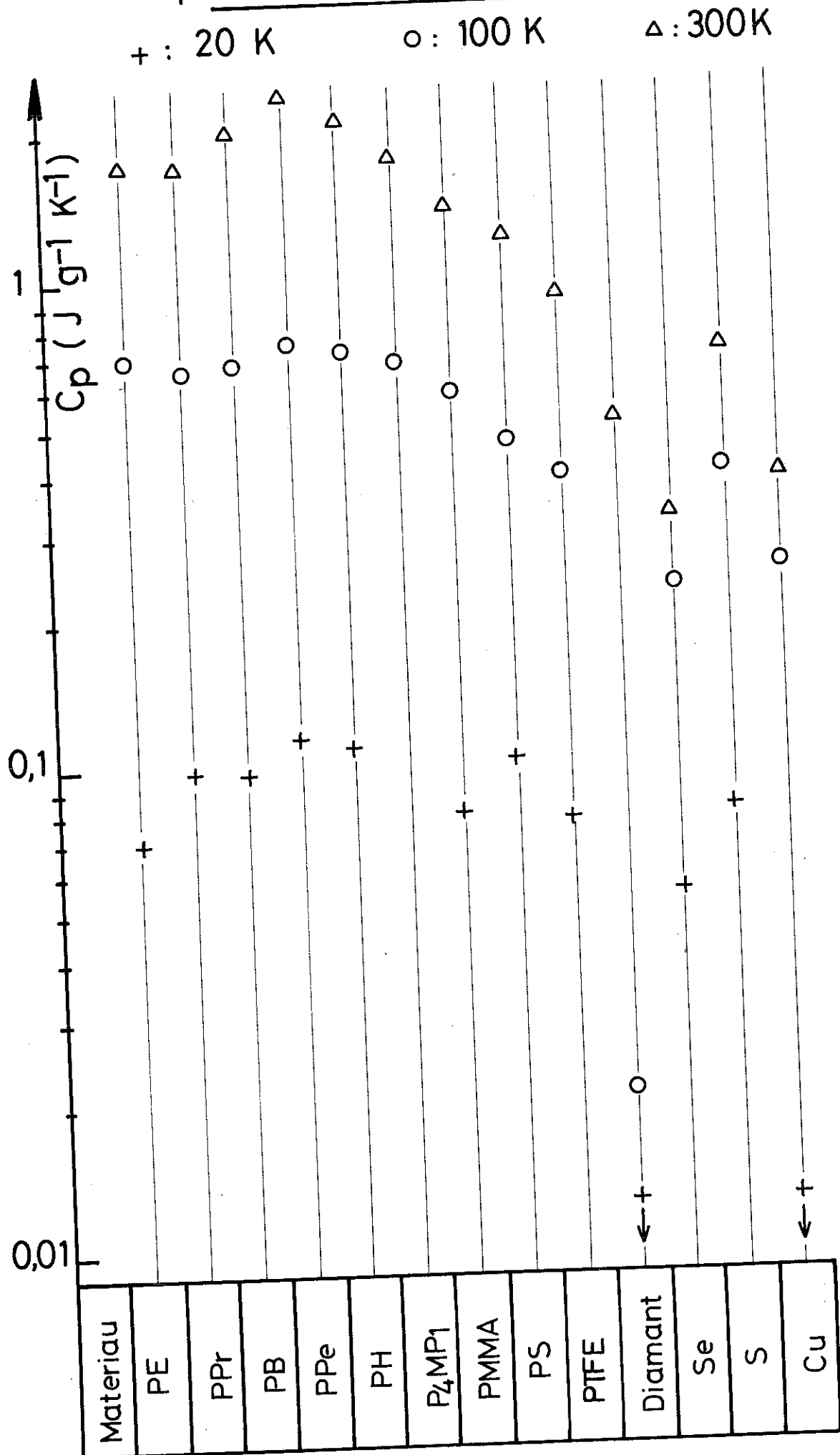


fig. 18

pour des polymères variés ainsi que pour le sélénium et le soufre, mais elle est considérablement plus grande que celle d'un métal tel que le cuivre. A 200 K, l'écart est réduit, mais C_p du cuivre est encore plus de 5 fois inférieure à C_p des polyoléfines. Par ailleurs, la chaleur spécifique des polyoléfines près de cette température semble être supérieure à celle des autres polymères cités.

III - AUTRES TECHNIQUES EXPERIMENTALES UTILISEES

1° Caractérisation des échantillons

Les manipulations préliminaires de caractérisation des polymères sont d'une importance primordiale. En effet, si un polymère est préparé sans soins, les résultats obtenus par des mesures physiques peuvent être totalement dépourvus de véritable signification. La polymérisation de nos échantillons est effectuée par Monsieur GUYOT à l'Institut de Recherches sur la Catalyse de Lyon. Leur purification et leur caractérisation est réalisée grâce à la collaboration de Messieurs MAY, BERTICAT et GRANDAUD au Laboratoire de Chimie Macromoléculaire de l'Université Claude BERNARD à Lyon (43), (86), (114), (219), (223). La caractérisation comprend la détermination de la masse moléculaire, en poids et en nombre, de la viscosité intrinsèque, de la densité etc... Toutes ces grandeurs sont définies en appendice IV.

2° Diffraction des rayons X

La connaissance de la structure semi-cristalline ou amorphe est fondamentale dans les mesures que nous effectuons. Aussi nous avons réalisé quelques études de ces structures en fonction de la température à l'aide d'un dispositif situé au Laboratoire de Rayons X du CNRS à Grenoble. L'appareillage, mis à notre disposition par F. SAYETAT (218), permet d'enregistrer le faisceau diffracté dont la longueur d'ondes correspond à la série $\lambda / K \alpha$. L'originalité de l'ensemble est qu'il peut donner des diagrammes de diffraction depuis des angles d'environ 5° à des températures comprises entre 350 K et 2,6 K.

Différents diagrammes ont été tracés pour le polyhexène et le polypentène. Dans le premier cas, il s'agissait de vérifier si le polyhexène était bien amorphe, comme le laissait supposer sa consistance visqueuse à la température ambiante. Les diagrammes tracés à diverses

Diagrammes RX du Polyhexène

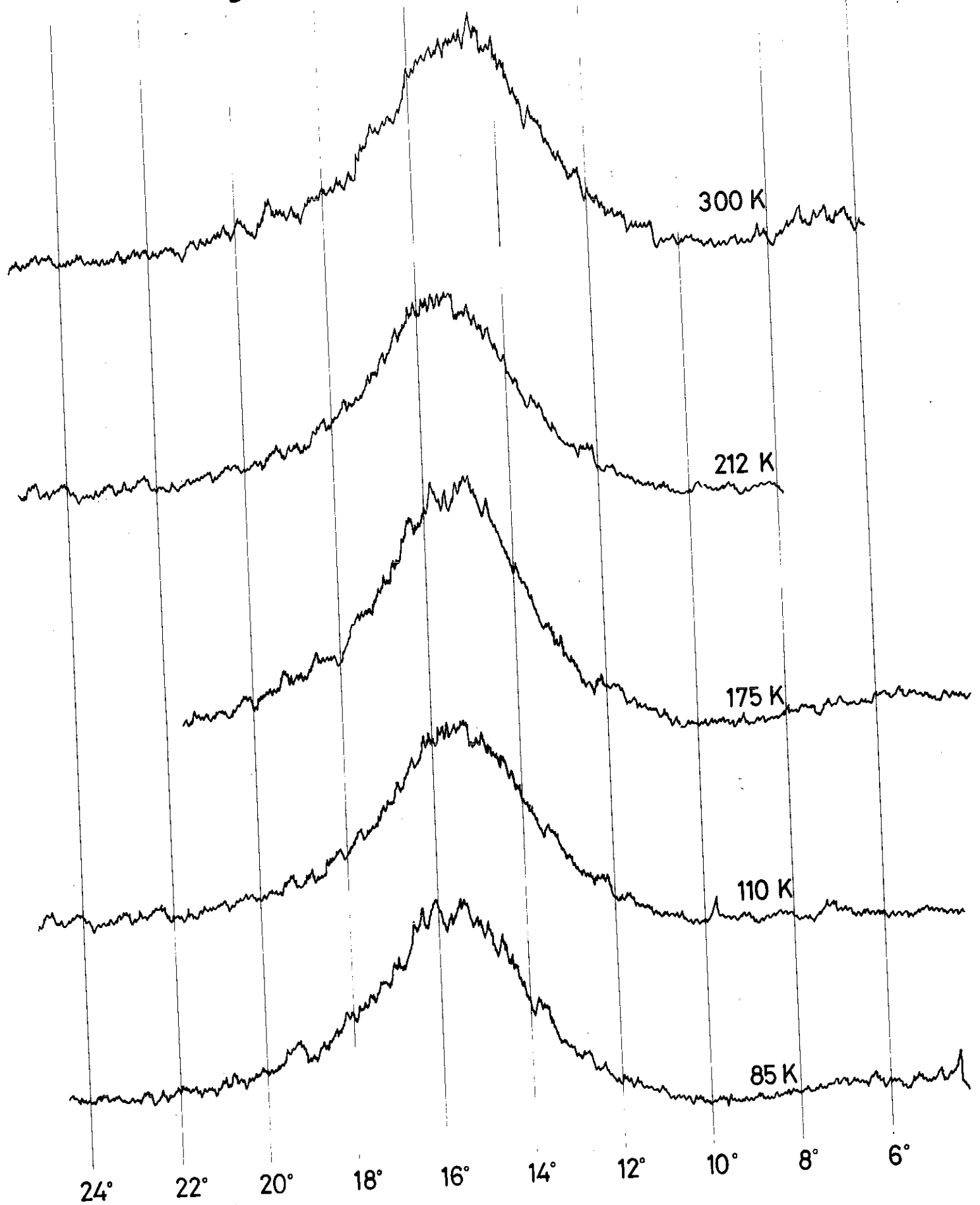


fig. 19

températures sont présentées sur la figure (19). Ils démontrent l'absence de toute cristallinité dans le polyhexène quelle que soit la température. Ce résultat reste inchangé si l'on procède à des recuits à $T < T_g$. La diffraction des rayons X par les éléments liquides a été étudiée par G. GINGRICH⁽⁸³⁾. En accord avec ses travaux et d'autres plus récents, nous trouvons que les diagrammes d'un corps dans les états liquides et vitreux sont en tous points identiques.

Les problèmes de structure posés par le polypentène sont moins simples puisque le plus souvent ce polymère est rencontré dans l'état semi-cristallin. En effectuant une trempe à la température de l'azote liquide, le polypentène est obtenu amorphe, comme le montre son diagramme de diffraction (figure 20). Ramené à la température ambiante, aucun pic de diffraction n'apparaît, même au bout d'un maintien de 30 H à cette température. Ces résultats sont en accord avec ceux de D. CONVARD^(43, 223) qui indiquait qu'il n'était pas possible d'enregistrer une cinétique de cristallisation du polypentène amorphe à la température ambiante. Le fait de pouvoir maintenir le polymère amorphe à l'ambiante pendant un temps assez long est pour nous important. En effet, le montage de l'échantillon dans le dispositif de mesure de la chaleur spécifique nécessite une longue durée. Il est nécessaire ensuite de pomper sur le calorimètre jusqu'à ce que le dégazage soit suffisant pour refroidir le système. Chauffé à 60°C , le polypentène amorphe cristallise très rapidement comme indiqué sur la figure (21). La cristallinité du polypentène dont nous avons mesuré la chaleur spécifique ($11,2^\circ$) a été déterminée à partir du diagramme de diffraction (figure 22). Sur celui-ci, les flèches indiquent la position des raies de diffraction déterminées par d'autres auteurs^(43, 224). La correspondance entre tous ces résultats obtenus à partir d'émissions de RX de longueurs d'ondes diverses a été réalisée à l'aide des tables de ROSE⁽¹⁵⁵⁾. La cristallinité a souvent été déterminée par diffraction RX^(200, 227, 228). Cette méthode est cependant moins précise que la calorimétrie, qui permet de déduire la cristallinité de l'énergie de fusion du polymère semi-cristallin. Nous avons déterminé l'aire de la partie amorphe (en grisé sur la figure 22) et l'aire totale à l'aide d'un planimètre qui permet une bonne reproductibilité des mesures. De ces deux aires, nous avons soustrait au préalable la surface correspondant au fond continu de diffusion. Le degré de cristallinité ainsi trouvé est compris entre 30 et 35 %.

Diagrammes RX du Polypentène amorphe

- Trempe à -180°C
- Recuit 1/2 H à 9°C
- Recuit 30 H à 21°C

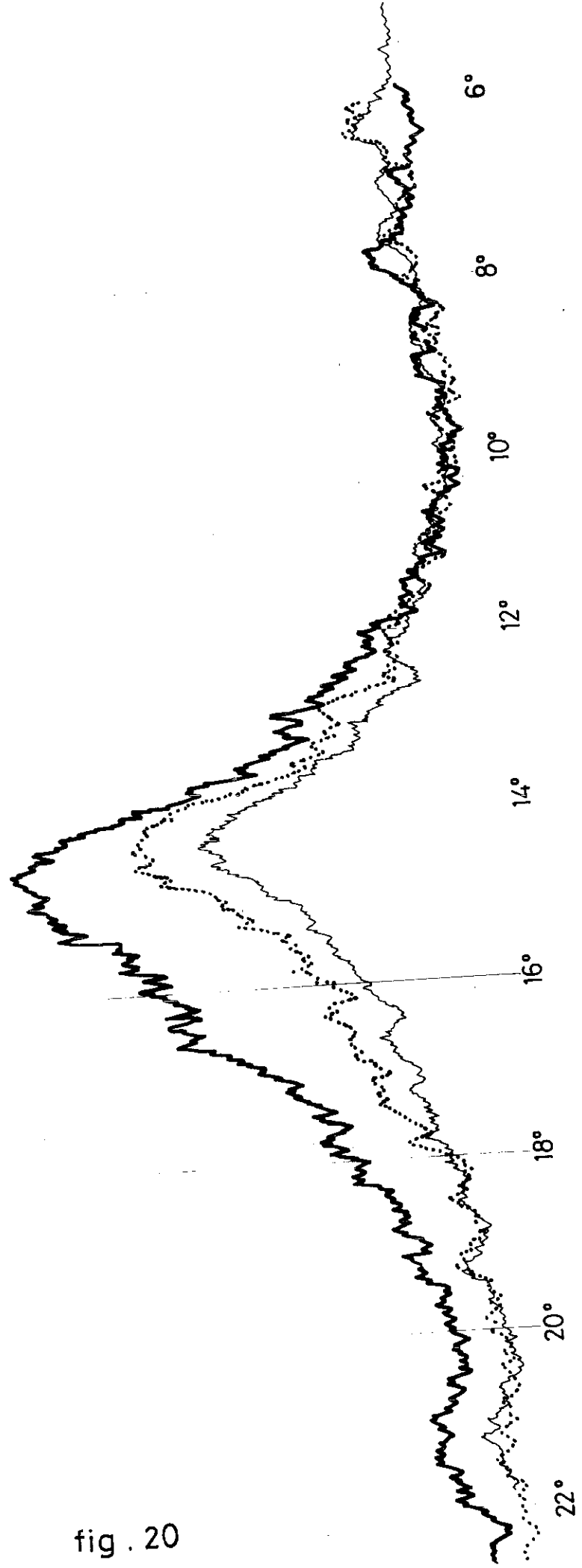
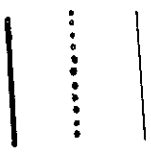


fig . 20

Cristallisation du Polypentène

— Recuit 30H à 21°C
..... Recuit 10' à 60°C

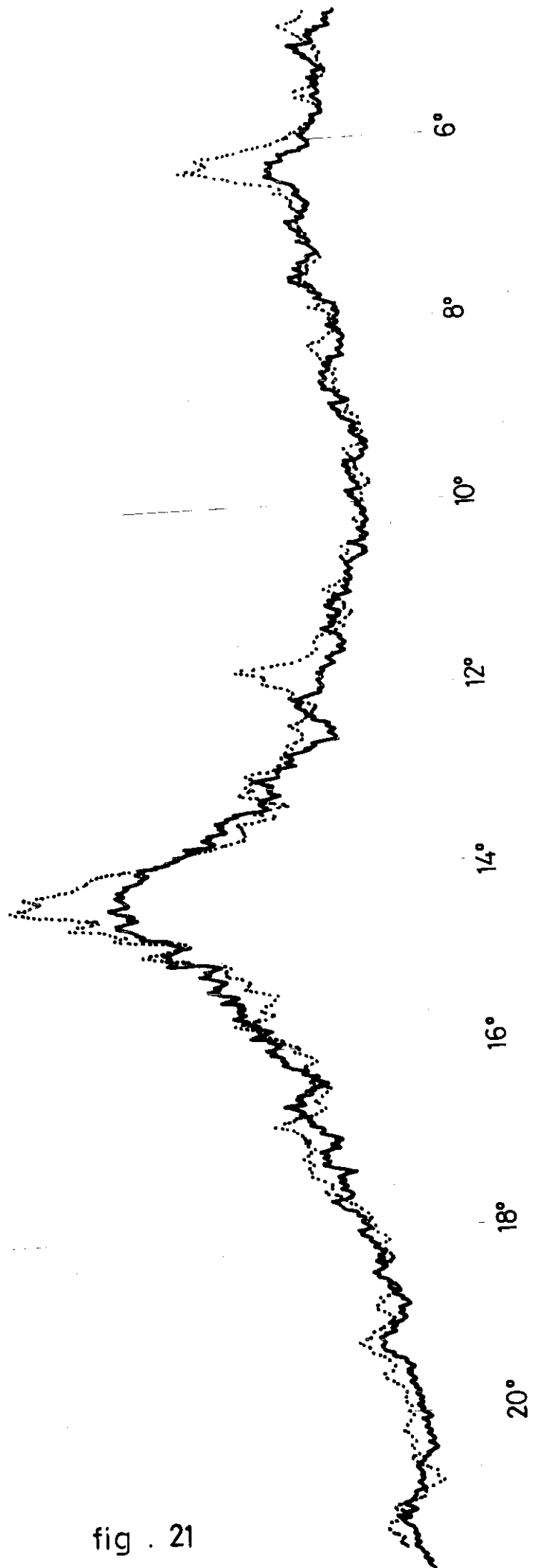


fig . 21

Détermination de la cristallinité du Polypentène

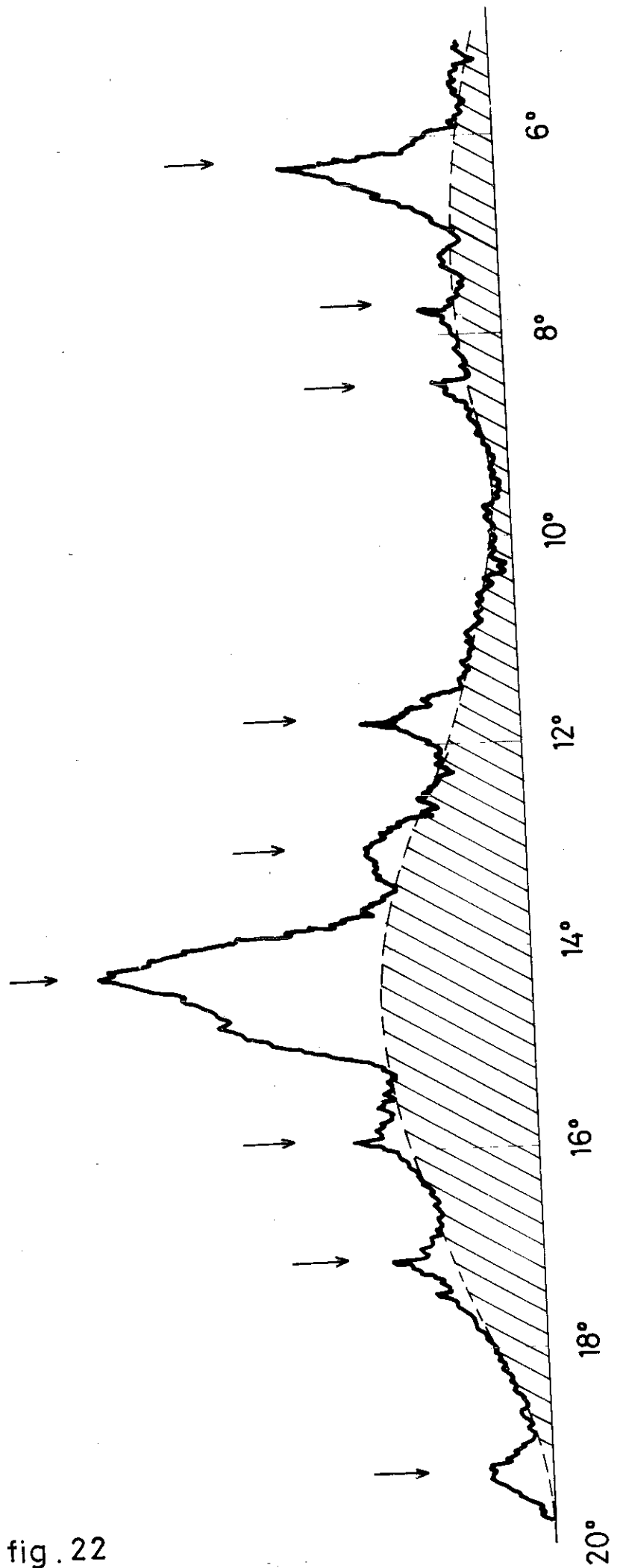


fig. 22

3° Expansion thermique

La mesure du coefficient thermique d'expansion volumique

$$\alpha = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p$$

(43)

a été effectuée entre 240 et 300 K pour le polyhexène et le polypentène. Cette mesure a été rendue possible grâce aux installations aimablement prêtées par M. PINERI du Centre d'Etudes Nucléaires de Grenoble. L'appareillage utilisé est un dilatomètre à mercure. L'échantillon est placé dans une nacelle reliée à un long tube en verre de très faible section ($10,31 \text{ mm}^2$) par un rodage droit. Un pompage secondaire ($p \sim 10^{-6}$ torr) est effectué pendant 24 à 36 heures. Lorsque l'ensemble est suffisamment dégazé, le mercure (99,9999 % de pureté) est introduit sans casser le vide. Le pompage est alors supprimé et le système contenant l'échantillon et le mercure est placé verticalement dans un bain d'alcool réglé en température. La température du bain est stable à quelques dixièmes de degré près. Le déplacement du niveau supérieur du mercure est déterminé à des températures variables. La même manipulation est effectuée par la suite avec le mercure seul, afin de déterminer l'expansion volumique due au mercure et à l'appareillage. Cette expansion du volume est alors soustraite de celle mesurée pour l'ensemble expérimental plus l'échantillon. On en déduit aisément le coefficient d'expansion thermique α du volume du polymère.

La valeur de α trouvée pour le polyhexène amorphe est de $6,83 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Cette valeur est compatible avec celle de PASSAGLIA et AL qui est $6,5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ (110). Pour le polypentène amorphe, nous avons obtenu $\alpha = 5,39 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$. Après avoir effectué cette mesure, l'échantillon a été recristallisé dans les mêmes conditions que celles utilisées pour les expériences de chaleur spécifique et de rayons X décrites aux paragraphes II 2° et III 2° de la 2ème partie. La contraction du volume due à la cristallisation a été trop rapide pour que nous puissions la mesurer avec nos moyens expérimentaux. Le coefficient α du polypentène semi-cristallin mesuré est de $5,01 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

La comparaison entre nos résultats expérimentaux et la théorie du volume libre, traduite ici par la relation de SIMHA et BOYER (28), 16

$$\alpha_L T_g = K_2 \sim 0,164$$

est présentée sur le tableau V.

TABLEAU V

Valeurs de la constante K_2 de SIMHA et BOYER déterminée à partir de nos mesures de T_g et de l'expansion thermique α_L au-dessus de T_g .

POLYMERES	T_g (K)	$\alpha_L \times 10^4$ (K^{-1})	αT_g
Polyhexène	215	6,83	0,147
Polypentène	amorphe	5,39	0,126
	$\sim 30\%$ cristallin	5,01	0,118

Nous verrons au paragraphe IV que des valeurs numériques de α sont nécessaires pour estimer la contribution $C_p - C_v$ à la chaleur spécifique.

4° Mesure de la vitesse d'ondes ultrasonores

La vitesse du son est une des grandeurs fondamentales permettant de décrire le comportement physique d'un matériau. Dans le cas des polymères, peu de mesures ont été entreprises. Nous pouvons citer les travaux de LISSAC sur le polyéthylène⁽¹¹⁴⁾, de REESE⁽¹¹⁹⁾ et SALINGER⁽¹⁵⁷⁾ sur le polystyrène et le polyméthylméthacrylate de 300 à 140 K et de 150 à 4 K, et enfin, de MADDING et AL.⁽²²⁵⁾ sur des polystyrènes plus ou moins réticulés de 300 à 4 K. Les quelques travaux effectués font ressortir la difficulté des mesures due à la très forte atténuation ultrasonore dans les polymères. Les résultats de REESE, par exemple, n'ont jamais été obtenus avec plus de 6 échos, et quelquefois, avec 2 seulement.

