



**HAL**  
open science

# Nanoségrégation d'un liquide binaire confiné dans des matériaux mésoporeux

Abdel Razzak Abdel Hamid

► **To cite this version:**

Abdel Razzak Abdel Hamid. Nanoségrégation d'un liquide binaire confiné dans des matériaux mésoporeux. Dynamique des Fluides [physics.flu-dyn]. Université Rennes 1, 2012. Français. NNT: 2012REN1S058 . tel-00739968

**HAL Id: tel-00739968**

**<https://theses.hal.science/tel-00739968>**

Submitted on 9 Oct 2012

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

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



**THÈSE / UNIVERSITÉ DE RENNES 1**  
*sous le sceau de l'Université Européenne de Bretagne*

pour le grade de  
**DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1**

*Mention : Physique*

**Ecole doctorale Science de la Matière**

présentée par

**Abdel Razzak Abdel Hamid**

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6251 IPR  
Institut de Physique de Rennes  
Sciences et Propriétés de la Matière

---

**Nanoségrégation  
d'un liquide binaire  
confiné dans des  
matériaux  
mésoporeux**

**Thèse soutenue à Rennes Bât 10B  
le 24 Septembre 2012**

devant le jury composé de :

**Jean LE BIDEAU**

Professeur, université de Nantes / *rapporteur*

**Thierry TASSAING**

Directeur de Recherche, université de Bordeaux I /  
*rapporteur*

**Christiane ALBA-SIMIONESCO**

Directrice de recherche, LLB Saclay / *Présidente du  
jury*

**Bernhard FRICK**

Chercheur, ILL Grenoble / *examineur*

**Ronan LEFORT**

Maître de conférence, IPR Rennes / *examineur*

**Denis MORINEAU**

Directeur de recherche, IPR Rennes / *directeur de  
thèse*



# Remerciements

J'ai effectué ma thèse au sein de laboratoire de l'Institut de Physique de Rennes (IPR) dans l'axe matériaux nanoconfinés du département matériaux nanosciences, sous la direction du Dr. Denis MORINEAU. Je tiens tout d'abord à adresser mes sincères remerciements à mon directeur de thèse pour son soutien constant et pour les nombreuses idées qu'il a apportées qui m'a permis d'intégrer rapidement le laboratoire et m'a consacré du temps pour l'avancement de la thèse, sachant répondre à toutes mes interrogations; sans oublier sa participation au cheminement de ce travail et enfin son énorme qualité humaine. Egalement j'adresse mes remerciements à la direction de l'IPR, Anne RENAULT et Jean-Pierre LANDESMAN qui m'ont accueilli au sein du laboratoire durant ces trois merveilleuses années.

Ensuite, je veux bien sûr remercier tous les membres de mon jury, Christiane ALBA-SIMIONESCO directrice de recherche et directeur du Laboratoire Léon Brillouin (LLB), ainsi que Jean LE BIDEAU professeur à l'université de Nantes et Thierry TASSAING directeur de recherche à l'institut des sciences moléculaires à Bordeaux d'avoir accepté la position de rapporteurs de ce travail et d'accepter de participer à mon jury et enfin Ronan LEFORT maître de conférence à l'IPR et Bernhard FRICK chercheur à l'Institut Laue Langevin membres examinateurs de ce jury.

Une mention particulière à Aziz GHOUFI maître de conférence à l'IPR dont les discussions autour de la simulation au cours de cette thèse m'ont beaucoup éclairé et pour Ronan LEFORT pour l'aide pointue qu'il m'a apportée pour l'étude par la technique de la résonance magnétique nucléaire RMN et pour ses conseils précieux et justes.

Un grand merci aussi à Jean-Claude AMELINE ingénieur d'étude pour avoir conçu et réalisé la cellule du diélectrique, ainsi Alain MORÉAC ingénieur de recherche pour la mesure Raman.

Ma reconnaissance va en spécialité à tous les membres du groupe matériaux nanoconfinés, pour leur bonne humeur et leur disponibilité qui ont partagé la condition de thésard avec moi et tous les membres de l'IPR. Merci aussi à des membres du LLB, où nous cohabitons tous en bonne intelligence et leur accueil sympathique et leur coopération tout au long de nos expériences de diffusion de neutrons, Christiane, Isabelle, Brigitte, Laurence, Nicolas, Caroline et Alain MENELLE.

Un grand merci va aussi aux personnes du service administratif, en particulier Valérie, Nathalie(s) et aux personnels pédagogiques qui m'ont aidé à réaliser l'enseignement, Véronique, Marina, Aziz, Christophe, Jérôme et les tous les autres que j'ai rencontrés durant ces heures de cours.

Je tiens également à remercier toutes les non-permanents de l'IPR en particulier Makha, Gilbert, Rémi, Carole, Minxia, Richard, Mahmoud, Yoann et tous les autres. En plus un grand remerciement à tous les membres de l'Association Culturelle & Sportive des Étudiants Musulmans de Rennes ACSEMR que j'ai rencontrés et les discussions qu'on a réalisées, tant que des docteurs, doctorants, ingénieurs et étudiants et les conseils qu'ils m'ont donnés.

Enfin, une pensée particulière et tendre pour mes parents, mes frères, mes sœurs, ma femme et ma fille qui m'ont soutenu durant mes années d'études et qui m'accompagnent sur le chemin de la vie, tant lors d'événements heureux que lors des moments difficiles et auxquels je dédie ce rapport de thèse.

*à ma mère, mon père*

*à mes frères, mes sœurs*

*aux enfants de mes frères et mes sœurs*

*à ma femme,*

*à ma fille*

*« Celui qui ne remercie pas les gens ne remercie pas Allah »*

*Le Messager d'Allah*

*(Que la paix et le salut d'Allah soient sur lui)*



Table des Matières :

Chapitre I : Introduction.....	3
I.1.    Fusion/cristallisation sous confinement: .....	3
I.2.    Transition vitreuse: .....	4
I.3.    Mélange de liquides binaires sous confinement: .....	7
I.4.    Objectif de la thèse: .....	8
I.5.    Composition du rapport: .....	9
Chapitre II : Matériaux et liquides .....	15
II.1.    Introduction: .....	15
II.2.    Différentes catégories de systèmes poreux:.....	16
II.2.1.    Matériaux microporeux:.....	16
II.2.2.    Matériaux mésoporeux:.....	17
II.3.    MCM-41:.....	18
II.4.    Méthode de synthèse du MCM-41: .....	18
II.5.    Etude des propriétés caractéristiques du MCM-41: .....	20
II.5.1.    MEB (Microscopie Electronique à Balayage): .....	20
II.5.2.    MET (Microscopie Electronique en Transmission): .....	21
II.5.3.    Diffusion de neutrons:.....	22
II.5.4.    Isotherme d'adsorption:.....	23
II.5.5.    Surface spécifique (méthode BET): .....	26
II.5.6.    Distribution de taille de pores: .....	27
II.5.7.    Caractéristiques du MCM-41:.....	28
II.6.    Les liquides:.....	28
II.6.1. <i>Tert</i> -butanol:.....	30
II.6.2.    Toluène:.....	31
Chapitre III : Facteur de structure statique d'un mélange d'un liquide binaire.....	39
III.1.    Introduction: .....	39
III.2.    Facteur de structure statique d'un liquide moléculaire formé de plusieurs espèces atomiques: .....	40
III.3.    Techniques expérimentales pour la diffusion de neutrons: .....	43
III.3.1.    G6-1: .....	43
III.3.2.    7C2:.....	44
III.4.    Traitement de l'intensité mesurée: .....	44
III.4.1.    Normalisation au moniteur:.....	45
III.4.2.    Correction de bruit de fond: .....	45
III.4.3.    Extraction de la cellule vide:.....	46
III.4.4.    La diffusion multiple:.....	46
III.4.5.    La normalisation de l'intensité:.....	46
III.4.6.    Correction de l'inélasticité: .....	48
III.4.6.1.    Correction de Placzek: .....	48
III.4.6.2.    Correction de l'effet de recul des atomes: .....	49
III.4.7.    Ajustement du facteur de forme intra-moléculaire:.....	51

## Table des Matières

---

III.4.7.1.	Liquide pur: .....	51
III.4.7.2.	Mélange d'un liquide binaire: .....	54
III.5.	Résultats: .....	55
III.5.1.	Mesures effectuées .....	55
III.5.2.	Facteur de structure expérimental .....	55
III.5.3.	Facteur de forme intramoléculaire .....	56
III.5.4.	Approximation d'additivité - Termes d'excès.....	57
III.5.5.	Evolution du précip .....	59
III.6.	Discussion : .....	61
III.7.	Conclusion: .....	63
Chapitre IV : Etude par diffusion Raman et RMN de l'auto-association.....		69
Introduction:.....		69
IV.A.	Partie A:Diffusion Raman: .....	71
IV.A.1.	Principe de la diffusion Raman: .....	71
IV.A.2.	Aspects théoriques:.....	72
IV.A.3.	Conditions expérimentales: .....	73
IV.A.4.	Résultats: .....	74
IV.A.4.1.	Spectre Raman Brut: .....	74
IV.A.4.2.	Soustraction du mode CH du toluène et de la ligne de base: .....	75
IV.A.5.	Analyse quantitative des spectres expérimentaux: .....	76
IV.A.5.1.	Spectre Raman du <i>tert</i> -butanol pur: .....	77
IV.A.5.2.	Spectre Raman d'un mélange <i>Tert</i> -butanol/toluène:.....	78
IV.A.5.3.	Décomposition du profil du spectre Raman du <i>tert</i> -butanol pur et en mélange avec le toluène: .....	79
IV.A.5.4.	Population des différents agrégats dans le mélange en fonction de la fraction du <i>tert</i> -butanol: .....	81
IV.A.6.	Conclusion (Partie A): .....	85
IV.B.	Partie B:RMN (Résonance Magnétique Nucléaire): .....	86
IV.B.1.	Principe:.....	86
IV.B.1.1.	Mesure du déplacement chimique :.....	86
IV.B.1.2.	Mesure de coefficients d'auto-diffusion : .....	86
IV.B.2.	Résultats expérimentaux sur le mélange <i>tert</i> -butanol/toluène (RMN):.....	87
IV.B.2.1.	Déplacement chimique:.....	88
IV.B.2.2.	Coefficients de diffusion: .....	90
IV.B.3.	Conclusion (Partie B): .....	91
Conclusion: .....		92
Chapitre V : Ordre local et nanostructuration de mélanges binaires sous confinement		97
Introduction :.....		97
V.A.	Partie A : Facteur de structure statique sous confinement: .....	99
V.A.1.	Facteur de structure statique d'un liquide moléculaire sous confinement: .....	99
V.A.2.	Théorie du facteur de structure statique d'un liquide moléculaire sous confinement:.....	99
V.A.3.	Préparation de l'échantillon:.....	101
V.A.4.	Méthode et principe: .....	102

Table des Matières

---

V.A.4.1.	Intensité diffusé du MCM vide: .....	102
V.A.4.2.	Intensité diffusé du MCM plein: .....	103
V.A.4.3.	Cinétique de remplissage: .....	104
V.A.5.	Traitement de l'intensité mesurée par diffusion de neutrons: .....	105
V.A.6.	Facteur de structure des liquides purs ( <i>tert</i> -butanol et toluène) sous confinement:.....	106
V.A.7.	Facteur de structure du mélange binaire ( <i>tert</i> -butanol/toluène) sous confinement:.....	107
V.A.8.	Discussion des effets de confinement sur l'évolution du pic principal et du prépic .....	109
V.A.9.	Conclusion (Partie A): .....	111
V.B.	Partie B: Nanostructuration spontanée d'un mélange confiné .....	112
V.B.1.	Variation de contraste:.....	112
V.B.2.	Effet de contraste:.....	112
V.B.3.	Effet de contraste du mélange d'un même liquide isotopique (D/H): .....	113
V.B.4.	Effet de contraste d'un mélange binaire vérifiant la condition de contraste nul : .....	115
V.B.5.	Modèle théorique cœur-gaine:.....	116
V.B.5.1.	Méthode théorique: .....	118
V.B.5.2.	Modèle: .....	119
V.B.6.	Fiabilité du modèle cœur-gaine à reproduire les résultats expérimentaux: ....	121
V.B.6.1.	Mélanges en condition de contraste nul: .....	121
V.B.6.2.	Mélanges dont le toluène est en condition contraste nul :.....	125
V.B.6.3.	Mélanges symétriques dont l'un des constituants est en condition contraste nul : .....	128
V.B.7.	Conclusion (Partie B): .....	131
	Conclusion: .....	133
Chapitre VI : Relaxation diélectrique et dynamique vitreuse d'un mélange binaire sous confinement.....		139
	Introduction:.....	139
VI.A.	Partie A: Dynamique par spectroscopie diélectrique: .....	141
VI.A.1.	Principe et théorie:.....	141
VI.A.1.1.	Principe: .....	141
VI.A.1.2.	Théorie: .....	142
VI.A.1.3.	Fonctions empiriques: .....	143
VI.A.2.	Préparation de l'échantillon:.....	144
VI.A.3.	Etude de la MCM-41: .....	145
VI.A.3.1.	Effet de compression:.....	145
VI.A.3.2.	Effet de déshydratation: .....	145
VI.A.3.3.	Analyse des différents modes de MCM-41 vide: .....	146
VI.A.3.4.	Cinétique de remplissage: .....	148
VI.A.4.	Etude comparée du MCM et d'un système confiné: .....	149
VI.A.4.1.	Description générale du spectre du n-butanol confiné: .....	149
VI.A.4.2.	Analyse de la limite à basse fréquence du spectre: .....	150
VI.A.4.3.	Analyse de la limite à haute fréquence du spectre: .....	151

## Table des Matières

---

VI.A.4.4.	Analyse de région des fréquences intermédiaires du spectre: .....	151
VI.A.4.5.	Synthèse de la comparaison entre MCM vide et rempli: .....	152
VI.A.5.	Etude de remplissage partiel sur le n-butanol:.....	153
VI.A.6.	Etude du mélange confiné du <i>tert</i> -butanol/toluène: .....	159
VI.A.6.1.	Description des spectres .....	159
VI.A.6.2.	Modèle d'ajustement des données .....	162
VI.A.6.3.	Interprétation .....	165
VI.A.7.	Conclusion (Partie A): .....	169
VI.B.	Partie B: Dynamique vitreuse par mesure de densité: .....	171
VI.B.1.	Objectif et principe de l'étude:.....	171
VI.B.2.	Intensité diffractée par le MCM rempli de <i>tert</i> -butanol en fonction de la température:.....	172
VI.B.3.	Densité de mélanges binaires confinés en fonction de la température: .....	173
VI.B.4.	Evolution de la transition vitreuse du mélange ( <i>tert</i> -butanol/toluène) en fonction de la concentration molaire:.....	175
VI.B.5.	Conclusion (Partie B): .....	178
	Conclusion .....	179
	Conclusion générale.....	185
	Annexe : Théorie du neutron : .....	iii

## Table des Figures:

- Figure I-1:** Variation de température de la fusion de petites molécules en fonction de l'inverse de taille de pore.<sup>7</sup> ..... 4
- Figure I-2:** Evolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température (à gauche). Evolution de la viscosité en fonction de Tg/T, diagramme d'Angell (à droite).<sup>12</sup> ..... 6
- Figure I-3:** Température de transition vitreuse du toluène confiné dans des matériaux poreux de silice MCM-41 et SBA-15 en fonction de l'inverse de taille du pore. Les tirets illustrent la Tg du toluène en volume, les points représentent la moyenne de la température Tg du volume à la même densité dans le pore et les flèches représentent la région de la transition vitreuse.<sup>29</sup> 7
- Figure II-1:** Deux types de zéolites (matériaux microporeux), les plus commercialisés de type A et X, avec un rapport de Si/Al de 1 contre 1 à 5 pour le premier et le deuxième successif. 17
- Figure II-2:** Les différentes étapes de la synthèse du MCM-41. Le surfactant, de forme cristalline, dissout dans l'eau formant une micelle. En ajoutant le TEOS, source de silice, un arrangement hexagonal se déclenche. Une calcination est réalisée, permettant d'enlever le surfactant et toute impureté dans les pores, à 550°C pendant 5 heures. .... 19
- Figure II-3:** Image du MCM-41 mesuré à l'ICR en MEB, à différentes échelles. (a) grossissement 5000 fois, (b) 20000 fois, (c) 30000 fois, et (d) 500000 fois..... 21
- Figure II-4:** Images du MCM-41, mesuré en MET à l'IMN (Nantes). Parties (a), (b) et (c) vue d'ensemble de la distribution et la forme des pores à des échelles très grandes par rapport à la taille des pores (cf. barre d'échelle), (d) image à fort grossissement selon une direction d'observation perpendiculaire à l'axe des canaux non interconnectés. (e) image selon une direction d'observation parallèle à l'axe des canaux permettant d'observer l'arrangement hexagonal des pores. .... 22
- Figure II-5:** Facteur de structure statique du MCM-41 vide; 4 pics représentent les pics de Bragg indexé (100), (110), (200) et (210) dans le réseau hexagonal. Encart, un agrandissement de la zone des pics de Bragg et une schématisation des canaux parallèles dont (a) représente la distance interplanaire..... 23
- Figure II-6:** Un schéma représentant les étapes de l'adsorption d'un gaz dans un milieu poreux..... 24
- Figure II-7:** Isotherme d'adsorption d'azote mesuré à 77 K pour le MCM-41, volume d'azote adsorbé en fonction la pression. Triangle vers le haut (noir) représente l'adsorption et le triangle vers le bas (rouge) représente la désorption..... 25
- Figure II-8:** Isotherme mesurée en ligne continu et symbole (noir).Fit selon le modèle théorique de BET en trait pointillé rouge, selon l'équation (II-5) ( $V_m \sim 219 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $C \sim 73$ )... 27
- Figure II-9:** Distribution de taille de pore du MCM-41 en fonction du diamètre de pore moyen (à gauche); Volume de pore cumulé du MCM-41 en fonction du diamètre moyen de pore (à droite). .... 28
- Figure II-10:** Mesure du thermogramme du *tert*-butanol par DSC (Differential Scanning Calorimetry); au refroidissement (en bleu) avec une vitesse de refroidissement de 40°C/minute, au réchauffage (en rouge) avec une vitesse de balayage de 5°C/minute. .... 31
- Figure II-11:** Mesure du thermogramme du toluène par DSC (Differential Scanning Calorimetry); au refroidissement (en bleu) avec une vitesse de refroidissement de 40°C/minute, au réchauffage (en rouge) avec une vitesse de balayage de 5°C/minute. .... 32

<b>Figure III-1:</b> L'intensité brute du <i>tert</i> -butanol mesuré en diffusion de neutron (en noire). En couleurs, les différents spectres mesurés pour, le barreau de cadmium, le cryostat vide, et de la cellule vide du haut en bas respectivement. ....	47
<b>Figure III-2:</b> L'intensité, de la diffusion de neutrons, du <i>tert</i> -butanol corrigée de la contribution de la cellule vide, du bruit de fond et de la diffusion de multiple. ....	48
<b>Figure III-3:</b> L'intensité de la diffusion de neutron du <i>tert</i> -butanol corrigé, de la contribution de la cellule vide, du bruit de fond et de la diffusion de multiple (noire); la correction de l'inélasticité (Rouge). ....	50
<b>Figure III-4:</b> L'intensité, de la diffusion de neutron, du <i>tert</i> -butanol après la correction de la contribution de la cellule vide, du bruit de fond et de la diffusion de multiple et la correction de l'inélasticité (Placzek). ....	50
<b>Figure III-5:</b> Section efficace cohérente (totale), de l'expérience de diffusion de neutrons, du liquide de <i>tert</i> -butanol à $T=303\text{K}$ (cercles ouverts) et (en ligne continu) la section efficace intramoléculaire. ....	53
<b>Figure III-6:</b> Section efficace cohérente, de l'expérience du neutron, du mélange liquide de <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol. Encart: région du précip. ....	56
<b>Figure III-7:</b> Section efficace cohérente intramoléculaire du mélange liquide <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol. ....	56
<b>Figure III-8:</b> L'approximation d'un mélange idéal de la section efficace neutronique cohérente du mélange liquide <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol. ....	58
<b>Figure III-9:</b> Section efficace cohérente neutronique d'excès du mélange liquide <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol. ....	58
<b>Figure III-10:</b> L'aire de l'intégrale de l'intensité du précip de la section efficace cohérente neutronique du mélange liquide du <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol. (Cercle plein) intensité expérimentale (étoile pleine) mélange idéal. ....	59
<b>Figure III-11:</b> Fonction de distribution radial du mélange liquide de <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol (lignes continues, axe gauche). Fonction de distribution radial d'excès pour la fraction molaire $x=0.707$ du <i>tert</i> -butanol (cercles pleins, axe gauche). La fonction de corrélation paire entre centre de masse du <i>tert</i> -butanol pur de simulation moléculaire (zone hachurée, axe droite) après référence. ....	60
<b>Figure IV-A-1:</b> Différents types de diffusion, Stokes, anti-Stokes et Rayleigh d'un matériau excité par un rayonnement (laser). En haut, les états des électrons avant et après l'excitation par un photon initial d'énergie ( $h\nu_0$ ); en bas, la position et les intensités de raies de Raman et Rayleigh. ....	72
<b>Figure IV-A-2:</b> Spectres Raman du mélange <i>tert</i> -butanol/toluène en fonction de la fraction molaire du <i>tert</i> -butanol (de $x=1$ à $x=0$ de haut en bas). Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté. ....	75
<b>Figure IV-A-3:</b> Spectres Raman du mélange <i>tert</i> -butanol/toluène en fonction de la fraction molaire du <i>tert</i> -butanol (de $x=1$ à $x=0$ de haut en bas). Les courbes ont été soustraites du signal du mode d'élongation du CH du toluène à partir du spectre du toluène pur. ....	75
<b>Figure IV-A-4:</b> Spectres Raman du mélange <i>tert</i> -butanol/toluène en fonction de la fraction molaire du <i>tert</i> -butanol (de $x=1$ à $x=0$ de haut en bas). Les courbes ont été soustraites du signal du mode d'élongation du CH du toluène à partir de spectre du toluène pur et corrigé d'une ligne de base linéaire. ....	76

<b>Figure IV-A-5:</b> Spectre Raman du <i>tert</i> -butanol pur, expérimental (noir) et son ajustement (bleu). Les différentes fonctions mathématiques utilisées dans l'ajustement ont été mentionné, (G) pour Gaussien, (L) pour Lorentzien et (S) pour secondaire (voir texte). .....	77
<b>Figure IV-A-6:</b> Spectre Raman du mélange <i>tert</i> -butanol/toluène (53/47% molaire) expérimental (noir) et son ajustement (bleu). Les différentes fonctions mathématiques utilisées dans l'ajustement ont été mentionné par, (G) pour Gaussien, (L) pour Lorentzien (voir texte). .....	79
<b>Figure IV-A-7:</b> Spectre Raman du mélange <i>tert</i> -butanol/méthyl-cyclohexane (d'après Y. Lechaux). .....	79
<b>Figure IV-A-8:</b> Fraction de la population des liaisons OH (fi) des différents types des agrégats du mélange <i>tert</i> -butanol/toluène, en fonction de la fraction molaire en <i>tert</i> -butanol (x). .....	81
<b>Figure IV-A-9:</b> Fraction de la population des liaisons OH (fi) des différents types des agrégats du mélange <i>tert</i> -butanol/méthyl-cyclohexane en fonction de la fraction molaire en <i>tert</i> -butanol (x) (D'après Y. Lechaux). .....	82
<b>Figure IV-A-10:</b> Fraction de la population des liaisons OH (fi) des différents types des agrégats du mélange <i>tert</i> -butanol/2,2 diméthylbutane, en fonction de la fraction molaire en <i>tert</i> -butanol (x) (D'après Sassi et al. ref. 3). .....	82
<b>Figure IV-A-11:</b> Nombre de liaisons d'hydrogènes par molécule (axe gauche) et dimension moyenne des clusters en fonction de la densité en groupement OH. ....	83
<b>Figure IV-A-12:</b> Dimension moyenne des clusters et intensité intégrée du prépic en fonction de la concentration en <i>tert</i> -butanol pour le mélange <i>tert</i> -butanol/toluène (a) et <i>tert</i> -butanol/méthyl-cyclohexane (b). .....	84
<b>Figure IV-B-1:</b> Schéma montre la séquence d'un pulse gradient de champ utilisé, par Stejskal et Tanner pour la mesure de la diffusion des molécules en RMN. ....	87
<b>Figure IV-B-2:</b> Spectre RMN de déplacement chimique <sup>1</sup> H du mélange <i>tert</i> -butanol/toluène en pourcentage du <i>tert</i> -butanol mesuré à température ambiante. ....	88
<b>Figure IV-B-3:</b> Déplacement chimique du proton OH du <i>tert</i> -butanol en diluant par le toluène, expérimental (cercle plein gris); estimation de l'évolution du déplacement chimique OH pour une formation de liaison d'hydrogène cyclique et linéaire successives. ....	89
<b>Figure IV-B-4:</b> Evolution de l'intensité du pic de déplacement chimique du groupe OH du <i>tert</i> -butanol en fonction de gradient de champ (à gauche en symbole). A droite, l'évolution du coefficient de diffusion des liquides <i>tert</i> -butanol et toluène en fonction de la concentration du <i>tert</i> -butanol. ....	90
<b>Figure V-A-1:</b> Facteur de structure statique du MCM vide. (10), (11), (20) et (21) sont les pics de Bragg. Encart, une grandissement de la zone identifiant les 2 dernier pics, ainsi une schématisation de l'ordre, a(Å) est la distance interplanare. ....	103
<b>Figure V-A-2:</b> Facteur de structure statique du MCM rempli de <i>tert</i> -butanol à température ambiante. Dans cette région, le facteur de structure du liquide en volume présente un pic principal et un prépic, ce dernier étant absent sous confinement. A plus petites valeurs de Q, on observe les pics de Bragg du MCM, dont le pic le plus intense indexé (10) Encart: schéma du remplissage du liquide dans la matrice. ....	103
<b>Figure V-A-3:</b> Evolution du facteur de structure totale, du MCM rempli par un liquide en fonction du temps, à gauche. L'évolution en fonction du temps de l'intensité du pic de Bragg (10) normalisée par rapport à l'intensité de stabilisation, à droite, (en minutes). ....	105

<b>Figure V-A-4:</b> Section efficace cohérente totale du liquide <i>tert</i> -butanol à $T=303\text{K}$ , en volume (cercles ouverts noirs), en confiné (cercles ouverts verts) et la partie intramoléculaire (ligne continue rouge). .....	106
<b>Figure V-A-5:</b> Section efficace cohérente, du toluène à $T=303\text{K}$ , en volume (cercles ouverts noirs), en confiné (cercles ouverts verts) et la section efficace intramoléculaire (ligne continue).....	107
<b>Figure V-A-6:</b> Section efficace cohérente différentielle de mélanges binaires <i>tert</i> -butanol/toluène à $T=303\text{K}$ (a) sous confinement, (b) en volume, en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol. Encart: région du précip qui n'existe que pour les mélanges en volume.....	108
<b>Figure V-A-7:</b> Facteur de structure intramoléculaire, du mélange liquide <i>tert</i> -butanol-toluène (confiné) à $T=303\text{K}$ en fonction de la fraction molaire $x$ du <i>tert</i> -butanol.....	109
<b>Figure V-B-1:</b> Facteur de structure, mesuré en diffusion de neutron, du MCM vide (noir) et rempli (rouge) par un mélange isotopique (D/H); à gauche, le mélange est du toluène (D/H) à (54/46%) et du <i>tert</i> -butanol (55/45%) à droite, en pourcentage volumique, à température ambiante, $T=303\text{K}$ . Ces deux compositions vérifient la condition de contraste nul avec la silice. ....	114
<b>Figure V-B-2:</b> Evolution de l'intégrale du pic de Bragg (10) du toluène en fonction de la température, dont la concentration volumique vérifie la condition de contraste nul. (Voir FIG. 2, REF.13). ....	114
<b>Figure V-B-3:</b> Facteur de structure, du MCM vide (noir) et du mélange isotopique <i>tert</i> -butanol/toluène (D/H) (51/49%) en concentration volumique (rouge), mesuré en diffusion de neutrons, à la température ambiante, à gauche, et son évolution en fonction de la température, à droite.....	115
<b>Figure V-B-4:</b> Diagramme de phase prédisant les différentes structures accessibles en fonction de la température réduite $t$ et les inverses du rayon du pore dans le cas d'un mélange démixé dont l'un des constituants est non mouillant. D'après Liu et <i>al.</i> 14. ....	116
<b>Figure V-B-5:</b> Modèle cœur-gaine d'un pore, au centre, sous forme d'un cylindre (gris) formé de deux liquides de densité différentes, cœur (bleu) et gaine (rouge). La variation de contraste en fonction de la variation de la densité; (a) on a en contraste nul, <i>i.e.</i> densité de longueur de diffusion du liquide est équivalente à celle de la silice (paroi gris), (b) les densités des deux constituants du liquide binaire sont différentes entre elles et diffèrent de celle de la matrice, (c) et (d) sont les 2 cas symétriques où l'un de deux liquides est en condition de contraste nul. ....	120
<b>Figure V-B-6:</b> Représentation schématique de la distribution de la densité de longueur de diffusion correspondant aux 4 cas schématisés sur la Figure V-B-5. Les liquides 1 et 2 sont respectivement situés au centre et à la surface du pore, $r$ est le rayon du pore (surface du pore) et $\text{SiO}_2$ est la densité de longueur de diffusion de la silice. ....	120
<b>Figure V-B-7:</b> Facteur de structure expérimental des 3 mélanges binaires, vérifiant la condition contraste nul total; (A) et (B) sont les 2 cas extrêmes (à droite), le cas intermédiaire correspond à la composition 49/51%. A gauche (en haut): la variation du rayon du liquide dans le pore prédit par le modèle cœur-gaine en fonction de la concentration en <i>tert</i> -butanol. Les 3 lignes verticales représentent la position des trois mélanges et le rayon correspondant de ses constituants.....	122
<b>Figure V-B-8:</b> (a) Intensités expérimentales des pics de Bragg du MCM remplis des 3 mélanges, vérifiant la condition de contraste nul moyen, normalisées par celles du MCM vide. (b),(c) prédictions des facteurs de formes du MCM vide et rempli des 3 mélanges en	

supposant une adsorption préférentielle du TBA (b) ou du Tol (c). Comparaison des intensités mesurées et prédites pour les trois mélanges (d), (e) et (f). ..... 124