Porte-échantillon pour la mesure de la vitesse de propagation d'ultra-sons

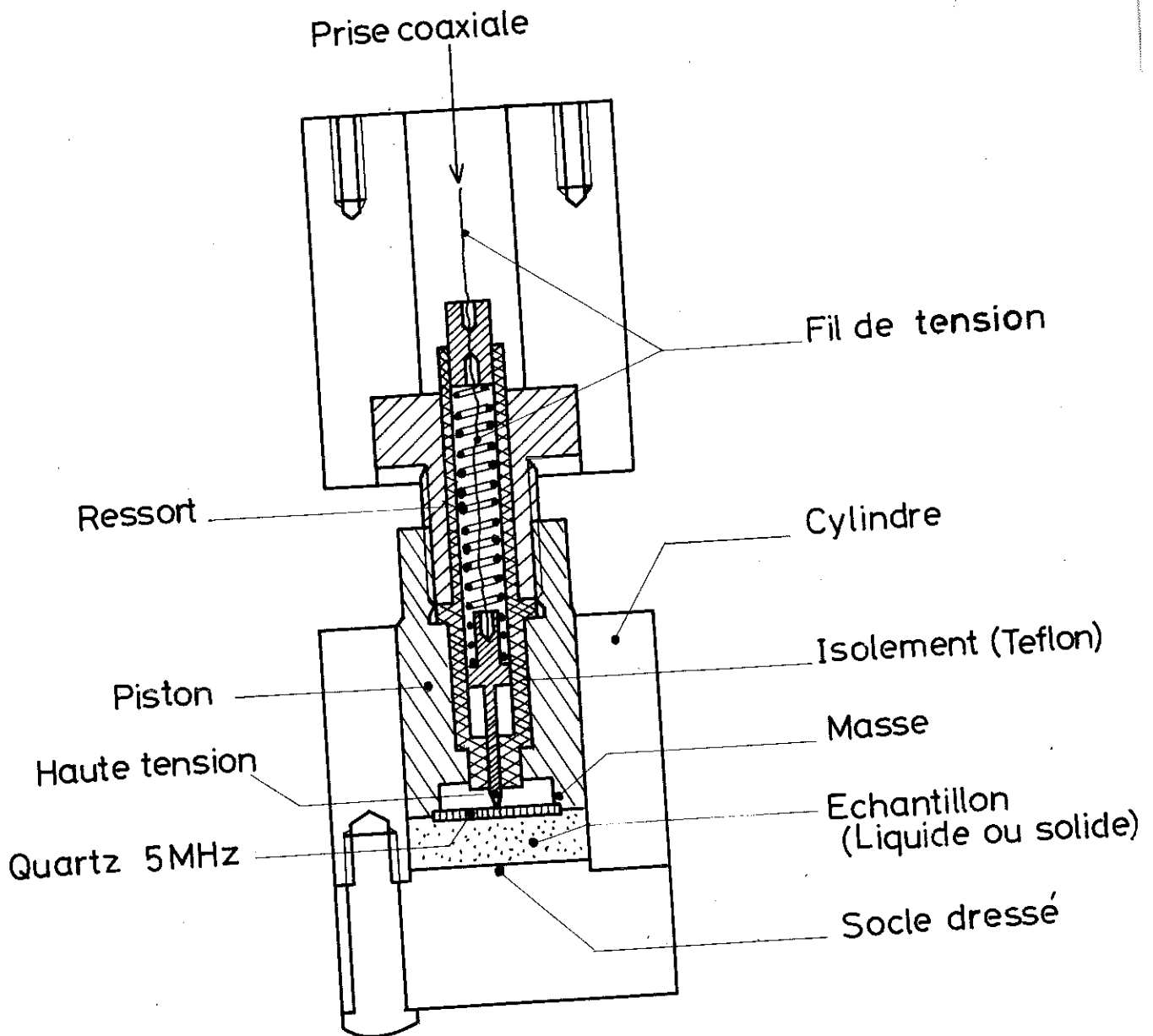


fig . 23

Avec l'aide de MM. LEFEBVRE et WAIN TAL du Service National des Champs Intenses, nous avons réalisé un porte-échantillon en vue de mesurer la vitesse d'ondes ultrasonores dans des polymères solides ou liquides. Celui-ci est présenté sur la figure (23). Il est conçu pour fonctionner de la température ambiante jusqu'à des températures cryogéniques. Le transducteur que nous avons utilisé est un quartz 5 MHz permettant d'envoyer des ondes longitudinales. L'envoi de l'impulsion et la détection des échos sont assurés par un ensemble MATEC de haute qualité. L'essai préalable sur un cristal MnO a montré que la cellule que nous avons réalisée ne semblait pas entraîner d'absorption supplémentaire significative. Nous avons alors cherché des échos dans le polyhexène amorphe. L'absorption était très forte si bien que nous n'avons rien pu détecter à la température ambiante. Comme l'absorption semblait diminuer avec la température, nous avons essayé de tirer une mesure de quelques échos de très faible amplitude détectés à 77 K . La vitesse du son correspondante était de 750 m/s , valeur faible par comparaison avec celles trouvées par d'autres auteurs sur des polymères à 77 K : polystyrène, 2500 m/s ⁽¹⁴⁹⁾, 2600 m/s ⁽²²⁵⁾ ; polyméthylméthacrylate, 2800 m/s ⁽¹⁴⁹⁾ ; polyéthylène, $\sim 2500 \text{ m/s}$ à la température ambiante ⁽¹¹⁴⁾. Il ne semble pas qu'on puisse donner une signification à la valeur de la vitesse du son que nous avons trouvée. Pour accroître l'intensité des échos, il faudrait travailler avec des transducteurs de plus basse fréquence (par exemple 1 ou 2 MHz ⁽¹¹⁴⁾) et redessiner une cellule qui tienne compte des problèmes d'adaptation d'impédance qui sont certainement cruciaux dans celle que nous avons réalisée.

5° Relaxations diélectriques et mécaniques :

Comme nous le décrivons plus loin (appendice II 3°), la connaissance des relaxations diélectriques et mécaniques constitue un élément d'étude de la transition vitreuse. Un appareil de mesures diélectriques fonctionnant entre 1 et 350 K a été réalisé au CRTBT par ISNARD. Il permet la mesure de la constante diélectrique et des pertes à des fréquences variant de 100 Hz à 20 KHz . L'étude des relaxations, rendue possible par la détermination de la variation température/fréquence des pics de l'angle de perte diélectrique ⁽⁹⁶⁾, a été une source utile de renseignements (cf III 3° 1ère partie). Par ailleurs notre travail a été souvent facilité par les travaux de M. PINERI du CENG qui a effec-

tué sur des échantillons identiques aux nôtres, des recherches sur les phénomènes de relaxation mécanique à l'aide d'expérience de frottement interne⁽¹⁴²⁾. Celles-ci ont permis la mise en évidence de diverses relaxations du même type que celles trouvées par ISNARD, tout en donnant des valeurs numériques du module de cisaillement. Nous utilisons ces valeurs au paragraphe IV, B, 2ème partie pour calculer le module de rigidité du polyhexène.

IV - INTERPRETATION DES COURBES DE CHALEUR SPECIFIQUE A T < T₀

1° Introduction

La revue sur l'étude de la chaleur spécifique des polymères dans la littérature, que nous avons effectuée au chapitre IV de la 1ère partie, a fait ressortir l'importance de bien connaître les mouvements du réseau moléculaire qui contribuent à l'énergie interne de l'échantillon. Nous avons centré cette partie de notre étude sur le domaine de température compris entre T_g (ou T_m pour un corps complètement cristallin) et le début de la partie basse température de la courbe de chaleur spécifique, que nous fixerons à 20 K pour des convenances expérimentales. En effet, c'est à 20 K que sont limitées nos mesures et de nombreuses autres décrites dans la littérature (voir Tableau II). Avant de discuter l'origine de la chaleur spécifique, nous devons exposer les moyens dont nous disposons pour calculer la chaleur spécifique à volume constant C_v.

La thermodynamique classique permet de calculer une expression pour la différence C_p - C_v :

$$C_p - C_v = - T \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (45)$$

où p, V, T ont les significations habituelles. Cette relation nous conduit à :

$$C_p - C_v = \alpha^2 V T / \chi \quad (46)$$

où α désigne le coefficient volumique d'expansion thermique, χ la compressibilité isotherme ; V est le volume molaire si C_p et C_v sont rapportés à une mole. Lorsqu'on possède les valeurs de α et χ dans une large gamme de température, le calcul ne pose pas de problème. (Généralement, les valeurs de la compressibilité quand elles existent ne sont reportées que dans un faible intervalle de température.) On peut ainsi calculer

Cp - Cv pour le polyéthylène et le polypropylène, comme l'indique le tableau VI.

TABLEAU VI

Calcul de Cp - Cv

La compressibilité provient de réf. (71) et (90) et le coefficient α de réf. (160) et (175).

POLYMERE	T (K)	α ($10^{-4} K^{-1}$)	χ ($10^{-10} m^2/N$)	V (cm^3/g)	Cp - Cv (J/(mole K))
Polyéthylène	237	2,55	2	1,177	2,47
Polyéthylène	300	3,1	3,1	1,0	4,21
Polypropylène	259	1,96	2,05	1,125	2,29

Pour les autres polyoléfines, ce calcul est irréalisable compte tenu du manque de données expérimentales.

Dans ce cas, il est possible d'utiliser la formule de GRUNEISEN

$$Cp - Cv = \alpha \gamma T Cp \tag{47}$$

où γ est la constante de GRUNEISEN. Si nous pouvons préciser suffisamment γ indépendamment de la nature du polymère, nous pourrions alors trouver une valeur approchée de Cp - Cv. La grandeur de γ calculée à partir des mesures expérimentales de α , χ et de la chaleur spécifique est typiquement inférieure à l'unité pour beaucoup de polymères communs au-dessus de 200 K⁽¹⁵⁾. On peut noter que pour le sélénium vitreux, $\gamma = 1,0$ ⁽¹¹²⁾. Une théorie récente a été faite sur la constante de GRUNEISEN dans les polymères par CURRO⁽⁵¹⁾. Si le réseau moléculaire d'un système est considéré comme un ensemble d'oscillateurs harmoniques de fréquence ν_i , la constante de GRUNEISEN est donnée par l'expression :

$$\gamma = \sum_i \frac{C_i}{C_V} \left\{ - \frac{\partial(\text{Log } \nu_i)}{\partial(\text{Log } V)} \right\}_T \quad (46)$$

où C_i est la chaleur spécifique due à la $i^{\text{ème}}$ fréquence. Supposant que seuls, les modes de translation dépendent du volume, CURRO calcule la constante de GRUNEISEN des modes de translation, à partir d'un modèle de réseau des polymères amorphes⁽⁵⁰⁾. La constante γ ainsi calculée diminue rapidement depuis 0K ($\gamma = 3,16$) jusqu'à environ 100 K, puis atteint une valeur un peu supérieure à 0,5 à 400 K. Ces résultats sont en bon accord avec l'expérience pour le polystyrène et le polyméthyl-méthacrylate.

Gardant ces résultats en mémoire, nous avons effectué le calcul de la constante de GRUNEISEN à T_g à l'aide des équations (46) et (47) pour 4 polymères : le polyéthylène, le polypropylène, le polystyrène et le polyméthylméthacrylate, pour lesquels les données expérimentales sont suffisamment abondantes. Ces résultats sont présentés dans le tableau VII.

TABLEAU VII

Constantes de GRUNEISEN pour 4 polymères. Les données utilisées sont rassemblées dans ⁽¹⁴⁾.

POLYMERE	T (K)	$C_p - C_v$ (J/K/mole)	α ($10^{-4} K^{-1}$)	C_v (J/K/mole)	γ
Polystyrène (liquide)	375	31,8	5,77	165	0,893
- id - (liquide)	375	23,6	5,71	173	0,635
- id - (solide)	375	10,6	2,53	149	0,754
- id - (solide)	375	7,87	2,60	151	0,534
Polyméthylméthacrylate (liquide)	380	22,2	5,24	178	0,626
- id - (liquide)	376	20,5	5,82	180	0,521
- id - (solide)	376	7,53	2,75	166	0,439
Polyéthylène (solide)	237	2,47	2,67	40,2	0,97
Polyéthylène (semicristallin)	300	4,21	3,0	44,8	1,01
Polypropylène (solide)	259	2,29	1,87	58	0,87

Ces valeurs numériques seront utilisées pour estimer la constante de GRUNEISEN du polyhexène (cf. B et C) et du polybutène (cf. C).

2 - CALCUL DE LA CHALEUR SPECIFIQUE A VOLUME

CONSTANT DU POLYHEXENE

(Publication)

(à paraître en sept. 1973 .)

(J. Pol. Sci., Polym. Phys. Ed., 11, 9 (1973).)

55

HEAT CAPACITY OF AMORPHOUS POLYHEXENE-1 BETWEEN
20 AND 300 K. INTRAMOLECULAR VIBRATIONAL CONTRIBUTION
TO C_v BELOW THE GLASS TRANSITION

J. BOURDARIAT, R. ISNARD AND J. ODIN
Centre de Recherches sur Les Très Basses Températures et
Laboratoire d'Electrotechnique, C. N. R. S., B.P. 168,
Centre de Tri, 38042 Grenoble Cedex, France.

Synopsis

The heat capacity of polyhexene-1 was measured between 20 and 300°K. The apparatus, an adiabatic calorimeter giving results with a random error of 0.2 to 0.4 %, is briefly described. The characterization of the sample by X-ray diffraction patterns established that it was in an amorphous state at all temperatures. Gold foil was incorporated with the sample to increase the apparent thermal diffusivity and so to decrease the time needed for the measurements. The glass transition temperature was found to be 215.5 ± 1 K. On the C_p curve, no subglass anomaly was detected unlike the results of other experiments described elsewhere. The calculation of C_v is discussed and an explanation is given for the choice of the number of intramolecular vibrational modes per monomer which are assumed to contribute to C_v . A linear continuum model with characteristic temperature $\theta_1 = 736^\circ\text{K}$ allows us to fit the experimental curve over a temperature range of 140°K.

INTRODUCTION

For a number of years, heat capacity measurements have been of fundamental importance for studying the physical properties of solids, especially in the glassy state. For example heat capacity measurement leads to a better understanding of the very low temperature properties of many glasses like SiO₂ and selenium (1). Constant pressure heat capacity C_p(T) measurements at higher temperatures, give much information about glass formation and about the nature of the glass transition which takes place at the temperature T_g. This is still an unresolved problem, in spite of empirical theories such as the free volume (2) and hole (3) theories, or the equilibrium theory of Gibbs and DiMarzio (4). In this paper, we describe heat capacity measurements on polyhexene-1 sample from 20 to 300°K. A simple linear continuum model fits the experimental heat capacity data over a large part of the "intermediate" temperature range extending from 20°K to T_g.

I - CALORIMETRY

The apparatus will be described in detail elsewhere (5) but the following are the essential features. The calorimeter is bathed in liquid hydrogen or nitrogen, and inside it the pressure is reduced to 10⁻⁶ torr. Three screens are interposed between the sample and the calorimeter walls, and are thermally regulated so that the temperature difference between the innermost screen and the sample will never exceed ± 0.01°. Thus the heat exchange by radiation was negligibly small. A heating resistor and a platinum thermometer resistor are attached to the sample, and connected by constantan wires allowing negligible thermal conduction.

The principle of the specific heat measurements is straight-forward. The sample was heated by a power $V \cdot I$ for a time interval Δt and then the temperature rise ΔT was determined. The specific heat C_p is given by

$$C_p = V \times I \Delta t / \Delta T \tag{1}$$

where V is the voltage drop and I the current. In these measurements it was essential to attain high accuracy in both absolute temperature and specific heat.

The heater resistance could be considered over the small range ΔT to be temperature independent. During the electronically measured time interval Δt the very constant heating current I and voltage V were determined independently, each with a relative accuracy of 10^{-5} . ΔT was determined with worse relative accuracy than $V \cdot I$ or Δt , this measurement limited the accuracy of the C_p value. The voltage across the platinum resistor ($R(273^\circ K) = 200 \Omega$) was compared to that from a Tinsley stebaumatic potentiometer. After correcting for the thermoelectric e m f the difference between the two voltages was multiplied by 10^4 in a galvanometer amplifier and read on a Fluke 8100 A digital voltmeter. The current through the platinum resistor was measured with a fluke 8300 A digital voltmeter across a 1.000Ω resistor (see figure 1). The potentiometer has a resolution of 10 nano-volts, which corresponds to a temperature difference of $10^{-4} \cdot K$ when the platinum resistor carries a $100 \mu A$ current. This high temperature resolution was not necessary for the determination of absolute temperature, but for the temperature rise ΔT , which influences directly the accuracy of C_p . With this apparatus, we obtained an absolute specific heat curve with a random error of 0.2 to 0.4 %.

II - SAMPLE PREPARATION

Polyhexene-1 is prepared from hexene-1,

4

polymerized with Ziegler-Natta type catalysts ($TiCl_3$ and $Al(C_2H_5)_2I$), then purified (6). At room temperature, it had the appearance of an amorphous polymer. X-Ray diffraction patterns were obtained for our sample at 300, 248, 206, 128 and 88°K. Over this range, no peak appeared in the diffraction pattern, showing that it had no crystallinity. The average molecular weight of the material was 350,000. It was determined by osmometry in toluene at 65°C, through the use of an osmometer "Mechrolab". The density was 0.8540 g/cm³ at room temperature⁽⁷⁾, and the polydispersion index was 3. Polyhexene-1 at room temperature is in a rubbery state, viscous, sticky, and very difficult to work with. However, we could quench it in liquid nitrogen to convert it to the vitreous state, as required in some phases of the sample preparation.

Amorphous solids very often have a rather low thermal diffusivity which makes adiabatic calorimetry experiments difficult because of the long times required to reach thermal equilibrium. Some authors⁽⁸⁾ have used an isolated vessel, keeping the sample in good thermal contact with helium as an exchange gas to aid in thermal equilibration. In order to increase their thermal diffusivity, we made sandwiches with polymer between very thin gold foils. These sandwiches were rolled and pressed, then the sample took the shape of a cylinder of 15 mm diameter and about 30 mm height. The sample weight of 7.065 g consisted of 4.814 g of polyhexene and 2.251 g of gold.

The heat capacity of polyhexene is obtained by subtracting the interpolated heat capacity of the gold from the heat capacity of the sample. The gold foil we used contained approximately 98 % gold, 1 % silver, 1 % copper and < 0.1 % other impurities. The heat capacity values used in our calculations, are those

of the National Bureau of Standards⁽⁹⁾ for pure gold. Table (1) compares the specific heat of the gold and the polyhexene in our sample. The last column of the table shows the relative error in the specific heat of polyhexene if we are overly pessimistic and assume a 2 % error in the specific heat value of the gold foils, corresponding to the impurity content.

TABLE I

Comparison of the heat capacities of polyhexene and gold foils in the sample. Estimation of the maximum error in C_p .

T(K)	Gold		Polyhexene		$\frac{C_p(\text{gold})}{C_p(\text{PH})}$	$\frac{\Delta C_p}{C_p \text{ PH}}$
	C_p (J)g/K)	C_p (J/K)	C_p (J)g/K)	C_p (J/K)		
20	0.0159	0.036	0.119	0.58	6	0.12
60	0.0842	0.190	0.464	2.23	8.5	0.17
100	0.1083	0.244	0.747	3.60	6.8	0.14
200	0.1235	0.278	1.35	6.50	4.3	0.09
300	0.1285	0.289	2.13	10.25	2.8	0.06

At any temperature the maximum error in the polyhexene C_p value caused by the uncertainty in the foil C_p is less than the random error of the measurements (0.2 to 0.4 %).

III - MEASUREMENTS

Over the whole temperature range, except above 280 K, the heating time Δt was 8 minutes.

630

The additional time required for temperature stabilization was 15 to 20 mn. The power consumption varied from a few milliwatts at 20 K to about 50 milliwatts at 300 K. Outside the glass transition region, no thermal drift could be noticed. Overnight (about 12 hours), the thermal drift was always less than 0.01 degree/hour and the smallest drift found was 0.001 degree/hr. The importance of preparing the sample of amorphous polymer-gold foil sandwiches is apparent when the measurements are examined. For semicrystalline polymers, if thermal treatment is needed, it must be achieved after the sample is made.

Since the fabrication of the sample involves a temperature above the melting point, obviously the effect of any previous thermal treatment will be destroyed. Moreover during subsequent thermal treatment this type of polymer may contract so that the thermal contact between the polymer and the gold foils will be poor. The foils become in effect thermal screens and the diffusivity falls to an extremely low value. For instance one of the crystalline forms of polypentene-1 was impossible to measure. The polyhexene sample was not thermally treated and its thermal diffusivity was sufficiently high.

Near T_g some very large temperature drifts took place. Thus, over a 20 K range we measured a nonequilibrium heat capacity, because the time needed to obtain temperature stability was extremely long. Below T_g relaxation times become much longer than the time required for any practical experiment. Close to T_g , the relaxation time is of the order of the experimental time scale. In the temperature range where relaxation times are comparable with the experimental time scale, thermal drifts can be noticed. The study of thermal drifts during the glass transition will be the subject of further studies. The

influence of cooling rate on the thermal transitions is described in another publication (10). For the present experiment the cooling rate of the polyhexene sample was 250 deg/hr. The heat capacity curve is shown in figure (2). The usual glass transition is clearly visible. The difference from other experiments (10, 11) where the sample was cooled through T_g at a different speed is that no subglass transition anomaly is visible on this curve. The explanation is not clear, but the appearance of the anomaly undoubtedly depends on the cooling speed.

The glass transition starts about at 250 K and finishes around 225 K. A more accurate glass transition determination is possible in a dilatometric experiment. However, we can obtain the same thing by calculating the enthalpy of the sample. In this way, we plot the enthalpy H(T) - H(27, 32 K) as a function of temperature. At T_g, there is a change in the slope of the curve H(T). The intersection of the two curves gives the glass transition temperature, as shown in figure 3.

IV - CONSTANT VOLUME SPECIFIC HEAT

In the study of low-temperature specific heat and of internal vibrations, a knowledge of the constant volume specific heat C_v is necessary. The calculation of C_v by the relation

$$C_p - C_v = \alpha^e v T / \chi \quad (2)$$

(α is the expansion coefficient, V the molar volume and χ the isothermal compressibility), is not possible when compressibility data is lacking. We know that

$$\chi = \frac{3}{2} (1/G) (1-2\nu)/(1+\nu) \quad (3)$$

where G and ν denote the shear modulus and Poisson's modulus. The G data are available over a wide temperature range (16), but our ignorance of ν may lead to a very large error.

From equation (2), we can calculate the γ constant of the Grüneisen relation

$$C_p - C_v = \alpha \gamma T C_v \quad (4)$$

For several polymers or glassy solids, the γ value is very close to unity. For instance, selenium $\gamma = 1.0$ (see ref. 1), solid polyethylene and polypropylene, $\gamma = 1.01$ and 0.97 , polyethylene and polypropylene melts, $\gamma = 0.92$ and 1.03 (compressibility data are collected in ref. 23).

For polyhexene, comparing these values of γ for two polyolefins with that obtained from equations (2) and (3) the most probable value of γ is 0.9 ± 0.2 . Since the maximum $C_p - C_v$ difference is less than 8 % of C_p , the maximum possible error on C_v is less than 2 %. Thus equation (4) gives $C_p - C_v$ below but close to T_g , where the coefficient α is known ($\frac{\alpha}{3} = 1.6 \times 10^{-4}$ from ref. 27). To extrapolate this result to other temperatures, we used the Nernst-Lindemann relation according to which $C_p - C_v$ is proportional to $C_p^2 T$.

We find

$$C_p - C_v = 3.22 \times 10^{-6} C_p^2 T \quad (5)$$

where $C_p - C_v$ and C_p are expressed in $\text{Joule} \times \text{mol}^{-1} \times \text{deg}^{-1}$. The C_v values are summarized in table II.

V - C_v CALCULATED FROM VIBRATIONAL MODE DISTRIBUTION

From the energy of an equilibrium system of harmonic oscillators, the lattice heat capacity is calculated by the following relation

$$C_v = k_B \int_0^{\infty} g(\omega) \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6)$$

where $g(\omega)$ is the spectral vibrational density, $x = \frac{h\omega}{2nk_B T}$, h is Planck's constant and k_B Boltzmann's constant. Three density curves are very simple to use: the Debye, Tarassov (17) and linear continuum mode distributions, which are represented on figures 4a, and c.

In a polymer system, we consider the vibrating unit to be the monomer. Since the monomer is repeated from one to ten thousand times, phonons even with a large wave length may be confined to the macromolecule. The number n of excitable modes per atom, and the number r of atoms contributing significantly to C_v per monomer must be determined. Work on polyethylene (PE) has been done by Wunderlich (18) (19). The $-C_2H_4-$ monomer of PE has 6 atoms. Wunderlich estimated that only the carbon atoms contribute significantly to C_v , since the C-H bonds are very rigid (The stretching frequency of C-H bonds is close to 3000 cm^{-1}). Moreover, among the three possible vibrational modes per carbon atom, he set aside the C-C stretching modes, and only took into account the C-C-C bending and torsional modes. The results of this discussion have been used by other authors (20). For macromolecules with more complicated monomers, such as polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) below 4°K , only the two carbon atoms on the skeleton contribute to the heat capacity with 2 vibrational modes for each. This means that the side chains are rigid at these temperatures. However these authors used the

tridimensional continuum approximation, which is only possible at such low temperatures. In our temperature range, it is clear that the number of modes per monomer must be much greater.

At two temperatures (20 and 100°K), experimental heat capacity data is available (24, 25, 26) for the series of the polyolefins. The plot of C_p (polyolefins)/ C_p (polyhexene) as a function of the mass per monomer (see fig. 5) is approximately a straight line. Then at a constant temperature, C_p increases linearly when the side chain becomes longer. It seems reasonable to think that at these temperatures, the heat capacity depends directly on the number of carbon atoms per monomer, which has been chosen as the vibrating unit.

This is supported by the fact that the additivity scheme described in ref. 21 fits the experimental curve quite well in the region 60 to 140 K (22). The additivity of heat capacities takes into account monomer with longer and longer side-chains. For instance at a given temperature the heat capacity of polybutene is about twice that of polyethylene.

As in the PE study(18) the two essential modes for us are the C-C-C bending and torsional modes. However the CH_2 rocking and C-C stretching modes are not negligible. A typical frequency for these two modes is 900 cm^{-1} , while for the two others, an average frequency is 300 cm^{-1} . It is reasonable to assume that in our temperature range the CH_2 rocking and C-C stretching vibrations each contribute to the heat capacity less than the other modes in the ratio $300/900 = 1/3$. Thus the effective number of modes per atom is $2 + \frac{1}{3} + \frac{1}{3}$ and the total effective number of modes per monomer is $6 (2 + \frac{1}{3} + \frac{1}{3}) = 16$.

In the unidimensional continuum approximation, $g(\omega)$ is constant up to a cut-off frequency (figure 4c). The total number of modes per mole is given by

$$\int_0^{\omega_1} g(\omega) d\omega = nrN \quad (7)$$

where N , the number of vibrating units, is Avogadro's number.

From equation (6) :

$$C_V = \frac{nrNk_B}{\omega_1} \int_0^y \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (8)$$

where $y = \hbar\omega_1/k_B T$. This result may be expressed

$$C_V = nr R D_1 \left(\frac{\theta_1}{T} \right) \quad (9)$$

where $R = k_B N$, $\theta_1 = \frac{\hbar\omega_1}{k_B}$ and $D_1(y) = y^{-1} \int_0^y \frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2} dx$

Similarly, expressions for C_V can be written down for the other two models (Debye and Tarassov). We tried to fit C_V with each of the three models, using various values of the parameter but the best fit, as shown in figure 6, was obtained with the linear continuum model, and with $\theta_1 = 727 \pm 15$ K and assuming $n = 6$ contributing atoms per monomer with $r = 2.65 \pm 0.05$ vibrational modes per atom. The optimum fit cannot be obtained unless both θ_1 and nr are within the respective limits of uncertainty indicated.

In a further publication, we will consider some other polyolefins by the same method. We feel

it would be of great interest to compare the vibrational properties of these polymers. Indeed in such a thermal study, it is not always easy to separate intermolecular from intramolecular contributions to the heat capacity. Here we have studied only the intramolecular vibrational contributions which are evidently the essential ones over the wide temperature range of 140 K where the 11- near continuum model fits the experimental C_v . Thus we can divide the $C_v(T)$ curve into three parts : intermolecular, intramolecular, and glass transition range and each part must be studied by an appropriate method.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank Professor B. WUNDERLICH for his criticism and advice. We are grateful to Dr GUYOT of the Institut de la Catalyse, Drs MAY, GRANDAUD and BERTICAT, of Chimie Macromoléculaire, Faculté des Sciences de Lyon for polymerizing and characterizing the polyhexene sample, Dr PINERI of the C. E. N. G. for communicating experimental values of shear modulus. We are indebted to Mr MARTOIA for indispensable experimental assistance.

T A B L E I I

Comparison of experimental C_p and C_v determined with the the Nernst-Lindemann approximation with C_v calculated from intramolecular vibrational mode distribution.

T (°K)	C_p J. mole ⁻¹ °K ⁻¹	C_v J. mole ⁻¹ °K ⁻¹	C_v (calculated) J. mole ⁻¹ °K ⁻¹
21.89	10.28	10.27	13.03
24.91	12.22	12.21	14.82
30.33	16.65	16.62	18.05
35.32	20.55	20.50	21.02
39.82	23.62	23.55	23.70
44.64	26.90	26.79	26.56
50.06	30.51	30.36	29.74
55.38	33.84	33.63	32.95
60.17	36.83	36.56	35.80
65.10	40.26	39.92	39.22
70.37	42.77	42.35	41.81
75.03	45.33	44.83	44.56
80.16	48.46	47.85	47.55
85.69	51.65	50.91	50.72
90.51	56.70	55.72	56.00
99.52	58.82	57.71	58.40
105.97	62.73	61.39	61.83
110.39	64.51	63.03	64.14
114.67	66.10	64.54	65.62
120.85	70.09	68.18	69.37
125.87	72.92	70.77	71.71

T (K)	C_p J.mole ⁻¹ °K ⁻¹	C_v J. mole ⁻¹ °K ⁻¹	C_v (calculated) J.mole ⁻¹ °K ⁻¹
129.74	74.47	72.16	73.55
135.39	77.46	74.84	75.97
139.57	79.66	76.81	77.83
145.17	82.29	79.13	80.10
150.59	85.00	81.50	82.28
155.71	88.03	84.15	84.20
160.90	90.72	86.45	86.01
165.96	92.94	88.33	87.78
170.92	95.55	90.53	89.44
175.79	98.29	92.83	91.00
180.21	101.03	95.11	92.27
185.86	104.01	97.57	93.65
189.38	105.93	99.09	94.91
196.07	109.95	102.32	96.69

R E F E R E N C E S

- 1 - J.C. LASJAUNIAS and R. MAYNARD, J. Non-Cryst. Solids 6, 101-106
(1971)
- 2 - R. SIMHA and R.F. BOYER, J. Chem. Phys. 37, 5, 1003 (1962)
- 3 - N. HIRAI and H. EYRING, J. Appl. Phys. 29, 810 (1958)
J. Polym. Sci., 37, 51 (1959)
B. WUNDERLICH, J. Phys. Chem. 64, 1052 (1960)
- 4 - J.H. GIBBS and E.A. DIMARZIO, J. Chem. Phys. 28, 373 (1958)
- 5 - A. BERTON and J. CHAUSSY : to be published
- 6 - J.L. GRANDAUD, J.F. MAY, P. REPTICAT and G. VALLET, C.R. Acad.
Sci. 273 C, 500 (1971)
- 7 - J.L. GRANDAUD : private communication
- 8 - F.E. KARASZ et al, Polymer 8, 547 (1968)
K.F. STERETT et al , J. Res. NBS 69 C, 19 (1965)
F.S. DANTON et al , Polymer 3, 286 (1962)
- 9 - G.T. FURUKAWA et al : Critical Analysis of the heat capacity data
of Copper, Silver and Gold - rapport NBS 18 (April 1968)
- 10 - J. BOURDARIAT, A. BERTON, J. CHAUSSY, R. ISNARD and J. ODIN
Polymer, 14 (April 1973)
- 11 - J. BOURDARIAT, J. CHAUSSY, A. BERTON, J. ODIN and M. PINERI
C.R. Acad. Sci. 274 B, 190 (1972)
- 12 - S.F. KURATH, E. PASSAGLIA and R. PARISER, J. Appl. Phys., 28,
499 (1957)
- 13 - W. NERNST and F.A. LINDEMANN, Z. Elektrochem. 17, 817 (1911)
- 14 - A.J. KOVACS : Fortchr. Hochpolym. Forsch. 507, 394 (1963)
- 15 - A. BONDI, Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and
Glasses, John Wiley, New York (1968)
- 16 - M. PINERI : to be published

- 105
- 17 - V.V. TARASSOV, New Problems in the Physics of Glass. Israël Programm. for Scientific Translation, Jérusalem (1963)
 - 18 - B. WUNDERLICH, J. Chem. Phys. 37, 1207 (1962)
 - 19 - B. WUNDERLICH, J. Chem. Phys. 37, 1203, 2429 (1962)
 - 20 - C.L. CHOY, R.G. HUNT and G.L. SALINGER, J. Chem. Phys. 52, 3629 (1970)
 - 21 - B. WUNDERLICH and L.D. JONES, J. Macromol. Sci. B 3(1), 67-79 (1969)
 - 22 - B. WUNDERLICH : Private communication
 - 23 - V. BARES and B. WUNDERLICH : Interpretation of the heat capacity of polymer melts (to be published)
 - 24 - E. PASSAGLIA and H.K. KEVORKIAN, J. Appl. Polym. Sci. 7, 119 (1963)
 - 25 - E. PASSAGLIA and H.K. KEVORKIAN, J. Appl. Phys. 34, 90 (1963)
 - 26 - F.S. DANTON et al, Polymer 3, 286 (1962)
 - 27 - F. ROCABOY, Comportement thermique des Polymères Synthétiques, Tome I, p. 113, Masson Cie, Paris 1972

FIGURE CAPTIONS

Figure 1 : Measurement of sample temperature. The platinum resistor is placed on the sample inside the calorimeter.

Figure 2 : Heat capacity of amorphous polyhexene-1 from 20 to 300°K.

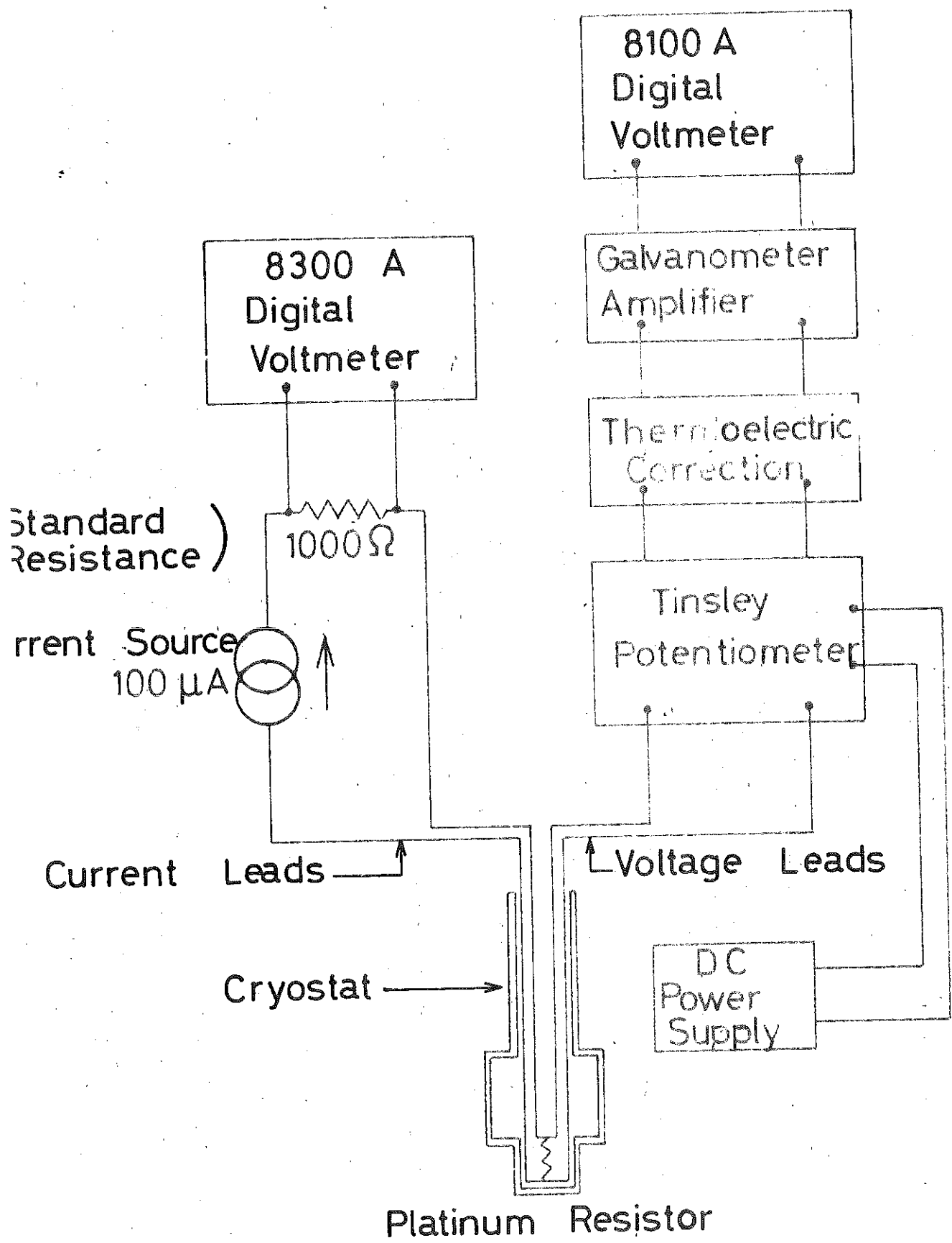
Figure 3 : Enthalpy of amorphous polyhexene-1 in the glass transition temperature range. The curve is that of $H(T) - H(27, 32^\circ\text{K})$ versus T .

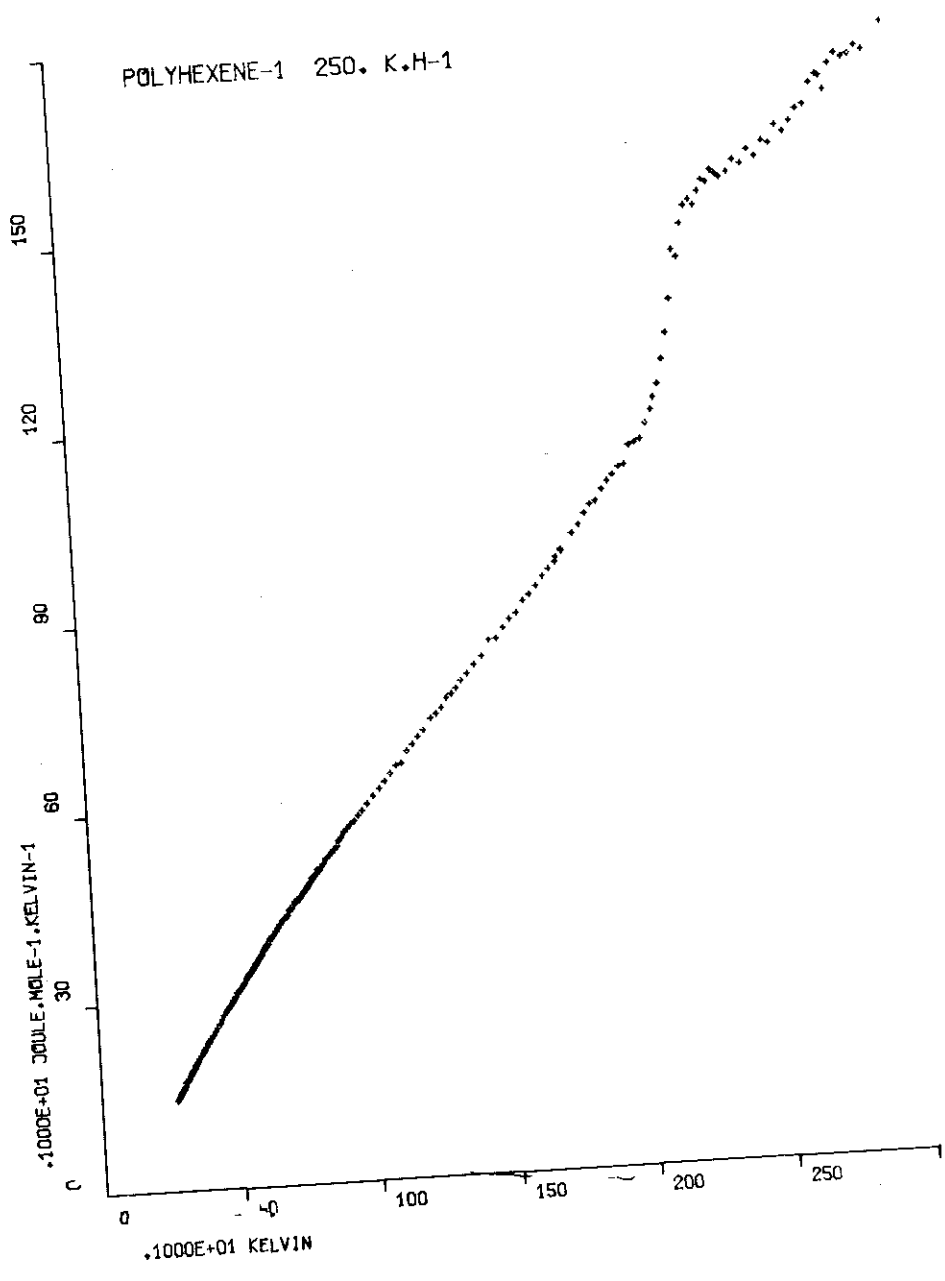
Figure 4 : The distribution function $g(\omega)$ of vibrational modes.

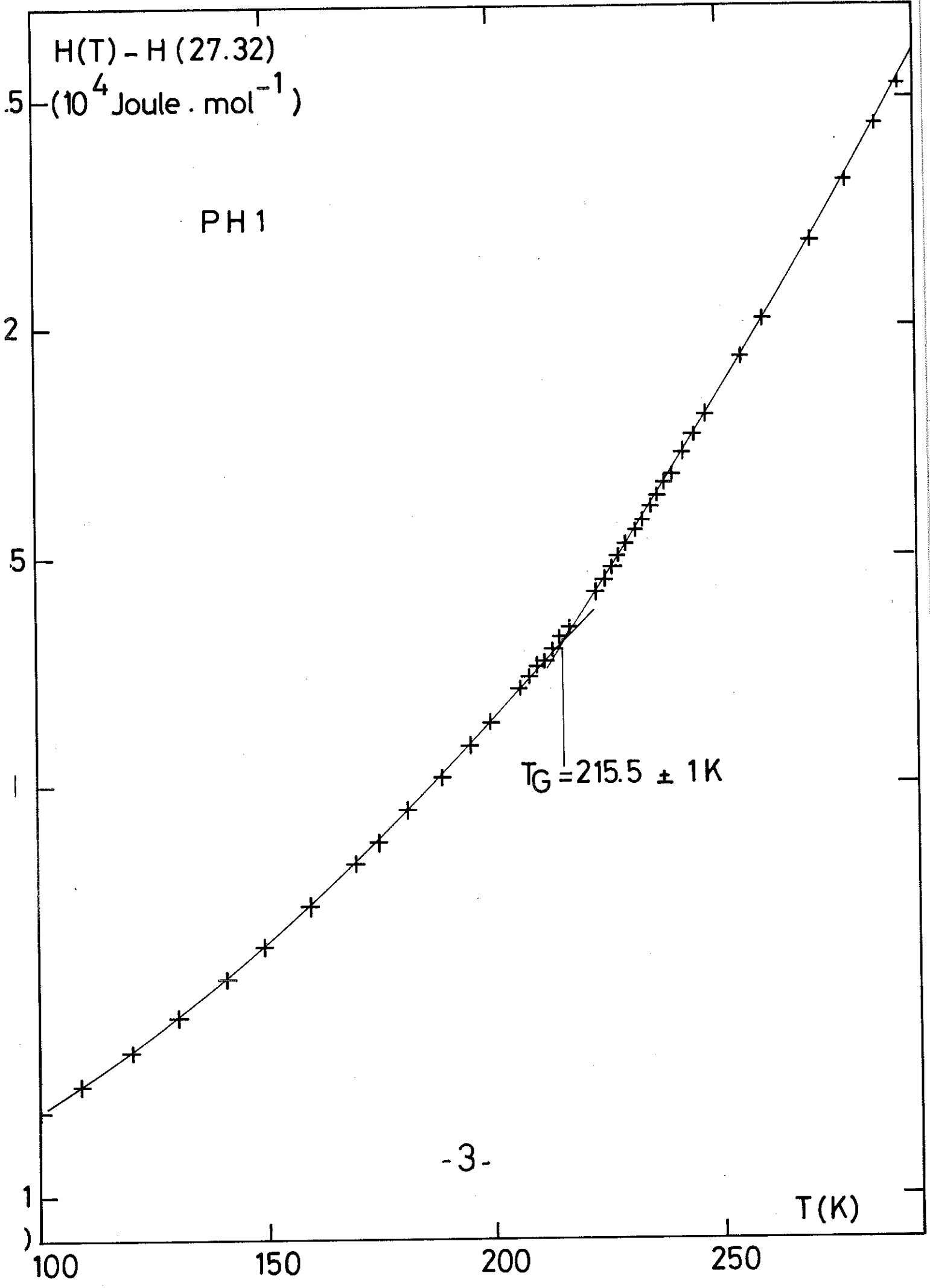
- a) Debye's model,
- b) Tarasov's model,
- c) Linear continuum model.

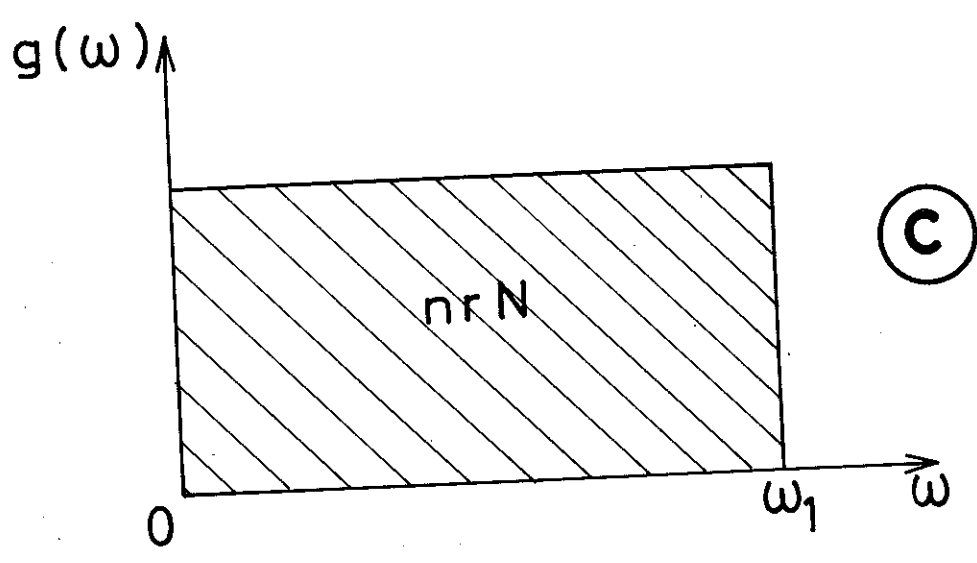
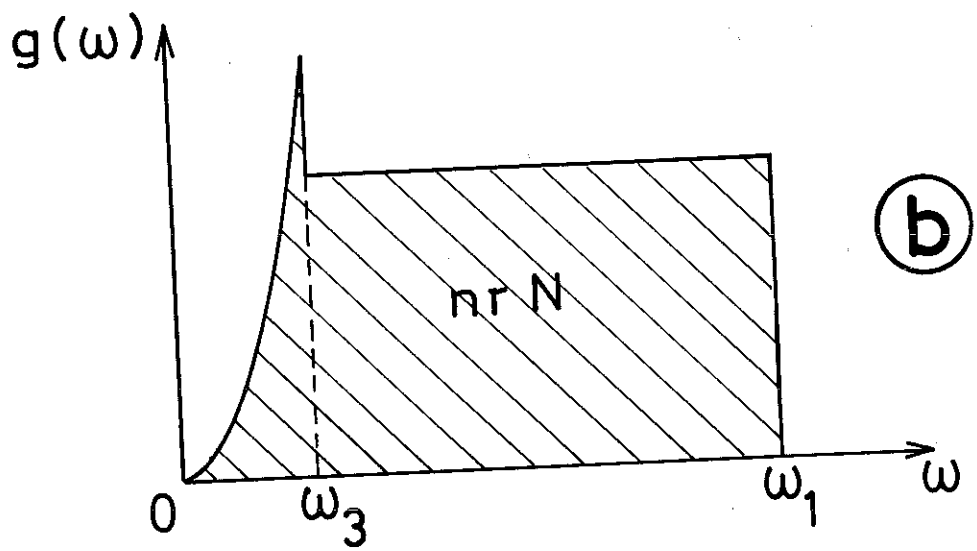
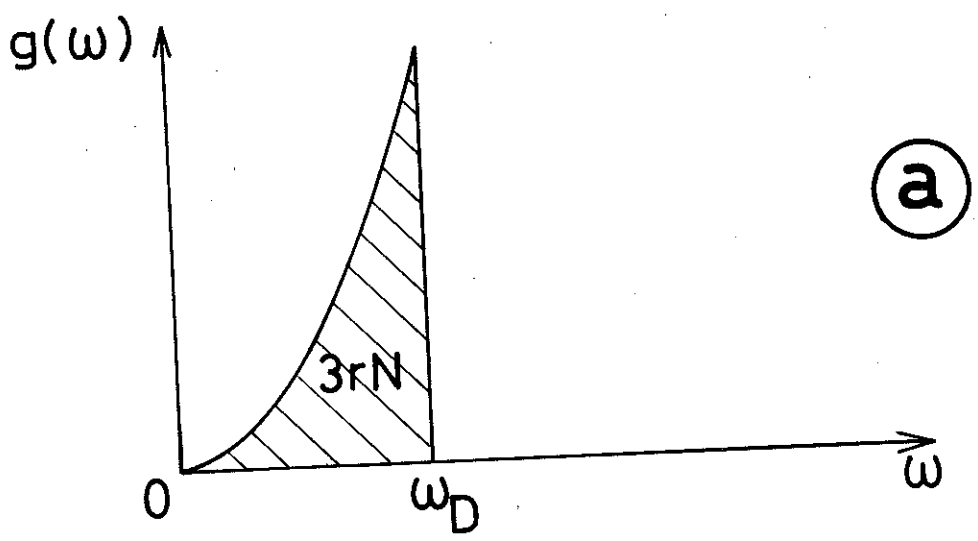
Figure 5 : The comparison of the heat capacity of some polyolefins at two given temperatures (20 K and 100 K). The curves are that of $C_p(\text{polyolefins})/C_p(\text{polyhexene})$ versus temperature. Experimental values are those of ref. 24 for polyethylene, ref. 25 for polypropylene and ref. 28 for polybutene.

Figure 6 : The fitting of C_v . The calculation of C_v is based on a linear continuum model with a cut-off temperature θ_1 equal to 736°K and 16 intramolecular vibrational modes per monomer.