**Figure V-B-9:** Facteur de structure expérimental d'un mélange isotopique de toluène (TolCM) vérifiant la condition de contraste nul, mélangé à du *tert*-butanol deutéré (TBAD), pour 4 fractions volumiques du binaire TolCM/TBAD. Encart: représentation schématique du modèle cœur-gaine correspondant. .... 126

**Figure V-B-10:** (a) Intensités expérimentales des pics de Bragg du MCM remplis des 3 mélanges, dont le toluène vérifie la condition de contraste nul, normalisées par celles du MCM vide. (b),(c) prédictions des facteurs de formes du MCM vide et remplis des 3 mélanges en supposant une adsorption préférentielle du TBA (b) ou du Tol (c). Comparaison des intensités mesurées et prédites pour les trois mélanges (d), (e) et (f). ..... 127

**Figure V-B-11:** (a), (d) Facteurs de structure expérimentaux de MCM remplis des 2 mélanges de même composition chimique et densité de longueur de diffusion dont l'un des constituants vérifie la condition de contraste nul. (b), (e) prédictions des facteurs de formes du MCM vide et remplis des 2 mélanges. (c), (f) Comparaison des intensités mesurées à deux températures et prédites pour les 2 mélanges. .... 130

**Figure VI-A-1:** Représentation schématique de différentes modes de relaxations diélectriques, électronique, ionique, et relaxation d'orientation (dipolaire). ..... 141

**Figure VI-A-2:** Partie diélectrique réel ( $\log \varepsilon'$ ) (ligne continue) et imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ) (symbole) du MCM-41, avant (bleu) et après chauffage (rouge) à 170°C sous vide pendant 24 heures. Les températures de la mesure de chaque échantillon sont 133K et 138K respectivement. .... 146

**Figure VI-A-3:** Partie diélectrique imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ) de la permittivité du MCM-41 vide en fonction de la fréquence à différente température. .... 147

**Figure VI-A-4:** Partie diélectrique imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ) expérimentale du MCM-41 vide (symbole) en fonction de la fréquence, à haute température (à gauche) 288K et à très basses températures (à droite), et de la cellule vide (x). L'ajustement total des spectres est illustré en ligne continu. Encart, l'ajustement détaillé du MCM à 288K. .... 147

**Figure VI-A-5:** Partie réel  $\varepsilon'$  (noir) et imaginaire  $\varepsilon''$  (gris), du *tert*-butanol confiné dans le MCM-41, en fonction de temps après préparation (0 h, 24h, 48 h de haut en bas), à température ambiante. .... 148

**Figure VI-A-6:** Représentation en 3D de la partie diélectrique imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ), du MCM-41 vide (à droite) et rempli de n-butanol (à gauche), en fonction de la fréquence à des échelles différentes en température et en amplitude. .... 149

**Figure VI-A-7:** partie diélectrique imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ) expérimental du n-butanol confiné dans MCM-4 (carré), MCM vide (rond) et la cellule vide (x) à température ambiante (~ 293 K), en fonction de la fréquence. L'ajustement total des spectres est illustré en ligne continu. Encart: la partie expérimentale du n-butanol (carré), l'ajustement total (ligne rouge), la conductivité (pointillé en bleu), les 2 pics à basse fréquence dans la première région (pointillé et point en noir) et enfin le début de la troisième région (ligne complet noire). .... 150

**Figure VI-A-8:** Partie diélectrique imaginaire  $\log \varepsilon''$  du n-butanol confiné (gauche), MCM-41 vide (à droite) en fonction de la fréquence, à des températures voisines l'une de l'autre; la figure représente la région centrale du système étudié. En ligne continue, l'ajustement total des courbes. .... 152

**Figure VI-A-9:** Permittivité imaginaire  $\varepsilon''$  (à gauche) du MCM vide et rempli en n-butanol (90% du volume poreux), à T=168K. De même, le temps de relaxation  $\log (\tau_{\max})$  du système

est présenté à droite, en fonction de l'inverse de la température ( $1000/T$ ). La région conductivité (cercle vide), région centrale (triangle pleine) et la région (RF) du n-butanol confiné est comparé avec les différentes relaxations du MCM-41 vide (x) en mêmes régions.

..... 153

**Figure VI-A-10:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$  du n-butanol confiné dans MCM en fonction de taux de remplissage 90, 69 et 26.5% du volume poreux (de haut en bas); représentation en 3D (à gauche) sur une large gamme de température et en 2D (à droite) pour les mêmes températures, données expérimentales (symbole) et ajustements (ligne continue). ..... 154

**Figure VI-A-11:** permittivité imaginaire  $\varepsilon''$  du n-butanol en volume (bleu), du n-butanol en confiné pour 3 taux de remplissage (90, 69, 26.5%) et du MCM-41 vide, à  $T=168K$ . En ligne continue est l'ajustement total. .... 155

**Figure VI-A-12:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$  (symbole) du butanol en volume (a) et sous confinement en fonction du taux de remplissage 90(b), 69(c) et 26.5%(d) à 141K. Les lignes continues en vert sont les ajustements de la mesure expérimentale. Les lignes pointillées sont les différents HN utilisés afin d'ajuter la forme du spectre. La ligne continue en noir est le pic supplémentaire attribué au MCM. .... 156

**Figure VI-A-13:** Temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$ , dans la région centrale, du n-butanol en fonction de l'inverse de la température. En volume, Debye et alpha sont présentés en symboles pleins et vides (losange bleu); sous confinement, pour les différents taux de remplissage 90, 69, 26.5%, présentés en symboles pleins (resp. cercle, triangle-bas et carré) et symbole semi-plein pour le pic secondaire du 90%. L'ajustement par la fonction de Vogel-Fulcher-Tammann est illustré par les lignes. .... 157

**Figure VI-A-14:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$ , du mélange *tert*-butanol/toluène confiné dans du MCM pour différentes concentrations volumiques en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) et du MCM vide (f); représentation en 3D en fonction de la fréquence sur une large gamme de température..... 160

**Figure VI-A-15:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$ , expérimentale (symbole) du mélange *tert*-butanol/toluène confiné dans MCM pour différentes concentrations volumique en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) respectives et du MCM vide (f); en fonction de la fréquence sur une large gamme de température. En ligne continue, est l'ajustement total. .. 161

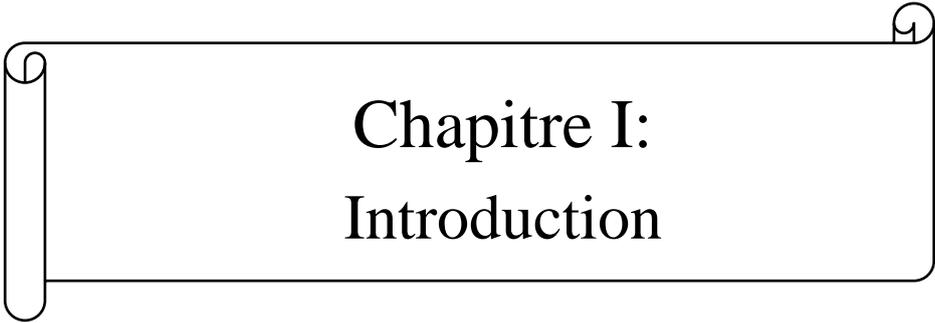
**Figure VI-A-16:** Permittivité imaginaire  $\varepsilon''$ , pour le mélange binaire *tert*-butanol/toluène à différentes fraction volumique en *tert*-butanol (100, 75, 50, 25 et 0.00%) confinés dans MCM-41 et le MCM vide, à  $T=189K$ . En ligne continue, on illustre l'ajustement total. .... 162

Figure VI-A-17: Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$  (symbole) du mélange *tert*-butanol/toluène confiné dans MCM pour différentes concentrations volumique en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) respectives et du MCM vide (f); en fonction de la fréquence à  $T=189K$ . En lignes continues de mêmes couleurs que les symboles est l'ajustement total. Traits d'unions longs, sont les différents HN utilisés afin d'ajuter la forme du pic principal; traits d'unions courts, sont les ajustements des pics secondaires à droite (bleu) et à gauche (rouge foncé); ligne continue en noir, à haute fréquence, est le pic supplémentaire existant pour tous les systèmes en confinés..... 163

**Figure VI-A-18:** Temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$ , dans la région centrale, en fonction de l'inverse de la température sous confinement expérimentale (en symbole) pour différentes concentrations volumique en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène). Pic principal en symbole pleine et symbole semi-pleine droite et gauche pour les pics secondaires (SD et SG respectives). L'ajustement par la fonction de Vogel-Fulcher-Tammann est illustré en ligne continue (principale) et en trait d'union (secondaire). .... 164

<b>Figure VI-A-19:</b> Schéma de la distribution spatiale du temps de relaxation dans le pore. ....	167
<b>Figure VI-A-20:</b> Schéma des profils de concentrations dans le pore en fonction de la composition de mélange ( $x=1, 0.75, 0.5, 0.25$ et $0$ ). .....	168
<b>Figure VI-A-21:</b> Température de transition vitreuse $T_g$ (100s), mesurée en diélectrique pour le mélange <i>tert</i> -butanol/toluène en fonction de la concentration volumique en <i>tert</i> -butanol, des pics principal (P), secondaires droite (SD) et gauche (SG) illustrés en symbole.....	169
<b>Figure VI-B-1:</b> Facteur de structure statique du MCM-41 rempli en <i>tert</i> -butanol, normalisé par une molécule de <i>tert</i> -butanol (à gauche), sur une large gamme de température (de 303 à 80K) au refroidissement; à droite, l'évolution de l'intensité du pic de Bragg (10) du MCM rempli en <i>tert</i> -butanol, représentation en 2D. Encart, un agrandissement dans la zone des pics de Bragg principal du MCM vide et plein.....	173
<b>Figure VI-B-2:</b> Evolution de la densité moyenne du mélange ( <i>tert</i> -butanol/toluène), confiné dans le MCM en fonction de la température, pour différentes concentrations molaires en <i>tert</i> -butanol (100, 94, 91, 84, 71, 54 et 0%). .....	174
<b>Figure VI-B-3:</b> Température de la transition vitreuse, $T_{gm}$ , expérimentale (cercle ouverte) du mélange ( <i>tert</i> -butanol/toluène) confiné, en fonction de la fraction molaire en <i>tert</i> -butanol; théorique (triangle pleine) selon la théorie de Gordon-Taylor et le $T_g(100s)$ du pic principal du diélectrique (voir Figure VI-A-21).....	176





Chapitre I:  
Introduction



# Chapitre I :

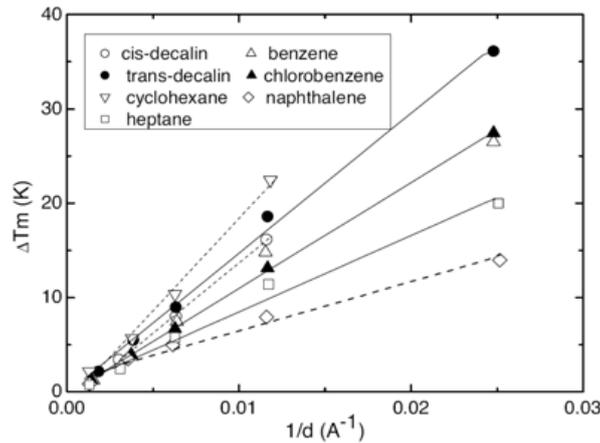
## *Introduction*

Le comportement de liquides dans des pores de taille nanométrique intéresse beaucoup de domaines d'application, comme la catalyse, les procédés de séparation, la tribologie, les biotechnologies ou les capteurs. Du point de vue fondamental, les études récentes de fluides confinés dans des nanopores révèlent des modifications énormes de leurs propriétés. Ceci amène la communauté scientifique à reconsidérer un ensemble de problématiques de la matière condensée en condition de confinement, comme les transitions liquide-solide, les comportements critiques des cristaux-liquides ou de mélanges présentant une démixtion, la dynamique vitreuse, la microstructure de liquides associés. Afin de placer notre projet dans ce contexte, nous présentons ci-après l'état actuel des connaissances sur certains sujets en lien avec nos travaux.

### **I.1. Fusion/cristallisation sous confinement:**

Ces dernières décades, les effets de confinement sur la fusion et la cristallisation ont beaucoup été étudiés.<sup>1,2,3,4</sup> Des mesures expérimentales et approches théoriques ont indiqué que le confinement des liquides dans des pores de taille petite affecte fortement les propriétés thermodynamiques et les transitions de phase.<sup>5,6</sup> Un abaissement de la température de la fusion a été observé sur une série des composés organiques confinés, mesuré en DSC, dans des pores de silice (Controlled Pore Glasses CPG) de taille variable.<sup>7,8</sup> Ces études ont montré que la température de fusion dans des pores solides est diminuée avec la diminution de la taille de pore, comme le montre la Figure I-1.

Dans la plupart des études la variation de la température de fusion ( $\Delta T_m$ ) est négative et la différence croît de façon inversement proportionnelle à la taille de pore.



**Figure I-1:** Variation de température de la fusion de petites molécules en fonction de l'inverse de taille de pore.<sup>7</sup>

Le formalisme du Gibbs-Thomson est la méthode la plus simple utilisée afin d'interpréter l'abaissement de la température de fusion ( $\Delta T_m$ ) sous confinement où  $\Delta T_m = (T_{\text{volume}} - T_{\text{confiné}})$ . Ce modèle prédit que  $\Delta T_m$  est donné par:

$$\Delta T_m = \frac{4\sigma_{sl}T_m}{d\Delta H_f\rho_s} \quad (\text{I-1})$$

$\sigma_{sl}$  est l'énergie de l'interface solide-liquide,  $T_m$  est la température de fusion en volume,  $d$  est le diamètre de pore,  $\Delta H_f$  est l'enthalpie de fusion du liquide en volume et  $\rho_s$  est la densité du solide.

Le rapport du diamètre de pore sur le diamètre de van der Waals du liquide confiné, l'interaction paroi-liquide et la géométrie du milieu confiné sont les principaux facteurs influant la fusion.<sup>9,10</sup> L'évolution de  $\Delta T_m$  obéit au formalisme de Gibbs-Thomson pour des pores plus grands qu'au moins 20 fois le diamètre de van der Waals,<sup>11</sup> alors qu'une grande déviation par rapport à cette prédiction est observée pour les tailles plus petites entre 10 et 20 fois le diamètre des molécules. Dans cette région la cristallisation est partielle ou n'existe plus.<sup>10</sup>

L'absence de cristallisation en diminuant la température permet d'étendre la région de stabilité de la phase liquide jusqu'à l'observation d'une nouvelle transition: la transition vitreuse.

## **I.2. Transition vitreuse:**

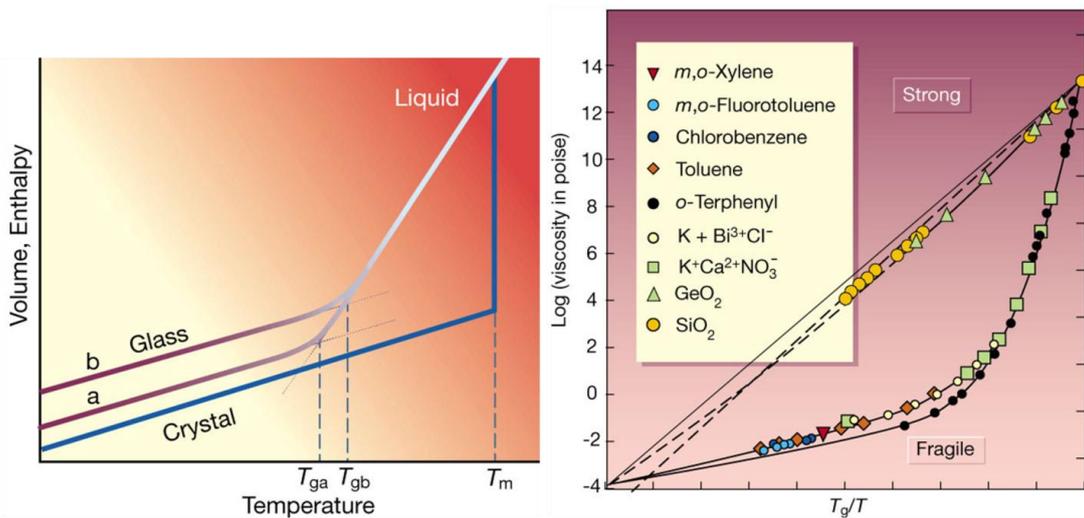
Le refroidissement d'un liquide au dessous de point de fusion  $T_m$  n'amène pas nécessairement à une cristallisation. Le système reste dans un état d'équilibre métastable, nommé liquide surfondu. En continuant le refroidissement l'état surfondu va se terminer par

un état qui s'écarte de l'équilibre: l'état vitreux. Cette transition est le passage vers un état hors d'équilibre car le temps de relaxation est beaucoup plus grand que le temps caractéristique de l'expérience. Ce n'est pas une transition au sens thermodynamique mais une transition d'origine cinétique, qui dépend des conditions de manipulation, surtout la vitesse de refroidissement.

La Figure I-2 (à gauche) montre l'évolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température. Le refroidissement du liquide conduit soit à la cristallisation soit à l'état vitreux. Deux états vitreux a et b ont été présentés après refroidissement à deux vitesses différentes, la vitesse de b étant plus rapide que celle de a.

Les liquides vitrifiables peuvent être classifiés selon le type de variation de la viscosité en fonction de  $T_g/T$  en deux catégories: liquides fragiles et liquides forts. Ces deux types sont représentés par le diagramme d'Angell pour différents composés sur la Figure I-2 à droite.<sup>12</sup> La classification Angell entre liquide fort et fragile est basée sur l'évolution de la viscosité ou du temps de relaxation principal en fonction de  $T_g/T$ , soit arrhénien (fort) avec une énergie d'activation constante, soit super-arrhénien (fragile) avec une énergie d'activation croissante à l'approche de la transition vitreuse.

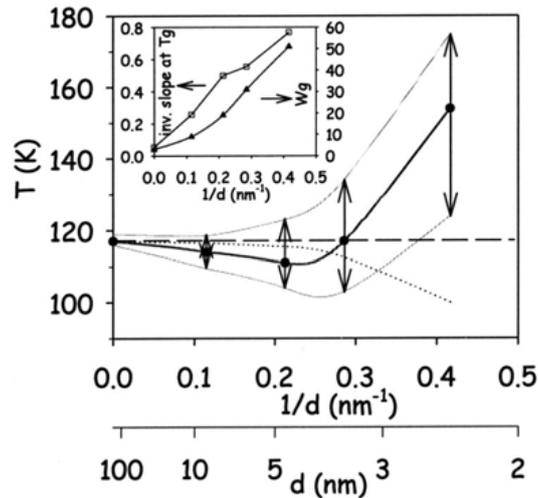
Une deuxième propriété remarquable des liquides surfondus est l'écart des fonctions de relaxation (volumique, enthalpique, structurale...) à une forme simple de type Debye (forme exponentielle). Cette forme de relaxation de type non Debye est habituellement représentée par une fonction exponentielle étirée, dite fonction de relaxation de Kohlrausch.<sup>13,14,15</sup> L'observation expérimentale d'une relaxation de type non Debye, peut être interprétée par deux approches différentes: la relaxation des unités relaxantes est intrinsèquement non-exponentielle et homogène à basse température, ou bien les unités relaxantes suivent un mode de type Debye mais chacune a un temps de relaxation différent. Cette distribution de temps est associée à la présence d'une dynamique hétérogène.<sup>16,17</sup>



**Figure I-2:** Evolution du volume ou de l'enthalpie en fonction de la température (à gauche). Evolution de la viscosité en fonction de  $T_g/T$ , diagramme d'Angell (à droite).<sup>12</sup>

Un modèle a été suggéré par Adam et Gibbs,<sup>18</sup> afin d'expliquer le comportement de liquides à une température proche de  $T_g$ . Ce modèle s'appuie sur l'existence de réarrangements coopératifs dans le mode de relaxation des molécules présentes dans différentes régions du système. La dynamique collective impliquant quelques molécules est associée à une distance caractéristique nommée longueur de coopérativité. On peut aussi associer cette image à l'existence d'hétérogénéités dynamiques dont l'étude n'a été possible expérimentalement que récemment,<sup>14</sup> par des méthodes spectroscopiques sélectives: la spectroscopie diélectrique par creusement de trou dans le spectre (Hole Burning) permet de souligner l'apparition d'une distribution de modes de relaxation distincts<sup>19,20</sup> et la spectroscopie RMN multidimensionnelle<sup>21,22,23</sup> permet de sélectionner un sous-ensemble dans la distribution des temps de relaxation rotationnelle grâce à des séquences d'écho stimulé à 2 et 4 temps. La taille de la région de réarrangement coopératif (CRR) est de quelques diamètres moléculaires, c'est-à-dire à l'échelle nanométrique.<sup>24</sup> L'introduction d'une telle longueur caractéristique, suggère que des effets de taille finie obtenus par nanoconfinement pourraient être observés pour des échantillons de dimension comparable à la taille des CRR.

Des études menées à partir du milieu des années 90 ont en effet montré que la transition vitreuse et la dynamique moléculaire de fluides peuvent être sensiblement différentes sous confinement dans des matériaux mésoporeux.<sup>3,25</sup> Notamment, la température de transition vitreuse ( $T_g$ ) diminue généralement sous confinement. Toutefois, cette observation n'est pas systématique au sein de la littérature, et certaines études ont rapporté que la  $T_g$  pourrait demeurer constante ou augmenter en milieu confiné.<sup>3,4,25,26,27</sup>



**Figure I-3:** Température de transition vitreuse du toluène confiné dans des matériaux poreux de silice MCM-41 et SBA-15 en fonction de l'inverse de taille du pore. Les tirets illustrent la  $T_g$  du toluène en volume, les points représentent la moyenne de la température  $T_g$  du volume à la même densité dans le pore et les flèches représentent la région de la transition vitreuse.<sup>28</sup>

Des variations non-monotones de  $T_g$  en fonction de la taille des pores d'une série de silicates poreux mésostructurés ont également été rapportées, comme le montre la Figure I-3.<sup>28,29</sup> L'effet de confinement sur la transition vitreuse à l'échelle nanométrique est relié à la compétition entre l'effet de taille et l'effet de surface.<sup>3,28,29.</sup>

### **I.3. Mélange de liquides binaires sous confinement:**

L'étude des propriétés structurales et dynamiques de mélanges de liquides binaires sous confinement a intéressé beaucoup de domaines, surtout le domaine de recherche en physique et en science des matériaux.<sup>30,31,32</sup> A nouveau, les propriétés des mélanges de liquides sous confinement sont modifiées par rapport aux comportements en volume. Cette différence est due à la réduction de taille et l'effet d'interface. Des études théoriques se sont focalisées sur la condensation capillaire d'un mélange de liquides dans des pores cylindriques. Pour des systèmes ayant des interactions différentes, il a été montré que le mouillage d'un composant à la surface du pore est prédominant.<sup>33,34</sup> Dans le cas d'un mélange présentant une séparation de phase en volume (démixtion) une étude théorique a indiqué la possibilité pour le système de présenter des états thermodynamiques partiellement démixés, avec plusieurs configurations possibles: mouillage complet d'un liquide à la surface du pore et l'autre est situé au centre (forme tubulaire) ou mouillage partiel conduisant à la formation d'une forme bouchon ou d'une forme capsule.<sup>35</sup> Des phénomènes de ségrégation à la surface de milieux poreux ont été observés pour des mélanges confinés qui présentent un domaine biphasique en volume.<sup>36,37,38,39</sup> L'existence de ces états nanoségrégés a été interprétée comme la

conséquence d'interactions préférentielles de surface (mouillage) ou d'effets de désordre gelé (pour les pores désordonnés) qui empêchent la séparation de phase de se réaliser complètement en piégeant le système dans des états métastables ou en introduisant un ralentissement critique.

En général, la structure de la phase nanoségrégée dépend de la géométrie de confinement et de la préférence de l'un des deux liquides pour la paroi de pore, notamment dans le cas de formation possible de liaisons d'hydrogènes avec la surface. Toutes ces études s'appuient sur l'existence d'un gap de miscibilité (domaine biphasique) pour le système binaire en volume (non-confiné).

#### **I.4. Objectif de la thèse:**

En général, les liquides sont des systèmes désordonnés macroscopiquement. L'auto-association supramoléculaire est omniprésente dans les liquides formateurs de liaisons hydrogènes, ce qui leur confère des propriétés physiques et chimiques spécifiques. Ceci conduit notamment à la formation de structures ordonnées localement à l'échelle supramoléculaire.

Un objectif central de notre travail dans cette thèse est de savoir si le confinement en lui-même peut conduire à une nanostructuration spontanée sans que le système ne présente de séparation de phase sous-jacente à l'échelle macroscopique.

Les liquides associés sont susceptibles de former des structures fortement ordonnées à l'échelle supramoléculaire. Pour cela, on a choisi un mélange binaire modèle le *tert*-butanol/toluène, miscible en toutes proportions. Le *tert*-butanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C-OH) est probablement l'une des molécules les plus simples qui forme des agrégats stabilisés par liaisons d'hydrogènes.<sup>40</sup> Nous voulons étudier la formation de clusters et l'existence de corrélations structurales entre ces clusters dans le *tert*-butanol ainsi que la possibilité de contrôler son aptitude à former spontanément de tels assemblages supramoléculaires mésoscopiques, soit par confinement dans des silicates poreux mésostructurés (MCM-41), soit par dispersion dans un solvant aprotique (le toluène).

Pour le confinement, la régularité de la structure poreuse utilisée est un élément clef du contrôle précis des conditions de confinement et de la caractérisation expérimentale du profil de concentration du mélange confiné. Pour cela on a utilisé les silicates poreux mésostructurés de type MCM-41, qui se présentent sous la forme d'un réseau cristallin hexagonal de canaux droits (D=3.5 nm).

## **I.5. Composition du rapport:**

Le rapport est composé de six chapitres, dont la structure est la suivante:

Faisant suite à ce chapitre d'introduction, le chapitre II présente les différents matériaux poreux utilisés dans la littérature et la justification du choix du matériau poreux qu'on a utilisé. Ensuite, on indique la méthode de synthèse et l'étude des propriétés caractéristiques du matériau, le MCM. Ce chapitre se termine par une présentation des liquides utilisés, le *tert*-butanol et le toluène.

Le chapitre III concerne l'étude du facteur de structure des mélanges de liquides binaires *tert*-butanol/toluène en volume par diffraction de neutrons. Nous avons en particulier étudié la possibilité de moduler la formation de clusters et leurs corrélations structurales dans le *tert*-butanol par dilution par un liquide aprotique. Le prépic dans le facteur de structure du *tert*-butanol a été utilisé comme la signature des corrélations spatiales entre les agrégats supramoléculaires associés à la formation de liaisons d'hydrogènes.

Le chapitre IV traite de la formation des liaisons hydrogène par l'étude du mode d'élongation OH par spectroscopie Raman. Cette technique a permis de quantifier la formation des liaisons hydrogènes, signature d'auto-association en soi, et la distribution en tailles des clusters formés. Un point central de cette étude est de corrélérer l'évolution, au cours du mélange, du prépic mesuré par diffusion de neutrons avec les résultats de la spectroscopie Raman. Il est complété en deuxième partie par une étude par RMN. L'évolution du déplacement chimique du proton hydroxyle du *tert*-butanol a permis d'apporter une analyse complémentaire de la formation de la liaison hydrogène en fonction du taux de dilution, qui a été confrontée aux résultats de spectroscopie Raman. L'impact de ce phénomène d'auto-association sur la dynamique translationnelle des deux constituants du mélange a été étudié par RMN à gradient de champ pulsé.

Dans les deux chapitres suivants, le confinement a été ajouté à l'effet de dilution aprotique comme un deuxième paramètre de contrôle de la structure et de la dynamique moléculaire du mélange.

Le chapitre V constitue une étude structurale multi-échelle exhaustive des mélanges confinés, en combinant la diffraction de neutrons aux grands angles et aux petits angles, et effets de contrastes isotopiques. Dans sa première partie concernant l'ordre local, nous avons contrôlé l'aptitude du *tert*-butanol à former spontanément des assemblages supramoléculaires sous confinement dans des silicates poreux mésostructurés MCM-41. Cette étude contribue à comprendre le rôle des interactions à l'échelle moléculaire au sein du fluide et à la surface du

pore. Dans la deuxième partie concernant l'ordre à l'échelle mésoscopique, on présente un phénomène de structuration spontanée remarquable, qui peut s'apparenter à une nanodémixtion induite par l'interface, bien que le mélange *tert*-butanol/toluène soit macroscopiquement miscible en toutes proportions.

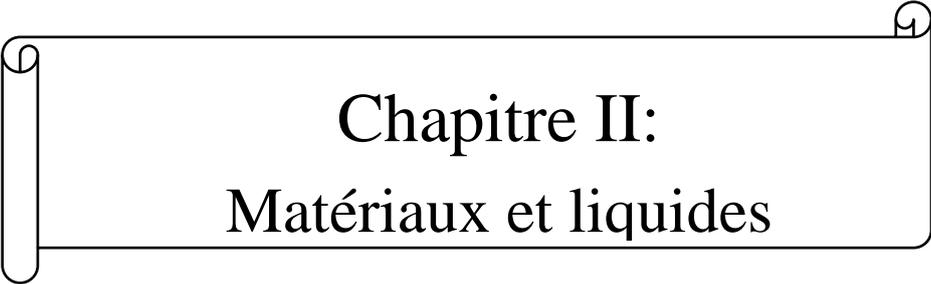
Le chapitre VI s'intéresse aux propriétés dynamiques de ces systèmes originaux. Dans sa première partie, nous présentons la dynamique moléculaire rotationnelle sous une gamme de fréquence étendue dans les régimes liquides et surfondus, mesurée par spectroscopie diélectrique. Dans sa deuxième partie, la dynamique vitreuse à des échelles de temps encore plus longues a été étudiée au travers de l'évolution de la densité moyenne du liquide sous confinement en fonction de la température. La variation moyenne de la densité du liquide a été examinée par des expériences de diffraction de neutrons.

Références:

---

- 1 H. K. Christenson, *Journal of Physics : Condensed Matter* **13**, 95 (2001).
- 2 M. E. Davis, *Nature* **417**, 813 (2002).
- 3 M. Alcoutlabi, and G. B. McKenna, *Journal of Physics : Condensed Matter* **17**, 461 (2005).
- 4 C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Journal of Physics : Condensed Matter* **18**, 15 (2006).
- 5 D. Richter, A. J. Dianoux, W. Petry, and J. Teixeira, *Springer Proceedings in Physics Vol. 37* (Springer-Verlag, Berlin, 1989).
- 6 J. Klafter, and J.M. Drake (John Wiley, New York, 1989).
- 7 C. L. Jackson, and G. B. McKenna, *Journal of Chemical Physics* **93**, 9002 (1990).
- 8 J. Schüller, Yu. Mel'nichenko, R. Richert, and E. W. Fischer, *Physical Review Letters* **73**, 2224 (1994).
- 9 R. Radhakrishnan, K. E. Gubbins, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Journal of Chemical Physics* **112**, 11048 (2000).
- 10 G. Dosseh, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Physical Chemistry B* **107**, 6445 (2003).
- 11 J. Warnock, D. D. Awshalom and M. W. Shafer, *Physical Review Letters* **57**, 1753 (1986).
- 12 P. G. Debenedetti, and F. H. Stillinger, *Nature* **410**, 259 (2001).
- 13 C. A. Angell, K. L. Ngai, and G. B. Wright, in *Relaxations in Complex Systems*, *Naval Research Laboratory*, 3 (1985).
- 14 H. Sillescu, *Journal of Non-Crystalline Solids* **243**, 81 (1999).
- 15 R. Böhmer, K. L. Nagi, C. A. Angell, and D. J. Plazek, *Journal of Chemical Physics* **99**, 4201 (1993).
- 16 R. Richert, *Journal of Non-Crystalline Solids* **209**, 172 (1994).
- 17 A. Arbe, J. Colmenero, M. Monkenbusch, and D. Richter, *Physical Review Letters* **81**, 590 (1998).
- 18 G. Adam, and J. H. Gibbs, *Journal of Chemical Physics* **43**, 139 (1965).
- 19 B. Schiener, R. Böhmer, A. Loidl, and R. V. Chamberlin, *Science* **274**, 752 (1996).
- 20 B. Schiener, R. V. Chamberlin, G. Diezemann, and R. Böhmer, *Journal of Chemical Physics* **107**, 7746 (1997).
- 21 R. Böhmer, G. Diezemann, G. Hinze, and H. Sillescu, *Journal of Chemical Physics* **108**, 890 (1998).
- 22 R. Böhmer, G. Hinze, G. Diezemann, B. Geil, and H. Sillescu, *Europhysics Letter* **36**, 55 (1996).
- 23 S. C. Kuebler, A. Heuer, and H. W. Spies, *Physical Review E* **56**, 741 (1997).
- 24 E. Donth, *Journal of Non-Crystalline Solids* **53**, 325 (1982).
- 25 C. Alba-Simionesco, G. Dosseh, E. Dumont, B. Frick, B. Geil, D. Morineau, V. Teboul, and Y. Xia, *European Physical Journal E* **12**, 19 (2003).

- 26 J. Zhang, G. Liu, and J. Jonas, *Journal of Physical Chemistry* **96**, 3478 (1992).
- 27 A. Patkowski, T. Ruths, and E. W. Fischer, *Physical Review E* **67**, 021501 (2003).
- 28 D. Morineau, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **117**, 8966 (2002).
- 29 A. Schönhals, H. Goering, C. Schick, B. Frick, and R. Zorn, *European Physical Journal E* **12**, 173 (2003).
- 30 L.D. Gelb, K.E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Reports on Progress in Physics* **62**, 1573 (1999).
- 31 A. Schreiber, H. Bock, M. Schoen, and G.H. Findenegg, *Molecular Physics* **100**, 2097 (2002).
- 32 F. Porcheron, M. Schoen, *Physical Review E* **66**, 041205 (2002).
- 33 R. Evans, U. Marini Bettolo Marconi, and P. Tarazona, *Journal of Chemical Physics* **84**, 2376 (1986).
- 34 B. K. Peterson, K. E. Gubbins, G. S. HeA'elfinger, U. Marini Bettolo Marconi, and F. van Swol, *Journal of Chemical Physics* **88**, 6487 (1988).
- 35 A. J. Liu, D. J. Durian, E. Herbolzheimer, and S. A. Safran, *Physical Review letters* **65**, 1897 (1990).
- 36 F. Formisano, and J. Teixeira, *The European physical Journal E* **1**, 1 (2000).
- 37 F. Formisano, and J. Teixeira, *Journal of Physics : condensed Matter* **12**, 351 (2000).
- 38 S. Schemmel, G. Rother, H. Eckerlebe, and G. H. Findenegg, *Journal of Chemical Physics* **122**, 244718 (2005).
- 39 R. Lefort, J.-L. Duvail, T. Corre, Y. Zhao and D. Morineau, *The European physical Journal E* **34**, 71 (2011).
- 40 D. Morineau, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 1155 (2010).



Chapitre II:  
Matériaux et liquides



# Chapitre II :

## *Matériaux et liquides*

### **II.1. Introduction:**

L'étude des fluides moléculaires sous confinement intéresse de très nombreux domaines d'applications technologiques et scientifiques, comme par exemple les applications de la microfluidique dans les biotechnologies, l'ingénierie des nanomatériaux, la géologie, l'extraction pétrolière ou l'industrie chimique (craquage, catalyse, séparation de mélanges).

Du point de vue fondamental, le confinement à l'échelle nanométrique par insertion de liquides dans des systèmes présentant des pores d'une taille typique de quelques diamètres moléculaires modifie de nombreuses propriétés physiques et/ou chimiques, (structure, dynamique moléculaire, transition de phase, réactivité...).<sup>1,2,3,4,5,6</sup> En deçà d'une taille caractéristique on observe ainsi que ces propriétés dépendent de la taille du système étudié, ce qui n'est pas le cas à une échelle de taille suffisamment grande, dite limite macroscopique.<sup>1</sup> Afin de mener ces études, une variété de matériaux poreux a été utilisée dans la littérature. Ceux-ci se distinguent en taille de pore, géométrie poreuse, régularité de la surface des pores, nature chimique etc.

En particulier, d'après l'IUPAC (The international Union of Pure and Applied Chemistry), les systèmes étudiés sont classés selon les tailles de pores en trois catégories: les systèmes microporeux avec un pore de diamètre entre 0.3 et 2 nm, mésoporeux avec un pore de diamètre entre 2 et 50 nm, et macroporeux pour un diamètre de pores supérieur à 50 nm.<sup>7</sup>

Nous décrivons dans la suite les caractéristiques de différents types de matériaux poreux, et justifierons ainsi le choix du système utilisé dans cette thèse au regard des objectifs visés.

---

<sup>1</sup>Cette taille caractéristique dépend du système étudié et de la propriété considérée. Elle couvre généralement la gamme de quelques nanomètres à quelques centaines de nanomètres.

## **II.2. Différentes catégories de systèmes poreux:**

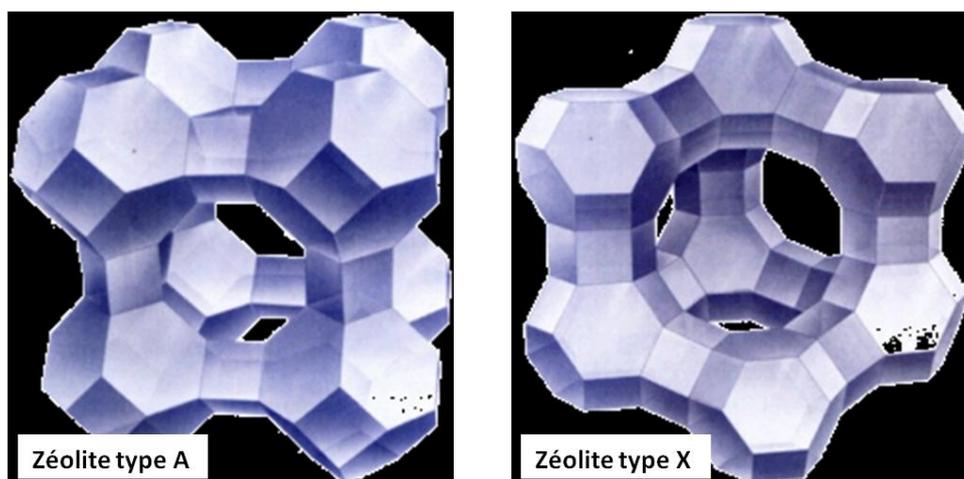
### II.2.1. Matériaux microporeux:

Les systèmes microporeux sont en général des systèmes qui ont un diamètre de pore, compris entre 0.3 et 2 nm d'après IUPAC. Ils incluent en particulier les zéolithes, qui sont largement utilisées dans le domaine industriel de la pétrochimie<sup>8</sup> et nombreux autres secteurs de la chimie pour leur propriétés catalytiques et sélectives (craquage du pétrole, séparation isomère, catalyse,...). En plus des zéolithe inorganiques, une autre famille de matériaux microporeux, les MOF (Mettalo-Organic Framework), constitue une classe de matériaux hybrides multifonctionnels en émergence rapide et qui pourraient être utiles pour divers applications techniques telles que l'adsorption, la séparation de gaz et liquides, la reconnaissance moléculaire, ou la catalyse.<sup>9,10,11</sup>

Les zéolites peuvent être classées en deux types selon leur origine : naturelle (géologique) et synthétique. Les zéolithes du premier type sont formées lors d'éruptions volcaniques produisant de grandes quantités de roches alcalines et d'aluminosilicates qui ont été dopés au cours de millions d'années. Il y a plus de 40 types de zéolites d'origine naturelle, qui ont été découvertes jusqu'à présent, contre plus de 100 types de zéolites synthétiques, constituant le deuxième type des zéolites. Les zéolites occupent une position centrale parmi les matériaux les plus importants dans les technologies contemporaines.

Les zéolites ont des activités catalytiques liées à leurs surfaces acides. La formule générale de la zéolite est  $M_{x/n} [(AlO_2)_x (SiO_2)_y] \cdot zH_2O$ ; x et y sont des entiers avec le rapport y/x plus grand ou égal à 1, n est la valence de cation monovalent (M) et enfin z est le nombre de molécules d'eau dans chaque cellule unitaire.

Les zéolites sont des composés de nature cristalline avec une structure tridimensionnelle formée par des tétraèdres  $TO_4$ , où T sont des éléments ioniques Al, Si et phosphate, afin de former les cellules unitaires d'une taille microscopique.<sup>8</sup> Ces cellules unitaires se rassemblent de nouveau tout en formant une structure secondaire : octaèdre tronqué, formé de 8 faces hexagonales et 6 faces carrées, prismes hexagonaux etc... Cet assemblage dépend fortement du rapport entre Si et Al. Les deux zéolites les plus commercialisées, de type A avec un rapport de Si/Al est égale à un et de type X et Y de rapport entre un et cinq, sont illustrées dans la Figure II-1. Elles sont largement utilisées dans la séparation et le stockage des gaz.<sup>12,13</sup> Dans le cas de type A, les octaèdres tronqués s'enchaînent par les faces carrés toutes en formant un réseau carré, dans l'autre cas ils s'enchaînent par les faces hexagonales.



**Figure II-1:** Deux types de zéolites (matériaux microporeux), les plus commercialisés de type A et X, avec un rapport de Si/Al de 1 contre 1 à 5 pour le premier et le deuxième successif.

### II.2.2. Matériaux mésoporeux:

Si la physique des molécules confinées dans des zéolites est essentiellement dominée par l'interaction molécule/adsorbat, l'utilisation des systèmes mésoporeux permet d'explorer une autre situation, pour laquelle des propriétés collectives réminiscentes de la phase en volume sont présentes dans la 'nanophase' (transitions de phases, dynamique coopérative, ordre à moyenne portée). Parmi les matériaux mésoporeux modèles les plus utilisés: surtout des oxydes (silice, alumine), silicium poreux et membranes polymériques à traces ('track-etched').

Les aérogels de silice sont des silices désordonnées, obtenues par la condensation hydrothermale d'un précurseur de silice; ils sont extrêmement poreux (porosité de 80 à 99%). Une grande variété de taille est accessible, mais ils présentent généralement beaucoup de désordre en topologie et en distribution de taille de pores. En général, les aérogels sont des matériaux formés par des filaments de silice de diamètre nanométrique très interconnectés, tout en formant un réseau complexe dont la structure est fractale aux grandes échelles.<sup>14,15</sup> Sa structuration est très intéressante, afin d'étudier les effets de désordre gelé sur des transitions de phase et étudier des questions fondamentales de physique statistique: superfluidité de l'Hélium, décomposition spinodale, criticalité des transitions dans les mélanges biphasiques ou les cristaux liquides....

Le Vycor est une silice obtenue par décomposition spinodale d'un mélange de  $\text{SiO}_2$  et  $\text{B}_2\text{O}_3$ . C'est un système désordonné de canaux interconnecté mais de diamètre régulier. Le silicium poreux (SiP) et l'oxyde d'aluminium anodique (AAO) sont des membranes avec des canaux droits parallèles entre-eux obtenus par attaques électrochimiques. Le SiP a une

polydispersité relativement importante avec une rugosité de la surface importante. Il est intéressant pour étudier les effets de désordre gelé unidirectionnel sur la criticalité des transitions de phases dans les cristaux-liquides.<sup>16,17</sup>

De nouvelles familles de silices poreuses mésostructurées avec une porosité dont la régularité s'approche de celles des zéolites ont été préparées à partir des années 1990. Le premier exemple est la série des M41S, dont la MCM-41 (Mobil Composition of Matter N°41).<sup>18,19</sup> Plus récemment, d'autres familles de matériaux apparentés ont été réalisées, comme les SBA-15 en 1998.<sup>20</sup>

### **II.3. MCM-41:**

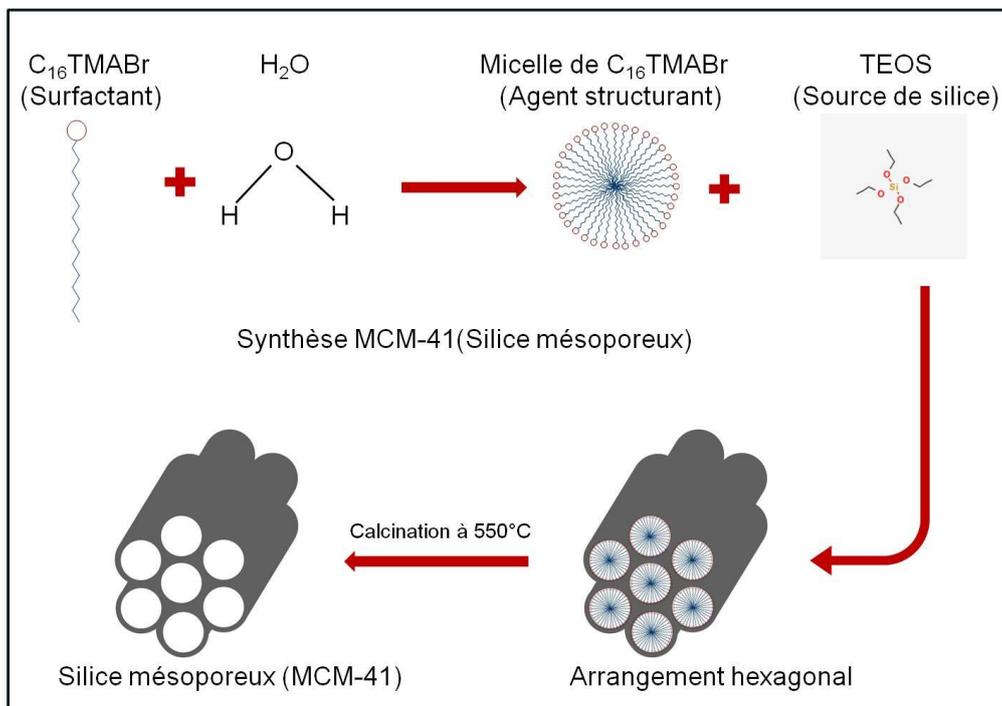
Le MCM est un système idéal pour étudier les fluides confinés, et est ainsi largement utilisé pour des études fondamentales.<sup>18,21</sup> Un des membres de cette série et qui est le plus étudié, est le MCM-41. Cet énorme intérêt pour le MCM-41 est basé sur sa structure simple, régulière et modulable. Ce silicate présente un arrangement unidirectionnel hexagonal de pores cylindriques. Le diamètre des pores cylindriques peut être ajusté dans une gamme de 2 à 10 nm. Ces propriétés structurales exceptionnelles des MCM-41 s'appuient sur une méthode de synthèse hydrothermale originale dite 'méthode template'. Ce matériau mésoporeux est en effet obtenu par condensation de silice amorphe (SiO<sub>2</sub>) dans l'eau assistée par l'auto-assemblage de micelles d'un tensioactif. La géométrie de la porosité obtenue résulte alors de l'empreinte de la phase hexagonale cristal-liquide du surfactant qui joue le rôle de structurant (template).

Nous avons donc choisi ce matériau pour l'étude de confinement menée dans cette thèse. Les détails du mode opératoire de synthèse utilisé dans cette thèse et les caractérisations des matériaux obtenus sont donnés ci-dessous.

### **II.4. Méthode de synthèse du MCM-41:**

La porosité du MCM-41 (arrangement cristallin des pores et taille de pore) est liée directement à la nature chimique et notamment la longueur de la chaîne carbonée du surfactant utilisé, ainsi qu'à l'ajout éventuel d'une substance organique comme le 1, 3, 5-triméthylbenzène.<sup>22</sup> Dans notre cas (cf. Figure II-2) le matériau structurant utilisé est un surfactant cationique soluble dans l'eau dont la chaîne est formée de 16 carbones. Il s'agit du bromure d'Hexadecyltriméthylammonium (C16TABr Aldrich 98%), de formule linéaire CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>15</sub>N(Br) (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>. Il se présente sous la forme d'une poudre de couleur blanche

formant dans l'eau des agrégats micellaires. Le Tetraéthoxysilane (TEOS Aldrich 98%) de formule linéaire  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , est un liquide incolore utilisé comme source de la silice. En plus, on ajoute une solution aqueuse d'ammoniaque (Aldrich 32%)  $\text{NH}_4\text{OH}$ , dont le pH basique est un catalyseur de la réaction chimique de condensation de la mésophase de silice.



**Figure II-2:** Les différentes étapes de la synthèse du MCM-41. Le surfactant, de forme cristalline, dissout dans l'eau formant une micelle. En ajoutant le TEOS, source de silice, un arrangement hexagonal se déclenche. Une calcination est réalisée, permettant d'enlever le surfactant et toute impureté dans les pores, à 550°C pendant 5 heures.

Les différents échantillons de MCM-41 utilisés ont été obtenus à partir d'un protocole permettant de préparer environ 5 g du milieu poreux. On a dissous 4.8g du  $\text{C}_{16}\text{TABr}$  (agent structurant) dans 240 ml d'eau distillée; le mélange a été agité de 15 à 20 minutes jusqu'à obtenir une solution claire (pH~5.4) avec une vitesse d'agitation de 700 tr/min (tours par minute). Un petit échauffement est appliqué autour de 40°C, afin d'accélérer la réaction chimique. Ensuite on a ajouté 16 ml de la solution aqueuse d'ammoniaque (pH~11) comme catalyseur et régulateur du pH de la réaction et puis 20 ml du TEOS comme source de la silice. Une agitation de deux heures est indispensable, afin de réaliser une réaction complète, en maintenant la température autour de 40°C. Il se forme alors un précipité blanc.

En second lieu, une filtration de la solution se fait sur un Buchner avec rinçage à l'eau distillée (300 ml), suivi d'un séchage à 90°C dans un four durant 17 heures afin d'assurer l'évaporation de l'essentiel de l'eau. On obtient ainsi une 8.6g de produit. Afin d'obtenir le milieu poreux, on a réalisé une calcination en montant graduellement la température de

l'ambiante à 500°C sur une durée de 5 heures, suivi d'un pallier de calcination à 500°C pendant 5 heures.

## **II.5. Etude des propriétés caractéristiques du MCM-41:**

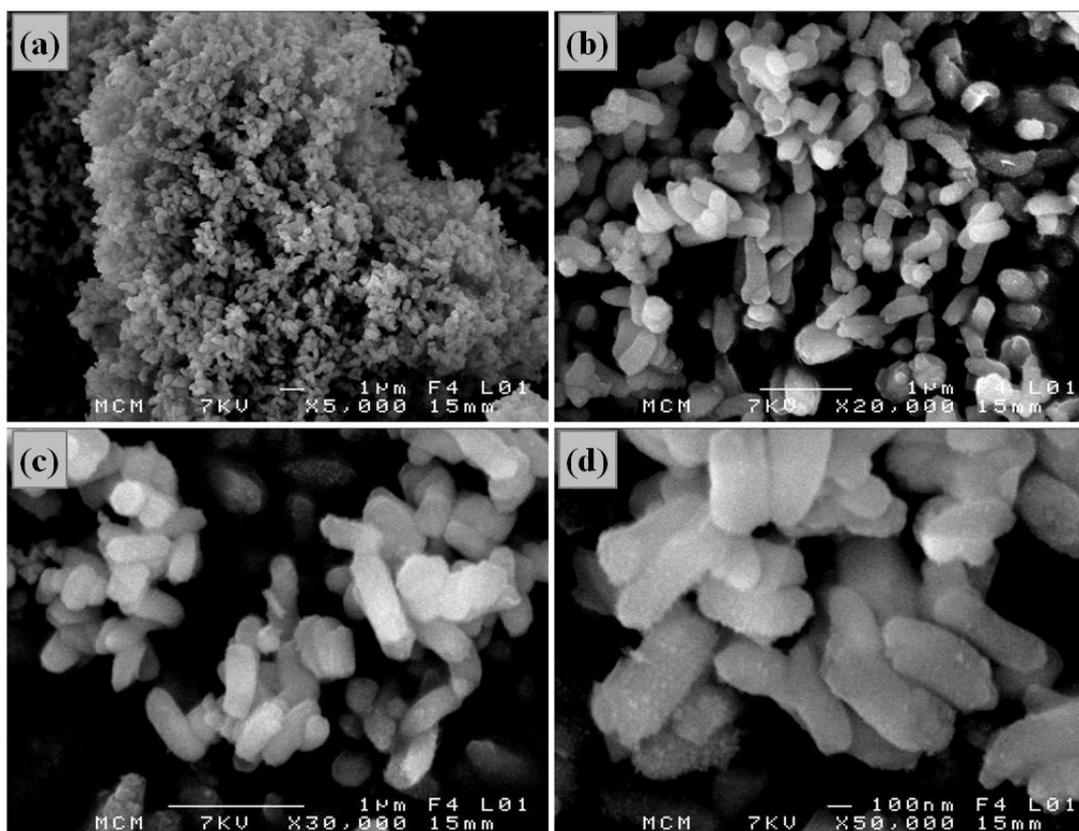
Nous avons employé quatre techniques afin de caractériser la structure du milieu poreux. L'adsorption isotherme d'azote nous sert à déterminer l'aire de la surface spécifique, le volume poreux ainsi que le diamètre des pores. La MET (Microscopie Electronique en Transmission) et la MEB (Microscopie Electronique à Balayage) nous ont donné des images directes de l'organisation des canaux de pores, de la morphologie des cristallites de MCM-41 et des agglomérats sur des échelles spatiales complémentaires (de 10 nm à 100 µm). Enfin la diffusion de neutrons reflète la nature cristalline de l'arrangement des pores qui se traduit par des pics de Bragg.

### **II.5.1. MEB (Microscopie Electronique à Balayage):**

La MEB est une microscopie qui permet de donner une vision de la surface de l'objet étudié avec une résolution de quelques dizaines de nm. L'image est formée après un bombardement de l'échantillon par une source d'électrons où on détecte les électrons secondaires qui sont libérés.

La Figure II-3 représente les images du MCM-41, mesurées en microscopie électronique à balayage (MEB), après la calcination. Cette mesure est faite sur la plate-forme de microscopie (CMEBA) de l'université de Rennes 1 en collaboration avec Joseph Le Lannic. La partie (a), montre les formes des agrégats formant le MCM-41, (b), (c) et (d) montrent la longueur des agrégats qui informe sur la longueur du pore, ainsi que la forme hexagonale de milieu poreux qui apparaît clairement pour certains cristallites dans la partie (c).

Par contre, cette technique n'a pas la résolution nécessaire pour observer les pores dont le diamètre est inférieur à 10nm, ce qui nous a conduit à compléter la caractérisation par microscopie électronique à transmission.