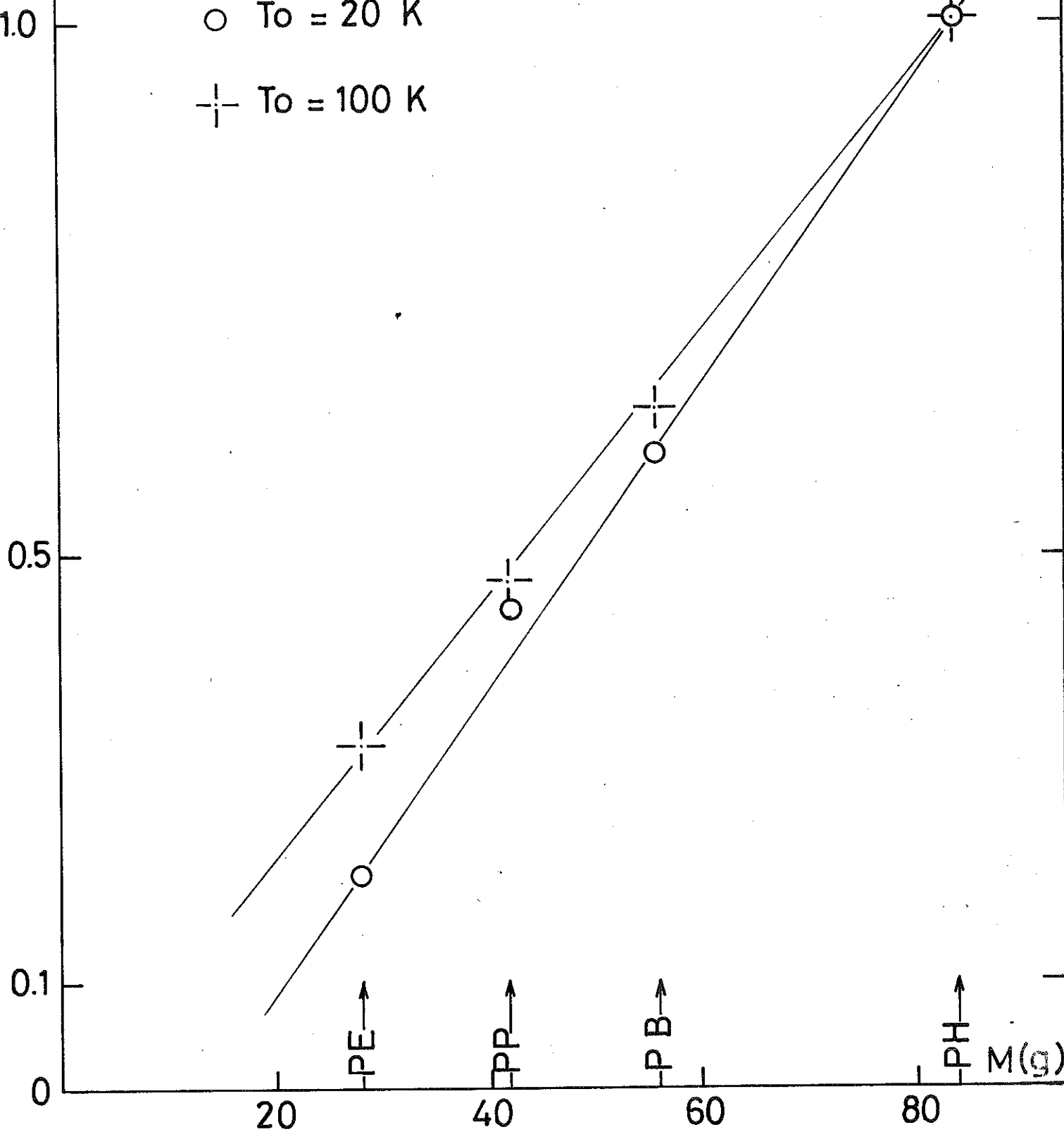


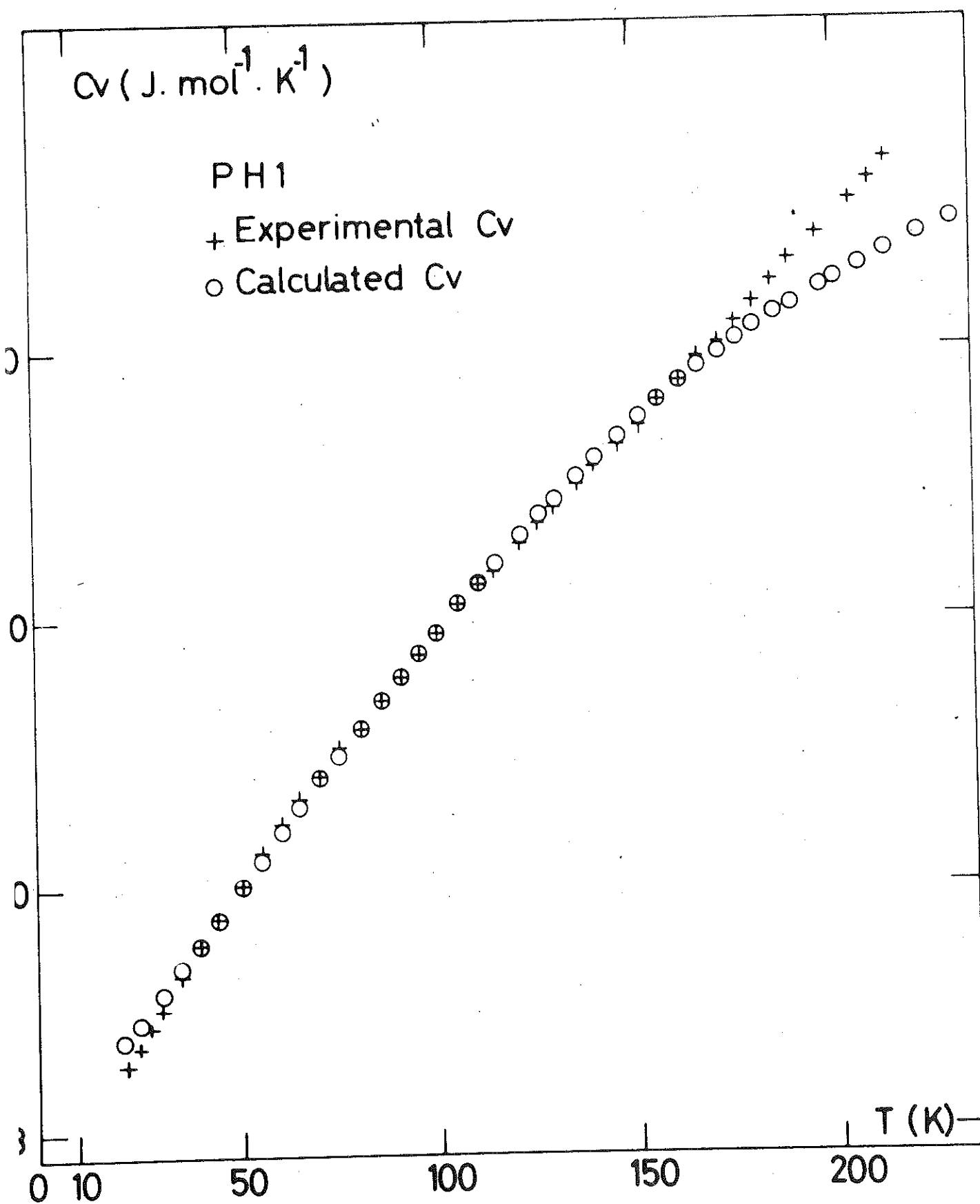




$\frac{C_p(T_0)(\text{Polymer})}{C_p(T_0)(\text{Polyhexene})}$

○ $T_0 = 20 \text{ K}$
+ $T_0 = 100 \text{ K}$





3 - CALCUL DE CV DES POLYOLEFINES, DU SELENIUM ET DU SOUFRE

Dans ce paragraphe, nous présentons le calcul de la chaleur spécifique effectué pour le polyéthylène (100 % cristallin), le polypropylène et le polybutène isotactiques, le polyhexène amorphe. Le même travail n'a pas encore été réalisé pour le polypentène dont nous n'avons mesuré que récemment la courbe de chaleur spécifique. Les résultats de calculs identiques que nous avons effectués pour le sélénium vitreux et pour le soufre rhomboédrique sont représentés sur la figure (24). Les programmes ALGOL que nous avons écrits peuvent être trouvés en appendice V.

Comme nous l'indiquons au cours de l'article, le nombre de modes basse fréquence calculé contribuant à la chaleur spécifique est supérieur au nombre de modes déduit des symétries du monomère. Nous avons noté que l'existence d'un certain couplage entre chaînes latérales donnerait un meilleur accord entre les nombres de modes calculés et théoriques. Or, un tel couplage vient tout récemment (Juillet 1973) d'être mis en évidence entre les groupes phényle latéraux du polystyrène⁽²²⁵⁾. Ce couplage donne lieu à l'apparition d'un mode de torsion basse fréquence. Ceci confirme les hypothèses de modes supplémentaires dans les polymères^(40, 150, 214, 215) comme dans les solides amorphes^(112, 113, 214).

VIBRATIONAL MOTIONS IN POLY(α -OLEFINS)

J. BOURDARIAT, J. le G. GILCHRIST, R. ISNARD and J. ODIN
Centre de Recherches sur les Très Basses Températures et Laboratoire
d'Electrotechnique,
CNRS, B.P. 166, Centre de Tri, 38042 GRENOBLE Cedex, FRANCE.

Abstract

The experimental heat capacities of several poly(α -olefins) are fitted to the linear continuum model which corresponds to a uniform energy distribution of vibrational modes up to a cut off at $k\theta_1$. The model accounts for $C_v(T)$ of these polymers from about 40 K to a temperature somewhere below the glass transition. The same may be said for vitreous selenium and (up to its melting point) for rhombic sulphur. Both of these have a linear covalent structure. For the polymers better agreement is obtained by adding to the model 2 EINSTEIN modes per carbon atom of energy 1400 K (considerably higher than $k\theta_1$) representing known or expected optical modes. Best fit is then obtained by assuming there are 4.42 ± 0.04 acoustical modes per monomer in polyethylene and 7.39 ± 0.12 in polypropylene. In reality polyethylene is understood to have 4 and polypropylene 7. For polybutene and polyhexene best fit is for 9.87 ± 0.12 and 15.6 ± 0.18 acoustical modes per monomer. For polyethylene $\theta_1 = 625 \pm 13$ K while for the other polyolefins θ_1 lies between 710 and 760 K. These results are briefly discussed.

(Soumis au J. Chem. Phys.)

I - INTRODUCTION

The low temperature heat capacity of a metallic or a ionic crystal, after subtraction where necessary of an electronic contribution, may easily be explained in terms of the DEBYE distribution of vibrational modes. In a molecular crystal, there are both covalent or "intramolecular" bonds between atoms and "intermolecular" bonds of the VAN DER WAALS type. Consequently, there are a variety of vibrational processes, which in general contribute unequally to the specific heat, and may not be lumped together as in the DEBYE model. In the case of amorphous and crystalline polymers, there are two temperature ranges where the situation is fairly clear.

a) Low temperature "intermolecular" range (typically $T < 30$ K)

The intermolecular forces, though relatively weak, are yet strong enough to allow the long wave length low frequency thermal vibrations to propagate freely from one chain to another. Then, the behaviour of the polymer approximates to that of a DEBYE solid. ZELLER and POHL ⁽¹⁾ noted, the local departures from DEBYE's law of the heat capacity of a number of amorphous substances including several poly (α - olefins). CHOY et Al ⁽²⁾ fitted the heat capacity of polymethylmethacrylate (PMMA) and polystyrene (PS) at $T < 4$ K with a DEBYE distribution and two additional low frequency EINSTEIN modes.

b) Glass transition range (T close to T_g or higher)

The heat capacity is influenced by the rotation of hindered groups of the main chain, and by the formation of "holes", or vacancies in the amorphous lattice. The supercooled liquid state is progressively obtained as the temperature is increased through T_g . WUNDERLICH fitted the heat capacities of several polymers such as PMMA, PS, polyethylene (PE) and polypropylene (PPr), in and above the glass transition region by the use of the hole theory of liquids ⁽³⁾ ⁽⁴⁾, and below T_g , with the aid of the experimental vibrational spectrum ⁽⁵⁾, or with a phenomenological additivity scheme of the heat capacities of various parts of the repeat units ⁽⁶⁾.

In the following sections, we will mainly be interested in the "intermediate" temperature range, between the glass transition and the low temperature region.

II - THE LINEAR CONTINUUM MODEL

We sought the simplest model which would allow us to explain the heat capacity of polymers in the "intermediate" temperature range. We chose the linear continuum model which appears to represent quite well the anisotropic vibrational processes. The value of this model to calculate the frequency distribution of chain-like structure was pointed out earlier by TARASSOV (13). It was used successfully by DESORBO (18) to calculate the heat capacity of crystalline Selenium. This model is the one-dimensional analogue of the DEBYE model, since it assumes a uniform distribution of vibrational modes in a one-dimensional reciprocal space. This amounts to assuming that intermolecular forces are so weak as to be negligible and to allow phonons to propagate independently along each polymer chain. Accordingly, the constant volume heat capacity per mole of monomer is given by :

$$C_v = nr R D_1 (\theta_1/T) \tag{1}$$

where

$$D_1 (y) = y^{-1} \int_0^y x^2 e^x / (e^x - 1)^2 dx \tag{2}$$

$D_1 (y)$ is the one-dimensional DEBYE function, r is the number of atoms per monomer, n the number of vibrational modes per atom, R the gas constant and θ_1 , the cut-off temperature of the mode distribution. In the normal DEBYE theory, it is usually reckoned that $n = 3$ necessarily, but the cut-off temperature is regarded as an adjustable parameter. For the present computation, based on equations (1) and (2), we treated as adjustable parameters both θ_1 and the number nr of vibrational modes per monomer.

III - EXPERIMENTAL HEAT CAPACITY

We have measured the absolute heat capacity of amorphous polyhexene (7) (8) and for the other polyolefins we have adopted the following published data. WUNDERLICH (5) compiled heat capacity data

for 8 PE samples of various crystallinities (50 to 92 %), and extrapolated these to 100 % crystallinity. We used these values in this work. DAINTON et Al (10) measured the specific heats of isotactic PPr and Polybutene (PB) from 20 to 310 K. The PB had an X-ray crystallinity of 44 % and the PPr of 48 %. The influence of crystallinity does not seem too critical in the temperature region we studied. Indeed the heat capacity difference between glass and crystal is rather slight below T_g. For instance the heat capacity difference between isotactic and atactic polypropylene, which are respectively 65 % and 3 % crystalline, is about 1 % at 186 K⁽¹⁵⁾.

According to classical thermodynamics,

$$C_p - C_v = \alpha^2 VT/\chi \tag{3}$$

where C_p and C_v are the constant pressure and constant volume molar heat capacities, V the molar volume, χ the isothermal compressibility. The volume expansion coefficient is $\alpha = (1/V) (dV/dT)_p$. We may also use the GRUNEISEN relation,

$$C_p - C_v = \alpha \gamma T C_v \tag{4}$$

where γ is the GRUNEISEN constant ($\gamma = \alpha V/\chi C_v$). WUNDERLICH⁽⁵⁾ calculated C_v of PE from equation (3) at room temperature. C_p - C_v was extrapolated to other temperatures through the use of the NERNST-LINDEMANN relation (11) according to which C_p - C_v is proportional to C_p²T. We used the same method to determine C_p - C_v for PPr and polyhexene (PH). For the latter, χ was estimated from values of bulk modulus. For these three polymers, we also calculated the GRUNEISEN constant and found $\gamma = 1.01$ for PE, 0.97 for PPr and 0.87 for PH. These figures agree with the results of earlier work. Typically, γ obtained from experimental β , V, χ and C_v values has been found to be somewhat less than unity above 200 K for many common polymers (19). Thus we may suppose that for PB, $\gamma \approx 0.9$. Even though the error in C_p - C_v may be important (~ 20 %) the final error in C_v is small (< 1.6 %) since C_p - C_v < 0.08C_p always.

IV - RESULTS

We devised and used a computer programme which gave the best values of the two adjustable parameters n_r and θ_1 . The criterion of quality was the number of points or number of fits where the computed C_v was equal to the experimental one within a maximum error of $\pm 2\%$, experimental values of C_p being taken at regular intervals of ten degrees from 20 K up. Several choices of (n_r, θ_1) gave the same maximum number of fits, allowing us to define ranges of uncertainty Δn_r and $\Delta \theta_1$. Table I shows the best values of n_r and θ_1 along with Δn_r and $\Delta \theta_1$. The calculated and experimental heat capacities are plotted in figure 1. We made the same computation for vitreous selenium and crystalline sulphur. For selenium, experimental heat capacity data are those of ANDERSON⁽²⁴⁾ and LASJAUNIAS⁽²³⁾. We note that the computed number of modes is equal to the total number of degrees of freedom of the Se atom. This implies that optical modes are included in the assumed uniform distribution of modes, which would seem to be appropriate because of the low values of their frequency ($< 260 \text{ cm}^{-1}$ after ref. 25). DESORBO⁽¹⁸⁾ found $\theta_1 = 370 \text{ K}$ for crystalline selenium; our value of 374 K is not significantly different from DESORBO's, as we should almost expect since the difference between the heat capacities of crystalline and vitreous selenium is less than the maximum error in the fit of C_v (2%). The heat capacity, C_p , of rhombic sulphur was measured by EASTMAN and Mc GAVOCK⁽⁹⁾, and we have used their results, together with some experimental values of the elastic modulus⁽²²⁾ to obtain $C_p - C_v$, in Table I.

V - DISCUSSION

At the higher temperatures of the fit, the computed C_v is less than the experimental one. This is well explained by the neighbourhood of the glass transition. The end of the fit is 65 K below T_g for PPr, 59 K for PB and 43 K for PH, while for PE, which has a 100% crystallinity and shows no glass transition. The fit of C_v is good up to a temperature much higher than for any of the other polyolefins. At the lowest temperatures of the fit, the computed C_v is higher than the experimental one. This is doubtless due to the approach to the "intermolecular" temperature range where the linear continuum is not suitable. The

chains can no more be considered as vibrating independently, therefore, DEBYE's or TARASSOV's model, based on a 3-dimensional continuum, would be necessary to analyse C_v . We have not found this possible, since there is a lack of heat capacity data at temperatures below 20 K for these polyolefins (except polyethylene (14)).

We have taken r to be the number of carbon atoms per monomer because the contribution to C_v of the hydrogen atoms is negligible at these temperatures, on account of their relative lightness and consequent high vibration frequencies. The stretching frequency of the C-H bonds is in fact close to 3000 cm^{-1} (12). This choice of r may also be justified by the fact that the molar heat capacity of polyolefins depends approximately linearly on the number of carbon atoms per monomer (6). The averaged value of n is 2.57 ± 0.09 (calculated from Table I). The first consideration is that n is always less than 3, which is the number of degrees of freedom of a carbon atom. In fact, these 3 degrees of freedom correspond to a sum of acoustical and optical modes. The value of \bar{n} implies a weak contribution of the optical modes to the heat capacity. We used the same computer programme to calculate the values of nr and θ_1 after subtracting the contribution of the more active optical modes from the heat capacity through EINSTEIN's relation :

$$C_E = NR (\theta_E/T)^2 \exp(\theta_E/T) / (\exp(\theta_E/T) - 1)^2 \quad (5)$$

where N is the number of optical modes per monomer with a characteristic temperature θ_E .

According to WUNDERLICH (5) the most active optical modes in our temperature range are C-C stretching and CH_2 rocking and a typical value of θ_E for these 2 modes is 1400 K. Taking $N = 2r$ and subtracting the optical contribution C_E from C_v , the number of modes nr per monomer and the temperature θ_1 have been computed again and are given in Table II.

After subtracting C_E from C_v , the computed number of modes and temperature θ_1 are slightly changed, except for polyethylene whose n decreases from 2.58 to 2.21. The number 2.21 vibrations per carbon atom is exactly that which was found by WUNDERLICH (5) using the STOCKMAYER and HECHT model (17) (The latter derived a frequency spectrum from a simplified tetragonal chain structure). The θ_1 value for PE is very different from that of the other polyolefins. This is adequately explained

by the results of earlier work in which the maximum frequencies of acoustical modes are found to be 450 cm^{-1} for PE (5) and 510 cm^{-1} for PPr (20). The average value of n for the polyolefin series (except PE) decreases from 2.59 to 2.50. This decrease in \bar{n} is not drastic. In this discussion, we will consider only the modes of frequency less than about 550 cm^{-1} , which is the upper limit of the acoustical vibrational mode distribution. We will notice that there is a lack of modes between these modes and the optical modes of lowest frequency (about 800 cm^{-1}). The modes of frequency less than 550 cm^{-1} are essentially rotational or acoustical modes. There are 4 low-frequency vibrational modes in the $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$ unit of PE, which are 2 torsional or twisting modes and 2 bending modes (5). In the case of PPr, there are 7 low-frequency modes per $-\text{CH}_2-\text{CHCH}_3-\text{CH}_2-$ unit (4,12,20). These numbers agree well with our computed values of nr in Table IV. For the higher polyolefins, we consider the repeating unit to be that of PPr together with a molecule of alkane. For instance, PB is the sum of PPr and ethane; PH is the sum of PPr and butane. The vibrational frequency assignment of n -paraffins was carried out by R.G. SNYDER et al (21). The lowest frequency modes of ethane, propane and butane are collected in Table III.

In summing the modes of ethane and those of PPr, there is a small change in the description of some modes. The C- CH_3 torsion in PPr together with one of the external rotations of ethane involves a C- CH_2 torsional mode. The second external rotation becomes a lateral C-C-C bending. There is no experimental certainty about the existence of other modes in poly(α -olefins), since there is no frequency assignment in these polymers except PE and PPr. Our description results in values of n of 2.25 and 2.16 for PB and PH respectively, which we must compare to computed values of 2.47 and 2.60. While the computed n for PE and PPr agree well enough with earlier frequency assignments, our description of the vibrational modes of lower frequencies in PB and PH is not sufficiently accurate. However there might exist other modes in these polymers giving rise to frequencies low enough to be taken into account in the linear continuum model. We may imagine several processes of this type. For instance, a coupling between CH_2 or CH_3 rocking modes was found earlier in C_3D_8 (21) involving two vibrations of frequencies 969 and 549 cm^{-1} , the latter frequency being much lower than that of the uncoupled modes. No further evidence of such a coupling is found in PB and PH. However we note that the probable importance of coupling between the CH_3 groups of neigh-

bouring side-chains was pointed out by DE GENNES⁽²⁶⁾. Thus, if each of the CH₂ or CH₃ units of the side-chain gives rise to a low-frequency vibration due to the existence of some coupling, the values of n in Table IV would become equal to 2.5 and 2.67 for PB and PH respectively, as compared to computed values of 2.47 and 2.60. However further we cannot persue this hypothesis as long as no theoretical or experimental work exists for polyolefins other than polyethylene ans polypropylene.

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to thank professor B. WUNDERLICH for sending a useful paper (4) before publication.

TABLE I

Computed values and ranges of uncertainty of the number of modes nr and of the temperature θ_1 giving the best fit to C_v . nr is the number of modes per monomer and n is obtained by putting r equal to the number of carbon atoms per monomer. T_a and T_b are the temperatures between which the calculated C_v is equal to the experimental C_v with a maximum error of $\pm 2\%$. T_g is the glass transition temperature.

Polymer	nr	n	Δn	θ_1 (K)	$\Delta\theta_1$ (K)	T_a (K)	T_b (K)	T_g (K)
PE	5.16	2.58	± 0.02	764	± 10	110	250	-
PPr	7.68	2.56	± 0.04	779	± 14	35	195	260
PB	10.41	2.60	± 0.03	758	± 9	39	190	250
PH	15.72	2.62	± 0.03	722	± 8	39	172	215
Vitreous Selenium	3.03	3.03	± 0.03	374	± 8	70	300	303
Rhombic Sulphur	2.55	2.55	± 0.03	520	± 12	70	360	-

TABLE II

Computed values of nr and θ_1 giving the best fit of $C_V - C_E$, where C_E is the contribution to the heat capacity of 2 EINSTEIN modes per carbon atom with a characteristic temperature $\theta_E = 1400$ K. The symbols are explained in the heading of Table I.

Polymer	nr	n	Δn	θ_1 (K)	$\Delta\theta_1$ (K)	T_a (K)	T_b (K)	T_g (K)
PE	4.425	2.21	± 0.02	625	± 13	55	265	-
PPr	7.39	2.45	± 0.04	745	± 17	35	250	260
PB	9.87	2.47	± 0.03	715	± 14	40	225	250
PH	15.6	2.60	± 0.03	715	± 8	39	190	215

TABLE III

Vibrational modes of lower frequency in ethane, propane, butane after ref. 21. The 6 external translational and rotational modes are not taken into account.

	Type of motion	Number of modes	Frequency (cm^{-1})
$\text{C}_2 \text{H}_6$	$\text{CH}_3\text{-CH}_3$ torsion	1	279
$\text{C}_3 \text{H}_8$	C-C-C Bending	1	382
	CH_3CH_2 torsion	2	200-220
$\text{C}_4 \text{H}_{10}$	C-C-C Bending	2	271-431
	$\text{CH}_3\text{-CH}_2$ torsion	2	194-225
	$\text{CH}_2\text{-CH}_2$ torsion	1	102

TABLE IV

Numbering of the vibrational modes of lower frequency per monomer of poly(α -olefins). In the last column, frequencies were collected by WUNDERLICH⁽⁴⁾.