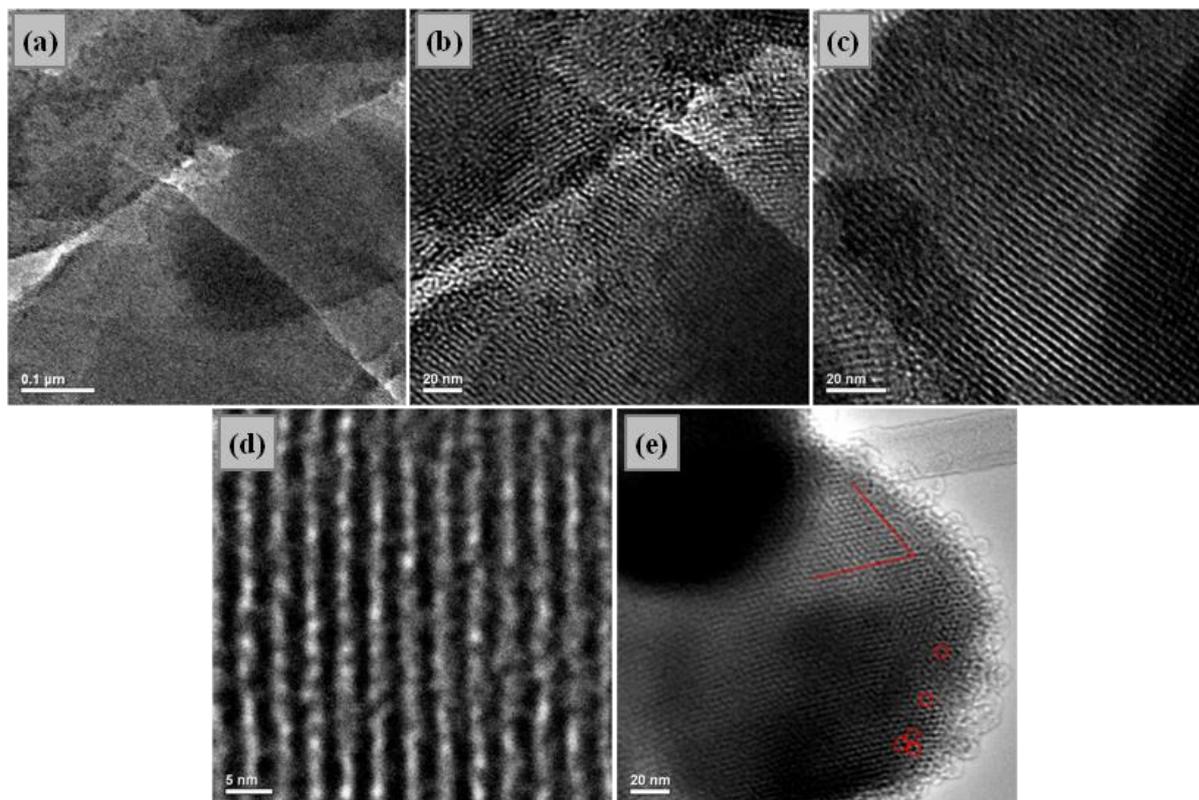
**Figure II-3:** Image du MCM-41 mesuré à l'ICR en MEB, à différentes échelles. (a) grossissement 5000 fois, (b) 20000 fois, (c) 30000 fois, et (d) 500000 fois.

### II.5.2. MET (Microscopie Electronique en Transmission):

La microscopie électronique en transmission (MET) est la technique qui permet de créer des images avec une résolution beaucoup plus grande que le MEB, permettant dans certains cas d'atteindre la résolution atomique. Les mesures ont été menées à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), dans le cadre d'un projet soutenu par le réseau Nanofonc, en collaboration avec Nicolas Gauthier.

La Figure II-4 représente des images par MET du MCM-41 obtenues après calcination. Les figures (a), (b), et (c) représentent une vue d'ensemble de la distribution des pores et de leur arrangement à l'échelle de quelques dizaines de nm. La partie (d) obtenue selon une direction d'observation perpendiculaire à l'axe des canaux montre l'arrangement linéaire des canaux de pores et confirme qu'ils ne sont pas interconnectés entre eux. Une estimation de la taille des pores peut aussi être directement obtenue de cette image et vaut environ 3nm de diamètre. Enfin la figure (e) obtenue selon une direction d'observation parallèle à l'axe des canaux présente leur arrangement hexagonal dans le plan perpendiculaire à leur axe principal. En conclusion, la caractérisation par MET permet d'établir que notre MCM-41 présente un arrangement unidirectionnel de canaux, *i.e.* longueur de pores très grande par rapport à leur

diamètre et que ces pores de forme cylindrique sont parallèle, non-interconnectés et ordonnés entre eux selon un arrangement hexagonal.



**Figure II-4:** Images du MCM-41, mesuré en MET à l'IMN (Nantes). Parties (a), (b) et (c) vue d'ensemble de la distribution et la forme des pores à des échelles très grandes par rapport à la taille des pores (cf. barre d'échelle), (d) image à fort grossissement selon une direction d'observation perpendiculaire à l'axe des canaux non interconnectés. (e) image selon une direction d'observation parallèle à l'axe des canaux permettant d'observer l'arrangement hexagonal des pores.

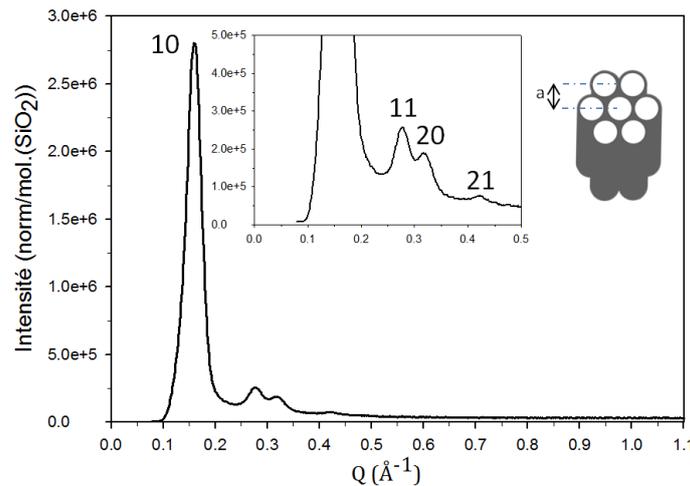
Cette méthode a permis de mener une caractérisation jusqu'à l'échelle des pores pour une sélection de cristallites de l'échantillon qui étaient suffisamment minces pour permettre une mesure par transmission. Dans le cas d'échantillons plus épais, la transmission des électrons est limitée par l'interaction avec les électrons des différentes couches de l'échantillon. En complément de cette technique, la diffusion de neutrons qui résulte d'une interaction avec les noyaux des atomes permet une caractérisation moyenne de l'ensemble de l'échantillon. En plus, la mesure d'isotherme d'adsorption permet de mesurer d'autres propriétés caractéristiques du système, comme le volume poreux et la surface spécifique des pores.

### II.5.3. Diffusion de neutrons:

L'intensité mesurée pendant la diffusion de neutrons, représente le facteur de structure du matériau qui est décrit selon l'équation (II-1).

$$I = \frac{1}{N_{\text{SiO}_2}} \left\langle \sum_{i=1}^{N_{\text{SiO}_2}} \sum_{j=1}^{N_{\text{SiO}_2}} b_i b_j \exp(iQ \cdot r_{ij}) \right\rangle \quad (\text{II-1})$$

La mesure de l'intensité de diffusion du milieu mésoporeux (MCM-41) est illustrée dans la Figure II-5. Quatre pics de Bragg sont bien identifiés sur le spectre, dans une gamme de transfert de moments  $Q$  de 0.12 à 1.79  $\text{\AA}^{-1}$  accessible au spectromètre G6.1 du LLB (Saclay). Ces pics reflètent l'arrangement cristallin ordonné du MCM-41 qu'on peut indexer d'après une symétrie hexagonale.<sup>21</sup>



**Figure II-5:** Facteur de structure statique du MCM-41 vide; 4 pics représentent les pics de Bragg indexés (10), (11), (20) et (21) dans le réseau hexagonal. Encart, un agrandissement de la zone des pics de Bragg et une schématisation des canaux parallèles dont (a) représente la distance interplanaire.

Pour une cellule unitaire hexagonale, l'indice de Miller ( $hkl$ ) avec  $l=0$ , comme il y a invariance de translation selon  $l$ , nous permet de déterminer la distance interplanaire du premier pic de Bragg d'indice (100) et ensuite de calculer la distance entre le centre de 2 pores successifs, selon l'équation II-2 selon Kruk et *al.*<sup>23</sup>

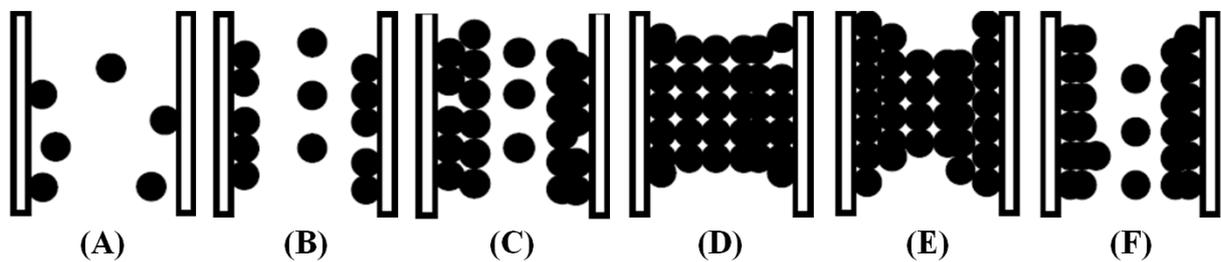
$$d_{\text{centre-centre}} = \frac{2}{\sqrt{3}} d_{100} \quad (\text{II-2})$$

Les valeurs des paramètres obtenus sont reportées dans le tableau synthétique en fin de cette partie de caractérisation.

#### II.5.4. Isotherme d'adsorption:

Le terme 'adsorption' est créé en 1881 par Kayser, qui désigne l'accroissement de la concentration des molécules de fluides au bord de la surface d'un solide. L'adsorption est donc en général un phénomène qui se déroule à l'interface d'un adsorbant solide d'un côté et un fluide de l'autre côté, comme noté par Fontana et Scheele en 1771.

L'adsorption est basée sur la condensation de vapeur à la surface et dans le volume interne des pores par interaction avec la surface. Pour des pores de taille suffisamment grande, ce qui est le cas du système azote-MCM-41 étudié, il apparaît un phénomène de condensation capillaire. Ce phénomène est associé à un changement de phase qui est réminiscent de la transition gaz-liquide qui apparaît à la pression de vapeur saturante pour le même système en volume. Ce phénomène se déroule à une pression  $P$  plus petite que la pression de saturation du fluide  $P_0$  pour une température donnée.<sup>8</sup> La valeur  $P/P_0$  où se déroule la condensation capillaire dépend de la tension liquide-interface, de la force d'interaction entre le fluide et la paroi du pore, de la géométrie et de la taille du pore.

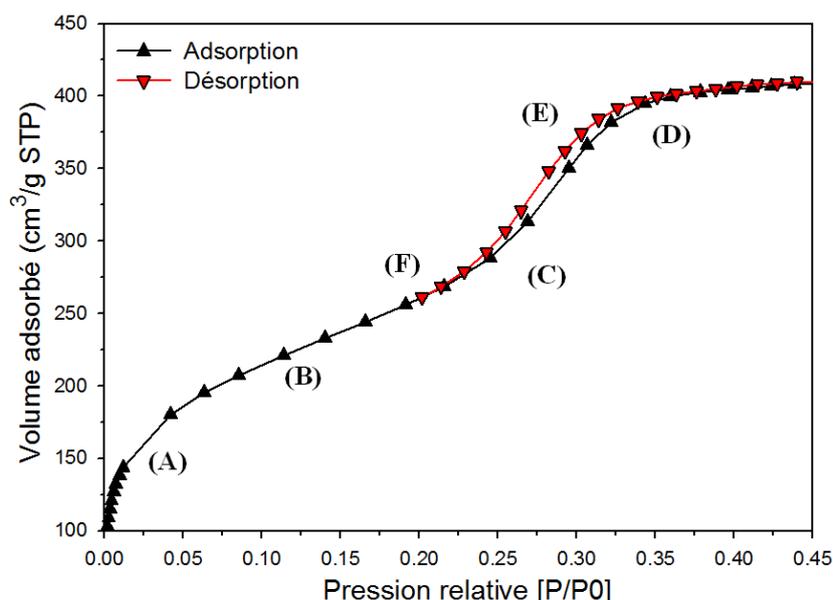


**Figure II-6:** Un schéma représentant les étapes de l'adsorption d'un gaz dans un milieu poreux.

Le Figure II-6 montre les étapes du phénomène d'adsorption d'un fluide pur pour un mésopore de forme cylindrique. Les premières étapes du mécanisme d'adsorption dans les matériaux mésoporeux sont effectuées à des pressions relativement faibles, similaires à l'adsorption sur des surfaces planes.<sup>8</sup>

Nous avons réalisé des mesures d'adsorption d'azote à 77K sur un équipement de type ASAP Micromeretics, en collaboration avec Odile Merdrignac et Nathalie Pontais de l'Institut Sciences Chimiques de Rennes. Les isothermes d'adsorption obtenues pour le MCM-41 sont illustrées dans la Figure II-7. Leur forme générale peut être interprétée en considérant les différents régimes attendus dans le cas de l'adsorption dans un mésopore cylindrique selon la référence, notés (A) à (F) sur la figure.<sup>8</sup> En (A), la croissance rapide de la quantité adsorbée à basse pression relative correspond à l'adsorption d'une monocouche d'azote localisée sur la surface interne du pore. Ce régime se termine par l'apparition d'un palier, noté (B) au cours duquel la quantité adsorbée croît lentement. Ce second régime est associé à la formation d'une multicouche. Une augmentation abrupte de la quantité adsorbée apparaît ensuite entre les points (C) et (D). Cette observation est la signature du phénomène de condensation capillaire qui se déclenche au centre du pore, après atteinte d'une épaisseur critique de vapeur adsorbée. A partir du point (D), un plateau apparaît jusqu'à la pression de la saturation, ce qui indique le

remplissage complet du volume poreux. La courbe de désorption indiquée en symbole rouge sur la Figure II-7 est confondue avec la courbe d'adsorption, à l'exception de la région correspondant à la condensation capillaire. La condensation capillaire a lieu à une pression plus faible lors de la désorption, entre les points (E) et (F). L'existence d'un cycle d'hystérésis est caractéristique de la condensation capillaire dans les systèmes mésoporeux et est généralement associée au caractère premier ordre de la transition.



**Figure II-7:** Isotherme d'adsorption d'azote mesurée à 77 K pour le MCM-41, volume d'azote adsorbé en fonction de la pression. Triangle vers le haut (noir) représente l'adsorption et le triangle vers le bas (rouge) représente la désorption.

L'analyse de l'isotherme d'adsorption, largement utilisée en sciences des matériaux, permet de déterminer les paramètres caractéristiques du milieu poreux: la surface spécifique mesurée en  $m^2/g$ , le volume poreux mesuré en  $cm^3/g$  et la distribution de taille de pores en fonction du diamètre de pore moyen. Le volume poreux total peut être déduit de la quantité d'adsorbant (l'azote gazeux dans le cas le plus fréquent) exprimée en  $cm^3$  STP (conditions standards de pression et température), évaluée par la théorie BET (Brunauer, Emmett et Teller).<sup>24</sup> L'utilisation de ce modèle nous a permis de déterminer la surface spécifique du MCM-41 ( $S_{BET} = 970 m^2/g$ ), et son volume poreux ( $V_{BET} = 0.665 cm^3/g$ ). Par ailleurs, l'analyse de la partie correspondant à la condensation capillaire par la théorie de Barret, Joyner et Halenda (BJH) nous a permis d'obtenir une première estimation de la valeur du diamètre de pore  $D_{BJH} = 2.90 nm$ .<sup>25</sup> Nous reviendrons dans la partie qui suit sur le cadre théorique de ces deux approches et sur la méthodologie employée pour obtenir ces valeurs.

En complément de la méthode BJH, il est aussi possible de combiner la diffraction de neutrons et l'isotherme d'adsorption pour déterminer le diamètre poreux. Cette méthode est

particulièrement bien adaptée pour des systèmes mésoporeux présentant un ordre cristallin. Dans le cas des MCM-41, l'utilisation de cette méthode de caractérisation est généralement recommandée.<sup>26</sup> En s'appuyant sur l'existence d'un réseau hexagonal de pores uniformes et circulaires, le diamètre de pore peut être déterminé à partir du volume poreux mesuré par la méthode BET et la distance interréticulaire  $d_{10}$  obtenue par la diffraction de neutrons selon l'équation II-3.

$$D_p = 1.213d_{10} \left( \frac{\rho_{\text{SiO}_2} \cdot V_{\text{BET}}}{1 + \rho_{\text{SiO}_2} \cdot V_{\text{BET}}} \right)^{1/2} \quad (\text{II-3})$$

Le terme  $d_{10}$  est la distance interréticulaire,  $V_{\text{BET}}$  le volume poreux et  $\rho_{\text{SiO}_2}$  est la densité de la silice dans la paroi du pore. On suppose généralement que la densité de la paroi de pore est la même que la densité de la silice amorphe à la pression atmosphérique, c'est à dire égale à 2.2 ( $\text{g.cm}^{-3}$ ).

#### II.5.5. Surface spécifique (méthode BET):

La méthode la plus couramment utilisée pour déterminer la surface spécifique à partir de la mesure d'une isotherme d'adsorption est basée sur le théorème de Langmuir. Il suppose que l'adsorption correspond au remplissage d'une monocouche entière sur la surface des pores. Le modèle de BET s'applique aux autres cas où des empilements successifs de multicouches ont lieu. La surface spécifique  $S_{\text{BET}}$ , égale à 951 ( $\text{m}^2/\text{g}$ ), a été déduite de ce modèle en calculant la quantité de l'adsorbat (azote) nécessaire à la formation d'une seule monocouche, selon l'équation (II-4) définit par:

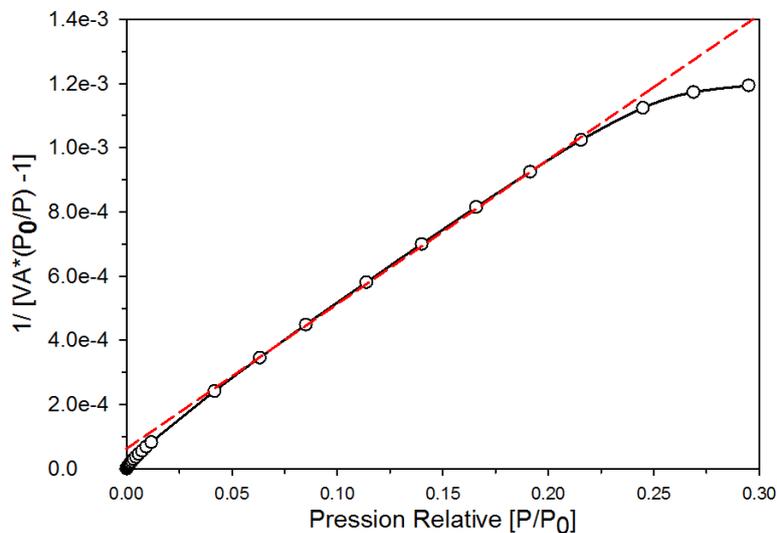
$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \cdot \sigma \cdot N_A}{m \cdot V_0} \cong \frac{4.35 * V_m (\text{cm}^3 \text{ STP})}{m(\text{g})} \quad (\text{II-4})$$

$V_m$  est le volume de l'adsorbat ( $\text{N}_2$ ) adsorbé pour une monocouche,  $\sigma$  est la surface spécifique occupée par une molécule de gaz ( $\sigma_{\text{N}_2} = 0.1620 \text{ nm}^2$ ),  $N_A$  est le nombre d'Avogadro,  $m$  est la masse de l'échantillon poreux et  $V_0$  est le volume molaire de l'azote. L'application du modèle de BET repose sur plusieurs hypothèses fondamentales: d'une part, les mêmes forces impliquées dans la condensation du gaz sont responsables des énergies de liaison dans le cas d'adsorption multimoléculaire, d'autre part, on assimile de taux de condensation de molécules de gaz sur une couche déjà adsorbée au taux d'évaporation de cette même couche. En additionnant un nombre infini de couches on peut en déduire l'équation II-5.<sup>27</sup> En traçant l'isotherme dans le nouveau jeu de coordonnées suggéré par l'équation II-5, on obtient une forme linéaire dans le domaine de validité de ces hypothèses, qui permet d'obtenir les

paramètres  $V_m$  et  $C$  qui sont les valeurs de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite (cf. Figure II-8).

$$\frac{1}{V_A * \left[ \left( \frac{P_0}{P} \right) - 1 \right]} = \frac{1}{C \cdot V_m} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (\text{II-5})$$

Dans l'équation (II-5),  $V_A$  est le volume mesuré d'azote adsorbé à une pression donnée,  $C$  une constante caractéristique de l'interaction surface pore/adsorbat et  $V_m$  le volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche. Les valeurs déterminées pour notre échantillon sont respectivement  $C = 73$  et  $V_m = 219 \text{ cm}^3/\text{g}$ .



**Figure II-8:** Isotherme mesurée en ligne continue et symbole (noir). Fit selon le modèle théorique de BET en trait pointillé rouge, selon l'équation (II-5) ( $V_m \sim 219 \text{ cm}^3/\text{g}$  et  $C \sim 73$ ).

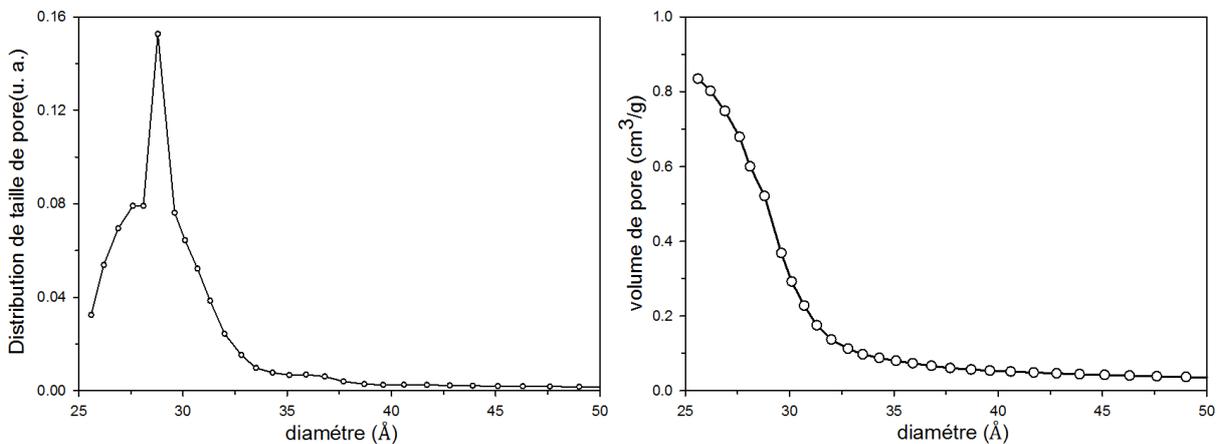
#### II.5.6. Distribution de taille de pores:

La méthode (BJH) de Barret, Joyner et Halenda (1951) nous permet de déterminer la distribution de taille de pore du MCM-41. La détermination de la distribution de taille de pores est obtenue à partir de la courbe de désorption, en supposant que les pores ont une forme cylindrique et les murs recouverts par un empilement de couches d'azote. La méthode BJH permet de modéliser la dépendance de ces épaisseurs en fonction de la pression relative d'équilibre. La méthode de BJH fait un lien direct entre les données géométriques du pore et les données thermodynamiques contenues dans l'isotherme d'adsorption. Elle s'appuie sur l'utilisation de la loi de Kelvin et est donc applicable pour des matériaux mésoporeux pour lesquels l'isotherme d'adsorption présente un domaine de pression correspondant à la condensation capillaire. Ce modèle permet de rendre compte d'une distribution de tailles de pores, en tenant compte du fait que la condensation capillaire apparaisse non pas à une

pression unique mais sur un domaine de pressions associées aux différentes tailles de pores. Ainsi le volume désorbé à une pression relative donnée P provient, d'une part du gaz condensé pour des pores de petite taille (ayant une pression de condensation capillaire inférieure à P) et d'autre part de la diminution de l'épaisseur de la couche adsorbée sur la surface des pores de plus grande taille déjà vidés de leur gaz condensé (ayant une pression de condensation capillaire supérieure à P). Dans l'équation (II-6), l'épaisseur de la multicouche adsorbée (t) suit l'équation (II-7), et est exprimée en pm selon Boer.<sup>28</sup>

$$dV_{dés} = dV_{cond} + t.S_{pore} \quad (II-6)$$

$$t = 354 \left( \frac{-5}{\ln P/P_0} \right)^{1/3} \quad (II-7)$$



**Figure II-9:** Distribution de taille de pore du MCM-41 en fonction du diamètre de pore moyen (à gauche); Volume de pore cumulé du MCM-41 en fonction du diamètre moyen de pore (à droite).

### II.5.7. Caractéristiques du MCM-41:

Les différentes techniques que nous avons utilisées (MEB, MET, diffraction de neutrons et isotherme d'adsorption) nous permettent de caractériser le MCM-41. Un bilan des grandeurs des caractéristiques du milieu mésoporeux est donné dans le Tableau II-1.

	d <sub>100</sub> (nm)	d <sub>centre-centre</sub> (nm)	Volume poreux (cm <sup>3</sup> /g)	Surface Spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Diamètre de Pore (nm)	
					BET et Neutrons	BJH (Désorption)
MCM-41	3.93	4.54	0.665	970	3.67	2.9

**Tableau II-1:** Les grandeurs caractéristiques du MCM-41 que nous avons synthétisé, déduites de l'analyse des mesures obtenues par les différentes techniques citées au-dessus.

## II.6. Les liquides:

Nous décrivons dans cette partie certaines propriétés physico-chimiques caractéristiques des liquides étudiés en justifiant le choix des systèmes que nous avons étudiés.

L'équilibre entre les interactions hydrophobes et hydrophiles constitue une force majeure conduisant à une organisation sous la forme de microstructures dans l'état liquide à différentes échelles de longueurs.<sup>29</sup> Il joue un rôle important dans l'assemblage de protéines sous la forme de complexes fonctionnelles et mène à l'auto-organisation de structures ordonnées sous la forme de microémulsions par exemple.<sup>30,31</sup>

Les alcools aliphatiques sont des systèmes modèles présentant un caractère amphiphile et qui sont très largement utilisés afin d'étudier les mécanismes fondamentaux impliqués dans l'auto-association de molécules en phase liquide.<sup>32</sup> Dans la solution alcool-eau, une forte déviation de l'approximation d'un mélange idéal des propriétés physiques-chimiques est observée. Cette observation est attribuée au mélange incomplet, à l'échelle microscopique, des molécules qui présentent différents types d'interaction.<sup>32,33,34,35</sup> Malgré la miscibilité totale de telles solutions binaires à l'échelle macroscopique, les *micro-hétérogénéités* sont mises en évidence en terme de clusters supermoléculaires. La configuration préférée des clusters d'alcool en solution aqueuse correspond à une association de paire queue-à-queue des groupements alkyl hydrophobes.<sup>36</sup> Ce type d'arrangement d'alcool dans l'eau est comparable à la structure micellaire directe formée par les surfactants dans l'eau.<sup>36</sup> L'existence d'interactions de type liaison hydrogène entre les groupements hydroxyles se trouvant ainsi en périphérie et les molécules d'eau est considérée comme un élément important de la stabilité de telles microstructures.

Au-delà du cas des solutions aqueuses d'alcool, différentes stratégies ont été utilisées pour isoler des agrégats supermoléculaires associés par liaisons hydrogènes à l'état liquide. La ségrégation d'espèces associées par liaisons hydrogènes a été étudiée par le confinement spatial à l'échelle nanométrique du *tert*-butanol en milieu mésoporeux.<sup>37,38</sup> L'ajout d'un liquide aprotique (ne formant pas de liaison hydrogène) qui agit comme un diluant des liaisons hydrogènes, est une autre façon de moduler l'interaction entre les agrégats supermoléculaires.

Une quantité croissante de résultats expérimentaux sur des solutions binaires de type alcool-alcane et alcool-alkyle suggèrent que ces types de liquides binaires formeraient des nanophases spatialement séparées. Ces études ont été focalisées principalement sur les aspects

dynamiques en relation avec le débat actuel sur l'origine d'un mode de Debye observé par spectroscopie diélectrique dans beaucoup de liquides associés.<sup>39,40,41,42,43,44,45</sup>

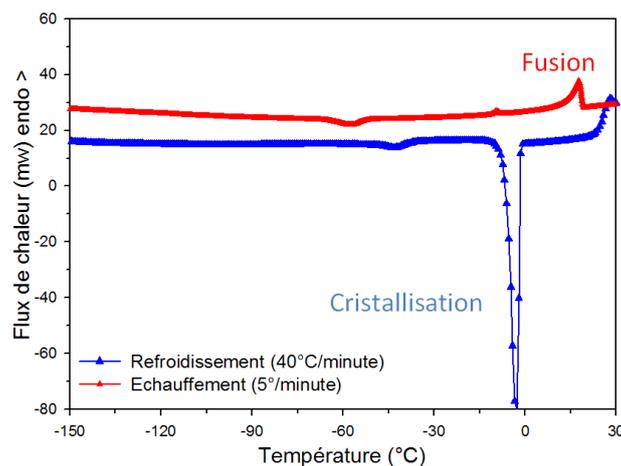
Cette situation nous a guidé dans le choix des systèmes afin de menée une étude approfondie de la structure mésoscopique de mélange alcool avec un diluant aprotique, en volume et sous confinement.

### II.6.1. Tert-butanol:

Le *Tert*-butanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-COH) est probablement la plus simple molécule parmi une variété de systèmes, qui présentent des agrégats associés par liaisons hydrogènes déjà à l'état pur. Selon la littérature abondante sur la question, la formation de micelles dans le *tert*-butanol est liée au caractère amphiphile de la molécule.<sup>37,46,47,48,49,50,51</sup>

Les structures supermoléculaires associées par liaisons d'hydrogènes sont centrées autour des groupes hydroxyles et entourées par les parties hydrophobes de type *tert*-butyl des molécules. Dans de nombreux liquides associés qui sont caractérisés par l'existence d'un groupement périphérique volumineux (*tert*-butyl, benzyl), la présence de corrélations entre ces clusters a pu être démontrée par une signature expérimentale univoque dans certaines fonctions de corrélation de paire partielles. Ces corrélations prennent l'apparence d'un précip dans le facteur de structure statique obtenu par diffraction de neutrons, de rayons X ou par simulation moléculaire.<sup>48,49,52,53</sup> Au contraire, cette observation expérimentale, signature des agrégats mésoscopiques est difficilement observée dans les polyols ou alcools de faible masse moléculaire susceptibles de former des réseaux, comme le méthanol.<sup>52,53,54,55,56</sup>

Le *tert*-butanol est un *mono*-alcool tertiaire organique liquide à température ambiante, au dessus de sa température de fusion de 25°C. Il a été choisit pour son extrême simplicité et pour le nombre important d'études qui lui ont été consacrées récemment, en volume ou sous confinement pour le composé pur, ainsi qu'en mélange avec l'eau. Une limitation de ce choix, en ce qui concerne nos études en volume, est sa très faible capacité à être maintenu en régime de surfusion. La cristallisation intervient généralement quelques degrés seulement en dessous de son point de fusion. Ce domaine peut être étendu en travaillant à des vitesses de refroidissement élevées, comme nous avons pu l'étudier par calorimétrie différentielle à balayage (DSC). Nous avons par ailleurs pu totalement écarter ce problème en travaillant en milieu confiné, puisque la cristallisation est alors absente, permettant ainsi de travailler sur une gamme étendue de température.



**Figure II-10:** Mesure du thermogramme du *tert*-butanol par DSC (Differential Scanning Calorimetry); au refroidissement (en bleu) avec une vitesse de refroidissement de 40°C/minute, au réchauffage (en rouge) avec une vitesse de balayage de 5°C/minute.

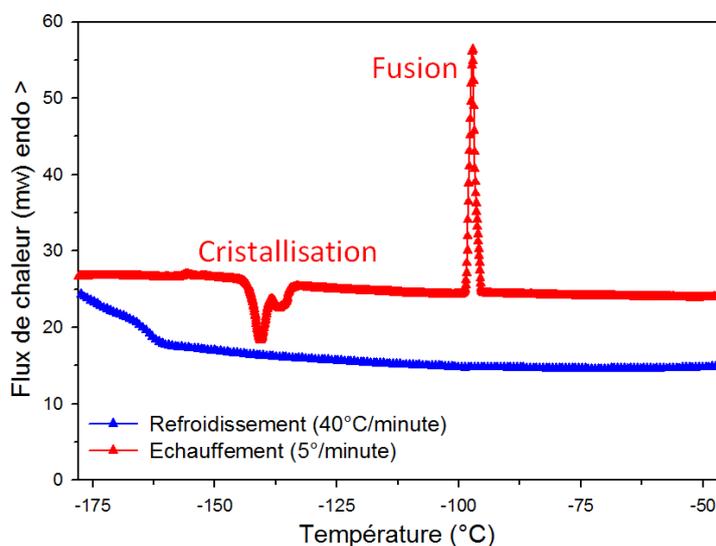
La Figure II-10 montre le thermogramme du *tert*-butanol mesuré au refroidissement et au réchauffage avec une vitesse, de 40°C/minute et 5°C/minute respectivement. La cristallisation est déclenchée à une température autour de 0°C au refroidissement, à 40°C/minute et la fusion à 20°C au réchauffement. Malgré des vitesses de refroidissement plus élevées et des trempes thermiques, la cristallisation du *tert*-butanol ne peut être évitée pour le système en volume. Ceci montre la difficulté de démontrer si le système est vitrifiable et de déterminer une éventuelle température de transition vitreuse, contrairement au système confiné.

Pour nos études, du *tert*-butanol sous les formes hydrogénées et perdeutériées a été utilisé. Ceci s'est avéré en particulier important pour les mesures de diffractions de neutrons, afin de moduler la section de diffusion cohérente du système. On considère généralement que pour une molécule de cette taille, l'effet isotopique sur les propriétés structurales du liquide peut être négligé.<sup>46</sup>

### II.6.2. Toluène:

Le système choisi comme diluant aprotique des liaisons hydrogènes du *tert*-butanol est le toluène. Il s'agit d'un liquide organique de nature hydrophobe, faiblement polaire, ne formant pas de liaison d'hydrogène. Les interactions principales attendues entre le toluène et le *tert*-butanol sont donc de type Van der Waals. Des interactions plus spécifiques entre le groupement hydroxyle de l'alcool et la partie aromatique du toluène, riche en électrons et portant un moment quadripolaire seront aussi à considérer. Le toluène est un liquide vitrifiable, dont l'évolution fortement non Arrhénienne de sa viscosité avec la température dans le domaine de surfusion le situe parmi les liquides les plus « fragiles ». La température

de fusion du toluène est de  $-95^{\circ}\text{C}$ , mesurée en calorimétrie<sup>57</sup> et sa température de transition vitreuse se situe autour de  $-156^{\circ}\text{C}$  mesurée en calorimétrie et en diffusion de neutrons.<sup>57,58</sup>



**Figure II-11:** Mesure du thermogramme du toluène par DSC (Differential Scanning Calorimetry); au refroidissement (en bleu) avec une vitesse de refroidissement de  $40^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ , au réchauffage (en rouge) avec une vitesse de balayage de  $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$ .

La Figure II-11 montre le thermogramme du toluène au refroidissement et au réchauffage avec une vitesse, de  $40^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  et  $5^{\circ}\text{C}/\text{minute}$  respectivement. Au refroidissement, un saut du flux de chaleur a lieu à basse température (autour de  $-160^{\circ}\text{C}$ ), qui est l'indication d'une transition vitreuse. Celle-ci a été largement étudiée, notamment par diffusion de neutrons, calorimétrie et relaxation diélectrique. Au réchauffage, une cristallisation survient autour de  $-140^{\circ}\text{C}$  entre Tg et Tm, comme le montre la présence d'un signal exothermique. Celle-ci est suivie d'une fusion à Tm= $-95^{\circ}\text{C}$ , conformément aux mesures de la littérature.<sup>57,58</sup>

Un élément supplémentaire ayant guidé notre choix pour ce système est le fait que le *tert*-butanol et le toluène sont miscibles en toutes proportions.<sup>59</sup> Bien que le toluène soit facilement vitrifiable, la cristallisation des mélanges contenant du *tert*-butanol n'a pu être évitée pour les composés en volume. Ceci nous a amené à concentrer l'étude des systèmes en volume sur leur structure à température ambiante. Par contre, le confinement dans le MCM-41 nous a permis de surpasser cette limitation puisque la cristallisation est ainsi empêchée. Ceci nous a permis de mener une étude complète de la structure et de la dynamique en fonction de la température dans les domaines liquide, liquide surfondu et vitreux.

Références :

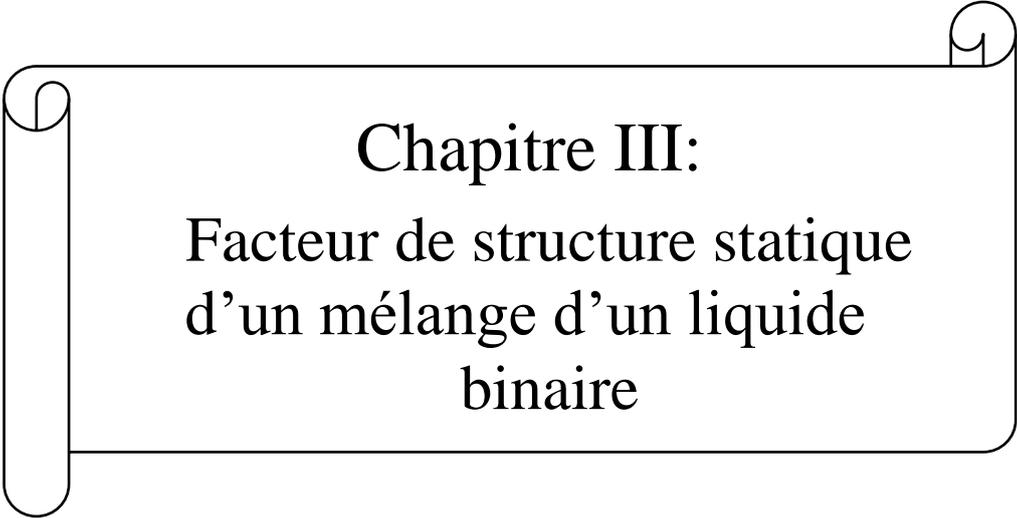
---

- 1 M. Alcoutlabi and G. B. McKenna, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 461 (2005).
- 2 C. Alba-Simionesco, B. Coasne, G. Dosseh, G. Dudziak, K. E. Gubbins, R. Radhakrishnan, and M. Sliwinska-Bartkowiak, *Journal of Physics: Condensed Matter* **18**, 15 (2006).
- 3 D. Morineau, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **117**, 8966 (2002).
- 4 M. Sliwinska-Bartkowiak, G. Dudziak, R. Sikorski, R. Gras, R. Radhakrishnan, K.E. Gubbins, *Journal of Chemical Physics* **114**, 950 (2001).
- 5 A. Spanoudaki, B. Albela, L. Bonneviot, and M. Peyrard, *The European physical Journal E* **17**, 21 (2005).
- 6 C. Gainaru, S. Schildmann, and R. Böhmer, *Journal of Chemical Physics* **135**, 174510 (2011).
- 7 K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pirotti, J. Rouquerol, and T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry* **57**, 603 (1985).
- 8 M. Thommes, in *Nanoporous Materials: Science and Engineering* (G. Q. Lu, and X. S. Zhao, Eds.), Imperial College Press, London, P.317 (2004).
- 9 M. Eddaoudi, D. B. Moler, H.Li, B. Chen, T. M. Reineke, M. O'Keeffe, and O. M. Yaghi, *Accounts of Chemical Research* **34**, 319 (2001).
- 10 G. Férey, C. Mellot-Draznieks, C. Serre, and F. Millange, *Accounts of Chemical Research* **38**, 217 (2005).
- 11 U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, and H. Puetter, K. Schierle-Arndt and J. Pastré, *Journal of Materials Chemistry* **16**, 626 (2006).
- 12 H. W. Langmi, A. Walton, and M. M. Al-MAmouri, S.R. Johnson, D. Book, J.D. Speight, P.P. Edwards, I. Gameson, P.A. Anderson, and I.R. Harris, *Journal of Alloys and Compounds* 356:710 (2003).
- 13 J. Dong, X. Wang, H.Xu, Q. Zhao, and J. Li, *International Journal of Hydron Energy*. **32**, 4998 (2007).
- 14 D.W. Schaefer, *Materials Research Society Bulletin*, **19**, 44 (1994).
- 15 D.W. Schaefer, and K.D. Keefer, *Physical Review Letters*, **56**, 2199 (1986).
- 16 R. Guégan, D. Morineau, C. Loverdo, W. Béziel, and M. GUENDOUZ, *Physical Review E*, **73**, 011707 (2006).
- 17 A. Kityk, M. Wolff, K. Knorr, D. Morineau, R. Lefort, and P. Huber, *Physical Review Letters* **101**, 187801 (2008).
- 18 C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, and J.S. Beck *Nature* **359**, 710 (1992).
- 19 J.S. Beck, J.C. Vartuli, and W.J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T. W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, and J. L. Schlenkert, *Journal of the American Chemical Society* **114**, 10834 (1992).
- 20 D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, and G. D. Stucky, *Science* **279**, 548 (1998).

- 21 H. P. Lin, and C. Y. Mou, *Science* **273**, 765 (1996). Special Topics: mesoporous material june 2008.
- 22 M. Grün, I. Iauer, and K.K. Unger, *Advanced Materials* Weinheim, (1997).
- 23 M. Kruk, M. Jaroniec, and A. Sayari, *Langmuir*, **13**, 6267, (1997).
- 24 S.J. Gregg, and K.S.W. Sing, Academic Press, London, (1982).
- 25 E.P. Barrett, L.G. Joyner, and P.H. Halenda, *Journal of the American Chemical Society* **73**, 373, (1951).
- 26 M. Kruk, M. Jaroniec, J. H. Kim, and R.Ryoo, *Langmuir* **15**, 5279 (1999).
- 27 A. Paul, Webb, Clyde Orr, *Analytical Methods in Fine Particle Technology, Micromeritics Instrument Corp*, p. 62, ( 1997).
- 28 B.C. Lippens, B.G. Linsen, and J.H. deBoer, *Journal of Catalysis* **3**, 32 (1964).
- 29 D. Chandler, *Nature* **437**, 640 (2005).
- 30 A. Stradner, H. Sedgwick, F. Cardinaux, W. C. K. Poon, S. U. Egelhaaf, and P. Schurtenberger, *Nature* **432**, 492 (2004).
- 31 J. Tabony, *Nature* **319**, 400 (1986).
- 32 S. Dixit, J. Crain, W. C. K. Poon, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Nature* **416**, 829 (2002).
- 33 J. H. Guo, Y. Luo, A. Augustsson, S. Kashtanov, J. E. Rubensson, D. K. Shuh, H. Agren, and J. Nordgren, *Physical Review Letters* **91**, 157401 (2003).
- 34 A. Wakisaka and K. Matsuura, *Journal of Molecular Liquids* **129**, 25 (2006).
- 35 L. Dougan, J. Crain, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Physical Chemistry Chemical Physics* **12**, 10221 (2010).
- 36 D. T. Bowron and J. L. Finney, *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 9838 (2007).
- 37 D. Morineau and C. Alba-Simionesco, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 1155 (2010).
- 38 A. Ghoufi, I. Hureau, R. Lefort, and D. Morineau, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17761 (2011).
- 39 L. M. Wang, Y. J. Tian, R. P. Liu, and R. Richert, *Journal of Chemical Physics* **128**, 084503 (2008).
- 40 L. M. Wang and R. Richert, *Journal of Chemical Physics* **121**, 11170 (2004).
- 41 S. Pawlus, M. Paluch, and A. Grzybowski, *Journal of Chemical Physics* **134**, 041103 (2011).
- 42 L. M. Wang, S. Shahriari, and R. Richert, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 23255 (2005).
- 43 G. Power, J. K. Vij, and G. P. Johari, *Journal of Chemical Physics* **126**, 034512 (2007).
- 44 G. Power, J. K. Vij, and G. P. Johari, *Journal of Chemical Physics* **127**, 094507 (2007).
- 45 T. El Goresy and R. Böhmer, *Journal of Chemical Physics* **128**, 154520 (2008).
- 46 D. T. Bowron, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Molecular Physics* **93**, 531 (1998).

- 47 P. G. Kusalik, A. P. Lyubartsev, D. L. Bergman, and A. Laaksonen, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 9526 (2000).
- 48 A. Perera, F. Sokolic, and L. Zoranic, *Physical Review E* **75**, 060502 (2007).
- 49 L. Zoranic, F. Sokolic, and A. Perera, *Journal of Chemical Physics* **127**, 024502 (2007).
- 50 A. K. Karmakar, P. S. R. Krishna, and R. N. Joarder, *Physics Letters A* **253**, 207 (1999).
- 51 J. M. Andanson, J. C. Soetens, T. Tassaing, and M. Besnard, *Journal of Chemical Physics* **122**, 174512 (2005).
- 52 D. Morineau, C. Alba-Simionesco, M. C. Bellissent-Funel, and M.-F. Lauthié, *Europhysics Letters* **43**, 195 (1998).
- 53 D. Morineau, R. Guégan, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **121**, 1466 (2004).
- 54 C. Alba-Simionesco, D. Morineau, B. Frick, N. Higoncq, and H. Fujimori, *Journal of non-Crystalline Solids*, **235-237**, 367 (1998).
- 55 R. Guégan, D. Morineau, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics*, **317**, 236 (2005).
- 56 R. Busselez, R. Lefort, Q. Ji, F. Affouard, and D. Morineau, *Physical Chemistry Chemical Physics* **11**, 11127 (2009).
- 57 O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *The Journal of Physical Chemistry B* **102**, 1605 (1998).
- 58 C. Alba, L. E. Busse, D. J. List, and C. A. Angell, *Journal of Chemical Physics* **92**, 617 (1990).
- 59 P. S. Nikam, B. S. Jagdale, A. B. Sawant, and M. Hasan, *Journal of Chemical and Engineering Data* **45**, 559 (2000).





Chapitre III:  
Facteur de structure statique  
d'un mélange d'un liquide  
binaire



## Chapitre III :

### *Facteur de structure statique d'un mélange d'un liquide binaire*

#### **III.1. Introduction:**

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressés à la structure des mélanges binaires *tert*-butanol/toluène en volume. Les études de l'ordre à l'échelle moléculaire (ordre à courte portée) et à l'échelle supramoléculaire (ordre à moyenne portée) revêtent plusieurs intérêts pour ces systèmes. Par l'existence de liaisons hydrogène relativement fortes et directives, les liquides associés sont susceptibles de former des structures fortement ordonnées à l'échelle supramoléculaire. Par ailleurs, dans le cas d'un mélange binaire, des microstructures (clusters, ségrégation des constituants) peuvent apparaître à l'échelle nanométrique bien que le mélange soit homogène à l'échelle macroscopique, en l'absence de séparation de phase. Dans le cas du mélange binaire modèle (*tert*-butanol/toluène), un de nos objectifs est de moduler la formation de clusters et leurs corrélations structurales par dilution d'un composé amphiphile (alcool) dans un solvant aprotique (toluène).

Du point de vue expérimental, une technique pour étudier les relations d'ordre à l'échelle atomique et moléculaire est la diffusion de rayonnement (rayons X, neutrons). Les neutrons utilisés dans cette thèse présentent plusieurs intérêts : la longueur d'onde qui leur est associée est comparable à la distance interatomique (de l'ordre de l'Angström), et leur énergie cinétique est proche de celle des vibrations et mouvements de translation/rotation des molécules. La charge nulle du neutron lui permet de pénétrer dans la matière et la sonder en profondeur. L'interaction des neutrons avec la matière dépendant fortement de la nature isotopique ou de l'état de spin des atomes qui la constituent, cette technique permet d'obtenir des informations très complètes sur la structure, qu'elle soit atomique ou magnétique. La richesse des informations structurales accessibles par l'utilisation d'une méthode de

substitution isotopique sera pleinement illustrée dans le chapitre V concernant la structure des mélanges confinés.

Le principe d'une expérience de diffusion de neutrons s'appuie sur l'interaction entre le neutron et le noyau des atomes constituant l'échantillon. Le formalisme général de la diffusion de neutron est décrit plus en détails dans l'annexe 1. Nous rappellerons dans ce qui suit uniquement les éléments principaux de ce formalisme, ainsi que les aspects plus spécifiques au traitement de données appliqué à notre étude.

### **III.2. Facteur de structure statique d'un liquide moléculaire formé de plusieurs espèces atomiques:**

Le neutron interagit avec le noyau de la matière par une force nucléaire à courte portée, qui est de l'ordre de la dimension du noyau. Le neutron diffusé, après l'interaction avec la matière, est analysé par des détecteurs situés à une direction d'angles polaires ( $\theta$ ,  $\varphi$ ) et sous un angle solide  $d\Omega$ . Les états du faisceau de neutrons incident et final, i.e. avant et après l'interaction avec la matière, sont représentés par des lois de propagation et d'interférence d'ondes associées au rayonnement neutronique selon la loi de Broglie. Ces états (définis par moment et énergie de l'onde) permettent de déterminer la section efficace différentielle, dont on peut déduire le facteur de structure statique et/ou dynamique. Notre étude ayant pour objet l'ordre dans le liquide, nous nous sommes focalisé sur le facteur de structure statique en ne considérant pas la partie dynamique.

Dans nos études, nous nous sommes intéressés à étudier la structure statique d'un liquide moléculaire, qui est contenue dans la partie cohérente du facteur de structure statique. La section efficace différentielle, mesurée en diffusion de neutrons, est le nombre de neutrons diffusés dans un angle solide  $d\Omega$  ayant échangé un transfert de moment  $\mathbf{Q}$  et une énergie  $\omega$  avec l'échantillon.

Le facteur de structure statique  $S(\mathbf{Q})$  est la somme, sur tous les échanges d'énergie, du facteur de structure dynamique  $S(\mathbf{Q}, \omega)$  (cf. Annexe Neutron).

$$S(\vec{Q}) = \int_{-\infty}^{+\infty} S(\vec{Q}, \omega) d\omega \quad (\text{III-1})$$

Afin d'obtenir le facteur de structure statique dans une expérience de diffraction de neutrons, il suffit de mesurer l'intensité totale des neutrons comptée par un détecteur situé à un angle du faisceau incident, indépendamment de l'énergie qu'il a échangé avec

l'échantillon. En réalité cette méthode est imparfaite et doit faire l'objet de traitements qui corrigent des effets de l'approximation statique. En effet, l'intégration en énergie est ainsi effectuée en fonction de l'angle de diffusion ( $2\theta$ ) et non en fonction de  $Q$ . De plus, la borne inférieure d'intégration est limitée par l'énergie incidente des neutrons. Enfin, la sensibilité des détecteurs peut dépendre de l'énergie du neutron détecté. Donc l'intensité mesurée n'est pas rigoureusement proportionnelle à la section efficace différentielle définie dans l'approximation statique et fait l'objet de correction généralement nommées correction d'inélasticité, et décrites dans la partie III.3.

Le facteur de structure s'écrit en général, comme une somme de deux termes : le terme incohérent qui ne contient aucune information sur la partie structurale, et le terme cohérent qui définit la structure du liquide:

$$S(\vec{Q}) = \sum_{i,j} b_i b_j e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_{ij}} + \sum_i (b_i^{inc})^2 \quad (\text{III-2})$$

Nous invitons le lecteur à se reporter à l'Annexe (théorie de neutron) pour une description de l'origine des contributions cohérentes et incohérentes à la diffusion de neutrons.

Dans l'espace réel, la structure du liquide est communément représentée par la fonction de corrélation de paire statique, qui correspond à la valeur instantanée ( $t=0$ ) de la fonction de corrélation de paire dynamique (cf. eq. N.18 de l'Annexe (théorie de neutron)). Elle peut s'écrire sous la forme de deux termes:

$$G(\vec{r},0) = g(\vec{r}) + \delta(\vec{r}) \quad (\text{III-3})$$

Le premier terme désigne la probabilité de trouver un atome à une position  $\vec{r}$  par rapport à un autre atome situé à une position  $\vec{r} = 0$ . Le deuxième terme est une fonction de Dirac liée à la partie self. Le facteur de structure statique et la fonction de corrélation de paire statique sont simplement reliés entre eux par transformation de Fourier.

Dans le cas du liquide moléculaire, le système est supposé comme isotrope et homogène, alors le facteur de structure et la fonction de corrélation de paire ne dépendent que de la norme des vecteurs, notés  $Q$  et  $r$ . De plus dans une expérience de diffusion de neutrons, les corrélations entre les positions des atomes sont pondérées par les longueurs de diffusion de chacun des atomes.

Le facteur de structure statique moléculaire cohérent mesuré par diffusion de neutrons, nommé  $S_m(Q)$  d'après Powles, est défini par généralisation de l'expression introduite dans l'équation (III-2) et est défini par:

$$S_m(Q) = \frac{1}{N} \frac{\sum_{i,j} \langle b_i b_j e^{-iQ \cdot r_{ij}} \rangle}{\left( \sum_{1 \text{ molécule}} b_i^{coh} \right)^2} \quad (\text{III-4})$$

Dans cette expression,  $b_i$  est la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $i$ ,  $r_{ij}$  la distance entre paires d'atomes  $i$  et  $j$ , et  $N$  le nombre de molécules de l'échantillon.

Le facteur de structure nous donne des informations sur toutes les corrélations entre les atomes qui forment le liquide moléculaire. Cependant, on peut le décomposer comme la somme de deux termes

$$S_m(Q) = D_m(Q) + f_1(Q) \quad (\text{III-5})$$

Le premier terme,  $D_m(Q)$ , est associé à la partie intermoléculaire due à la corrélation entre deux atomes de molécules différentes.  $f_1(Q)$  est la partie intramoléculaire reliée à la corrélation entre les atomes d'une même molécule.

On montre que la partie intramoléculaire (facteur de forme intramoléculaire) peut être approximée sous la forme :

$$f_1(Q) = \frac{1}{\left( \sum_{1 \text{ molécule}} b_i \right)^2} \sum_{1 \text{ molécule}} b_i b_j \frac{\sin(Q \cdot r_{ij})}{Q \cdot r_{ij}} e^{-\frac{1}{2} \langle (\delta r_{ij})^2 \rangle Q^2} \quad (\text{III-6})$$

$r_{ij}$  est la distance interatomique d'une même molécule,  $\langle (\delta r_{ij})^2 \rangle$  est la fluctuation de ces distances interatomiques qui est présentée par la déviation quadratique moyenne, appelée coefficient de Debye Waller.

On peut passer de l'espace réciproque à l'espace réel par la transformation de Fourier de la partie intermoléculaire  $D_m(Q)$ , afin de déterminer la fonction de corrélations de paire  $g_l(r)$  définie par:

$$g_l(r) = 1 + \frac{1}{2\pi^2 r \rho} \int Q \cdot D_m(Q) \cdot \sin(Q) dQ \quad (\text{III-7})$$

$$D_m(Q) = S_m(Q) - f_1(Q) \quad (\text{III-8})$$

$\rho$  est la densité du liquide moléculaire (en molécule par unité de volume).

La fonction de corrélation de paire est obtenue par la transformé de Fourier de  $D_m(Q)$ , tout en supposant que le liquide est isotrope. Cette fonction est désignée comme la probabilité de trouver un atome d'une molécule à une distance  $r$  par rapport à un autre atome d'une autre molécule.

Comme cette probabilité est pondérée par les longueurs de diffusion des deux atomes, alors si on considère maintenant une distinction entre les différents types chimiques des atomes, la fonction de corrélation de paires s'écrit comme :

$$g_l(r) = \frac{1}{\left( \sum_{1 \text{ molécule}} \chi_p b_p \right)} \sum_{p,q} b_p b_q \chi_p \chi_q g_{p,q}(r) \quad (\text{III-9})$$

$\chi_p$  est la fraction molaire des atomes ( $p$ ) d'une nature chimique donnée,  $g_{p,q}(r)$  est la fonction de corrélation de paire partielle de deux atomes de nature chimique  $p$  et  $q$  et situés dans deux molécules différentes.