Type of motion	PE	PPr	PB	PPe	PH	PPr frequencies (cm ⁻¹)
Rotation about axial C-C bonds	1	1	1	1	1	90-160
Rotation about equatorial C-C bonds	1	1	1	1	1	155
C-CH ₃ torsion	-	1	1	1	1	200
Sym. Deform. mode of -CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -	-	1	1	1	1	255-445
Asym. Deform. mode of -CH ₂ -CHCH ₃ -CH ₂ -	-	2	2	2	2	160-510
Skeletal bending	2	1	1	1	1	160-510
Side-chain bending	-	-	1	2	3	-
Side-chain torsion	-	-	1	2	3	-
Total number of modes	4	7	9	11	13	-
$\frac{1}{r}$ (number of modes)	2	2.33	2.25	2.2	2.16	-
Computed n	2.21	2.45	2.47	-	2.60	-

FIGURE CAPTIONS

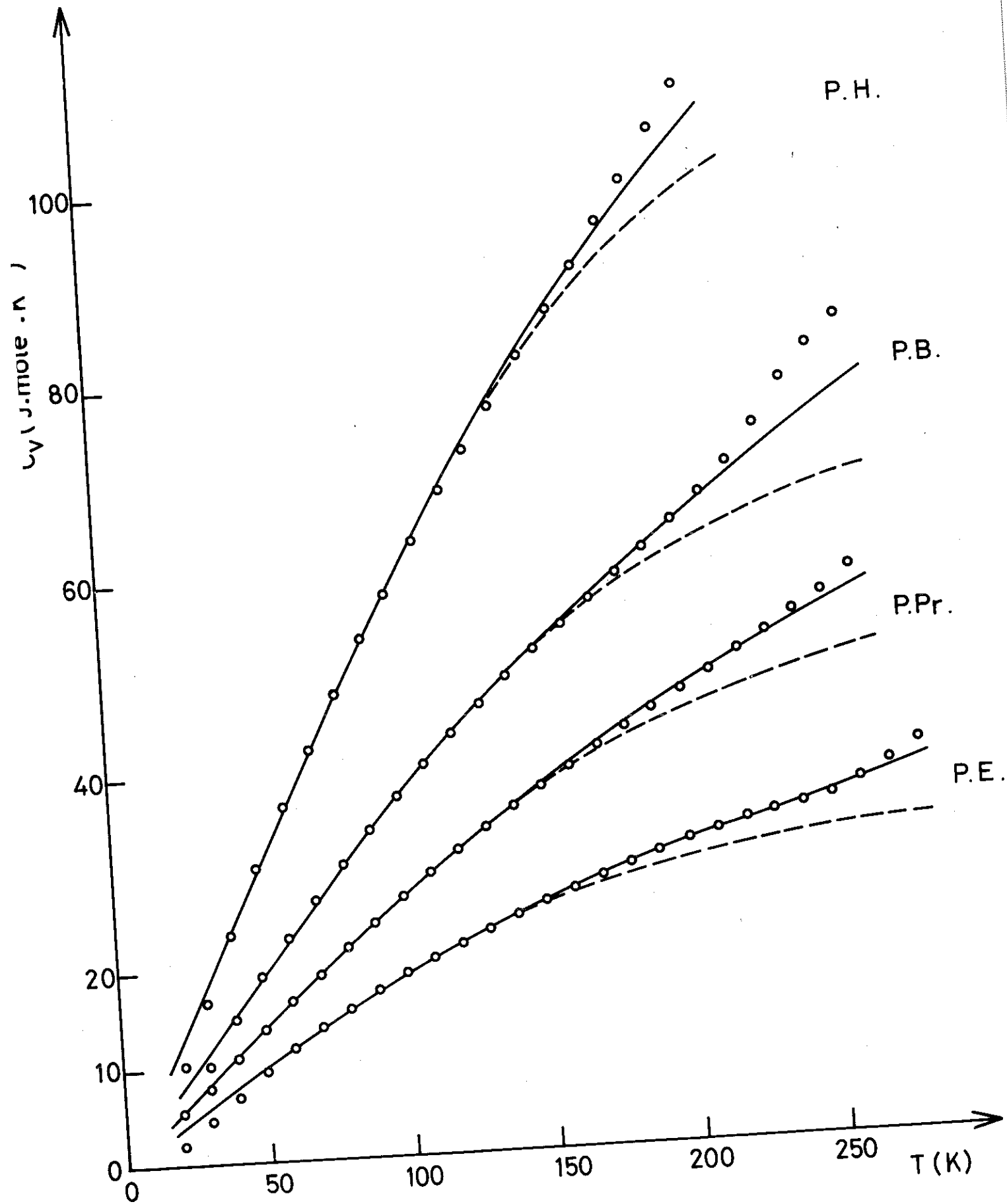
Figure 1 Constant volume heat capacities (per mole of monomer) of polyethylene (PE), polypropylene (PPr), poly (1-butene) (PB) and poly (1-hexene) (PH). The experimental points are fitted by a linear continuum model to which has been added some EINSTEIN modes representing the lowest frequency optical modes which are expected to be present in the polymers (continuous curves). Also shown (broken curves) are the same model predictions less the optical-mode contributions.

REFERENCES

- (1) R.C. ZELLER and R.O. POHL : Phys. Rev. B, 4, 6, 2029 (1971)
- (2) C.L. CHOY, R.G. HUNT and G.L. SALINGER : J. Chem. Phys. 52, 7, 3629 (1970)
- (3) B. WUNDERLICH : J. Phys. Chem. 64, 1052 (1960)
- (4) V. BARES and B. WUNDERLICH : Interpretation of the heat capacity of polymer melts (to be published)
- (5) B. WUNDERLICH : J. Chem. Phys. 37, 6, 1203, 1207 (1962)
- (6) B. WUNDERLICH and L.D. JONES : J. Macromol. Sci. B3(1), 67 (1969)
- (7) J. BOURDARIAT, R. ISNARD and J. ODIN : J. Polym. Sci, to be published in Sept. 1973
- (8) J. BOURDARIAT, A. BERTON, J. CHAUSSY, R. ISNARD and J. ODIN : Polymer 14, 167 (1973)
- (9) E.D. EASTMAN and W.C. Mc GAVOCK : J. Am. Chem. Soc. 59, 145 (1937)
- (10) F.S. DAINTON, D.M. EVANS, F.E. HOARE and T.P. MELIA : Polymer 3, 286 (1962)
- (11) W. NERNST and F.A. LINDEMANN : Z. Elektrochem. 17, 817 (1911)
- (12) R.G. SNYDER and J.H. SCHACHTSHNEIDER : Spectrochim. Acta. 20, 853 (1964)
- (13) V.V. TARASSOV : "New Problems in the Physics of Glass" Israëli programm for scientific translations. Jerusalem (1963)
- (14) J.E. TUCKER and W. REESE : J. Chem. Phys. 46, 4, 1388 (1967)
- (15) E. PASSAGLIA and H.K. KEVORKIAN : J. Appl. Phys. 34, 1, 90 (1963)
- (16) American Institute of Physics. Handbook. 4, 61 Mc GRAW Hill New-York (1963)
- (17) W.H. STOCKMAYER and C.E. HECHT : J. Chem. Phys. 21, 11, 1954 (1953)
- (18) W. DESORBO : J. Chem. Phys. 21, 7, 1144 (1953)
- (19) J.G. CURRO : J. Chem. Phys. 58, 1, 374 (1973) ; R.E. BARKER J. Appl. Phys. 38, 11, 4234 (1967)
- (20) T. MIAZAWA and Y. IDEGUCHI : Bull. Chem. Soc. Jap. 37, 1065 (1964)
- (21) T. MIAZAWA : J. Polym. Sci. C, 7, 59 (1964)
- (22) J.H. SCHACHTSCHNEIDER and R.G. SNYDER : Spectrochim. Acta. 19, 117 (1963)
- (23) O.L. ANDERSON : "Physical Acoustics" Vol. IIIB p. 90 Masson, PARIS (1965)
- (24) J.C. LASJAUNIAS : C.R. Acad. Sci. B, 269, 763 (1969)
- (25) C.T. ANDERSON : J. Amer. Chem. Soc. 59, 1036 (1937)

REFERENCES (Continued)

- (25) A. AXMANN, W. GISSLER and T. SPRINGER : in "The Physics of Selenium and Tellurium", W.C. COOPER Ed. Pergamon Press - Oxford (1969)
- (26) P..G. DE GENNES : Conference on "Radiation Scattering by Bulk Polymers" - Strasbourg (24-26 Mai 1972)



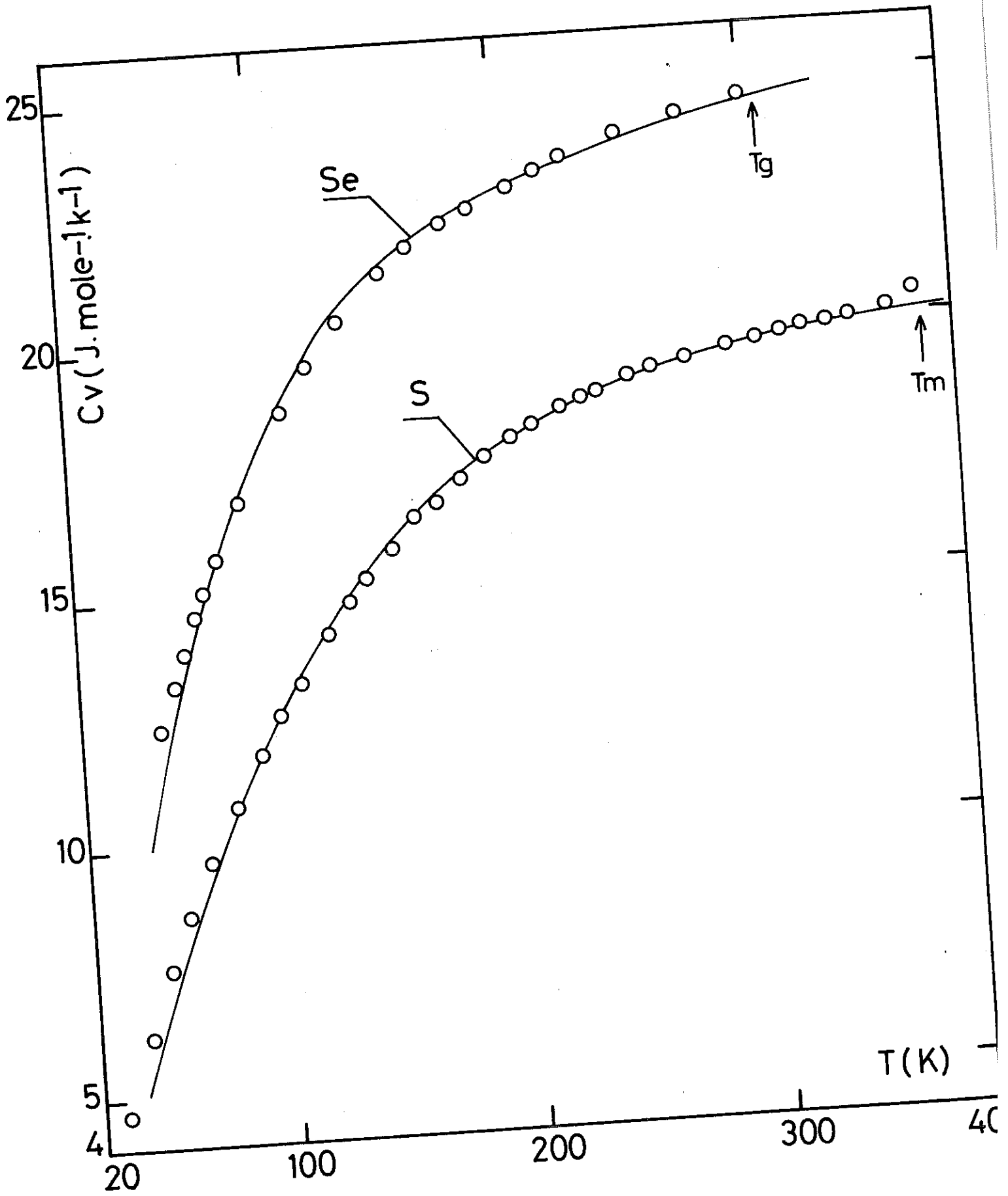


fig . 24

V - CONCLUSION

La chaleur spécifique, qui constitue l'axe principal de notre travail, est un paramètre physique qui facilite considérablement l'approche des problèmes posés par un matériau. Les résultats que nous avons obtenus sont encourageants, d'autant plus que l'étude des polymères au laboratoire est toute récente. Nous avons tout d'abord tenté de situer ce travail dans le contexte actuel de la physique des polymères par une recherche bibliographique importante. Nous avons ensuite modifié une technique afin de tenir compte des impératifs de mesure sur ces matériaux, qui accroissent fortement les difficultés expérimentales. La chaleur spécifique de deux polymères a été déterminée. Ces expériences nous ont permis de mesurer l'importance de deux phénomènes fondamentaux : la faible diffusivité thermique et les dérivées adiabatiques de la température au voisinage de T_g . L'importance d'autres paramètres, structure cristalline ou amorphe, expansion thermique, a donné lieu à des manipulations parallèles. Ces résultats peuvent être reliés à trois domaines de recherche intéressants.

- La zone de la transition vitreuse : nous avons mis en évidence dans la première partie l'importance du paramètre temps. Ce phénomène a été étudié qualitativement pour le polyhexène et quantitativement pour le polypentène. Par ailleurs, l'importance de l'histoire thermique sur un corps amorphe a été notée (vitesse de refroidissement vers T_g). Le nouvel appareillage permet désormais une étude quantitative correcte des dérivées thermiques vers T_g , ce qui peut être réalisé dans l'immédiat sur le polyhexène. Par ailleurs nous poursuivons notre travail sur le plan théorique pour expliquer l'anomalie de chaleur spécifique due au traitement thermique effectué sur le polyhexène.

- La zone des températures inférieures à T_g : nous avons mis au point une méthode de calcul qui permet de tirer des informations microscopiques sur les modes de vibration à partir de la courbe de chaleur spécifique C_v . Les résultats obtenus sur les polyoléfinés et sur d'autres corps à structure covalente sont positifs, puisqu'il est possible de recalculer la courbe expérimentale $C_v(T)$ dans une large gamme de température. Une telle étude devra être effectuée par la suite sur le polypentène ainsi que sur d'autres polymères ayant des motifs variés.

- Le domaine des très basses températures : ce dernier n'a pas été abordé pour des raisons expérimentales. Il nous semble cependant riche d'intérêts, d'autant plus que des phénomènes thermiques analogues sont déjà étudiés dans le laboratoire sur des verres. Il serait entre autre intéressant de connaître l'influence des conditions de vitrification sur les propriétés à très basse température.

A P P E N D I C E

I - PROPRIETES DE RELAXATION AU VOISINAGE DE Tg

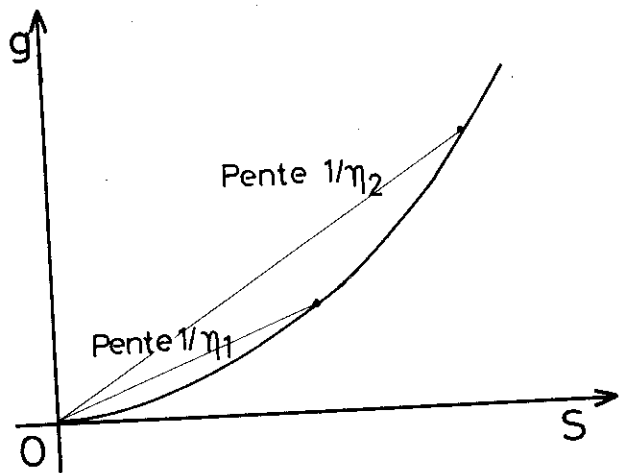
Les propriétés de relaxation d'un liquide surfondu au voisinage de Tg sont remarquables, puisque la viscosité augmente de façon considérable. Les liquides "newtoniens" sont caractérisés par la relation :

$$S = \eta g \quad (1A)$$

où S est la contrainte de cisaillement, g la vitesse de cisaillement et η la viscosité. La viscosité, comme les différentes grandeurs physiques dépendant d'un processus de relaxation, suit assez bien la loi d'ARRHENIUS lorsqu'on étudie sa variation avec la température :

$$\eta = A \exp(Ea/RT) \quad (2A)$$

Ea est "l'énergie d'activation" par mole. Cependant des écarts importants à cette loi ont été constatés dans le cas des polymères fondus. Ceux-ci se comportent en effet comme des liquides "non-newtoniens", ce qui signifie que la courbe de la vitesse de cisaillement en fonction de la contrainte n'est pas une droite, comme indiqué sur la figure. Ceci se traduit par une viscosité apparente plus grande aux faibles qu'aux fortes contraintes.



1° L'équation WLF

WILLIAMS, LANDEL et FERRY (195, 196) ont proposé une relation empirique plus satisfaisante que celle d'ARRHENIUS pour décrire la variation avec la température des temps de relaxation τ :

$$\log a_T = - C_1 (T - T_s) / (C_2 + T - T_s) \quad (3A)$$

avec
$$a_T = \frac{\eta(T)}{\eta(T_s)} = \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} = \frac{v(T_s)}{v(T)} \quad (4A)$$

où $v(T)$ désigne la fréquence au maximum du pic de l'angle de perte à la température T . C_1 et C_2 sont des constantes presque indépendantes du type de liquide considéré et T_s est un paramètre ajustable. Si par contre on choisit $T_s = T_g$, les constantes C_1 et C_2 deviennent "semi-universelles" et l'on a $C_1 = 17,44$ et $C_2 = 51,6^\circ\text{C}$. Les multiples applications de cette équation ont fait perdre à ces constantes leurs valeurs universelles, qui restent néanmoins du même ordre de grandeur.

Les auteurs ont alors cherché la signification physique des constantes C_1 et C_2 en utilisant le concept de volume libre. Une autre relation empirique avait été proposée plus tôt par DOOLITTLE⁽⁵⁹⁾ pour relier la viscosité η à la fraction f de volume libre, par l'intermédiaire de deux constantes a et b (b est voisin de 1).

$$\text{Log } v = a + \frac{b}{f} \quad (5A)$$

Si l'on suppose que le volume libre varie linéairement avec la température, il vient (avec $f_g = f(T_g)$) :

$$f(T) = f_g + (\alpha_L - \alpha_g) (T - T_g) \quad (6A)$$

$$\text{D'où} \quad \text{Log } a_T = \frac{(b/f_g) (T - T_g)}{f_g/(\alpha_L - \alpha_g) + T - T_g} \quad (7A)$$

Les valeurs numériques des nouveaux paramètres sont alors :

$$f_g = 0,025$$

$$\alpha_L - \alpha_g = 4,8 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$$

La valeur de la fraction f_g est communément admise, d'autant plus qu'elle est difficile à vérifier expérimentalement. Quant à celle de $\alpha_L - \alpha_g$, bien que d'un ordre de grandeur correct, elle n'est pas compatible avec les conclusions de SIMHA et BOYER⁽¹⁶⁵⁾ qui, comme nous l'avons vu au paragraphe II 1° B de la 1ère partie, envisagent une relation du type

$$(\alpha_L - \alpha_g) T_g = \text{cte} \quad (8A)$$

KOVACS⁽¹⁰⁶⁾ remarque que l'équation empirique WLF peut être justifiée a posteriori par n'importe quel paramètre d'excès, tel le volume libre, l'entropie de configuration ou l'enthalpie, aussi longtemps qu'on accé-

la validité de l'équation (5A), où (b/f) serait exprimé en fonction du nouveau paramètre. Nous allons voir que l'approche théorique originale d'ADAM et GIBBS⁽²⁾ aboutit à une équation du même type que l'équation WLF.

2° La théorie d'ADAM et GIBBS

La théorie de GIBBS et DI MARZIO était une théorie d'équilibre qui impliquait l'existence d'une transition thermodynamique à la température T_2 , où le nombre de configurations du système était égal à l'unité. Dans le but de relier cette température T_2 à T_g et aux propriétés de relaxation qu'on y met en évidence, ADAM et GIBBS⁽²⁾ ont proposé en 1965 une théorie du non-équilibre en divisant le système en un ensemble de petits sous-systèmes en équilibre. Chacun de ses sous-systèmes est appelé "région de réarrangement coopératif" et est défini comme la plus petite région capable d'un changement de configuration indépendamment de son environnement. On constatera qu'à T_2 , l'échantillon dans son entier constitue une région de réarrangement coopératif unique.

Supposant que ces régions interagissent faiblement et qu'elles contiennent chacune z molécules ou segments de chaînes, la fonction de partition de l'ensemble s'écrit :

$$\Delta(z, P, T) = \sum_{E, W} W(z, E, V) \exp\left(-\frac{E + PV}{kT}\right) \quad (9A)$$

où W est la dégénérescence d'un sous-système d'énergie E et de volume V . Si, sur un total de N sous-systèmes, n ont une taille supérieure à une taille critique z^* , qui leur permet d'effectuer un réarrangement coopératif, une fonction de partition Δ' peut être écrite pour ceux-ci. La probabilité de transition $W(T)$ est proportionnelle à $\frac{n}{N}$. On,

$$\frac{n}{N} = \frac{\Delta'}{\Delta} = \exp\left[-\frac{(G' - G)}{kT}\right] \quad (10A)$$

où G est l'énergie libre de GIBBS :

$$G = zu = -kT \text{Log } \Delta \quad (11A)$$

Il vient :
$$W(T) = A \exp\left(-\frac{z\Delta u}{kT}\right) \quad (12A)$$

La probabilité moyenne de transition peut s'écrire :

$$\bar{w}(T) = \bar{A} \exp(-z^* \Delta\mu/kT) \quad (13A)$$

Ce résultat démontre que la grande majorité des transitions s'effectuera dans des régions de taille supérieure, mais voisine de la taille critique z^* .

Pour évaluer la variation de z^* en fonction de la température, on note que les systèmes sont indépendants et équivalents. L'entropie de configuration macroscopique S_c est donc la somme de l'entropie de configuration Δ_c de chacun des sous-systèmes.

$$S_c = N \Delta_c \quad (14A)$$

$$= k \text{ Log } W_c \quad (15A)$$

où W_c est le nombre de configuration du terme maximum de la fonction de partition. Pour une mole de molécules :

$$S_c = k \text{ Log}(W_c^{1/N_A}) \quad (16A)$$

$$= k \text{ Log}(W_c^{z^*/N_A}) \quad (17A)$$

où N_A est le nombre d'AVOGADRO. La plus petite taille d'un système est

$$z^* = N_A \Delta_c^*/S_c \quad (18A)$$

Ainsi,

$$\bar{w}(T) = \bar{A} \exp(-S_c^* \Delta\mu/kT S_c) \quad (19A)$$

Sachant que

$$S_{cb} - S_{ca} = \int_{T_a}^{T_b} \frac{\Delta C_p}{T} dT \quad (20A)$$

Il vient :

$$S_c(T_2) - S_c(T_1) = \Delta C_p \text{ Log } \frac{T_2}{T_1} \quad (21A)$$

Or,

$$S_c(T_2) = 0 \quad (22A)$$

D'où

$$S_c(T_1) = \Delta C_p \text{ Log } \frac{T_1}{T_2} \quad (23A)$$

ΔC_p désigne la discontinuité de chaleur spécifique apparaissant à la transition, T_s est une température de référence. La probabilité de transition est proportionnelle à l'inverse du temps de relaxation τ :

$$\tau(T) \sim \frac{1}{W(T)} \tag{24A}$$

On peut ainsi exprimer le coefficient de température a_T utilisé dans l'équation WLF (voir équation (6)) :

$$\text{Log } a_T = \text{Log } \frac{W(T_s)}{W(T)} \tag{25A}$$

Avec,
$$a_T = \frac{\tau(T)}{\tau(T_s)} \tag{26A}$$

D'où,
$$-\text{Log } a_T = \frac{\Delta \mu s c^*}{k} \left\{ \frac{1}{T_s s c(T_s)} - \frac{1}{T s c(T)} \right\} \tag{27A}$$

Finalement,
$$-\text{Log } a_T = \frac{a_1 (T - T_s)}{(a_2 + T - T_s)} \tag{28A}$$

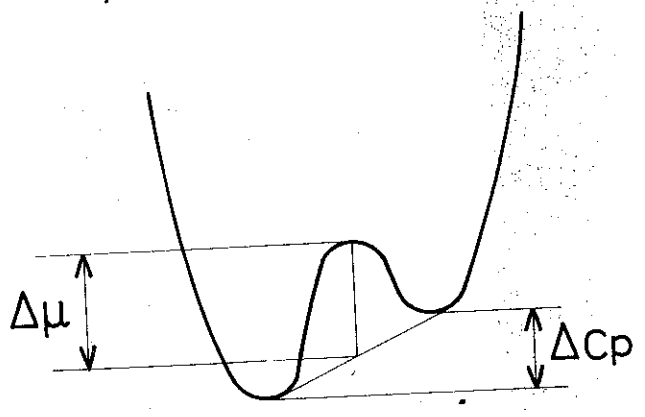
Avec,
$$a_1 = \frac{s c^* \Delta \mu}{k} \frac{1}{\Delta C_p T_s \text{Log } \frac{T_s}{T_2}} \tag{29A}$$

Et, au premier ordre :

$$a_2 = T_s \text{Log } \frac{T_s}{T_2} \frac{1}{1 + \text{Log } \frac{T_s}{T_2}} \tag{30A}$$

Ainsi la décomposition du système en petites "régions de réarrangement coopératif" indépendantes nous conduit-elle à une équation semblable à celle de WLF.

"L'universalité" des paramètres a_1 et a_2 de WLF est conditionnée par l'invariance du rapport $\Delta \mu s c^* / \Delta C_p$ parmi des substances variables. La signification des paramètres $\Delta \mu$ et ΔC_p est indiquée sur la figure ci-contre, représentant le double puits de potentiel qui symbolise le passage d'une configuration à une autre.



Connaissant l'entropie de configuration du terphenyl, ainsi que des données complètes sur les variations du facteur a_T avec la température⁽¹¹⁵⁾, CHANG et BESTUL⁽³⁸⁾ concluent qu'il n'est pas possible de préciser directement les paramètres Sc^* et z^* . En effet l'équation (27A) peut s'écrire :

$$a_T \sim A \exp \left[- \frac{\Delta u \cdot sc^*}{(k \cdot Sc(T) \cdot T)} \right] \quad (31A)$$

L'équation (31A) a une forme identique à celle dérivée par CHANG et BESTUL dans un travail antérieur⁽²⁰⁾. Les mesures du coefficient a_T donnent accès à la valeur de $\Delta u \cdot sc^*/(k \cdot Sc)$, et dans certaines conditions, la chaleur spécifique peut permettre de calculer Sc , mais il n'existe pas, actuellement, de méthode permettant de distinguer Δu de sc^* . Jusqu'ici, cette difficulté n'a jamais été surmontée.

Un lien entre z^* et un travail plus ancien peut cependant être effectué. A partir de mesures de viscosité, KAUFMANN et EYRING⁽¹⁰¹⁾ (186) calculent l'énergie d'activation donnée par l'équation (2A), pour une série de paraffines fondues ayant des longueurs de chaînes variables. L'énergie d'activation augmente avec le nombre d'atomes de carbone par chaîne, passant de 6 Kcal pour 5 carbones à 25 Kcal pour 30 carbones. Au-delà cette énergie semble approcher une limite lorsque le nombre de carbones dépasse environ 30. Même pour le polyéthylène, qui peut être regardé comme une paraffine de masse moléculaire "infinie", l'énergie d'activation ne dépasse pas de façon significative la valeur maximum (~ 25 Kcal) donnée par KAUFMANN et EYRING. Ainsi il a été trouvé que l'énergie d'activation du pic β du polyéthylène était comprise entre 29 et 30 Kcal⁽⁹⁶⁾, valeur qui serait considérablement plus élevée si la relaxation s'appliquait à une macromolécule prise dans son ensemble. Malgré ses molécules géantes, les mouvements de relaxation du polyéthylène liquide ne font donc pas intervenir beaucoup plus de 30 atomes de carbone et s'effectuent coopérativement, indépendamment du reste de la chaîne.