Pour une molécule constituée d'un grand nombre d'atomes de nature chimique différente, on voit alors que  $g_l(r)$  peut être le résultat d'un grand nombre de corrélations spatiales. Dès lors qu'il y a une diversité de nature des atomes importante, la fonction  $g_l(r)$  devient complexe. Si nécessaire, l'interprétation des différentes corrélations structurales peut s'appuyer sur des méthodes complémentaires (diffraction de neutrons avec substitution isotopique, diffraction de rayons X, simulation moléculaire...).

### **III.3. Techniques expérimentales pour la diffusion de neutrons:**

Les expériences de diffusion de neutrons ont été effectuées sur deux différents spectromètres deux axes G6.1 et 7C2 de l'installation de source de neutrons du Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS, Saclay). Nous avons utilisé une longueur d'onde incidente monochromatique de respectivement 4.7 Å et 1.1 Å. Nous avons combiné les spectres normalisés, obtenus à partir de ces 2 spectromètres afin de couvrir une large gamme de moment de transfert  $Q$  (de 0.12 à 10 Å<sup>-1</sup>) avec une haute résolution à basses valeurs de  $Q$  ( $Q < 1.8$  Å<sup>-1</sup>).

#### **III.3.1. G6-1:**

Il s'agit d'un diffractomètre de deux axes. Le spectromètre G6-1 est monté à la terminaison d'une source froide de neutrons, du guide numéro 6. Il permet de fournir des neutrons lents afin d'obtenir une longueur d'onde de  $\lambda=4.7\text{\AA}$  (d'après la loi de Broglie  $\lambda=h/mv$ ). Les détecteurs réparties sur 400 cellules, couvrent une ouverture d'angle de diffusion de  $0.2^\circ$  chacun, montés sur une type banane couvrant un secteur d'angle de diffusion de  $80^\circ$ . Cela permet de couvrir un domaine accessible de moment de transfert  $Q$ , tel que  $0.12 < Q < 1.79 \text{\AA}^{-1}$ .

La répartition de cellules du G6-1 sur une petite gamme de  $Q$ , nous permet d'interpréter la structure du liquide avec une haute résolution.

G6-1 est aussi équipé d'un cryostat, afin de nous permettre de travailler à basse température (de 40 K à 300 K).

### III.3.2. 7C2:

C'est un diffractomètre de deux axes qui fonctionne sur le même principe que G6-1. Une différence vient dans l'utilisation d'une source chaude de neutrons, qui nous a permis de travailler avec une longueur d'onde  $\lambda=1.1\text{\AA}$ . Ses détecteurs de 600 cellules de  $0.2^\circ$  chacune, couvrent un angle d'ouverture totale de  $128^\circ$ , permettent de couvrir une gamme de moment de transfert  $Q$  (de 0.3 à  $10.1 \text{\AA}^{-1}$ ). Ce spectromètre est utilisé afin d'étudier l'ordre local dans les systèmes liquides et amorphes.

Nous avons combiné ces deux spectromètres G6-1 et 7C2 afin d'étudier le facteur de structure des liquides dans une large région. Dans cette région, nous pouvons ainsi obtenir des informations essentielles concernant l'ordre intermoléculaire dans le liquide, correspondant à l'ordre à courte portée (plus proches voisins) et l'ordre à moyennes distances (clusters, agrégats).

## III.4. Traitement de l'intensité mesurée:

Les intensités mesurées expérimentalement de la diffusion de neutrons ont été d'abord corrigées de l'efficacité de détecteurs, tout en utilisant un spectre d'un barreau de vanadium à grande statistique. L'intensité de bruit de fond a été obtenue avec une procédure habituelle, en combinant le spectre du cryostat vide et le spectre d'absorption de neutrons d'un barreau de cadmium. La contribution de la cellule vide a été soustraite, selon le formalisme de Paalman and Pings.<sup>1</sup> La diffusion multiple a été évaluée simultanément avec un programme dérivé du formalisme de Blech et Averbach, tout en supposant que la diffusion multiple est isotrope et

que les contributions d'un degré plus grand que 2 sont négligeables.<sup>2</sup> Ensuite, les intensités ont été normalisées en utilisant le spectre du barreau de vanadium de même géométrie que l'échantillon. Jusqu'à ce niveau, les corrections ont été effectuées en utilisant un ensemble de programmes (prodcorr) développés au LLB.<sup>3</sup> Enfin, des corrections d'inélasticité de Placzek ont été évaluées d'une façon semi-empirique, comme cela fait habituellement pour les liquides moléculaires, avec une fonction polynomiale  $P(Q)=A+BQ^2+CQ^4$ , où  $A, B, C$  sont des paramètres ajustables.<sup>4,5</sup> Cette dernière correction est nécessaire afin d'obtenir dans l'approximation statique une intensité, mesurée en fonction de  $Q$ , reliée directement au facteur de structure du liquide; ce n'est pas le cas dans une mesure de diffusion de neutrons, réalisée en fonction de  $\theta$ .

#### III.4.1. Normalisation au moniteur:

L'intensité mesurée durant l'expérience par accumulation au cours du temps (1 à 8 heures) est directement proportionnelle au nombre de neutrons incidents. Afin de comparer les différents spectres mesurés, il faut s'assurer qu'on a le même nombre de neutrons incidents, au cours de la mesure, qui est relié au flux de neutrons aussi qu'au temps de mesure; or le flux de neutrons fluctue en fonction du temps, donc c'est convenable de normaliser toute les spectres en fonction du moniteur, qui compte le nombre de neutrons incidents, et non plus le temps. Durant la mesure, tous les spectres sont normalisés par 1 million de coups de neutrons incidents.

Une autre est la correction de l'efficacité des détecteurs. Cette normalisation est nécessaire, car les détecteurs n'ont pas la même efficacité à détecter les neutrons à différentes positions et différents angles. Alors la comparaison de différents spectres a besoin de cette correction afin de compter et détecter de façon homogène les différents neutrons diffusés. L'efficacité des cellules est évaluée périodiquement sur le spectromètre grâce à la mesure d'un fort diffuseur incohérent (barreau de vanadium de grand diamètre) pour lequel on acquière un spectre pendant un très long comptage. Ainsi, les variations résiduelles du spectre en fonction de l'angle de diffusion reflètent les fluctuations systématiques dues aux différentes efficacités des cellules alors que les fluctuations statistiques de la mesure sont négligeables.

#### III.4.2. Correction de bruit de fond:

La contribution du bruit de fond provient de l'environnement échantillon (cryostat) et des éléments constituant le spectromètre se trouvant sur le trajet des neutrons (fenêtres, gamelle

sous vide). On obtient cette contribution en distinguant la partie du faisceau ne traversant pas l'échantillon et celle qui passe par l'échantillon et dont l'intensité est donc atténuée. La première contribution est obtenue en plaçant un barreau de Cadmium, absorbeur de neutrons, de même géométrie que l'échantillon. La seconde est obtenue par combinaison d'une mesure de cryostat vide et d'un barreau de Cadmium, pondérée par la transmission de l'échantillon. Ainsi, elle s'exprime selon l'expression :  $I_{BF} = I_{cd} + (I_{Cryo} - I_{cd}) T$ , où  $I_{Cryo}$  est l'intensité mesurée expérimentalement, du cryostat vide sans la cellule vide. Le cryostat est en aluminium, et la diffusion incohérente de l'aluminium est presque négligeable devant sa partie cohérente.  $I_{cd}$  est l'intensité mesurée du cryostat avec un barreau de cadmium Cd de même dimension que la cellule vide utilisé dans l'expérience, et  $T$  est la coefficient de transmission de la système utilisé (cellule vide, cellule pleine ou le barreau de vanadium).

#### III.4.3. Extraction de la cellule vide:

La correction de la contribution de la cellule vide n'est pas une simple soustraction de l'intensité mesurée de la cellule vide. Car cela est relié à l'atténuation dû à l'échantillon, notée  $\Delta(Q)$  qui dépend de la transmission de l'échantillon, de la forme géométrique de l'échantillon et des propriétés géométriques de l'expérience. Ce coefficient est calculé à partir de sa section efficace d'absorption, de diffusion cohérente et de diffusion incohérente.

#### III.4.4. La diffusion multiple:

Dans cette étape, la correction de la diffusion multiple constitue une correction de deuxième ordre que nous avons souhaité effectuer afin d'obtenir des données de grande précision. La diffusion multiple correspond au signal provenant de la diffusion de neutrons ayant déjà subi une diffusion le long de leur parcours. Ce terme est d'autant plus faible que la transmission de l'objet diffusant est proche de un.

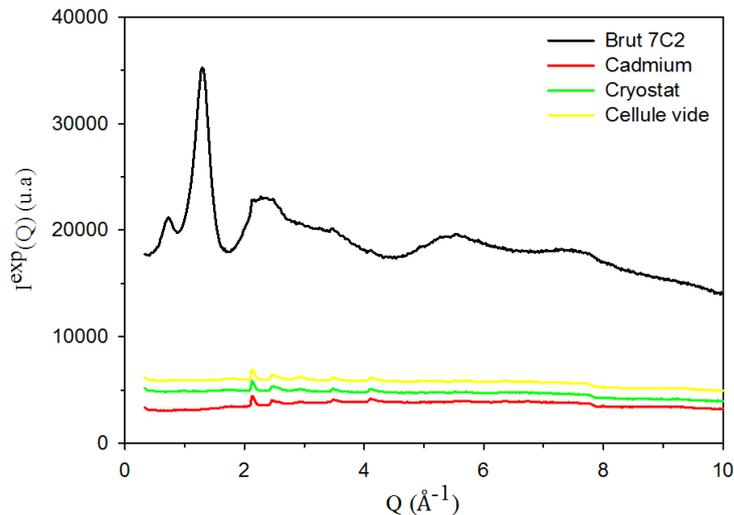
Le phénomène de diffusion multiple peut impliquer successivement différents éléments se trouvant dans le faisceau : cellule ou l'échantillon lui-même. La soustraction de cet effet, est basée sur un programme numérique dérivé du formalisme de Blech et Averbach, tout en supposant que la diffusion simple est isotrope, et la diffusion multiple d'ordre plus grand que 2 est négligeable. Ces deux hypothèses sont d'excellentes approximations dans le cas où d'une part on a une cellule qui diffuse de façon complètement incohérente et d'autre part les valeurs de transmission de l'échantillon et de la cellule sont très élevées.

#### III.4.5. La normalisation de l'intensité:

Finalement, deux dernières corrections sont faites, afin d'obtenir la section efficace différentielle en unité absolue. L'intensité déjà corrigée du bruit de fond, de la contribution de la cellule vide et de la diffusion multiple, est calibrée par une mesure de barreau de vanadium de même géométrie de l'échantillon suivant l'équation (III-10). Le vanadium est utilisé dans ce cas car sa diffusion est essentiellement incohérente isotrope.

$$\left[ \frac{d\sigma}{d\Omega} \right] = \frac{N_V I_S^E \sigma_V^{Inc}}{N_S A_S 4\pi I_V^{Corr}} \quad (III-10)$$

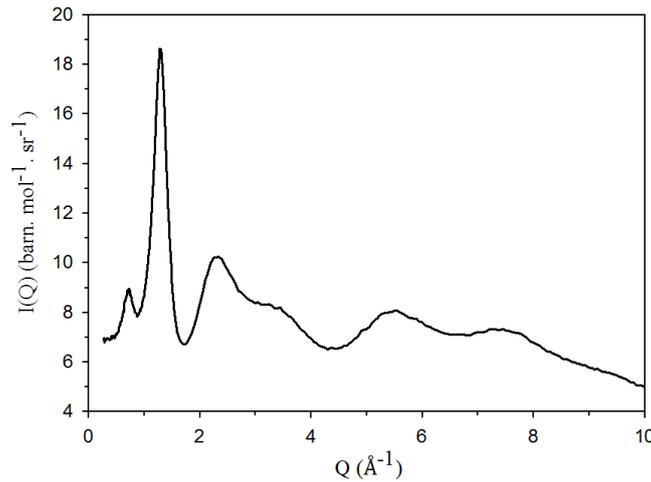
$N_V$ ,  $\sigma_V^{Inc}$  et  $I_V^{Corr}$  sont respectivement la densité de nombre atomique, la section efficace incohérente et l'intensité diffusée du barreau de vanadium.  $N_S$ ,  $I_S^E$  et  $A_S$  sont la densité de nombre atomique, l'intensité diffusée de l'échantillon corrigé de la cellule vide, du bruit de fond et de diffusion multiple, et enfin  $A_S$  est le facteur d'atténuation des neutrons du par l'échantillon, déjà atténué par le cryostat, la cellule vide et l'échantillon elle-même.



**Figure III-1:** L'intensité brute du *tert*-butanol mesuré en diffusion de neutron (en noire). En couleurs, les différents spectres mesurés pour, le barreau de cadmium, le cryostat vide, et de la cellule vide du haut en bas respectivement.

La Figure III-1, montre l'intensité brute mesurée en diffusion de neutrons de différentes parties dont a besoin dans les étapes du traitement, ainsi que l'intensité mesurée de l'échantillon lui-même. L'intensité brute de l'échantillon est corrigée comme il est mentionné ci-dessous suivant les différentes étapes de la correction.

La Figure III-2 représente le spectre de la diffusion de neutrons du liquide *tert*-butanol, corrigé de la diffusion incohérente du cryostat vide, et de la cellule vide, et aussi de la diffusion multiple. Et enfin il est normalisé par le barreau de vanadium de même forme géométrique de l'échantillon.



**Figure III-2:** L'intensité, de la diffusion de neutrons, du *tert*-butanol corrigée de la contribution de la cellule vide, du bruit de fond et de la diffusion de multiple.

### III.4.6. Correction de l'inélasticité:

On a déjà mentionné, que lors de la mesure, un échange d'énergie entre le neutron incident et le noyau peut exister. Or l'intégration par le détecteur de l'intensité diffusée à toutes les énergies est réalisée à un angle de diffusion  $2\theta$  constant et non pas à  $Q$  constant. Par ailleurs, l'efficacité du détecteur peut elle-même dépendre de l'énergie du neutron, et une des bornes d'intégration est limitée à l'énergie initiale du faisceau de neutrons incidents. Bien qu'il y ait un lien réel entre l'intensité mesurée dans de telles conditions sur un spectromètre 2-axes et le facteur de structure statique (usuellement appelé approximation statique) des déviations apparaissent aux grandes valeurs de  $Q$ . Il s'agit notamment d'une chute de l'intensité de la section efficace à grands  $Q$ .

La différence de l'énergie  $\hbar\omega$  est une quantité, estimée comme la différence de l'énergie diffusée et l'énergie incidente. L'origine de cette différence est en grande partie basée sur l'effet de recul des atomes légers et d'autres effets inélastiques.

La correction de l'inélasticité est due à la différence entre l'intensité de l'intégrale de l'énergie à  $2\theta$  constante et la fonction de diffusion élastique définit par:

$$\Delta(2\theta, \lambda_0) = \frac{d\sigma}{d\Omega}(2\theta, \lambda_0) - \varepsilon(k_0) S_M(Q) \quad (\text{III-11})$$

Les différentes corrections de la partie inélastique sont décrites ci-dessous:

#### III.4.6.1. Correction de Placzek:

La correction de ces effets est réalisée suivant la méthode de Placzek. La méthode de Placzek s'écrit à partir d'un développement de Taylor du facteur de structure statique au

voisinage de l'énergie  $E_0$ , énergie de la diffusion élastique, qui peut ajuster ce problème de l'inélasticité. L'évaluation de la partie self est fortement affectée par le processus d'inélasticité, à grande valeur de  $Q$ , comme le montre la Figure III-2 ci dessous.

Dans le cas d'un liquide moléculaire et selon le formalisme de Placzek, la partie self peut être exprimée par un développement d'un polynôme.

$$\frac{d\sigma^{self}}{d\Omega}(2\theta, \lambda_0) = P(2\theta, \lambda_0) = A + BQ^2 + CQ^4 \quad (\text{III-12})$$

L'ordre du polynôme dépend de la zone de  $Q$  qu'on a utilisée. Nos études ont été réalisées à un  $Q$  maximum de  $10\text{\AA}^{-1}$ , on a alors limité le développement à l'ordre 4.

Alors la section efficace de diffusion différentielle s'écrit:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(2\theta, \lambda_0) = P(2\theta, \lambda_0) + \frac{d\sigma^{dist}}{d\Omega}(2\theta, \lambda_0) \quad (\text{III-13})$$

#### III.4.6.2. Correction de l'effet de recul des atomes:

Dans le cas d'un liquide moléculaire, le terme distinct doit être d'abord corrigé de l'effet du recul des atomes qui sont mis en mouvement dans le liquide. Il s'agit dans ce cas d'une correction faible de la valeur du moment de transfert  $Q$  par rapport à celle calculée à partir de l'angle de diffusion  $Q = \frac{4\pi \sin(\theta)}{\lambda}$  si on suppose une interaction purement élastique. D'après, Walford et *al.*<sup>6</sup>, la relation qui relie le module du moment de transfert de diffusion élastique  $Q$  et le module du moment de transfert effective  $Q_{eff}$  est défini par:

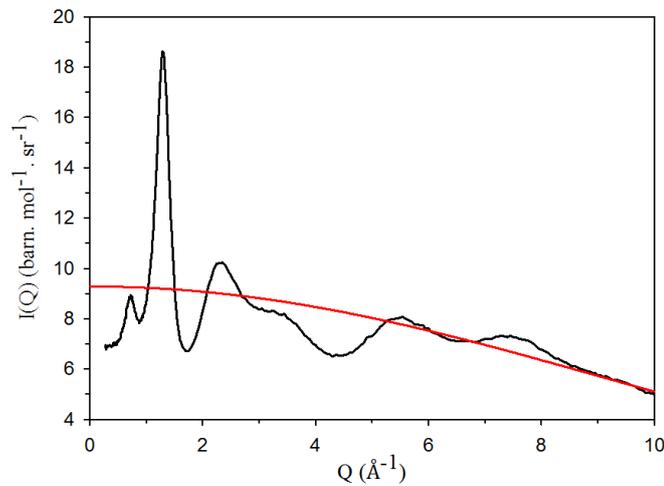
$$\left(\frac{Q_{eff}}{Q}\right)^2 = \frac{1 + C_E^2(\theta) - 2C_E(\theta)\cos 2\theta}{2(1 - \cos 2\theta)} \quad (\text{III-14})$$

$$C_E(\theta) = \left[ \frac{m_n}{M_{eff}^r + m_n} \right] \left[ \cos 2\theta + \left( \left[ \frac{M_{eff}^r}{m_n} \right]^2 - \sin^2 2\theta \right)^{1/2} \right] \quad (\text{III-15})$$

Où  $M_{eff}^r$  est la masse effective de recul qui est proche de la masse de la molécule du liquide, et  $m_n$  est la masse de neutron.

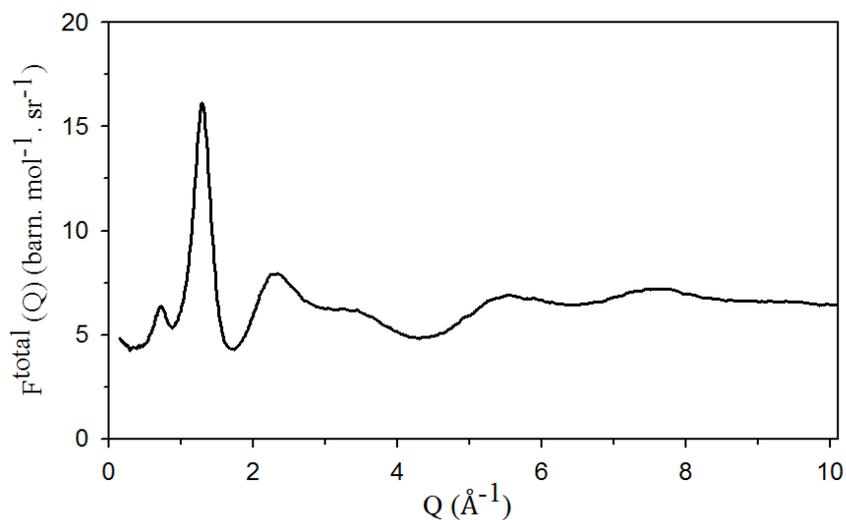
La Figure III-3 montre l'intensité d'un liquide, *tert*-butanol, corrigé des différentes contributions de la cellule vide, du cryostat et de la diffusion multiple et enfin normalisée par le barreau de vanadium et par molécule de l'échantillon. Dans la Figure III-3, la courbe rouge

montre la partie ajustée de l'inélasticité sur la mesure sous forme d'un polynôme de Placzek d'ordre 4 en prenant en compte les différents termes de la diffusion inélastique.



**Figure III-3:** L'intensité de la diffusion de neutron du *tert*-butanol corrigé, de la contribution de la cellule vide, du bruit de fond et de la diffusion de multiple (noire); la correction de l'inélasticité (Rouge).

La Figure III-4 présente le spectre de l'intensité diffusé du *tert*-butanol, liquide moléculaire, après la correction de toutes les contributions intervenant dans la mesure expérimentale, citées dans les paragraphes précédents; dans la courbe on a réunit les 2 mesures faites sur les spectromètres G6-1 et 7C2 pour deux gammes de  $Q$  complémentaires afin de couvrir une gamme qui nous permette de discuter la structuration du liquide à différentes échelles.



**Figure III-4:** L'intensité, de la diffusion de neutron, du *tert*-butanol après la correction de la contribution de la cellule vide, du bruit de fond et de la diffusion de multiple et la correction de l'inélasticité (Placzek).

### III.4.7. Ajustement du facteur de forme intra-moléculaire:

L'ajustement des paramètres de correction d'inélasticité à grands moments de transfert  $Q$ , nous permet de réaliser une analyse complète du facteur de structure d'un liquide moléculaire. Le facteur de structure statique peut être partitionné en deux termes, inter et intramoléculaire. L'évaluation de la contribution intramoléculaire, nous permet d'obtenir la fonction de corrélation de paire, en utilisant la transformé de Fourier de la partie intermoléculaire. La fonction de corrélation de paire est reliée directement à la corrélation spatiale entre les différentes molécules, qui sont liées par des interactions, comme la liaison d'hydrogène dans le cas du système à liaison hydrogène (*tert*-butanol par exemple). L'évaluation du facteur de forme intramoléculaire et des paramètres géométriques associés à chaque molécule a été effectuée à partir d'un programme développé au laboratoire, qui a permis une correction simultanée des effets d'inélasticité et de Placzek.

#### III.4.7.1. Liquide pur:

Pour un liquide pur, les composants  $P(Q)$  et  $\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)^{\text{intra}}$  des équations (III-6 et III-13) ont été obtenus, simultanément par un ajustement afin de minimiser les oscillations de la composante  $g_l(r)$  (fonction de corrélation de paire), à petite distance ( $r < 1,6 \text{ \AA}$ ). Dans cette région de  $r$ ,  $g_l(r)$  est égal à zéro, car la présence d'un deuxième atome est exclue au voisinage proche d'un premier atome.

Le calcul de facteur de forme est basé sur l'ajustement de plusieurs paramètres (distances atome-atome, angles de liaisons, facteurs de Debye Waller). Le nombre de ces paramètres à ajuster peut devenir très nombreux, et compliqué à déterminer, dans le cas d'un système moléculaire présentant plusieurs types d'atomes non-équivalents (typiquement au-delà de 6 à 8 atomes par molécule). En effet, l'affectation d'un MSD (déplacement carré moyen ou Mean Square Displacement en anglais) à chaque couple différent d'atomes conduit à une augmentation du nombre de paramètres libres, et donc à des résultats enlever un peu fiables (jusqu'à  $N(N-1)/2$  MSD pour une molécule constituée de  $N$  atomes). Dans ce cas, une réduction du nombre de paramètres libres et possiblement corrélés est une très bonne stratégie. Cette limitation peut être contournée en explorant une gamme de  $Q$  étendue avec échange isotopique. L'autre méthode robuste que nous avons utilisée consiste à prendre en compte les contraintes qui peuvent exister entre les différents paramètres. Les facteurs MSD reflètent principalement les fluctuations de distances qui proviennent des modes vibrationnelles et librationnelles moléculaires. Avec un bon niveau d'approximation, on peut

supposer que ces fluctuations de distances interatomiques, proviennent de modes de rotations et de vibrations des longueurs de liaisons chimiques qui sont indépendants.

Le formalisme employé est décrit de la sorte : considérons le cas général d'une molécule constituée de  $N_B$  types de liaisons chimiques différentes (C-C, C-O, C-D) et présentant un nombre de degrés de libertés rotationnelles internes  $N_R$  (libration d'un groupement méthyle etc...). Chaque MSD peut être réduit à une combinaison de  $N_B$  fluctuations de longueur de liaisons carré moyenne  $\langle u_k^2 \rangle$ , et de  $N_R$  angle de rotation carré moyenne  $\langle \Delta\theta_l^2 \rangle$ , qui sont indépendantes les unes des autres.<sup>7</sup> Ceci est exprimé dans l'équation (III-16), où le coefficient  $n_{\alpha\beta}^k$  est le nombre de liaisons chimiques de type k, compté le long du chemin le plus court liant l'atome  $\alpha$  à l'atome  $\beta$ .  $\frac{dr_{\alpha\beta}}{d\theta_l}$  est la dérivée de la distance  $r_{\alpha\beta}$  par rapport au degré de liberté interne angulaire  $\theta$ . Les deux quantités peuvent être facilement calculées pour une géométrie moléculaire connue.

$$\langle u_{\alpha\beta}^2 \rangle = \sum_k^{N_B} n_{\alpha\beta}^k \langle u_k^2 \rangle + \sum_l^{N_R} \left| \frac{dr_{\alpha\beta}}{d\theta_l} \right|^2 \langle \Delta\theta_l^2 \rangle \quad (\text{III-16})$$

Dans le cas du toluène  $C_7D_8$ , nous avons supposé qu'on a eu une rotation libre du groupe méthyle. Il suffit de tenir compte de deux types différents de liaisons chimiques (C-C et C-D) seulement, afin d'obtenir un bon ajustement. L'expression du MSD simplifiée, est exprimée en équation (III-17).

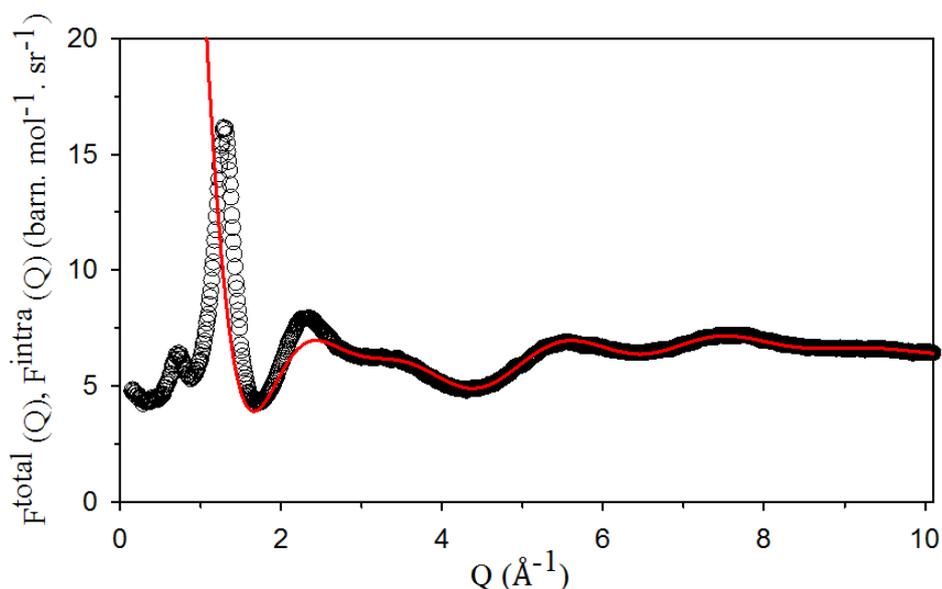
$$\langle u_{\alpha\beta}^2 \rangle^{\text{toluene}} = n_{\alpha,\beta}^{\text{C-C bonds}} \langle u_{\text{C-C}}^2 \rangle + n_{\alpha,\beta}^{\text{C-D bonds}} \langle u_{\text{C-D}}^2 \rangle \quad (\text{III-17})$$

Pour le *tert*-butanol, la libration de 3 groupements méthyles a été décrite avec plus de précision, par une amplitude angulaire carré moyenne  $\langle \Delta\theta^2 \rangle$ , et un seul mode de vibration de l'amplitude de longueur de liaison moyenne.

$$\langle u_{\alpha\beta}^2 \rangle^{\text{tert-butanol}} = n_{\alpha\beta}^{\text{bonds}} \langle u^2 \rangle + \left| \frac{dr_{\alpha\beta}}{d\theta} \right|^2 \langle \Delta\theta^2 \rangle \quad (\text{III-18})$$

Cette méthode est basée sur des hypothèses raisonnables, au moins pour les molécules «non-trop-flexibles», et fournit une réduction extraordinaire du nombre de paramètres libres

avec une grande robustesse et qualité de l'ajustement des données. À titre d'exemple, nous présentons au Figure III-5 la section efficace cohérente du *tert*-butanol et la section efficace intramoléculaire obtenue selon cette procédure d'ajustement. Les deux courbes coïncident parfaitement pour des valeurs de  $Q$  supérieures à  $3 \text{ \AA}^{-1}$ , justifiant le choix d'une description simplifié du facteur de forme moléculaire et confirmant la prédominance des corrélations intramoléculaires dans cette gamme de  $Q$ .



**Figure III-5:** Section efficace cohérente (totale), de l'expérience de diffusion de neutrons, du liquide de *tert*-butanol à  $T=303\text{K}$  (cercles ouverts) et (en ligne continue) la section efficace intramoléculaire.

Les paramètres d'ajustement des corps purs (*tert*-butanol et toluène) sont montrés dans le Tableau III-1. Ces paramètres sont ajustés tout en prenant en compte de la distance entre les différents types d'atomes selon la littérature.

<i>Tert</i> -butanol					
$d_{C-C}$ (Å)	$d_{C-O}$ (Å)	$d_{C-D}$ (Å)	$d_{O-D}$ (Å)	$\langle u^2 \rangle$ (Å <sup>2</sup> )	$\sqrt{\langle \Delta\theta^2 \rangle}$ (deg)
1.57	1.396	1.08	1.02	0.01	15

Toluène				
$d_{C-C}$ (Å)	$d_{C-C(\text{Me})}$ (Å)	$d_{C-D}$ (Å)	$\langle u_{C-C}^2 \rangle$ (Å <sup>2</sup> )	$\langle u_{C-D}^2 \rangle$ (Å <sup>2</sup> )
1.39	1.51	1.08	0.01	0.02

**Tableau III-1:** Paramètres géométriques utilisés pour calculer la section efficace intramoléculaire du liquide pur, *tert*-butanol et le toluène.

III.4.7.2. Mélange d'un liquide binaire:

Dans le cas d'un mélange binaire liquide contenant N molécules, l'intensité de la diffusion cohérente totale, exprimée en barn. mol.<sup>-1</sup>.sr<sup>-1</sup>, est la suivante:

$$F^{totale} = \frac{1}{N} \left\langle \sum_{i,j=1}^2 \sum_{\alpha_i, \alpha_j=1} b_{\alpha_i} b_{\alpha_j} \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha_i, \alpha_j}) \right\rangle$$

$$F^{totale} = \sum_{i=1}^2 x_i \left\langle \frac{1}{N_i} \sum_{\alpha_i, \beta_i} b_{\alpha_i} b_{\beta_i} \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha_i, \beta_i}) \right\rangle + 2\sqrt{x_1 x_2} \left\langle \frac{1}{\sqrt{N_1 N_2}} \sum_{\alpha_1, \beta_2} b_{\alpha_1} b_{\beta_2} \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{\alpha_1, \beta_2}) \right\rangle \quad (\text{III-19})$$

où  $\alpha_i, \beta_i$  s'étendent sur tous les atomes de chaque espèce de molécule de type i (i=1,2),  $x_i, N_i, n_i$  et  $b_{\alpha_i}$  étant respectivement la fraction molaire, le nombre de molécules du type i, le nombre d'atomes d'une molécule de type i et la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $\alpha_i$ , et  $\mathbf{r}_{\alpha_i, \beta_j}$  est le vecteur liant deux atomes,  $\alpha_i$  et  $\beta_j$ . Le premier membre de cette somme représente les corrélations structurales entre molécules de même nature, alors que le second membre correspond aux corrélations croisées entre molécules de type différent. L'expression peut aussi être divisée en deux contributions inter et intramoléculaires:

$$F^{totale} = F^{inter} + \sum_{i=1}^2 x_i \left( \sum_{\alpha_i, \beta_i=1}^{n_i, n_i} b_{\alpha_i} b_{\beta_i} \frac{\sin(Q r_{\alpha_i, \beta_i})}{Q r_{\alpha_i, \beta_i}} \exp\left(-\frac{\langle u_{\alpha_i, \beta_i}^2 \rangle}{2} Q^2\right) \right) \quad (\text{III-20})$$

où la somme entre parenthèses est effectuée sur toutes les paires d'atomes ( $\alpha_i, \beta_i$ ) d'une seule molécule de type i et où  $\langle u_{\alpha_i, \beta_i}^2 \rangle$  est le déplacement carré moyen (MSD) de la distance  $r_{\alpha_i, \beta_i}$ . La fonction de corrélation de paire intermoléculaire  $g_L(r)$  et la fonction de distribution radiale  $d_L(r)$  peuvent être obtenues par le transformée de Fourier de la section efficace différentielle de la diffusion intermoléculaire comme suivant:

$$d_L(r) = 4\pi\rho r (g_L(r) - 1) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{Q}{\left( \sum_{i=1}^2 x_i \sum_{\alpha_i=1}^{n_i} b_{\alpha_i} \right)^2} F^{inter} \sin QrdQ \quad (\text{III-21})$$

où  $\rho$  est la densité du liquide obtenue par la littérature.<sup>8</sup>

La détermination de la section efficace différentielle intermoléculaire dans le cas d'un mélange binaire nécessite d'évaluer la contribution intramoléculaire, en suivant les mêmes étapes que dans le cas du liquide pur. Le dernier terme de l'équation (III.20) est défini comme la contribution majeure de l'intensité totale diffusée à grande valeur de  $Q$  (généralement au-dessus de  $3 \text{ \AA}^{-1}$ ). La partie à grande valeur de  $Q$  des spectres obtenus sur 7C2 nous permet d'évaluer simultanément  $P(Q)$  et la contribution intramoléculaire.<sup>4,9,10</sup>

Nous avons supposé en toute sécurité que la structure moléculaire et le facteur de forme intramoléculaire correspondant de chaque constituant du système binaire restent les mêmes pour tous les mélanges. Par conséquent, les paramètres intramoléculaires du système binaire ont été obtenus, à partir d'une analyse de la section efficace différentielle des deux composants purs. Pour les mélanges, les termes intramoléculaires ont été calculés comme somme des corps purs pondérée par la fraction molaire, selon l'équation (III-20), sans aucun réajustement des paramètres moléculaires.

### **III.5. Résultats:**

#### **III.5.1. Mesures effectuées**

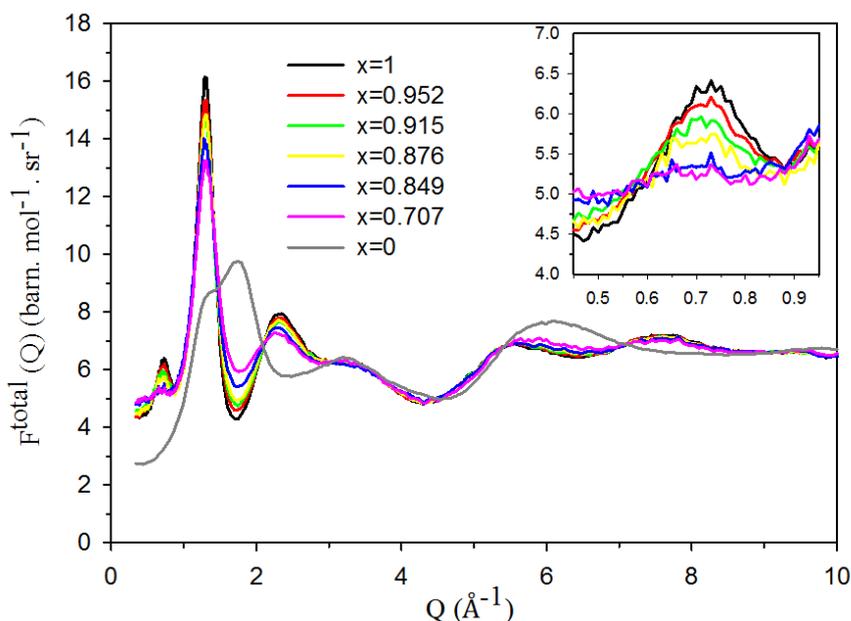
Les mélanges binaires de *Tert*-butanol/toluène ont été préparés dans une boîte à gants sous hélium sec afin de limiter toute humidité et contamination par d'autre substance chimique. On a sélectionné 7 compositions différents correspond à la fraction molaire du *tert*-butanol  $x=1, 0.952, 0.915, 0.876, 0.849, 0.707, 0$ . Ces échantillons ont été versés dans une cellule de vanadium cylindrique de diamètre de 6mm scellée sous boîte à gants. Les mesures ont été effectuées en phase liquide, à  $T=303\text{K}$ .

#### **III.5.2. Facteur de structure expérimental**

La section efficace cohérente expérimentale de la diffusion de neutrons du mélange de liquide du *tert*-butanol/toluène en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol est illustrée à la Figure III-6. Nous avons considéré 6 compositions où le *tert*-butanol est le principal constituant ( $x > 70 \%$ ), et le toluène peut être considéré comme un diluant additif.

Le toluène pur a également été mesuré comme un système de référence. Une variation systématique de la section efficace cohérente est observée sur l'ensemble gamme de  $Q$ . Plus précisément, elle correspond à une diminution de l'intensité du pic principal de diffraction ( $Q_{MP}= 1.3\text{\AA}^{-1}$ ) et du prépic ( $Q_{PP}= 0.7\text{\AA}^{-1}$ ). En outre la position du prépic maximum est légèrement décalée vers les plus petites valeurs de  $Q$  tout en ajoutant du toluène. Des

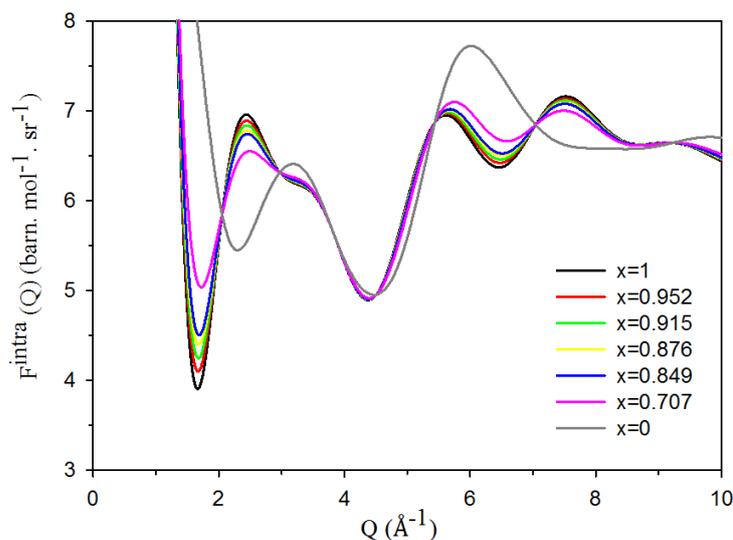
modifications notables sont également observées dans la région en  $Q$  la plus élevée du facteur de structure, autour  $1.8-2.2\text{\AA}^{-1}$  et  $5.8-8\text{\AA}^{-1}$  avec un amortissement d'oscillations caractéristiques.



**Figure III-6:** Section efficace cohérente, de l'expérience du neutron, du mélange liquide de *tert*-butanol/toluène à  $T=303\text{K}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol. Encart: région du prépic.

### III.5.3. Facteur de forme intramoléculaire

Les modifications du facteur de structure aux grandes valeurs de  $Q$  ( $1.8-2.2\text{\AA}^{-1}$  et  $5.8-8\text{\AA}^{-1}$ ) décrites précédemment semblent avoir une interprétation plutôt triviale, qui est principalement liée à des corrélations intramoléculaires.



**Figure III-7:** Section efficace cohérente intramoléculaire du mélange liquide *tert*-butanol/toluène à  $T=303\text{K}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol.

La contribution des corrélations intramoléculaires calculées à partir des facteurs de forme moléculaires est illustrée sur la Figure III-7 pour les différentes compositions. Un excellent accord est obtenu, entre les changements observés dans la section efficace cohérente et le facteur de forme intramoléculaire calculé. Au contraire, les modifications du prépic et du pic de diffraction principal sont probablement liées aux corrélations intermoléculaires. Dans ce qui suit, nous nous focalisons sur ce point.

#### III.5.4. Approximation d'additivité - Termes d'excès

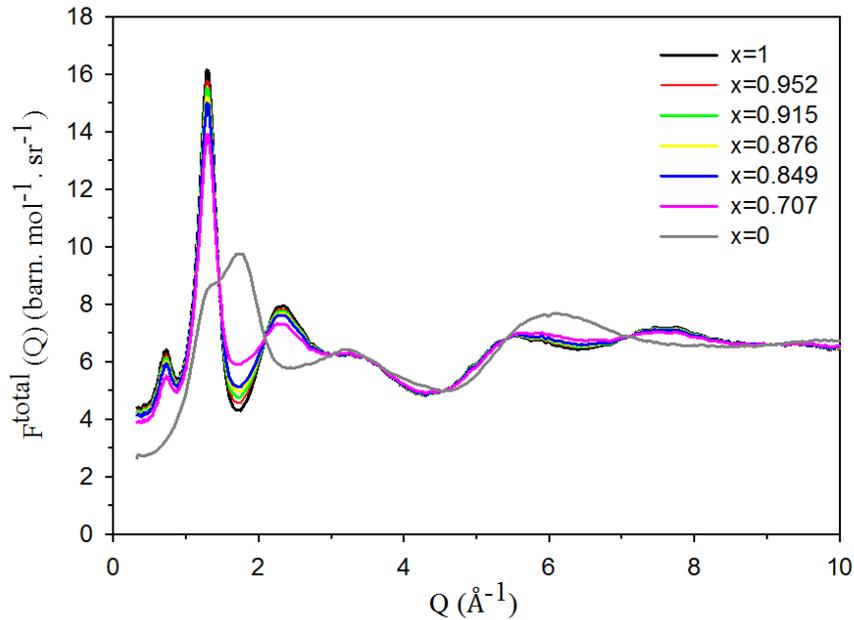
Afin d'étudier les origines possibles de l'évolution des facteurs de structure en fonction de la composition nous avons calculé la section efficace cohérente de chaque mélange, en supposant une simple addition de la contribution des composants purs dans le mélange (hypothèse de simple additivité, encore appelée « hypothèse d'idéalité » par M. I. Cabaco et *al.*<sup>11</sup>).

$$F_{\text{idéale}} = \sum_{i=1}^2 x_i F_i \quad (\text{III-22})$$

L'hypothèse d'additivité revient à supposer dans l'expression (III-19) que les corrélations entre molécules de même nature sont identiques à celles du liquide pur (premier membre de l'équation III-19) et que le terme croisé est nul (second membre). Une telle comparaison entre le facteur de structure calculé de mélanges et les résultats expérimentaux a été discutée pour une variété de dérivés de benzène et fluoro-benzène.<sup>11</sup> Elle a fourni des renseignements sur la tendance de chaque composant à conserver sa structure locale lors du mélange alors que dans certains cas elle a révélé un ordre accru et une formation d'hétérodimères. La section efficace cohérente déduite de l'approximation d'additivité des facteurs de structure pour les différentes compositions est affichée dans la Figure III-8.

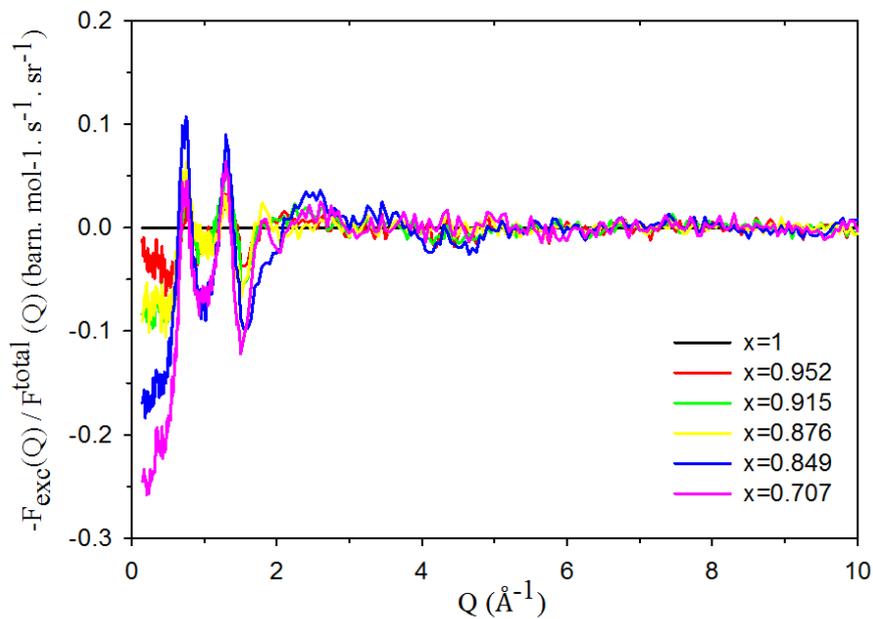
Un bon accord est obtenu dans la partie de  $Q$  élevé ( $Q > 2 \text{Å}^{-1}$ ), qui est compatible avec la contribution large découlant de corrélations intramoléculaires dans cette région, comme indiqué précédemment. Des déviations plus significatives de l'approximation d'additivité sont observées dans la région du prépic et du pic de diffraction principal, qui sont moins intenses expérimentalement. La différence peut être mieux illustrée par la section efficace d'excès

$$F_{\text{exc}} = F - F_{\text{idéal}} \quad (\text{III-23})$$



**Figure III-8:** L'approximation d'un mélange idéale de la section efficace neutronique cohérente du mélange liquide *tert*-butanol/toluène à  $T=303\text{K}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol.

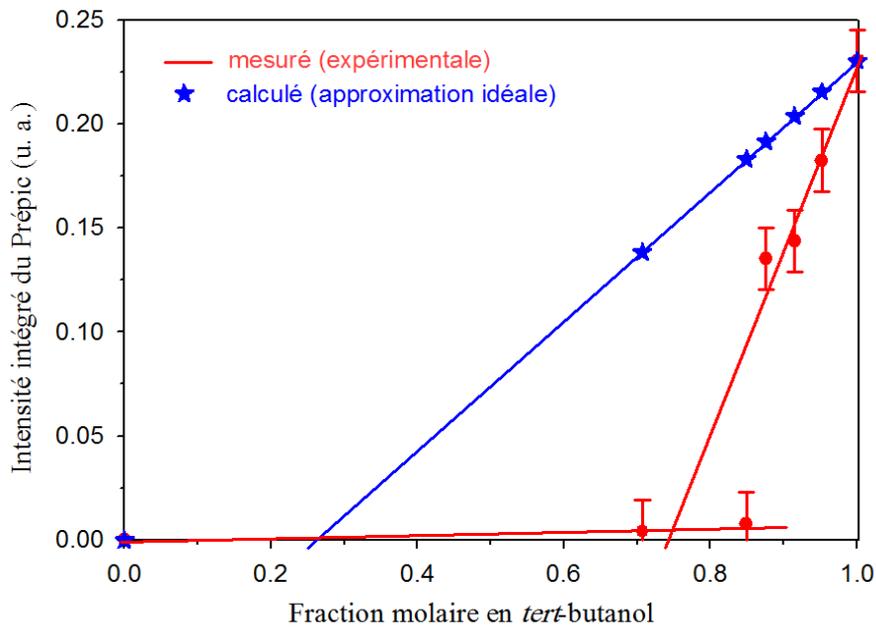
La Figure III-9 montre la section efficace cohérente d'excès, qui a été normalisée à la section efficace cohérente expérimentale des mélanges afin de souligner la région de variations relatives les plus grandes. Deux pics d'excès avec une intensité négative sont observés à  $Q_{PP}=0.7\text{\AA}^{-1}$  et  $Q_{MP}=1.3\text{\AA}^{-1}$  indiquant que le mélange induit une suppression significative du prépic et du pic principal de diffraction par rapport à l'approximation du mélange additif.



**Figure III-9:** Section efficace cohérente neutronique d'excès du mélange liquide *tert*-butanol/toluène à  $T=303\text{K}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol.

III.5.5. Evolution du prépic

L'intensité intégrée du prépic en fonction de la composition est illustrée à la Figure III-10. Cela montre que le prépic, est extrêmement sensible à une légère addition de toluène dans le *tert*-butanol. L'ajout de seulement 5 % du toluène, diluant aprotique de liaisons hydrogènes, au *tert*-butanol induit une réduction de 20 % de l'intensité intégrée du prépic. Le prépic a essentiellement disparu de la courbe de diffraction pour des fractions molaires de toluène supérieur à 15 %.



**Figure III-10:** L'aire de l'intégrale de l'intensité du prépic de la section efficace cohérente neutronique du mélange liquide du *tert*-butanol/toluène à  $T=303\text{K}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol. (Cercle plein) intensité expérimentale (étoile pleine) mélange idéal.

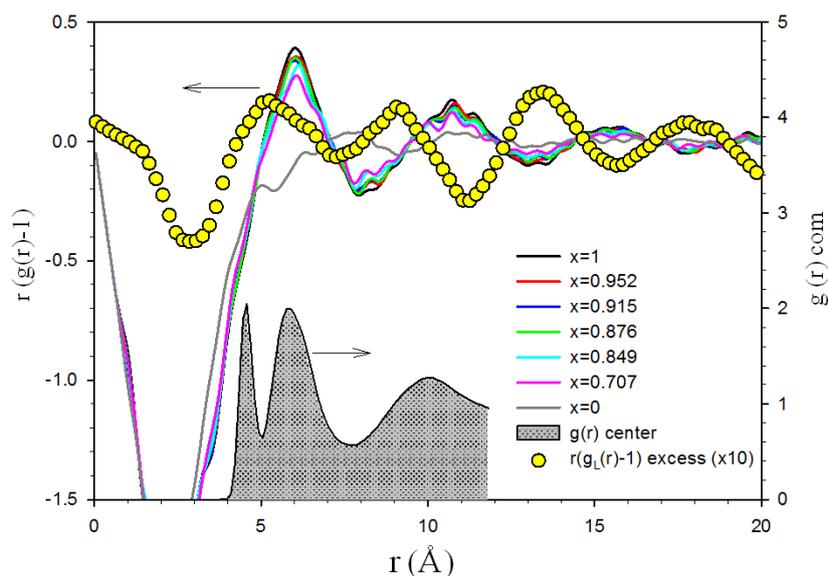
Pour obtenir un point de vue complémentaire sur la structure, nous avons calculé la fonction de corrélation de paire d'excès  $g_{\text{exc}}(r) = g_{\text{l}}(r) - g_{\text{idéal}}(r)$  selon l'équation (III-24).

$$d_{\text{exc}}(r) = 4\pi\rho r(g_{\text{exc}}(r) - 1) = \frac{1}{2\pi} \int \frac{Q}{\left( \sum_{i=1}^2 x_i \sum_{\alpha_i=1}^{n_i} b_{\alpha_i} \right)^2} F_{\text{exc}} \sin(Qr) dQ \quad (\text{III-24})$$

Les fonctions de distributions radiales expérimentales de différents mélanges sont illustrées en Figure III-11, avec une comparaison de la fonction d'excès calculée pour le mélange incorporant des 30 % de toluène. Les fonctions de distribution radiale expérimentale  $d_{\text{l}}(r)$ , pour tous les mélanges étudiés, sont qualitativement similaires à celle de la *tert*-butanol pure, avec quatre maxima larges centrés à 6, 10.7, 15.6, et 19.6 Å.

Selon la littérature, le pic à 6Å environ correspond à des corrélations interatomiques dans la première couche de coordination, comprenant à la fois les molécules à liaisons d'hydrogènes et des corrélations directes légèrement plus éloignées.<sup>12</sup> Même s'il n'est pas possible d'examiner les détails des arrangements intermoléculaires, particulièrement en termes d'auto-association, la similitude entre les différents mélanges suggère que l'environnement à courte distance des molécules *tert*-butanol demeure qualitativement comparable. Au contraire pour le mélange C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>-C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>, une déviation large du  $g(r)$  de celle de l'approximation idéale a été observée dans la région de la première couche de coordination et attribué à la formation des hétérodimères (voir Figure 5 référence.11).

Les oscillations supplémentaires dans le  $d_L(r)$  expérimental sont conformes aux distances du centre moléculaire des prochaines voisines, calculées par simulation moléculaire.<sup>13</sup> D'un point de vue quantitatif, la déviation de l'approximation d'idéalité est observée pour les mélanges de *tert*-butanol/ toluène, notamment révélée par une fonction d'excès non nulle  $d_{exc}(r)$ . Le premier pic à 5.2Å de  $d_{exc}(r)$  se trouve sur le côté gauche du premier pic de  $d_L(r)$  soit à une distance correspondant à la première couche de coordination. À de plus grandes distances,  $d_{exc}(r)$  présente les caractéristiques de l'oscillation, qui sont en antiphase parfaite avec les pics observés en  $d_L(r)$ . Ceci indique une décroissance des corrélations moléculaires par rapport à l'approximation de simple additivité concernant la région qui s'étend au-delà de la première couche de coordination c'est-à-dire les corrélations à moyenne portée.



**Figure III-11:** Fonction de distribution radiale du mélange liquide de *tert*-butanol/toluène à  $T=303K$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol (lignes continues, axe gauche). Fonction de distribution radiale d'excès pour la fraction molaire  $x=0.707$  du *tert*-butanol (cercles pleins, axe gauche). La fonction de corrélation paire entre centre de masse du *tert*-butanol pur de simulation moléculaire (zone hachurée, axe droite) après référence.<sup>13</sup>

### III.6. Discussion :

La structure du *tert*-butanol (système amphiphile) dans un mélange binaire a été principalement étudiée pour le système *tert*-butanol/eau par simulation moléculaire,<sup>14</sup> spectroscopie optique<sup>15</sup> et diffusion de neutrons.<sup>16,17,18</sup> Il est observé généralement que les molécules du *tert*-butanol présentent une modeste tendance de former des agrégats dans l'eau et uniquement pour les solutions suffisamment concentrées. En outre, la formation des agrégats n'est pas contrôlée par la formation hypothétique de liaisons hydrogènes entre les *tert*-butyles. En effet, l'auto-association du *tert*-butanol est peu fréquente dans des solutions aqueuses et la configuration privilégiée des agrégats de cet alcool est sous la forme d'arrangement par paire interagissant au travers de contacts entre les groupes hydrophobes *tert*-butyles. La formation d'une liaison hydrogène par hydroxyle de *tert*-butanol est permise par des molécules d'eau environnantes. Il convient de noter que ce type d'arrangement ressemble à la structure micellaire directe de molécules de surfactant dans des solutions aqueuses. Elle diffère de la structure préférée des agrégats supramoléculaires dans le liquide *tert*-butanol pur, qui sont stabilisées par des liaisons hydrogènes, c'est-à-dire une auto-association de type "micelles inverses". Cette situation est également prévue pour les mélanges comprenant un solvant apolaire, comme le toluène.

Le prépic dans le facteur de structure du liquide *tert*-butanol est une signature de corrélations spatiales entre les agrégats supramoléculaires.

Le prépic a été observé dans les alcools volumineux et les amines qui forment des agrégats supramoléculaires de liaisons d'hydrogènes cycliques centrés sur les groupes OH hydrogènes avec les groupes apolaires pointant vers l'extérieur.<sup>4,8,12,19,20,21,22,23,24</sup> Cela donne lieu à une forte diminution d'intensité dans les fonctions de distribution radiale des atomes hydroxyle dans la région de 4 à 7Å et un deuxième maximum à  $d_{clus} \approx 9\text{Å}$ . Cette distance typique correspond à la corrélation entre les atomes hydroxyles au centre de deux agrégats voisins. Par conséquent, il a été établi que le prépic découle principalement de cette corrélation inter-agrégats qui apparaît dans les facteurs de structure partielle impliquant des atomes OH à  $Q_{pp} \approx \frac{2\pi}{d_{clus}} \approx 0.7\text{Å}^{-1}$ . La valeur de la distance inter-agrégats  $d_{clus}$  est contrôlée par l'interaction de « queue à queue » entre les groupes *tert*-butyle périphériques et correspond à deux diamètres moléculaires. Le prépic n'est pas simplement la signature d'auto-association par le biais de groupes hydroxyles de liaisons d'hydrogènes, mais c'est une preuve de l'existence d'un ordre à moyenne portée entre agrégats cycliques adjacentes.