A partir de l'équation (23A), il nous est possible de déterminer une valeur de la température T_2 des polymères dont on connaît l'entropie de configuration à T_g . ADAM et GIBBS effectuent ce calcul pour quelques liquides tels le polyméthylméthacrylate ($T_g = 378$ K, $T_2 = 332$ K) et en déduisent qu'en moyenne :

$$T_g/T_2 = 1,30 \pm 8,4 \%$$

$$T_g - T_2 = 55^\circ \pm 10,9 \%$$

AU

Cependant à ces règles empiriques, il est aisé de trouver des exceptions, par exemple, le propanol pour lequel $T_g = 98 \text{ K}$ et $T_2 = 25 \text{ K}$; $(T_g/T_2 \sim 4)$.

II - LES TECHNIQUES DE DETERMINATION DE T_g

1° Dilatométrie

C'est la technique la plus classique pour déterminer T_g . Il apparaît à cette température une discontinuité du coefficient d'expansion thermique. De très nombreuses études revues dans ce mémoire rapportent de telles mesures (28, 29, 70, 105, 110, 124, 134, 146, 154, 160, 165, 167, 175). L'effet de la vitesse de montée en température et du temps de stabilisation de la température doit être noté, ainsi que le fait KOVACS (105).

2° Chaleur spécifique

La transition vitreuse se traduit par une discontinuité ΔC_p de la chaleur spécifique à T_g (14, 24, 35, 37, 38, 49, 52, 74, 99, 128, 135, 136, 204). Sans considérer plus longtemps ici les mesures de chaleur spécifique que nous avons vu en détail, nous devons noter la très large utilisation de l'analyse thermique différentielle (ATD) (5, 201). L'avantage de l'ATD est sa rapidité d'exécution. Cette méthode présente cependant l'inconvénient d'être moins sensible et précise que la calorimétrie adiabatique, et de plus, de dépendre fortement des vitesses de montée en température. Cet effet est étudié quantitativement par WUNDERLICH (201) et MILLER (124).

Une méthode originale a été développée par deux chercheurs du NBS, CHANG et BESTUL (39). Dans un polymère semi-cristallin, le passage de la phase vitreuse à la phase liquide au travers de T_g entraîne en calorimétrie adiabatique la naissance d'importantes dérives de la température propres au matériau. Nous avons noté cet effet au paragraphe I 2° de la 2nde partie. Ces dérives apparaissent dans un intervalle de température assez réduit et présentent un maximum à T_g . A l'aide d'un calorimètre à très faibles pertes ou d'un calorimètre dont les pertes en fonction de la température sont reproductibles et étalonnées, il est possible d'effectuer ces mesures. Elles exigent un appareillage de grande qualité.

3° Mesures rhéologiques

Quand des mesures diélectriques sont effectuées en fonction de la température croissante, il apparaît dans une certaine zone une diminution de la constante diélectrique et un pic dans la courbe des pertes (voir III 5° 2^{de} partie). De même, des mesures mécaniques faites dans des conditions identiques mettent en évidence dans les mêmes zones une brutale diminution du module mécanique et un pic de l'angle de perte. Ces mesures ont souvent conduit les auteurs à une discussion sur la valeur de T_g (par ex. [104]). Comme avec les techniques précédentes, ces mesures dépendent de l'échelle des temps expérimentaux. On peut par exemple noter que les pics de l'angle de pertes diélectriques du polyhexène, communément nommés "pics β" sont trouvés à 273 K pour une fréquence de 1 KHz. La corrélation avec la température de transition vitreuse, ~ 215 K, [24] n'est pas immédiate. La discussion des valeurs de T_g obtenues à partir de telles mesures doit être effectuée avec précautions.

4° Méthode optique : diffusion de la lumière d'un laser

La diffusion RAYLEIGH et BRILLOUIN de la lumière par un liquide homogène a été peu utilisée jusqu'ici pour l'étude des liquides surfondus au voisinage de leur transition vitreuse. Elle semble pourtant devoir être un outil remarquablement puissant pour l'étude de T_g. L'analyse de l'intensité diffusée par un liquide en fonction de la fréquence montre la présence d'un doublet de diffusion élastique dite de BRILLOUIN. Ce déplacement symétrique à partir de la fréquence ν₀ de la lumière incidente peut s'écrire d'après BRILLOUIN [48] :

$$\Delta\nu = \pm 2\nu_0 \frac{v}{c} \sin\left(\frac{1}{2} \theta\right)$$

où v et c sont les vitesses du son et de la lumière dans le milieu, et θ l'angle entre les vecteurs d'onde des lumières incidente et diffusée. Les observations ont cependant montré la présence d'une raie centrale dite de RAYLEIGH non prévue par BRILLOUIN. Le rapport de l'intensité I_c de la raie centrale sur les intensités combinées 2I_β des raies du doublet peut être relié aux chaleurs spécifiques à pression et à volume.

me constant et aux compressibilités isotherme et adiabatique β_T et β_S (48)

$$\text{par : } \frac{I_c}{2T_B} = \frac{C_p - C_v}{C_v} = \frac{\beta_T - \beta_S}{\beta_S} \quad (32A)$$

Le perfectionnement actuel des lasers, permettant de hautes intensités et de faibles largeurs de raies, rend possible des expériences extrêmement fines. Les théories du couplage entre le rayonnement laser et les liquides (par ex. 3,191) devraient alors être revues et testées.

Des mesures du rapport $\frac{I_c}{2T_B}$ ont été effectuées par PETICOLAS et AL. (139) sur du polyéthylmethacrylate, après qu'ils aient constaté le succès de cette technique pour l'étude de transition du second ordre dans les solides. Le rapport $\frac{I_c}{2T_B}$ diminue avec la température et enregistre une brutale discontinuité à $61,4 \pm 0,5^\circ\text{C}$, alors que les valeurs reportées pour T_g sont voisines de 63°C . Contrairement aux autres techniques où la transition apparaît sur un large intervalle de température (une vingtaine de degrés pour la chaleur spécifique), le changement de $\frac{I_c}{2T_B}$ se produit sur une largeur de 2 à 3°C , ce qui fait de la diffusion de la lumière un procédé de haute précision pour déterminer T_g .

La théorie classique de la diffusion de la lumière, élaborée par EINSTEIN et SMOLUCHOWSKI (48), utilise une division de l'échantillon en petits éléments de volume, assez grands pour contenir beaucoup de molécules, mais également petits comparés à la longueur d'onde de la lumière. On peut noter la similitude de cette division en petits volumes avec celle d'un liquide surfondu en petites "régions de réarrangement coopératif" de la théorie d'ADAM et GIBBS. Cependant, il n'existe pas, à l'heure actuelle, de valeur numérique de la dimension des régions d'ADAM et GIBBS, même si certaines extrapolations de résultats expérimentaux nous ont montré qu'un petit nombre de carbones (une trentaine) intervient dans un mouvement coopératif au voisinage de T_g . Par ailleurs, nous n'avons pas trouvé dans la littérature de valeurs numériques sur la dimension des petits éléments de volume de la théorie d'EINSTEIN et SMOLUCHOWSKI.

La détection de transitions sous-vitreuses dans les polymères amorphes a d'autre part été faite par GUILLET et AL. (87) qui utilisaient la même technique. Ces auteurs mesurent l'intensité absolue de diffusion RAYLEIGH à angle fixe en fonction de la température. Des pics de cette intensité apparaissent à deux températures ; on peut les relier

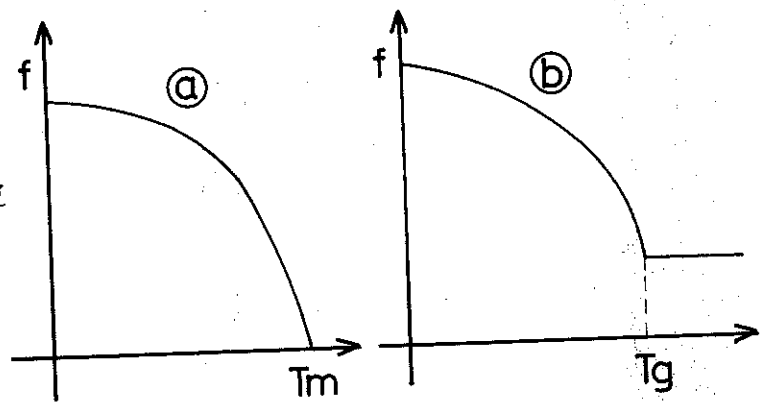
directement aux pics de relaxations trouvés par mesures rhéologiques. Cet effet reporté pour le polyméthylmétacrylate a été trouvé de la même façon par les auteurs dans le polyéthylméthacrylate et le polystyrène.

5° Effet Mössbauer

Cet effet a été utilisé récemment par REICH et MICHAELI (153) pour étudier les polymères dans la région de la transition vitreuse. Cette technique consiste à mesurer l'émission γ de longueur d'onde λ d'atomes de fer. Un facteur f , qui représente la proportion d'atomes émettant sans recul, est défini et est relié au carré moyen $\langle x^2 \rangle$ du déplacement vibrationnel de l'atome Mössbauer par la formule :

$$\text{Log } f = - \frac{\langle x^2 \rangle}{\lambda^2} \quad (33A)$$

Il est possible d'insérer une certaine quantité d'atomes de fer dans une matrice solide de telle sorte que l'atome Mössbauer soit assez fortement lié au réseau. Les courbes $f(T)$ sont ainsi tracées pour un cristal (fig. a ci-contre) où f s'annule au point de fusion. La différence entre cette courbe et celle tracée pour le polyacrylonitrile par REICH et MICHAELI (fig. b) est immédiate. Celle-ci montre qu'un liquide en surfusion au voisinage de T_g conserve encore une fraction d'atomes émettant sans recul, contrairement aux liquides à faible viscosité.



Outre la détermination de T_g qui est trouvée en bon accord avec le résultat des mesures classiques (dilatométrie), l'intérêt de cette technique réside dans l'étude des phénomènes de vibration au voisinage de T_g . En effet, la théorie de GIBBS et DI MARZIO suppose que les degrés de liberté de vibration n'interagissent pas avec les états de translation et de rotation, de telle sorte que la fonction de partition de configuration puisse être calculée indépendamment de la fonction de partition totale. Or, pour un solide de DEBYE, le facteur f peut être relié

à la température de DEBYE par la formule :

$$f = \exp \left\{ - \left[\frac{3}{2} \frac{E_n}{k\theta} \left(1 + 4 \left(\frac{T}{\theta} \right)^2 \int_0^{\theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right) \right] \right\} \quad (34A)$$

Dans le cas des polymères, une température θ du type DEBYE peut être calculée à partir de la courbe $f(T)$. Cette température θ caractérise l'excitation acoustique de la matrice amorphe près de T_g . Pour deux échantillons du polymère étudié par les auteurs, les valeurs numériques sont $\theta = 97^\circ \text{ K}$ et $T_g = 270^\circ \text{ K}$; $\theta = 85^\circ \text{ K}$ et $T_g = 265^\circ \text{ K}$. La corrélation n'est pas immédiate, mais il n'en reste pas moins que l'effet Mössbauer est à notre connaissance le seul outil permettant d'étudier la dynamique de vibration d'un polymère au voisinage de T_g .

6° Techniques diverses

De nombreuses autres techniques ont été utilisées pour la détermination de T_g . Nous pouvons citer "l'analyse thermo-optique" de KOVACS et HOBBS⁽¹⁰⁷⁾ qui permet de détecter les transitions vitreuses et de fusion dans des hauts polymères, amorphes ou semi-cristallins. Cette méthode a été développée à partir de la constatation des variations de la biréfringence (propriété d'un corps d'avoir deux indices de réfraction) observée durant le chauffage ou le refroidissement d'un échantillon. Les ultrasons peuvent être également utilisés dans les mêmes conditions que les mesures mécaniques (cf II 3°)⁽¹¹⁴⁾.

La diffusion des rayons X aux petits angles (par exemple $2\theta < 1^\circ$) permet de mettre en évidence les variations de densité⁽⁷⁰⁾. Si l'amplitude du pic de diffraction qui est fonction de la densité, est tracée en fonction de la température, il apparaît à T_g un net changement de pente dû à la brutale variation du coefficient d'expansion thermique. D'autres phénomènes, tels que la durée de vie moyenne de porteurs dans le polystyrène⁽¹⁷⁹⁾ ou la "distance de saut" de porteurs, déterminée à partir de la mesure de la conduction ionique du polychlorure de vinyle⁽¹⁰⁸⁾, ont été avancés comme pouvant permettre une détermination de T_g . Il existe aussi diverses méthodes plus industrielles que physiques pour déterminer T_g . Par exemple, l'apparition ou la disparition de craquelures au voisinage de T_g observées à l'aide d'un microscope optique a été citée comme technique de mesure de T_g ⁽¹⁵⁶⁾.

7° Conclusion : critère de détermination de Tg

L'absence de critère universel pour fixer Tg se fait fortement sentir dans les domaines théoriques et expérimentaux. Sur le plan théorique, il n'existe pas une unanimité des modèles permettant de définir Tg. La théorie du volume libre propose qu'un liquide se trouve à la température Tg lorsque la fraction f de volume libre atteint une valeur critique f_g , qui peut varier de 0.025⁽¹⁹⁵⁾ à 0.037⁽⁶⁴⁾. TURNBULL⁽¹⁹⁰⁾ propose que Tg soit atteint lorsque la viscosité d'un liquide atteinte 10^{13} Poises. (A la température ambiante, la viscosité de l'air est $\sim 10^{-3}$ P ; l'eau, 10^{-2} P ; une huile lubrifiante, 10 P ; la poix, 10^7 P). Ce critère a donné des résultats en assez bon accord avec ceux d'autres techniques^(33,68). De même que le volume libre critique, les autres critères tels l'entropie de configuration critique⁽²⁾, l'enthalpie⁽⁸⁴⁾ se heurtent à la difficulté d'un calcul quantitatif correct.

Expérimentalement, la largeur de la transition ne permet pas de trouver directement une valeur fixe de Tg. Ainsi Tg est déterminée par l'intersection des courbes du volume spécifique, de l'entropie ou de l'enthalpie en fonction de la température. On procède de même à partir du rapport f d'atomes émettant sans recul de l'effet Mössbauer, ou de tout paramètre influencé fortement par le passage de l'état solide à l'état liquide. Il faut noter que la conductivité thermique⁽¹⁰³⁾ ne constitue pas, en général, un tel paramètre. L'étroitesse de la transition mise en évidence par l'effet laser (diffusion de la lumière) est particulièrement remarquable dans ces conditions. La très bonne définition expérimentale de Tg qu'elle autorise pourrait conduire peut-être à une meilleure définition théorique.

III - RAPPEL DES FORMULES DEVELOPPEES DES POLYMERES CITES

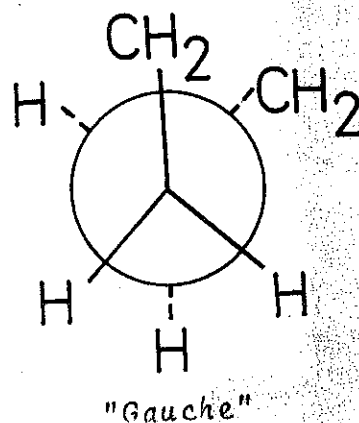
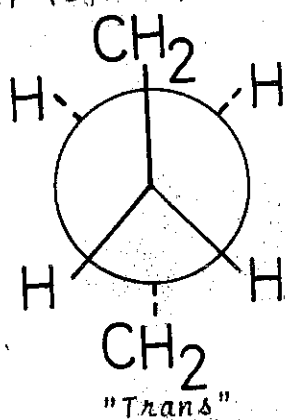
NOM	FORMULE	ABRE- VIATION	T _g (K)
Polyéthylène	$(-\text{CH}_2-)_n$	PE	?
Polypropylène	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PPA	260
Polybutène - 1	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PB	250
Polypentène - 1	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PPe	236
Polyhexène - 1	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PH	215
Poly (4-méthyl pentène-1)	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{CH}- \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH}_3 \quad \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	P4MP1	305
Polyméthylacrylate	$\left(\begin{array}{c} -\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{array} \right)_n$	PMA	273

NOM	FORMULE	ABREVIATION	T _g (K)
Polyméthyl méthacrylate	$\left(-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{C} - \\ \\ \text{C} = \text{O} \\ \\ \text{O} - \text{CH}_3 \end{array} - \right)_n$	PMMA (Plexiglass)	380
Polystyrène	$\left(-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} - \\ \\ \text{C} = \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \\ \\ \text{CH} \end{array} - \right)_n$	PS	375
Polychlorure de vinyle	$\left(-\text{CH}_2 - \begin{array}{c} \text{CH} - \\ \\ \text{Cl} \end{array} - \right)_n$	PVC	355
Polytétrafluoro- éthylène	$\left(-\text{CF}_2 - \right)_n$	PTFE (Teflon)	700
Polyorganosi- loxane	$\left(\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{Si} - \text{O} - \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} - \right)_n$	Silicone	148
Diéthyl phtalate	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{C} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} = \text{C} - \text{COOC}_2\text{H}_5 \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{C} \end{array}$	-	180
Terphényl	$\begin{array}{c} \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} = \text{CH} \\ \\ \text{C} = \text{C} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} = \text{CH} \quad \text{CH} = \text{CH} \\ / \quad \backslash \\ \text{CH} \quad \text{C} \\ \backslash \quad / \\ \text{CH} = \text{CH} \end{array}$	-	242

IV - DEFINITIONS

- Colonne à gradient : Dispositif nécessaire pour mesurer la densité. Deux liquides miscibles remplissent une colonne réglée en température. A l'équilibre un gradient de densité s'établit de bas en haut de la colonne. La densité de l'échantillon à mesurer est déterminée par sa position relativement à des billes de densité étalonnée en suspension dans la solution (cf. III, 1°, 2^{ème} partie).

- Conformation trans-gauche : La disposition relative des segments d'une chaîne ne s'effectue pas au hasard. Sur le schéma ci-dessous, un segment est représenté perpendiculairement au dessin. Les segments voisins ont trois positions d'équilibre possibles qui correspondent au nombre de valence moins 1 de l'atome de carbone. Parmi ces trois positions, l'une (trans) est de plus faible énergie que les deux autres (gauche) (cf. II, 3°, 1^{ère} partie).



- Encombrement stérique : Ce terme désigne le volume occupé par un atome ou un groupe d'atomes. Si l'on compare par exemple le polyhexène et le polystyrène, le branchement latéral est un C_4H_9 dans le premier et un groupe phényle C_6H_5 dans le second. Ce dernier groupe est, à longueur à peu près égale, bien plus encombrant que le C_4H_9 , ce qui entraîne une température de transition vitreuse bien plus élevée pour le polystyrène (~ 260 K) (cf. III, 1°, 1^{ère} partie).

- Fluides newtoniens et non-newtoniens : voir appendice 1.

- Isomérisie de position : deux polymères peuvent avoir la même formule chimique globale, mais des formules développées différentes. Ceci est dû soit à la structure chimique (le polyhexène et le poly(4-méthyl pentène-1) sont des isomères de formule C_6H_{12} . Voir appendice III), soit à la méthode de polymérisation (isomérisie "tête-queue" provoquée par l'arrangement des monomères les uns par rapport aux autres).

- Masse moléculaire en nombre : soit N_i le nombre de macromolécules d'un polymère ayant i motifs et une masse M_i , la masse moléculaire moyenne en nombre s'écrit :

$$\overline{M_n} = \frac{\sum_i M_i N_i}{\sum_i N_i}$$

Cette masse peut être déterminée par osmométrie (cf III, 1°, 2ème partie) : dans un récipient fermé, du solvant pur est séparé par une membrane semi-perméable d'une solution de polymère. Le solvant a tendance à diluer la solution en traversant la membrane et il apparaît une "pression osmotique" dans la partie du récipient contenant la solution. Cette pression est reliée à la masse moléculaire en nombre.

- Masse moléculaire en poids : Celle-ci est définie par l'expression :

$$\overline{M_p} = \frac{\sum_i N_i M_i^2}{\sum_i N_i M_i}$$

Par une manipulation de diffusion de la lumière (cf. Appendice II, 4°), le rapport de RAYLEIGH de l'intensité du faisceau diffusé à celle du faisceau incident est déterminé. Ce rapport est relié à la masse moléculaire en poids.

- Mouvement coopératif : dans un composé macromoléculaire, tout mouvement d'un segment du squelette entraîne celui d'un autre segment. En ce sens, tout mouvement est coopératif. Cependant on entend de façon usuelle par mouvement coopératif, le mouvement d'un nombre important d'atomes comme cela se produit au voisinage de la transition vitreuse, (ch. appendice I, 2°, et références (2, 186)).

- Polydispersité (ou polymolécularité) : C'est le rapport des masses moléculaires en poids et en nombres qui décrit la distribution des longueurs de chaînes dans un polymère.
- Stéréorégularité : voir III, 1°, 1ère partie.
- Tacticité (isotacticité, syndiotacticité et atacticité) : voir III, 1°, 1ère partie.
- Viscosité intrinsèque : la viscosité η d'une solution polymère/solvant est mesurée pour diverses concentrations c du polymère. Si η_1 désigne la viscosité du solvant, la viscosité intrinsèque $[\eta]$ est donnée par l'expression :

$$[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{\eta - \eta_1}{\eta_1 c}$$

La viscosité intrinsèque traduit la viscosité d'une macromolécule isolée. Il faut noter qu'elle dépend du solvant utilisé (86, 219, 216).

V - PROGRAMMES DE CALCUL (ALGOL)

Les programmes suivants ont été utilisés sur la machine CII 510 du laboratoire.

Programme 1 : Calcul de l'entropie et de l'enthalpie à partir de la courbe de chaleur spécifique $C_p(T)$.

Entrée des données : - ruban perforé,
Sortie des résultats : - bande magnétique,
- imprimante (option CLE (1)).

Programme 2 : Calcul des fonctions de DEBYE D_1 et D_3

Entrée des données : - ruban perforé,
Sortie des résultats : - ruban perforé,
- imprimante (option CLE (3)).

Programme 3 : Calcul de la variation de la température de coupure Θ_1 du continuum linéaire avec T . Recherche du nombre de modes entraînant la valeur de Θ_1 la plus invariante avec T .

Entrée des données : - ruban perforé,
- clavier (option CLE (2)).
Sortie des résultats : - imprimante,
- imprimante (option CLE (5)).

Programme 4 : Calcul de la chaleur spécifique à volume constant C_v à partir d'une distribution constante de modes de vibration. Pour un nombre de modes donné, le programme cherche automatiquement les valeurs de Θ_1 qui permettent de retrouver C_v dans la plus grande gamme de température possible.

Entrée des données : - ruban perforé,
- bande magnétique
- ruban perforé (option CLE (7)).

Calcul manuel : (option CLE (6)).

Comparaison des C_v expérimentale et calculée
Entrée manuelle du nombre de modes (option CLE (5)).
Entrée de nouvelles données au clavier (option CLE (2)).

Sortie des données numériques (option CLE (4)).
Sortie de la qualité du fit (option non CLE (4)).

Calcul automatique (option non CLE (6)).

Entrée des données supplémentaires : - bande perforée,
Sortie des résultats : - imprimante,
- bande magnétique
(option CLE (7)).

Autres programmes : Il existe deux autres programmes non automatiques permettant de calculer la chaleur spécifique C_v à partir d'une distribution constante de modes ne commençant pas à une fréquence nulle, et à partir d'une distribution de modes de TARASSOV (cf. IV, 2°, 1ère partie, et IV, 2ème partie).

PROGRAMME 1

'DEBUT' 'COMMENTAIRE'

CHALEUR SPECIFIQUE A PRESSION ET A VOLUME CONSTANT
ENTROPIE ET ENTHALPIE

```

'ENTIER' I, N;
'REEL' RO, MM, ALPHA, BETA, NU, A, B, TG, LONG;
'TABLEAU' BAN.(1:6).;
'ENTIER' 'TABLEAU' FE.(1:1).;
LIRE(N);
FE.(1).:=65535;
REBO(2);
'DEBUT'
'TABLEAU' T.(1:N)., TMOY.(1:N)., CP.(1:N)., S.(1:N)., H.(1:N).;
LIRE(RO, MM, ALPHA, BETA, NU, TG, LONG);
NODO: PAUSE(2);
'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'
'DEBUT' LIRE(T.(I)., CP.(I).);
          CP.(I).:= (CP.(I). * MM) / LONG;
'FIN';
EXL(<||| CHALEUR SPECIFIQUE ENTROPIE ENTHALPIE DU POLYHEXENE|||>)
      ;IMPR;

EXL(<  TEMP      CP      S
      H          TMOY>);IMPR;
'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N-1 'FAIRE'
'DEBUT' S.(1).:=0.0;
          H.(1).:=0.0;
          'SI' (CP.(I+1)/T.(I+1).) - (CP.(I)/T.(I).) 'SUG' 0 'ALORS'
          A:= (1/2) * ((CP.(I+1)/T.(I+1).) - CP.(I)/T.(I).) *
          (T.(I+1). - T.(I).) + CP.(I) * (T.(I+1). - T.(I).) / T.(I).
          'SINON'
          A:= (1/2) * ((CP.(I)/T.(I).) - (CP.(I+1)/T.(I+1).)) *
          (T.(I+1). - T.(I).) + CP.(I) * (T.(I+1). - T.(I).) / T.(I).;
          S.(I+1).:=S.(I).+A;

          'SI' CP.(I+1). - CP.(I). 'SUG' 0 'ALORS'
          B:= (1/2) * (CP.(I+1). - CP.(I).) * (T.(I+1). - T.(I).) +
          CP.(I) * (T.(I+1). - T.(I).)
          'SINON'
          B:= (1/2) * (CP.(I). - CP.(I+1).) * (T.(I+1). - T.(I).) +
          CP.(I) * (T.(I+1). - T.(I).);
          H.(I+1).:=H.(I).+B;
          TMOY.(I+1).:= (1/2) * (T.(I+1). + T.(I).);
          'SI' CLE(1) 'ALORS' 'DEBUT'
          EXF(14, 8, T.(I)., CP.(I)., CP.(I)., S.(I)., H.(I)., TMOY.(I).);
          IMPR; 'FIN';
          BAN.(1).:=T.(I).;
          BAN.(2).:=CP.(I).; BAN.(3).:=CP.(I).; BAN.(4).:=TMOY.(I).;
          BAN.(5).:=S.(I).; BAN.(6).:=H.(I).;
          ECBA(2, BAN);

'FIN';
ECBA(2, FE);
REBO(2);
'FIN';

```

'FIN';

#

PROGRAMME 2

'DEBUT'

```

'ENTIER' I, N, AT, P, Q, G, H, V, W, J, M, F; 'ENTIER' 'TABLEAU' FE.(1:1).;
'REEL' Z, ZPAS, ZMAX, E1, E3, EP1, R, TA1, TA3, TMIN, REF1, REF3,
ECL, EC3, P1, P3, L, S, A, X1, X3, EX1, EX3, EXPJ, EXPA, Y1, CP1, SPE1, EPS1,
EPAQ, EP1Q, AL1, AL3, Y, YPAS, YMAX, EXPY, EXPS;
F:=500;
'DEBUT' 'TABLEAU' EPMAX, EPMIN.(1:20,1:20)., BAN.(1:3)., D1, D3.(0:100).;
N:=2;
'DEBUT' 'TABLEAU' T, CP, SPE, EPS.(1:N).; TMIN:=$20;
LIRE(AT, R, REF1, REF3, ECL, EC3, TMIN);
'POUR' M:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' F 'FAIRE'
'DEBUT' AL1:=(REF1+ECL)*M/F; AL3:=(REF3+EC3)*M/F;
ZPAS:=AL1/(TMIN*100.0); YPAS:=AL3/(TMIN*100.0);
ZMAX:=AL1/TMIN; YMAX:=AL3/TMIN;
E1:=(ZPAS2*EXP(ZPAS)/((EXP(ZPAS)-1)2)*ZPAS-(ZPAS2*EXP(ZPAS)
/((EXP(ZPAS)-1)2-1)*ZPAS/2)/ZMAX;
E3:=3*(YPAS4*EXP(YPAS)/((EXP(YPAS)-1)2)*YPAS/2)/(YMAX3);
'POUR' J:=2 'PAS' 1 'JUSQUA' 100 'FAIRE'
'DEBUT' Z:=ZPAS*J; Y:=YPAS*J;
EXPJ:=EXP(Z); EXPY:=EXP(Y);
EXPA:=EXP(Z-ZPAS); EXPS:=EXP(Y-YPAS);
E1:=E1+(Z2*EXPJ/((EXPJ-1)2)*ZPAS-(Z2*EXPJ/((EXPJ-1)2
-(Z-ZPAS)2*EXPA/((EXPA-1)2))*ZPAS/2)/ZMAX;
E3:=E3+3*(Y4*EXPY/((EXPY-1)2)*YPAS-(Y4*EXPY/((EXPY-1)2
-(Y-YPAS)4*EXPS/((EXPS-1)2))*YPAS/2)/(YMAX3);
'FIN'; 'SI' CLE(3) 'ALORS'
'DEBUT' EXF(14, 0, ZMAX, E1, YMAX, E3); IMPR; 'FIN';
EXF(14, 0, ZMAX, E1, YMAX, E3); PERF;
'FIN';
'FIN';
'FIN';
'FIN';

```

'FIN';

#

PROGRAMME 3

```

'DEBUT' 'COMMENTAIRE' SPECTRE DE VIBRATION
PARAMETRES: NOMBRE DE MODES
INVARIANCE DE TETA;
'ENTIER' I, N, F, M, P;
'REEL' R, NO, ON, RI, CRI, A, B, C, TAM, TST, ECM;
LIRE(F);
'DEBUT' 'TABLEAU' Z, DI.(0:F).;
LIRE(N);
'DEBUT' 'TABLEAU' T, CV, CR, EC, TA.(1:N).;
'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'
LIRE(T.(I), CV.(I).); DI.(0):=1.0;
'POUR' M:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' F 'FAIRE'
LIRE(Z.(M), DI.(M), NO, ON); LIRE(R, RI);

PRO: 'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'
'DEBUT' CRI:=CV.(I)/(RI*R); P:=10000;
'SI' CRI 'SUP' 1 'ALORS
'DEBUT' EXL(<||DI SUP 1 MODIFIER 3RI||>); IMPR; 'ALLERA' NOD
'FIN';
'SI' CRI 'INF' 0.22 'ALORS' TST:=3.28987/CRI 'SINON'
'DEBUT'
'POUR' M:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' F-1 'FAIRE'
'DEBUT' 'SI' M 'SUP' P 'ALORS' 'ALLERA' NON;
'SI' CRI-DI.(M) 'SUP' 0 'ALORS'
'DEBUT' A:=ABS(CRI-DI.(M).); P:=M-1; 'FIN';
NON:
'FIN';
TST:=Z.(P)+(CRI-DI.(P).)*(Z.(P+1)-Z.(P).)/(DI.(P+1)-DI.(P).);
'FIN';
TA.(1):=TST*T.(1).;
'FIN'; C:=0.0;
'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE' C:=TA.(I).+C;
TAM:=C/N; ECM:=0.0;
'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'
'DEBUT' EC.(I):=ABS(TA.(I).-TAM);
'SI' EC.(I) 'SUP' ECM 'ALORS' ECM:=EC.(I).;
'SI' CLE(5) 'ALORS' EXF(14,8,T.(I),EC.(I),TA.(I).); IMPR;
EXL(<||TAM >); EXF(14,8,TAM); EXL(< ECM >); EXF(14,8,ECM); IMPR;
'FIN';
NODO: PAUSE(2);
'SI' CLE(2) 'ALORS' 'DEBUT' EXL(<||RI||>); IMPR; LICLAV(RI); EXL(<||I||>); IMPR; 'FIN'
'SINON' LIRE(RI);
'ALLERA' PRO;
'FIN';
'FIN';
'FIN';
#

```

PROGRAMME 4

'DEBUT'

```

'ENTIER' I, N, J, M, F, K, L, P, B, C, V;
'ENTIER' 'TABLEAU' FE.(1:1).;
'REEL' Z, ATMAX, ZP1, ZP3, E1, ZMAX, R, AN1, TAL, TP, TMIN, AT,
X1, EX1, EX3, EXPJ, TI, CPI, EPS1, YMAX, TD, Q, TE;
'TABLEAU' BAN.(1:4).;
FE.(1).:=65535;
LIRE(F, ZP1);
'DEBUT' 'TABLEAU' DL.(0:F).;
LIRE(N);
'DEBUT' 'TABLEAU' T, CP, SPE, EPS.(1:N).;
LIRE(AT, R, Q, TE); 'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'
'DEBUT' LIRE(T.(1)., CP.(1).); CP.(1).:=CP.(1).-Q*R*(TE/T.(1).)12/EXP(TE/T.(1).);
DL.(0).:=1.0; TMIN:=T.(1).; K:=1;
'FIN' ; 'SI' 'CLE(7)' 'ALORS' 'DEBUT' 'POUR' M:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' F 'FAIRE'
'DEBUT' LIRE(ZMAX, DL.(M)., YMAX, ZP3); BAN.(1).:=ZMAX; BAN.(2).:=DL.(M).;
BAN.(3).:=YMAX; BAN.(4).:=ZP3; ECBA(2, BAN);
'FIN' ; ECBA(2, FE); REBO(2);
'FIN' 'SI' 'NON' 'POUR' M:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' F 'FAIRE'
'DEBUT' LIBA(2, BAN); DL.(M).:=BAN.(2).; 'FIN' ; REBO(2);
'SI' 'CLE(6)' 'ALORS' K:=0 'SI' 'NON' 'ALLERA' ODO;
SPECTRE: EXL(<NB DE MODES>); IMPR; 'SI' 'CLE(5)' 'ALORS' LICLAV(AT) 'SI' 'NON'
EXF(14, 8, AT); IMPR; EXL(<1 TAL >); IMPR; LICLAV(TAL);
Z:=N/3; L:=ENTIER(Z); P:=2*L;
ODO;
'SI' 'K' 'EG' 1 'ALORS'
LIRE(TD, ATMAX, C);
NODO;
V:=0; B:=0; 'SI' 'CLE(6)' 'ALORS' 'ALLERA' TLINEAR; TAL:=TD; LIRE(AT);
EXL(<11 NB DE MODES _____ TETA_1 _____ NB DE FITSI>); IMPR;
TLINEAR: K:=0;
'SI' 'V' 'EG' 1 'ALORS' TAL:=TAL-1.0 'SI' 'NON' TAL:=TAL+1.0;
'POUR' I:=1 'PAS' 1 'JUSQUA' N 'FAIRE'
'DEBUT' TI:=T.(1).; CPI:=CP.(1).; X1:=TAL/TI;
J:=ENTIER(X1/ZP1);
Z:=ZP1*J;
'SI' 'X1' 'SUP' 15. 'ALORS' E1:=3.28987/X1 'SI' 'NON'
'DEBUT' 'SI' 'ABS(X1-Z)' 'INF' 6 'OU' 'J' 'EG' 0 'ALORS' E1:=DL.(J). 'SI' 'NON'
E1:=DL.(J).-(DL.(J).-DL.(J+1).)*(X1-Z)/ZP1;
'FIN' ;
SPE.(1).:=3*AT*R*E1; EX3:=Q*R*(TE/TI)12/EXP(TE/TI);
CPI:=CPI+EX3; EX1:=SPE.(1).; SPE.(1).:=SPE.(1).+EX3;
EPS1:=(CPI-SPE.(1).)/CPI;
Z:=ABS(EPS1); 'SI' 'CLE(4)' 'ALORS'
'DEBUT' 'SI' 'Z' 'INF' .02 'ALORS' EXL(< >);
EXF(14, 8, TI, CPI, SPE.(1)., EX1, EPS1); IMPR;
'SI' 'Z' 'INF' .02 'ALORS' EXL(< >);
'FIN' 'SI' 'NON'
'DEBUT' 'SI' 'CLE(6)' 'ALORS'
'DEBUT' 'SI' 'Z' 'INF' .02 'ALORS' 'DEBUT' EXL(< >); K:=K+1; 'FIN' ;
EXE(4, 1); 'SI' 'Z' 'INF' .02 'ALORS' EXL(< >);
'SI' 'CLE(6)' 'ALORS' 'DEBUT' 'SI' 'V' 'EG' 1 'ALORS' IMPR;
'SI' 'V' 'EG' 1 'OU' 'I' 'EG' 1 'ALORS' IMPR; 'FIN' ;
'FIN' 'SI' 'NON' 'SI' 'Z' 'INF' .02 'ALORS' K:=K+1; 'FIN' ;
'FIN' ; 'SI' 'CLE(6)' 'ALORS' 'DEBUT' EXL(<11 NB DE FITI>); IMPR; EXE(4, K); IMPR;
'ALLERA' END; 'FIN' ;
'SI' 'V' 'EG' 1 'ALORS' 'ALLERA' TREND;
'SI' 'K' 'SUP' B 'ALORS' B:=K; 'SI' 'K' 'SUP' B-C 'ALORS' 'ALLERA' TLINEAR; V:=1;
TREND;
'SI' 'K' 'EG' B 'ALORS' 'DEBUT' EXF(14, 8, AT, TAL, B); IMPR; 'FIN' ;

```

PROGRAMME 4 (SUITE)

```
'SI'K'SUP'D-C-2'ALORS''ALLERA'TLINEAR'SINON'
'DEBUT'TD:=TAL;'SI'AT'INF'ATMAX'ALORS''ALLERA'NODO;'FIN';
END:
'SI'CLE(6)'ALORS''DEBUT''SI'CLE(2)'ALORS''ALLERA'SPECTRE;'FIN';
'FIN';
'FIN';
```

'FIN';
#

3-C

REFERENCES

- (1) I. ABU-ISA and M. DOLE : *J. Phys. Chem.* 69, 8, 2668 (1965)
Specific Heat of synthetic high polymers. XII - Atactic and isotactic Polystyrene -
- (2) G. ADAM and J.H. GIBBS : *J. Chem. Phys.* 43, 1, 139 (1965)
On the temperature dependence of cooperative relaxations properties in glass-forming liquids.
- (3) N.K. ATLAWADI, B.J. BERNE and D. FORSTER : *Phys. Rev. A* 3, 4, 1472 (1971), Light scattering from shear waves : the role of angular momentum fluctuations in light scattering.
- (4) G. ALLEN : *J. de Phys. Col.* : C5A, 32, 305 (1971)
Side-group motion in polymers.
- (5) C.A. ANGELL and E.J. SARE : *J. Chem. Phys.* 52, 3, 1058 (1970)
Glass-forming composition regions and glass transition temperatures for aqueous electrolyte solutions.
- (6) C.A. ANGELL : *J. Chem. Ed.* 47, 8, 583 (1970)
The data gap in solution chemistry.
- (7) C.A. ANGELL and J. WONG : *J. Chem. Phys.* 53, 5, 2053 (1970)
Structure and glass transition thermodynamics of liquid zinc chloride.
- (8) C.A. ANGELL and D.B. HELPHREY : *J. Phys. Chem.* 75, 15, 2306 (1971)
Corresponding states and the glass transition for alkali metal nitrates.
- (9) C.A. ANGELL and K.J. RAO : *J. Chem. Phys.* 57, 1, 470 (1972)
Configurational excitations in condensed matter and the "Bond lattice" model for glass transition.
- (9^A) O.L. ANDERSON in "Physical acoustics" Vol. III B p. 90 Masson- Paris (1965).
- (10) P.W. ANDERSON, B.I. HALPERIN and C.M. VARMA : *Phil. Mag.* 25, 1, 1 (1972), Anomalous low temperature thermal properties of glasses and spin glasses.
- (11) A. AXMANN, W. GRISLER and T. SPRINGER : in "The physics of selenium and tellurium" W.C. Cooper Ed. Pergamon Press - Oxford (1969)
- (12) V. BARES and B. WUNDERLICH : *J. Polymer Sci. A1*, 11, 2, 397 (1973)
A discussion of $C_p - C_v$ of crystalline polyethylene.
- (13) V. BARES and B. WUNDERLICH : *J. Polym. Sci. A2*, 11, 861 (1973)
Heat capacity of molten polymers.
- (14) V. BARES and B. WUNDERLICH : *J. Polym. Sci. A2*, 11, 1301 (1973)
Interpretation of the heat capacity of polymer melts.
- (15) R.E. BARKER : *J. Appli. Phys.* 38, 11, 4234 (1967)
Grüneisen number for polymeric solids.

- (16) C.L. BEATTY and F.E. KARASZ : IUPAC Meeting on Macromolecules - Helsinki (July 1972), Calorimetric studies of bulk polymers.
- (18) J.A. BEATTIE : J. Math. and Phys. 6, 1 (1926), 6 places tables of the Debye energy and specific heat function.
- (19) A. BERTON and J.C. LASJAUNIAS : Phys. Stat. Sol. (b), 55, K79 (1973) Specific heat of polycrystalline selenium between 4,2 and 30 K.
- (20) A.B. BESTUL and S.S. CHANG : J. Chem. Phys. 40, 3731 (1964) Excess entropy at glass formation.
- (21) F.J. BOERIO and D.D. CORNELL : J. Pol. Sci. A2, 11, 2, 391 (1973) Heat capacity of polyoxymethylene.
- (22) A. BONDI : Physical properties of molecular crystals, liquids and glasses - John Wiley - New-York (1968).
- (23) J. BOURDARIAT, J. CHAUSSY, A. BERTON, J. ODIN et M. PINERIX : C.R. Acad. Sci. 274B, 190 (1972) - Mise en évidence d'une anomalie de chaleur spécifique au niveau des pics de relaxation δ et γ dans le polyhexène - 1 -
- (24) J. BOURDARIAT, A. BERTON, J. CHAUSSY, R. ISNARD and J. ODIN : Polymer 14, 167 (1973), Influence of cooling rate on the heat capacity and thermal transitions of amorphous polyhexene - 1 -
- (25) J. BOURDARIAT, R. ISNARD and J. ODIN : J. Pol. Sci. Heat capacity of amorphous polyhexene - 1 - Intramolecular vibrational contribution to Cv below the glass transition.
- (26) J. BOURDARIAT, R. ISNARD and J. ODIN : IUPAC symposium on macromolecules. Aberdeen 10 - 14 Sept. 1973. Thermal properties of polypentene - 1 and polyhexene - 1 -
- (27) J. BOURDARIAT, J. le G. GILCHRIST, R. ISNARD and J. ODIN : soumis à J. Chem. Phys. Vibrational motions in poly (α -olefins).
- (28) R.F. BOYER and R. SIMHA : Polym. Let. 11, 1, 331 (1973) Relation between expansion coefficient and glass temperature : a reply.
- (29) R.F. BOYER : Macromolecules : 6, 288 (1973) Glass temperatures of polyethylene
- (30) M.G. BROADHURST : J. Res. NBS 67A, 3, 233 (1963) Thermodynamic properties of PE predicted from paraffin data.
- (31) M.G. BROADHURST and F.I. MOPSIK : J. Chem. Phys. : 55, 8, 3708 (1971) Vibrational frequency spectrum for polymers.
- (32) A.J. BRUNNER : Polym. Let. 10, 5, 379 (1972) X-Ray diffraction pattern of PVC.
- (33) M.R. CARPENTER, D.B. DAVIES and A.J. MATHESON : J. Chem. Phys. 46, 7, 2451 (1967). Measurement of the glass transition of simple liquids.
- (34) R.G. CHAMBERS : Proc. Phys. Soc. 78, 941 (1961) The inversion of specific heat curves.

- (35) S.S. CHANG, J.A. HORMAN and A.B. BESTUL : J. Res. NBS 71A, 4, 293 (1967), Heat capacities and related thermal data for Diethyl Phtalate crystal, glass and liquid to 360 K.
- (36) S.S. CHANG and A.B. BESTUL : J. Pol. Sci. A2, 6, 849 (1968) Heat capacities for atactic polystyrene of narrow molecular weight distribution to 360 K.
- (37) S.S. CHANG and A.B. BESTUL : J. Res. NBS, 75A, 2, 113 (1971) Heat capacities of cis-1, 4-polyisoprene from 2 to 360 K.
- (38) S.S. CHANG and A.B. BESTUL : J. Chem. Phys. 56, 1, 503 (1972) Heat capacities and thermodynamic properties of o-terphenyl crystal, glass and liquid.
- (39) S.S. CHANG : Amer. Chem. Soc., Div. Poly. Chem. Prepr : 13, 322 (1972), A calorimetric method for studying glass transition in highly crystalline polyethylene.
- (40) C.L. CHOY, R.G. HUNT and G.L. SALINGER : J. Chem. Phys. 52, 7, 3629 (1970), Specific heat of amorphous PMMA and PS below 4 K.
- (41) C.L. CHOY, G.L. SALINGER and Y.G. CHIANG : J. Appl. Phys. 41, 2 597 (1970), Thermal conductivity of some amorphous solid polymers below 4 K.
- (42) K.J. CLARK, A. TURNER-JONES and D.J.H. SANDIFORD : Chem. and Ind. 2010, (Nov. 24. 1962), Polyolefins with unbranched side-chain.
- (43) D. CONVARD : Thèse de 3e cycle - Lyon - 1972 - Propriétés diélectriques et mécaniques du polypentène - 1 en relation avec ses caractéristiques morphologiques.
- (44) F.A. COTTON : "Application de la théorie des groupes à la chimie" Dunod - Paris (1968).
- (45) J.M.G. COWIE and P.M. TOPOROWSKI : J. Macromol. Sci. B3(1), 81 (1969), The effect of microtacticity on the glass temperature of poly(α -methyl styrene).
- (46) J.L. CUDE and L. FINEGOLD : Rev. Sci. Instr. 42, 5, 614 (1971) Polymers at low temperatures : Increasing thermal diffusivity in specific heat measurements.
- (47) J.L. CUDE and L. FINEGOLD : Cryogenics : 394 (Oct. 1971) Specific heat of GE 7031 varnish (4-18 K).
- (48) H.Z. CUMMINS and R.W. GAMMON : J. Chem. Phys. 44, 7, 2785 (1966) Rayleigh and Brillouin scattering in liquids : The Landau - Placzek ratio.
- (49) J.A. CURRIE and M. DOLE : J. Phys. Chem. 73, 10, 3384 (1969) Specific heat of synthetic high polymers : XIII amorphous polystyrene.
- (50) J.G. CURRO : J. Chem. Phys. 56, 11, 5739 (1972) Cell model for amorphous polymers.
- (51) J.G. CURRO : J. Chem. Phys. 58, 1, 374 (1973) Calculation of Grüneisen parameters for polymers.

- (52) F.S. DAINTON, D.M. EVANS, F.E. HOARE and T.P. MELTA : *Polymer* 3, 263 (1962), Thermodynamic functions of linear high polymers :
- I - Polyoxymethylene (p. 263)
 - II - Thermodynamic functions of penton (p. 271)
 - III - Polyethylene (p. 277)
 - IV - Stereospecific poly(α -olefins) (p. 286)
 - V - Cis- and trans- 1,4- polybutadiene (p. 297)
 - VI - Polysulphones (p. 310)
 - VII - Lexan (p. 316)
 - VIII - Methylmethacrylate and polymethylmethacrylate (p. 317)
- (53) P.G. DE GENNES : Conference on "Radiation scattering by bulk polymers" - Strasbourg (24 - 26 mai 1972).
- (53^A) W. DE SORBO : *J. Chem. Phys.* 21, 7, 1144 (1953)
The specific heat of crystalline selenium at low temperatures.
- (54) E.A. DI MARZIO and J.H. GIBBS : *J. Chem. Phys.* 28, 5, 807 (1958)
Chain stiffness and the lattice theory of polymer phases.
- (55) E.A. DI MARZIO and J.H. GIBBS : *J. Pol. Sci.* 40, 121 (1959)
Glass temperatures of copolymers.
- (56) E.A. DI MARZIO and J.H. GIBBS : *J. Pol. Sci. A*, 1, 1417 (1963)
Molecular interpretation of glass temperature depression by plasticizers.
- (57) E.A. DI MARZIO : *J. Res. NBS*, 68A, 6, 611 (1964)
On the second-order transition of a rubber.
- (58) M. DOLE, W.P. HETTINGER, N.R. LARSON and J.A. WETHINGTON : *J. Chem. Phys.* 20, 5, 781 (1952), Specific heat of synthetic high polymers : I-A study of polyethylene including a statistical theory of crystallite length.
- (59) A.K. DOOLITTLE : *J. Appl. Phys.* 22, 1471 (1951).
- (60) D.E. DORMAN, E.P. OTOCKA and F.A. BOVEY : *Macromolecules*, 5, 5, 574 (1972), Carbon-13 observations of the nature of the short-chain branches in low density polyethylene.
- (61) K.R. DUNHAM, J. VANDERBERGHE, J.W.H. FABER and L.E. COUTOIS : *J. Pol. Sci. A*, 1, 751 (1963), Effect of side-chain structure on poly(α -olefin) properties.
- (62) T.R. DYKE and J.S. MUENTER : *J. Chem. Phys.* 57, 11, 5011 (1972)
Molecular beam electric deflection studies of water polymers.
- (63) A. EISENBERG and A.V. TOBOLSKY : *J. Polym. Sci.* 46, 19 (1960)
Equilibrium polymerization of selenium.
- (64) A. EISENBERG and S. SAITO : *J. Chem. Phys.* 45, 5, 1673 (1966)
Possible experimental equivalence of the Gibbs-Di Marzio and free volume theories of the glass transition.
- (65) A. EISENBERG and S. REICH : *J. Chem. Phys.* 51, 12, 5706 (1969)
Q.M. Tunneling as a viscoelastic relaxation mechanism.
- (66) A. EISENBERG and S. REICH : *J. Chem. Phys.* 53, 7, 2847 (1970)
Energy dissipation mechanism for Q.M. Tunneling in viscoelastic relaxation.

- (67) A. EISENBERG and M. SHEN : Rubber Chem. Tech. 43, 95, 156 (1970)
Recent advances in glass transitions in polymers.
- (68) G.L. FAERBER, S.W. KIM and H. EVRING : J. Phys. Chem. 74, 19, 3510
(1970), The viscous flow and glass transition temperatures of some hydrocarbons.
- (69) V.D. FRECHETTE : "Non-crystalline solids." John Wiley, New-York (1960)
p. 348.
- (70) E.W. FISCHER and F. KLOOS : Polym. Let. 8, 685 (1970)
Proof of the existence of a glass transition in the surface layers in polyethylene single crystals.
- (71) G.N. FOSTER, N. WALDMAN and R.G. GRISKEY : Pol. Eng. Sci. 131
(April 1966), Pressure-Volume-Temperature behaviour of polypropylene.
- (72) T.G. FOX and P.J. FLORY : J. Appl. Phys. 21, 58 (1950)
Second-order transition temperatures and related properties of polystyrene : I - Influence of molecular weight.
- (73) P. FULDE and H. WAGNER : Phys. Rev. Let. 27, 19, 1280 (1971)
Low temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline solids.
- (74) G.T. FURUKAWA and M.L. REILLY : J. Res. NBS 56, 5, 285 (1956)
Heat capacity of polyisobutylene from 0 to 380 K.
- (75) P. GANS : "Vibrating molecules : an introduction to the interpretation of infrared and Raman spectra", Chapman and Hall Ltd - London (1971).
- (76) G. GEE : Trans. Farad. Soc. 48, 515 (1952)
The molecular complexity of sulphur in the liquid and vapour.
- (77) G. GEE : Polymer 7, 177 (1966), The thermodynamic analysis of the effect of pressure on the glass temperature of polystyrene.
- (78) G. GEE : Contemp. Phys. 11, 4, 313 (1970),
The glassy state in polymers.
- (79) S.M. GENENSKY and G.F. NEWELL : J. Chem. Phys. 26, 3, 486 (1957)
Vibration spectrum of a chain polymer crystal.
- (80) W.F. GIAUQUE and J.W. STOUT : J. Amer. Chem. Soc. 58, 1144 (1936)
The entropy of water and the third law of thermodynamics. The heat capacity of ice from 15 to 273 K.
- (81) J.H. GIBBS and E.A. DI MARZIO : J. Chem. Phys. 28, 3, 373 (1958)
Nature of the glass transition and of the glassy state.
- (82) M. GILES and C. TERRY : Phys. Rev. Let. 22, 17, 882 (1969)
Low temperature thermal conductivity of polyethylene.
- (83) N.S. GINGRICH : Rev. Mod. Phys. 15, 1, 90 (1943)
The diffraction of X-Rays by liquid elements.
- (84) M. GOLDSTEIN : J. Chem. Phys. 39, 12, 3369 (1963), Some thermodynamic aspects of the glass transition : free volume, entropy and enthalpy theories.

- (85) M. GOLDSTEIN *J. Chem. Phys.* 51, 9, 3728 (1969), *Viscous liquids and the glass transition: a potential energy barrier picture.*
- (86) J.L. GRANDAUD, J.F. MAY, P. BERTICAT et G. VALLET : *C.R. Acad. Sci.* 273C, 500 (1971), *Contribution à l'étude du polyhexène - 1.*
- (87) J.E. GUILLET, E. DAN, R.S. MITCHELL and J.P. VALLEAN : *Nature Phys. Sci.* 234, 50, 135 (1971), *Detection of low temperature transitions in amorphous polymers.*
- (88) C.M. GUTTMAN : *J. Chem. Phys.* 56, 1, 627 (1972), *Low temperature heat capacity differences between glasses and their crystals.*
- (89) R.N. HAWARD : *J. Macromol. Sci. - Revs. Macr. Chem.* C4(2), 191 (1970) *Occupied volume of liquids and polymers.*
- (90) K.H. HELLWEGE, W. KNAPPE and P. LEHMANN : *Kolloid. Z. Z. Polym.* 183, 2, 110 (1962), *Die isotherme kompressibilität einiger amorpher und teilkristalliner hochpolymerer in temperaturbereich von 20 - 250°C und bei Drucken bis zu 2000 Kg/cm².*
- (91) N. HIRAI and H. EYRING : *J. Appl. Phys.* 29, 5, 810 (1959) *Bulk viscosity of liquids.*
- (92) N. HIRAI and H. EYRING : *J. Polym. Sci.* 37, 51 (1959) *Bulk viscosity of polymeric systems.*
- (93) K.L. HSU, D.E. KLINE and J.N. TOMLISON : *J. Appl. Pol. Sci.* 9, 3567 (1965), *Thermal conductivity of polytetrafluoroethylene.*
- (94) T. ISHINABE and K. ISHIKAWA : *Jap. J. Appl. Phys.* 8, 11, 1291 (1969) *A quasi-lattice model of amorphous polymers.*
- (95) T. ISHINABE : *J. Phys. Soc. Jap.* 30, 4, 1022 (1971), *A molecular theory of the thermal transitions in polymers: I - (p. 1022) - II - (p. 1029).*
- (96) R. ISNARD, J. BOURDARIAT et J. ODIN : "Influence de l'oxydation sur les relaxations diélectriques β et γ du polyéthylène" (à paraître).
- (97) F.E. KARASZ, H.E. BAIR and J.M. O'REILLY : *J. Phys. Chem.* 69, 8, 2657 (1965), *Thermal properties of atactic and isotactic polystyrene.*
- (98) F.E. KARASZ and W.J. MACKNIGHT : *Macromolecules* 1, 6, 537 (1968) *The influence of stereoregularity on the glass transition temperatures of vinyl polymers.*
- (99) F.E. KARASZ, H.E. BAIR and J.M. O'REILLY : *Polymer* 8, 547 (1968) *Thermodynamic properties of poly(4-methylpentene-1).*
- (100) W. KAUFMANN : *Chem. Revs.* 43, 219 (1948), *The nature of the glassy state and the behaviour of liquids at low temperatures.*
- (101) W. KANGMANN and H. EYRING : *J. Am. Chem. Soc.* 62, 3113 (1940).
- (102) V. KIRIEV : *Cours de Chimie-Physique.* Ed. Mir Moscou (1968).
- (103) D.E. KLINE and D. HANSEN : *Techniques and methods of polymer evaluation. Vol. 2: thermal characterization techniques, chap. V - Marcel Dekker - New-York (1970).*

- (104) J.V. KOLESKE and R.D. LUNDBERG : J. Pol. Sci. A2, 10, 323 (1972)
Lactone polymers : IV - Glass transition temperatures of monomeric lactones and their polymers.
- (105) A.J. KOVACS : Fortshr. Hochpolym. Forsch 3, 394 (1963)
Transition vitreuse dans les polymères amorphes - Etude phénoménologique.
- (106) A.J. KOVACS : Rheologica Acta. 5, 4, 262 (1966). Applicability of the free volume concept on relaxation phenomena in the glass transition range.
- (107) A.J. KOVACS and S.V. HOBBS : J. Appli. Pol. Sci. 16, 301 (1972)
Optical detection of thermal transitions in high polymers.
- (108) M. KOSAKI, K. SUGIYAMA and M. IEDA : J. Appl. Phys. 42, 9, 3388 (1971). Ionic jump distance and glass transition of polyvinyl chloride.
- (109) S. KRIMM : Adv. Polym. Sci. 2, 140 (1960)
Infrared spectra of high polymers : F-Polystyrene.
- (110) S.F. KURATH, E. PASSAGLIA and R. PARISER : J. Appl. Phys. 28, 4 499 (1957). Dynamic mechanical properties of polyhexene-1.
- (111) L. LANDAU et E. LIFCHITZ : "Mécanique quantique" ch. XII et XIII Ed. Mir - Moscou (1967).
- (112) J.C. LASJAUNIAS and R. MAYNARD : J. Non-Cryst. Sol. 6, 101 (1971)
Analysis of the specific heat and thermal conductivity of vitreous selenium above 1 K.
- (113) J.C. LASJAUNIAS : Thèse d'Etat - Grenoble (1973)
Propriétés de quelques systèmes vitreux simples à basse température.
- (114) P. LISSAC : Thèse d'Etat - Lyon (1970). Propriétés viscoélastiques des polyéthylènes aux fréquences ultrasonores en relation avec leur structure et leur morphologie.
- (115) D.W. MC CALL, D.C. DOUGLASS and D.R. FALCONE : J. Chem. Phys. 50, 9, 3839 (1969). Molecular motion in o-terphenyl.
- (116) P.M. MC CONNELL, D.E. DANNEY and J.B. KIRGIS : J. Appl. Phys. 41, 13, 5066 (1970). Thermoelastic expansion and creep of polyethylene terephthalate and polypyromellitimide and polyethylene terephthalate fibers from 20 to 295 K.
- (117) N.G. MC CRUM, B.E. READ and G. WILLIAM : Anelastic and dielectric effects in polymeric solids. John Wiley. New-York (1967).
- (118) T.R. MANLEY : Polymer 8, 148 (1968). The detection of transitions points of polymers by comparative thermal diffusivity measurements
- (119) B. MARTIN : Polymer 10, 287 (1970). On a common misunderstanding in the measurement of thermal diffusivity.
- (120) J.R. MARTIN and J.K. CRILLHAM : J. Appl. Pol. Sci. 16, 2091 (1972)
Amorphous polyolefins : a relationship between molecular structure submolecular motion and mechanical behaviour.
- (121) P. MEARES : Polymers - Structure and bulk properties. Chap. X - D. Van Nostrand Co. London (1965).

- (122) T. MIAZAWA : J. Pol. Sci. C, 7, 59 (1964). Theory of normal vibrations of helical polymers and vibrational assignment of the infrared spectra of isotactic polypropylene.
- (123) R.L. MILLER and L.E. NIELSEN : J. Pol. Sci. 55, 643 (1961) Crystallographic data for various polymers II.
- (124) G.W. MILLER : J. Appl. Pol. Sci. 15, 2335 (1971). Thermal analyses of polymers - VII - Calorimetric and dilatometric aspects of the glass transition.
- (125) P. MONDAIN-MONVAL : Ann. Chim. 3, 11 (1935). Recherches sur l'allotropie et la cristallisation des corps vitreux.
- (126) J. MOSCINSKY, A. RENNINGER and B.L. AVERBUCK : Phys. Let. 42A, 6, 453 (1973). Atomic structure in liquid selenium.
- (127) C. MOTTLEY, T.B. COBB and C.S. JOHNSON : J. Chem. Phys. 55, 12, 5823 (1971). Observation of quantum mechanical tunneling effects in the NMR line shape for a methyl group.
- (128) C.T. MOYNIHAN and U.E. SCHNANS : J. Amer. Ceram. Soc. 54, 3, 138 (1971). Heat capacity and equilibrium polymerization of vitreous selenium.
- (129) W. NERNST und F.A. LINDEMANN : Z. für Elektrochem. 17, 817 (1911) Spezifische wärme und quantentheorie.
- (130) A. NOJIRI, K. Hattori, S. OKAMOTO : Jap. J. Appl. Phys. 10, 803, (1971). Molecular weight dependence of the glass transition in polyvinylacetate.
- (131) T. NOSE : Polymer Journal 2, 4, 437 (1971) A hole theory of polymers Liquids and glasses. III - Glass transition and glassy state ; heat capacity change at glass transition and excess enthalpy.
- (132) T. NOSE : Polymer Journal 2, 4, 445 (1971) A hole theory of polymers Liquids and glasses. IV - Glass transition under elevated pressure and densified glass.
- (133) T. NOSE : Polymer Journal 3, 2, 196 (1972) A hole theory of polymers Liquids and glasses : VI - Mixtures.
- (134) T. ODA and R.S. STEIN : J. Pol. Sci. A2, 10, 685 (1972) X-Ray diffraction relaxation of polyethylene.
- (135) J.M. O'REILLY and F.E. KARASZ : J. Polym. Sci. C, 14, 49 (1966) Specific heat studies of transition and relaxation behaviour in polymers.
- (136) E. PASSAGLIA and H.K. KEVORKIAN : J. Appl. Phys. 34, 1, 90 (1963) Specific heat of atactic and isotactic polypropylene and the entropy of glass.
- (137) E. PASSAGLIA and H.K. KEVORKIAN : J. Appl. Pol. Sci. 7, 119 (1963) Heat capacity of linear and branched polyethylene.
- (138) E. PASSAGLIA and G.M. MARTIN : J. Res. NBS, 68A, 5, 519 (1964) Dependence of mechanical relaxation on morphology in isotactic polypropylene.

- A34
- (139) W.L. PETICOLAS, G.I.A. STEGEMAN and B.P. STOTCHEFF : *Phys. Rev. Let.* 18, 25, 1130 (1967). Intensity ratio of Rayleigh to Brillouin scattering at the glass transition in polyethyl methacrylate.
- (140) G. PEZZIN, F. ZILIO-GRANDI and P. SANMARTIN : *Eur. Pol. J.* 6, 1053 (1970). The dependence of the glass transition on molecular weight in polyvinylchloride.
- (141) W.A. PHILLIPS : *Proc. Roy. Soc. A*, 319, 565 (1970)
Low temperature dielectric relaxation in polyethylene and related hydrocarbon polymers.
- (142) M. PINERI and P. MOSER : *J. de Phys. C2*, 32, 7, 265 (1971)
Le frottement interne dans les polymères.
- (143) K.S. PITZER, L. GUTTMAN and E.F. WESTRUM Jr : *J. Am. Chem. Soc.* 68, 2209 (1946). The heat capacity, heats of fusion and vaporization, vapor pressure, entropy, vibration frequencies and barrier to internal rotation of styrene.
- (144) R. PRITCHARD : *S.P.E. Trans.* 66, (Jan. 1964)
The transparency of crystalline polymers.
- (145) A. QUACH and R. SIMHA : *J. Phys. Chem.* 76, 3, 416 (1972)
Statistical thermodynamics of the glass transition and the glassy state of polymers.
- (146) R.G. RANBY, K.S. CHAN and H. BRUMBERGER : *J. Pol. Sci.* 58, 545 (1962). Higher-order transitions in poly(4-methyl pentene-1).
- (147) D.H. RASMUSSEN and A.P. MACKENZIE : *J. Phys. Chem.* 75, 7, 967 (1971)
The glass transition in amorphous water. Application of the measurements to problems arising in cryobiology.
- (148) W. REESE : *J. Appl. Phys.* 37, 2, 864 (1966)
Low temperature thermal conductivity of amorphous polymers.
- (149) W. REESE : *J. Appl. Phys.* 37, 11, 3959 (1966)
Low temperature excess heat capacity in glassy polymers.
- (150) W. REESE, P.J. HIGGINS and G.W. ROSTINE : *J. Appl. Phys.* 39, 3, 1800 (1968). Effects of radiation induced cross-links on the low-temperature thermal properties of polystyrene.
- (151) W. REESE : *J. Macromol. Sci.* A3(7), 1257 (1969)
Thermal properties of polymers at low temperatures.
- (152) S. REICH and A. EISENBERG : *J. Pol. Sci. A2*, 10, 7, 1397 (1972)
Theoretical approach to the assignment of molecular mechanisms for cryogenic loss peaks in polymers.
- (153) S. REICH and A. MICHAELI : *J. Chem. Phys.* 56, 5, 2350 (1972)
Mössbauer spectroscopy as a probe for polymer dynamics in the glass transition region.
- (154) S.S. ROGERS and L. MANDELKERN : *J. Phys. Chem.* 61, 985 (1957)
Glass formation in polymers : I - The glass transition of the poly(n-alkyl methacrylates).
- (155) A.J. ROSE : *Tables et abaques* - CNRS Ed. Paris (1970)

- (155^A) H. B. ROSENSTOCK : J. Phys. Chem. Sol. 23, 659 (1962)
Anomalous specific heat of disordered solids.
- (156) G. SALEE : J. Appl. Pol. Sci. 15, 2049 (1971)
Craze relaxation : a rapid and simple method for glass transition temperature determination in amorphous polymers.
- (157) G.L. SALINGER : Meeting on Glass properties - Bristol (August 1970). Thermal properties of polymers below 4 K.
- (158) H. SASABE and S. SAITO : Polym. J. 3, 5, 624 (1972)
Relationship between ionic mobility and segmental mobility in polymers in the liquid state.
- (159) T. SEKIGUTI : Sci. Papers I.P.C.R. 54, 3, 281 (1960)
Glass transition of amorphous selenium.
- (160) S.C. SHARMA, L. MANDELKERN and F.C. STEHLING : Polym. Let. 10, 5, 345 (1972). Relation between expansion coefficients and glass temperature.
- (161) A. SHARPLES : "Introduction to polymer crystallisation". E. ARNOLD Publ. London (1966).
- (162) M.C. SHEN and A. EISENBERG : Progr. Sol. State Chem. 3, 407 (1966)
Glass transition in polymers.
- (163) J.A. SHETTER : Polym. Let. 1, 209 (1963)
Effect of stereoregularity on the glass temperatures of a series of polyacrylates and polythacrylates.
- (164) T. SHIMANOCHI : Rap. NSRDS - NBS 39, 164 p. (June 1972)
Tables of molecular vibrational frequencies, Volume I.
- (165) R. SIMHA and R. F. BOYER : J. Chem. Phys. 37, 5, 1003 (1962)
On a general relation involving the glass temperature and coefficients of expansion of polymers.
- (166) R. SIMHA and T. SOMCYNSKY : Macromolecules 2, 342 (1969)
- (167) R. SIMHA : J. Macromol. Sci. B5(2), 331 (1971)
Amorphous polymers at low temperature.
- (168) P.P.A. SMIT : Kolloid - Z u. Z. Polymere 250, 27 (1972)
DSC - Studies on transitions in polyolefins between - 100 and 3000°C.
- (169) P.P. SMITH : J. Pol. Sci. A2, 8, 1337 (1970)
Equation of state and the thermodynamic properties of liquid polymers : application of the Hirai-Egking model.
- (170) T. SOMCYNSKY and R. SIMHA : J. Appl. Phys. 42, 12, 4545 (1971)
Hole theory of liquids and glass transition.
- (171) I. SRB and A. VASKO : Czech. J. Phys. B 13, 827 (1963)
The vibrational spectra of sulphur and selenium in the amorphous state and their similarity.
- (172) A.J. STAVERMAN : Rheologica Acta 5, 4, 284 (1966)
Thermodynamic aspects of the glass-rubber transition.
- (173) H.W. STARKWEATHER : J. Pol. Sci. 15, 525 (1960)
Heat capacity of chain polymers at low temperature.

- ASU
- (174) R.C. STEERE : J. Appl. Phys. 38, 3039 (1967)
Thermal diffusivity of low conductivity material.
- (175) F.C. STEHLING and L. MANDELKERN : Macromolecules 3, 2, 242 (1970)
The glass transition of linear polyethylene.
- (176) E.O. STEJSKAL and H.S. GUTOWSKY : J. Chem. Phys. 28, 3, 388 (1958)
Proton magnetic resonance of the CH_3 - group IV. Calculation of the tunneling frequency and of T_1 in solids.
- (177) R.B. STEPHENS, G.S. CIELOSZYK and G.L. SALINGER : Phys. Let. 38A, 3, 215 (1972). Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids : PS and PMMA.
- (178) K.F. STERETT, D.H. BLACKBURN, A.B. BESTUL, S.S. CHANG and J.A. HORMAN : J. Res. NBS 69C, 1, 19 (1965)
An adiabatic calorimeter for the range 10 - 360 K.
- (179) J.R. STEVENS and A.C. MAO : J. Appl. Phys. 41, 11, 4273 (1970)
Glass transition of atactic polystyrene by orthopositronium decay.
- (180) W.H. STOCKMAYER and C.E. HECHT : J. Chem. Phys. 21, 11, 1954 (1953)
Heat capacity of chain polymeric crystals.
- (181) M. SUGISAKI, H. SUGA and S. SEKI : in "Physics of ice" N. Riehl et al. Ed. Plenum Press, New-York (1969)
Calorimetric study of glass transition of the amorphous ice and of the phase transformation between the cubic and hexagonal ices.
- (182) V.V. TARASSOV : New Problems in the physics of glass.
Israel progr. for sci. translations - Jerusalem (1963)
- (182^A) M. TASUMI and T. SHIMAMOUCHI : J. Molec. Spectr. 11, 422 (1963)
A refined treatment of normal vibrations of polymethylene chain.
- (183) AV. TOBOLSKY and G.D.T. OWEN : J. Pol. Sci. 59, 329 (1962)
A general treatment of equilibrium copolymerization.
- (184) A.E. TONELLI : Macromolecules 5, 5, 563 (1972)
Conformational characteristics of isotactic polypropylene.
- (185) A.E. TONELLI : Macromolecules 4, 5, 563 (1971)
Comments on the proposed existence of local order in amorphous polymers below their glass transition temperature as deduced from calorimetric measurements.
- (186) L.R.G. TRELOAR : "Introduction to polymer science" Wykeham Publi. London (1970).
- (187) J.E. TUCKER and W. REESE : J. Chem. Phys. 46, 4, 1388 (1967)
Heat capacity of polyethylene from 2.5 to 30 K.
- (188) D. TURNBULL and M.H. COHEN : J. Chem. Phys. 29, 1049 (1958)
J. Chem. Phys. 31, 1164 (1959).
- (189) D. TURNBULL and M.H. COHEN : J. Chem. Phys. 34, 1, 120 (1961)
Free-volume model of the amorphous phase : glass transition.
- (190) D. TURNBULL : Contemp. Phys. 10, 5, 473 (1969)
Under what conditions a glass can be formed ?
- (191) V. VOLTERRA : Phys. Rev. 180, 1, 156 (1969)
Theory of light scattering from shear waves in liquids.

- (192) R.W. WARFIELD and M.C. PETREE : *Makromolek. Chem.* 51, 113 (1962)
Thermodynamic properties of polyethylene.
- (193) B. WESSLEN, R.W. LENZ, W.J. MACKNIGHT and F.E. KARASZ : *Macromolecules* 4, 1, 24 (1971). Glass transition temperatures of poly(ethyl- α -chloroacrylates).
- (194) A.H. WILLBOURN : *Trans. Faraday Soc.* 54, 717 (1957)
The glass transition in polymers with the $(CH_2)_n$ group.
- (195) M.L. WILLIAMS, R.F. LANDEL and J.D. FERRY : *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3701 (1955). The temperature dependence of relaxation mechanisms in amorphous polymers and other glass-forming liquids.
- (196) M.L. WILLIAMS : *J. Phys. Chem.* 59, 95 (1955). The temperature dependence of mechanical and electrical relaxations in polymers.
- (197) H.A. WILLIS, V.J.I. ZICHY and P.J. HENDRA : *Polymer* 10, 737 (1969)
The laser-Raman and infrared spectra of polymethylmethacrylate.
- (198) H. WILSKY : *Kolloid - Z. u. Z. - Polymere*, 248, 867 (1971)
Die spezifische wärme des polyoxymethylens.
- (199) E.B. WILSON, J.C. DECIUS and P.C. CROSS : "Molecular vibrations - the theory of infrared and Raman vibrational spectra" Mc Graw - Hill - New-York (1955).
- (200) A. WLOCHOWICZ and A. JEZIORNY : *J. Pol. Sci. A2*, 10, 1407 (1972)
Determination of crystallinity in polyester fibers by X-Ray methods.
- (201) S.M. WOLPERT, A. WEITZ and B. WUNDERLICH : *J. Pol. Sci. A2*, 9, 1887 (1971). Time-dependent heat capacity in the glass transition region.
- (202) W. WRASIDLO : *Macromolecules* 4, 5, 643 (1971). Transitions and relaxations in poly(2,6-diphenylene ether).
- (203) W. WRASIDLO : *Amer. Chem. Soc., Div. Org. Coatg., Plast. Chem.* 32, 1, 152 (1972). Transitions and relaxations in poly(1,4-phenylene ether).
- (204) B. WUNDERLICH : *J. Phys. Chem.* 64, 1052 (1960). Study of the change in specific heat of monomeric and polymeric glasses during the glass transition.
- (205) B. WUNDERLICH : *J. Chem. Phys.* 37, 6, 1203 (1962). Motion in polyethylene : I - Temperature and crystallinity dependence of the specific heat.
- (206) B. WUNDERLICH : *J. Chem. Phys.* 37, 6, 1207 (1962). Motion in polyethylene : II - Vibrations in crystalline polyethylene.
- (207) B. WUNDERLICH : *J. Chem. Phys.* 37, 10, 2429 (1962). Motion in polyethylene : III - The amorphous polymer.
- (208) B. WUNDERLICH : *J. Phys. Chem.* 69, 6, 2078 (1965)
Specific heat of polyethylene single crystals.
- (209) B. WUNDERLICH : *Kolloid - Z. u. Z. - Polymere* 231, 1-2, 605 (1969)
Motion in crystalline and amorphous high polymers deduced from calorimetric measurements.
- (210) B. WUNDERLICH and L.D. JONES : *J. Macromol. Sci.* B3(1), 67 (1969)
Heat capacity of solid polymers.

- (211) B. WUNDERLICH and H. BAUR : *Adv. Polym. Sci.* 7, 151 (1970)
Heat capacities of linear high polymers.
- (212) B. WUNDERLICH : communication personnelle.
- (213) C.A. WULFF : *J. Chem. Phys.* 39, 5, 1227 (1963). Determination of barrier heights from low-temperature heat capacity data.
- (214) R.C. ZELLER and R.O. POHL : *Phys. Rev. B*, 4, 6, 2029 (1971)
Thermal conductivity and specific heat of non-crystalline solids.
- (215) P. ZOLLER, D.L. FEHL and J.R. DILLINGER : *Phys. Let.* 32A, 4 228 (1970). Effect of cross-linking on the specific heat of polystyrene between 1,6 and 4 K.

BIBLIOGRAPHIE ADDITIONNELLE

- (216) G. CHAMPETIER et L. MONNERIE : "Introduction à la chimie macromoléculaire" 737 p, Masson, Paris (1969).
- (217) F. ROCABOY : "Comportement thermique des polymères synthétiques" Tome I - Masson - Paris (1972).
- (218) F. SAVETAT : Le colloque international sur les méthodes analytiques par rayonnements X - Toulouse (6-10 Sept. 1971) "Diffraction des rayons X par des poudres à basse température".
- (219) J.V. DECROIX, G. NEMOZ, J.F. MAY et G. VALLET : C.R. Acad. Sci. 275C, 605 (1972). Contribution à l'étude des propriétés mécaniques dynamiques des formes allotropiques du polypentène - 1.
- (220) A.J. KOVACS : Col. de la Société Française de Physique, Evian (25-29 Mai 1971). La mobilité des configurations dans les liquides surfondus et les verres.
- (221) A. BERTON et J. CHAUSSY : à publier
- (222) J. BOURDARIAT, A. BERTON, J. CHAUSSY, R. ISNARD and J. ODIN : "Heat capacity of semicrystalline polypentene - 1". (à publier).
- (223) D. CONVARD, P. BERTICAT, J.F. MAY et G. VALLET : J. Chim. Phys. Chim. Biol. 69, 6, 909 (1972) - Contribution à l'étude du polypentène - 1.
- (224) A. TURNER JONES and J.M. ATZLEWOOD : Polym. Let. 1, 471 (1963) "Crystalline forms of polypentène - 1".
- (225) R.P. MADDING, D.L. FEHL and J.R. DILLINGER : J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11, 1435 (1973) - Experimental evidence for a low-lying torsional mode in polymers.
- (226) P. ZOLLER, D.L. FEHL and J.R. DILLINGER : J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed. 11, 1441 (1973) - Low temperature specific heat of polystyrene and related polymers (1.6 and 4 K).
- (227) P.H. HORMANS : Experientia XIX, 11, 553 (1963), Röntgenographische Kriställinitätsbestimmungen bei Hochpolymeren.
- (228) W. RULAND : Acta. Cryst. 14, 1180 (1961) - X-Ray determination of crystallinity and diffuse disorder scattering.
- (229) M.L. DANNIS : J. Appl. Pol. Sci. 1, 121 (1959) Thermal Expansion Measurements and Transition Temperatures, First and Second Order.

VU

Grenoble, le

Le Président de la thèse

Haros

VU, et permis d'imprimer,

Grenoble, le

Le Président de l'Université
Scientifique et Médicale

Albéric Cay