Dans la limite de la petite fraction de dilution ( $x_{tert\text{-butanol}} > 0,8$ ), on s'attend à ce que les molécules de toluène apolaire interagissent préférentiellement avec la queue hydrophobe de la molécule du *tert*-butanol. Les expériences de diffusion de neutrons révèlent que le prépic est progressivement supprimé et déplacé à petites valeurs de  $Q$ . Il suggère une ségrégation préférentielle de molécules de toluène dans la région qui s'étend autour des « micelles inverses » formées par les agrégats du *tert*-butanol. Le décalage aux plus petites valeurs  $Q$  est compatible avec un "effet de gonflement" du solvant aprotique. Dans ce contexte, on doit s'attendre à ce que la distance inter-agrégats, qui correspond à deux diamètres moléculaires pour le *tert*-butanol pur soit progressivement moins bien définie par cet effet de dilution. La suppression du prépic est une indication principale de la réduction de la corrélation spatiale entre des agrégats voisins.

Pour les plus grandes fractions de dilution ( $0 < x_{tert\text{-butanol}} < 0,8$ ), aucune corrélation entre les agrégats n'est observées dans le facteur de structure.

Il faut noter qu'une suppression complète du prépic a été observée récemment par diffusion des neutrons pour le *tert*-butanol pur en géométrie nanoconfinée.<sup>8</sup> Même, la simulation moléculaire a révélé que l'auto-association était toujours présente.<sup>12</sup> Ces observations partagent quelques similitudes avec le mélange *tert*-butanol/toluène, lorsque  $x_{tert\text{-butanol}} \approx 0,8$ . Dans l'étude du *tert*-butanol en confinement, la suppression du prépic a été attribuée à deux phénomènes de grandeur comparable. Le premier est la réduction de la longueur de corrélation spatiale entre agrégats en raison de la géométrie du confinement et exprimée en termes d'effets de volume exclus. La seconde est liée à une contribution négative dans les corrélations croisées du facteur de structure partielle entre le liquide et la matrice de confinement, (voir chapitre V). Il convient de noter que les deux études différentes reflètent une réduction similaire de la longueur de corrélation inter-agrégats, induite respectivement par la géométrie du confinement et par une réduction de l'interaction agrégat-agrégat par l'ajout d'un agent diluant aprotique. En outre, il devrait être également remarqué que l'hypothèse d'additivité du facteur de structure ne tient pas compte du rôle des termes de corrélation croisée (*tert*-butanol/toluène), et qui pourraient contribuer dans la région du prépic. De manière similaire, la contribution des termes matrice-liquide a pu être considérée dans le cas du *tert*-butanol confiné par des simulations moléculaires.

### III.7. Conclusion:

Les liquides associés sont susceptibles de former des structures fortement ordonnées à l'échelle supramoléculaire. Plusieurs études menées sur des liquides formateurs de liaisons hydrogènes (alcools et amines) présentant un groupement hydrophobe globulaire (composés aromatiques) ont montré la formation d'auto-assemblage sous la forme d'agrégats. L'équilibre entre l'interaction hydrophobe et hydrophile dans l'état liquide est probablement à l'origine de ce type de mésostructuration.<sup>25</sup> Le *tert*-butanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C-OH) est probablement l'une des molécules les plus simples qui forme des agrégats stabilisés par liaisons d'hydrogènes.<sup>8</sup> Ces agrégats sont stabilisés par auto-association de 2 à 6 de molécules dans les structures «micelles inverses» cycliques, centrés sur les groupes hydroxyles de liaisons hydrogène et entourés par la queue hydrophobe *tert*-butyle des molécules. La diffusion des neutrons fournit une signature directe des corrélations structurales entre des agrégats adjacents et illustrée par un prépic à  $Q_{pp}=0.7\text{\AA}^{-1}$  dans le facteur de structure statique.

La question ouverte que nous avons souhaité aborder dans ce travail est de connaître l'évolution de ce type de microstructure à mesure que l'on dilue le *tert*-butanol par un solvant aprotique. Utilisant le mélange binaire modèle (*tert*-butanol/toluène), macroscopiquement miscible en toutes proportions, nous montrons que les corrélations structurales entre ces clusters sont affectées de façon considérable lors de la dilution du composé amphiphile (*tert*-butanol) par le solvant aprotique (toluène).

En effet, l'étude faite par diffraction de neutrons de plusieurs mélanges en volume, montre que le prépic est extrêmement sensible en position et intensité à l'ajout d'une petite quantité de toluène. Il disparaît pour une fraction molaire de toluène, aussi faible que 15 % et est déplacé vers les plus petites valeurs de  $Q$ . Ce comportement reflète une grande déviation par rapport à une approximation de simple additivité, telle qu'exprimée par les quantités structurales d'excès calculées. L'évolution de ce prépic avec l'addition d'un peu de toluène montre la disparition rapide de la signature expérimentale des corrélations à moyenne portée entre les agrégats supramoléculaires. De façon intéressante, ceci semble démontre le caractère fortement non-idéal de ce mélange et l'existence d'un seuil autour d'une composition de 15% en agent aprotique.

Si le prépic dans le facteur de structure du liquide *tert*-butanol est une signature de corrélations spatiales entre les agrégats supramoléculaires, sa disparition ne signifie pas nécessairement l'absence de ces agrégats, qui pourraient persister en régime plus dilué. Afin d'explorer ce phénomène, nous présentons dans le chapitre suivant une étude du mode

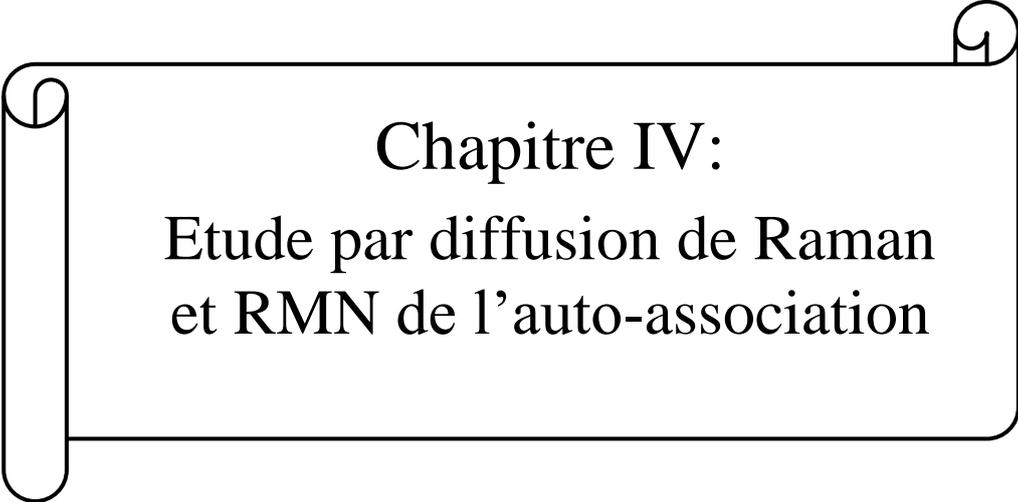
d'élongation OH par spectroscopie Raman. Celui-ci fournit un aperçu direct sur la formation de liaisons hydrogènes qui est une signature d'auto-association en soi. Un point central de cette étude est de corréler l'évolution, au cours du mélange, du prépic mesuré par diffusion de neutrons avec les résultats de la spectroscopie Raman.

Références :

---

- 1 H. H. Paalman and C. J. Pings, *Journal of Applied Physics* **33**, 2635 (1962).
- 2 I. A. Blech and B. L. Averbach, *Physical Review* **137**, 1113 (1965).
- 3 M.C. Bellissent-Funel, and L. Bosio, *Journal of Chemical Physics* **102**, 3727 (1995).
- 4 D. Morineau and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics*. **109**, 8494 (1998).
- 5 G. Placzek, *Physical Review* **86**, 377 (1952).
- 6 G. Walford and J C. Dore, *Molecular Physics* **33**, 25 (1977).
- 7 F. Leclercq, P. Damay, M. Foukani, P. Chieux, M. C. Bellissent-Funel, A. Rassat, and C. Fabre, *Physical Review B* **48**, 2748 (1993).
- 8 P. S. Nikam, B. S. Jagdale, A. B. Sawant, and M. Hasan *Journal of Chemical and Engineering Data* **45**, 559 (2000).
- 9 D. Morineau and C. Alba-Simionesco, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 1155 (2010).
- 10 D. Morineau, R. Guégan, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **121**, 1466 (2004).
- 11 M. I. Cabaco, Y. Danten, M. Besnard, Y. Guissani, and B. Guillot, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 10712 (1998).
- 12 D. T. Bowron, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Molecular Physics* **93**, 531 (1998).
- 13 A. Ghoufi, I. Hureau, R. Lefort, and D. Morineau, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17761 (2011).
- 14 P. G. Kusalik, A. P. Lyubartsev, D. L. Bergman, and A. Laaksonen, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 9533 (2000).
- 15 H. A. R. Gazi and R. Biswas, *Journal of Physical Chemistry A* **115**, 2447 (2011).
- 16 D. T. Bowron and J. L. Finney, *Journal of Physical Chemistry B* **111**, 9838 (2007).
- 17 D. T. Bowron, A. K. Soper, and J. L. Finney, *Journal of Chemical Physics* **114**, 6203 (2001).
- 18 D. T. Bowron, J. L. Finney, and A. K. Soper, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 3551 (1998).
- 19 P. G. Kusalik, A. P. Lyubartsev, D. L. Bergman, and A. Laaksonen, *Journal of Physical Chemistry B* **104**, 9526 (2000).
- 20 A. Perera, F. Sokolic, and L. Zoranic, *Physical Review E* **75**, 060502 (2007).
- 21 L. Zoranic, F. Sokolic, and A. Perera, *Journal of Chemical Physics* **127**, 024502 (2007).
- 22 A. K. Karmakar, P. S. R. Krishna, and R. N. Joarder, *Physics Letters A* **253**, 207 (1999).
- 23 J. M. Andanson, J. C. Soetens, T. Tassaing, and M. Besnard, *Journal of Chemical Physics* **122**, 174512 (2005).
- 24 D. Morineau, C. Alba-Simionesco, M. C. Bellissent-Funel, and M.-F. Lauthié, *Europhysics Letters* **43**, 195 (1998).
- 25 D. Chandler, *Nature* **437**,640 (2005).





Chapitre IV:  
Etude par diffusion de Raman  
et RMN de l'auto-association



## Chapitre IV :

### *Etude par diffusion Raman et RMN de l'auto-association*

#### **Introduction:**

La structure d'un mélange binaire *tert*-butanol/toluène en volume a été étudiée dans le chapitre précédent. Dans cette étude, nous avons montré que l'auto-association dans le liquide de type amphiphile (*tert*-butanol) est signalée par un prépic dans le facteur de structure. Celui-ci est la signature de corrélations spatiales entre des agrégats supramoléculaires de type micelle. Nous avons montré en particulier que la dilution par ajout d'un liquide aprotique conduit à une suppression très rapide des corrélations spatiales entre clusters. Ce phénomène est la première étape de la déstabilisation de la microstructure dans le *tert*-butanol. L'étape suivante concerne la déstabilisation de l'auto-association elle-même, conduisant au passage du cluster à la molécule isolée en régime très dilué.

Dans ce chapitre, nous souhaitons étudier le phénomène d'auto-association en lui-même. En particulier nous souhaitons discuter la distribution de tailles des agrégats et leur stabilité en fonction de la concentration. Deux techniques expérimentales ont été mises en œuvre dans cet objectif.

Dans un premier temps, nous discuterons une étude par diffusion de Raman. Par l'étude du mode d'élongation de la liaison OH, nous avons obtenu une caractérisation de la formation de liaisons hydrogènes qui est une signature d'auto-association *en soi*, ainsi que la distribution des différents types de liaisons d'hydrogènes dans le système.

Dans un deuxième temps, nous discuterons une étude par résonance magnétique nucléaire (RMN). Cette technique offre une vision complémentaire du phénomène d'auto-association au travers du déplacement spectral de la résonance associée au proton hydroxyle au cours de la formation des liaisons hydrogènes. Nous avons aussi étudié l'influence de la

microstructure sur la diffusion translationnelle des deux constituants du mélange binaire par RMN sous gradient de champ pulsé (PGF).

## IV.A. Partie A:Diffusion Raman:

### IV.A.1. Principe de la diffusion Raman:

La diffusion Raman est une technique utilisée afin de sonder les transitions vibrationnelles des molécules dans le système étudié (transitions intramoléculaires et modes de réseaux dans les solides). Les transitions intramoléculaires dépendent de l'environnement de la molécule dont on peut ainsi étudier les caractéristiques.

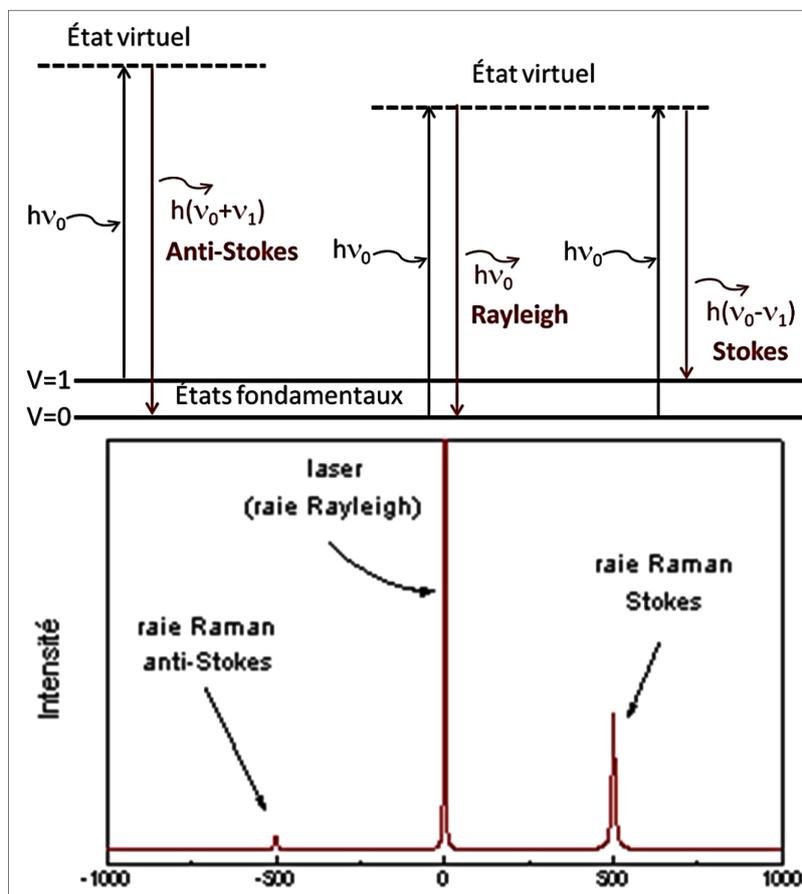
L'interaction entre un rayonnement laser et la matière permet de changer les états électroniques du matériau. Les photons du faisceau incident d'énergie ( $h\nu_0$ ) vont exciter les électrons du matériau, localisé déjà dans son état fondamental (état d'énergie le plus stable), en les déplaçant vers un état d'énergie plus grande, réel ou virtuel. Le retour de l'électron de l'état virtuel à l'un des états fondamentaux (énergies les plus stables) s'accompagne de l'émission d'un photon d'énergie ( $h\nu'$ ).

Si l'électron désexcité revient au même état d'énergie initial, alors on dit qu'il y a une diffusion de Rayleigh où l'énergie du photon émise ( $h\nu'$ ) est égale à celle du photon incident ( $h\nu_0$ ). Si maintenant l'électron revient à un état d'énergie supérieure à celle de l'état fondamental initial, on dit qu'on a une diffusion de Raman Stokes où l'énergie du photon émis ( $h\nu'$ ) est plus petit que celle du faisceau incident ( $h\nu_0$ ) donné par ( $h\nu'=h\nu_0-h\nu_1$ ), alors le photon cède de l'énergie à la molécule, *i.e.* la molécule absorbe de l'énergie, et enfin si l'électron revient à un état inférieur à son état d'énergie initial, on parle dans ce cas d'une diffusion de Raman anti-Stokes où l'énergie du photon émis ( $h\nu'=h\nu_0+h\nu_1$ ) est plus grande que celle du faisceau incident ( $h\nu_0$ ). Cet échange d'énergie  $h\nu'(\ll h\nu_0)$  permet de caractériser les transitions vibrationnelles du système.

Les différents types de diffusion de Raman classique sont illustrés dans la partie supérieure de la Figure IV-A-1. Dans la deuxième partie de la figure en bas, on montre la position de différentes raies des diffusions dont la position des raies Stokes et anti-Stokes est symétrique par rapport à celle du Rayleigh, qui est prise comme référence (son énergie égale à l'énergie du faisceau initial).

L'intensité de la diffusion de Rayleigh, diffusion élastique, *i.e.* il n'y a pas d'échange d'énergie entre le photon et la molécule, est beaucoup plus intense que les deux autres types de diffusion qui sont dans la zone de diffusion inélastique. Le rapport d'intensité entre les

raies Raman de Stokes et anti-Stokes est relié à la statistique d'occupation des différents états (fondamental, excité) du système.



**Figure IV-A-1:** Différents types de diffusion, Stokes, anti-Stokes et Rayleigh d'un matériau excité par un rayonnement (laser). En haut, les états des électrons avant et après l'excitation par un photon initial d'énergie ( $h\nu_0$ ); en bas, la position et les intensités de raies de Raman et Rayleigh.

L'analyse de la structure chimique de l'échantillon peut être menée par l'étude du profil de raie de la diffusion de Raman Stokes (hauteur, largeur et position). La position des raies Raman dépend de la fréquence de la vibration des liaisons chimiques entre les atomes des molécules. Dans le cas de mélanges, la variation de l'amplitude d'une raie est liée à la concentration de cette liaison chimique et l'analyse de la largeur et forme de la raie permet de caractériser la distribution des environnements locaux explorés par un type de molécule. Ce dernier aspect a été particulièrement utile à l'étude de la formation de liaisons hydrogènes.

#### IV.A.2. Aspects théoriques:

En diffusion Raman, le profil observé résulte de l'interaction d'une onde électromagnétique incidente (faisceau de laser) avec un échantillon.<sup>1,2</sup>

La diffusion Raman est active quand il y a une variation de la polarisabilité entre les états impliqués dans la transition. La polarisabilité est liée à la déformation des nuages électroniques des atomes des molécules en présence du champ électrique, définie par:

$$\vec{P} = \alpha \vec{E} \quad (\text{IV-A-1})$$

$\vec{P}$  est la polarisation des molécules (moment électrique induit),  $\vec{E}$  est le champ électrique appliqué et  $\alpha$  est le tenseur de la polarisabilité, de rang 2 réel et symétrique. La direction du champ électrique dans l'espace en trois dimensions permet de définir le tenseur de la polarisabilité par:

$$\begin{pmatrix} P_x \\ P_y \\ P_z \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \alpha_{xx} & \alpha_{xy} & \alpha_{xz} \\ \alpha_{yx} & \alpha_{yy} & \alpha_{yz} \\ \alpha_{zx} & \alpha_{zy} & \alpha_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} E_x \\ E_y \\ E_z \end{pmatrix} \quad (\text{IV-A-2})$$

En diffusion Raman, un mode de vibration en coordonné normale Q est actif s'il peut déformer ou changer une composante du tenseur de polarisabilité. Ceci signifie que la dérivée de cette composante de tenseur de polarisabilité par rapport à Q est non nulle. Chaque paramètre du tenseur de polarisabilité peut être développé comme une série composée d'une valeur principale ( $\alpha_0$ ) et de ses dérivés d'ordre plus grande que zéro, tout en considérant le champ électrique oscillant avec une fréquence ( $\Omega$ ).

$$\alpha = \alpha_0 + \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} + \text{des dérivées à ordre plus grand} \quad (\text{IV-A-3})$$

Si on se limite au premier ordre, alors la polarisation peut s'écrire par:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\Omega t) + \frac{1}{2} \left( \frac{\partial \alpha}{\partial Q} \right)_{Q=0} E_0 Q_0 [\cos(\Omega - \omega)t + \cos(\Omega + \omega)t] \quad (\text{IV-A-4})$$

La polarisabilité P est composée de trois termes dont le premier est élastique correspond à la diffusion de Rayleigh et deux termes inélastiques qui représentent la diffusion de Raman Stokes et anti-Stokes.

### **IV.A.3. Conditions expérimentales:**

Les expériences de diffusion de Raman ont été effectuées en collaboration avec Alain Moréac (IPR) sur la plate-forme Europa de l'université de Rennes 1. Nous avons utilisé un spectromètre micro-Raman HR800 (HORIBA Scientifique / Jobin-Yvon), en utilisant un laser standard de type He-Ne de longueur d'onde d'excitation 632.8 nm. Le faisceau laser,

monochromatique, est focalisé sur la solution à travers un objectif Olympus 10x et les faisceaux diffusés ont été collectés dans une configuration de rétrodiffusion. Les diffusions de Rayleigh ont été enlevées à l'aide d'un filtre diélectrique.

On a utilisé un réseau de 600 traits/mm, pour une résolution spectral autour de  $0.8 \text{ cm}^{-1}$  par pixel dans cette gamme spectrale étudiée de  $3010\text{-}3812 \text{ cm}^{-1}$ .

La mesure a été réalisée pour des solutions complètement hydrogénées à température ambiante ( $T=294\text{K}$ ). Les solutions ont été remplies dans des tubes de verre hermétiquement fermés afin d'éviter l'évaporation du liquide. Deux séries d'échantillons ont été mesurées par une addition successive du *tert*-butanol (resp. toluène) dans l'autre composant pur. Huit échantillons ont été mesurés en variant la fraction volumique du *tert*-butanol de  $x=0$  à  $0.4$  (resp.  $x=1$  à  $0.4$ , pour l'autre série).

Tous les résultats et les analyses ci-dessous sont représentés en fonction de la fraction molaire. Les spectres ont été obtenus avec un faisceau incident polarisé V sans analyse de polarisation du rayonnement diffusé.

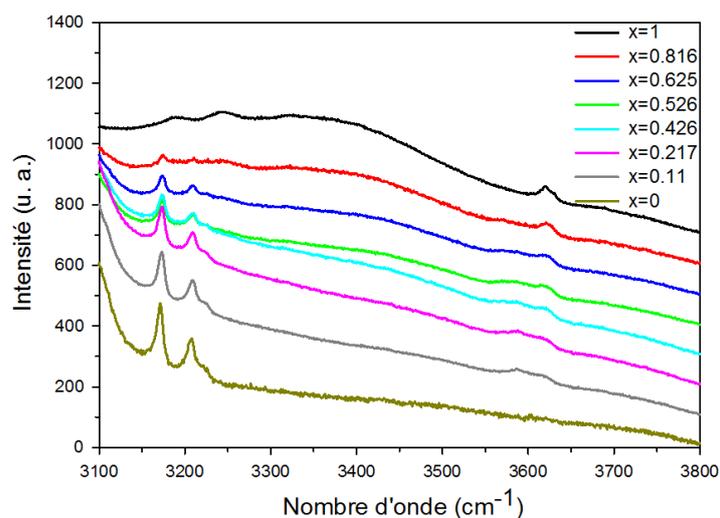
#### **IV.A.4. Résultats:**

##### **IV.A.4.1. Spectre Raman Brut:**

Les spectres Raman bruts des mélanges *tert*-butanol/toluène à  $T=294\text{K}$  dans la région de bandes d'élongation OH sont illustrés dans le Figure IV-A-2.

On voit que le *tert*-butanol présente une bande large dans la gamme de fréquences de  $3150\text{-}3600 \text{ cm}^{-1}$ , qui a été associée au mode d'élongation OH des molécules donneuses de liaisons d'hydrogènes impliquées dans les différents types d'espèces associées par liaison hydrogène.<sup>3,4</sup> Une bande plus fine apparaît autour de  $3620\text{cm}^{-1}$ , qui est associée à des modes de vibrations des OH libres. Le toluène pur ( $x=0$ ) présente deux bandes à  $3210$  et  $3170 \text{ cm}^{-1}$ .

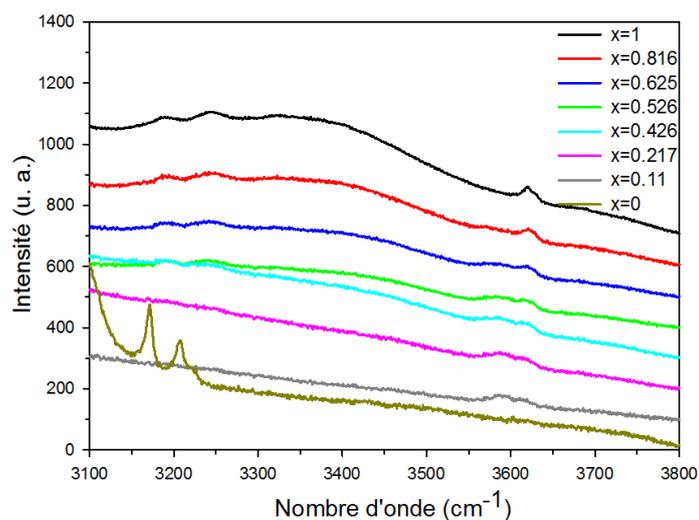
Les bandes caractéristiques des composants purs sont observées pour les liquides binaires. Il convient de noter également que la forme des modes d'élongation OH libres et liés change avec la dilution. Un épaulement à  $3590 \text{ cm}^{-1}$  apparaît pour le système binaire. Il suggère la présence d'environnements locaux légèrement différents, associés à l'interaction entre les deux constituants.



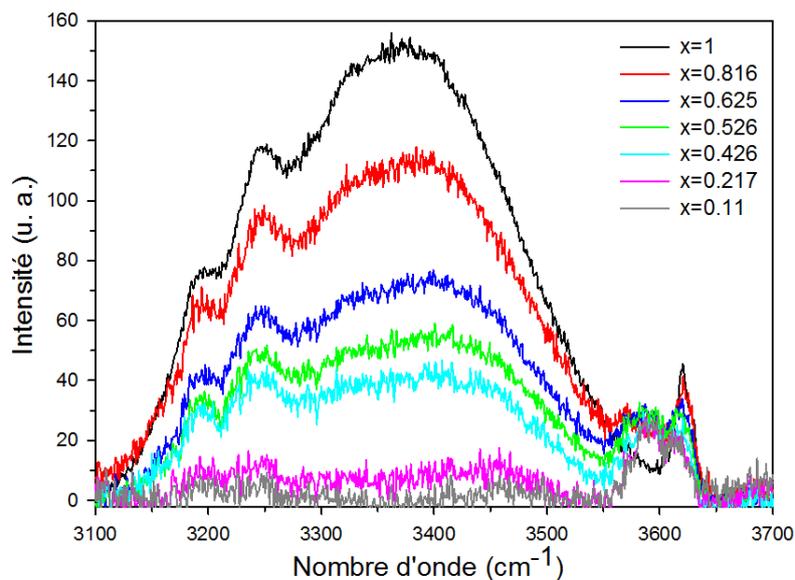
**Figure IV-A-2:** Spectres Raman du mélange *tert*-butanol/toluène en fonction de la fraction molaire du *tert*-butanol (de  $x=1$  à  $x=0$  de haut en bas). Les courbes ont été décalées verticalement pour plus de clarté.

#### IV.A.4.2. Soustraction du mode CH du toluène et de la ligne de base:

L'intensité des bandes du toluène est proportionnelle à la fraction du toluène dans le mélange. Au contraire les modes de vibration OH se décalent fortement de la linéarité révélant leur sensibilité à l'évolution de l'environnement des groupements OH impliqués dans les liaisons hydrogènes. Pour cela le signal de l'élongation de la liaison CH du toluène a été soustrait de tous les spectres. Les deux bandes du CH sont liées au mode d'élongation de la liaison aliphatique, à basse fréquence, et le CH aromatique correspond au pic à haute fréquence. Les spectres soustraits de la contribution du toluène sont présentés sur la Figure IV-A-3.



**Figure IV-A-3:** Spectres Raman du mélange *tert*-butanol/toluène en fonction de la fraction molaire du *tert*-butanol (de  $x=1$  à  $x=0$  de haut en bas). Les courbes ont été soustraites du signal du mode d'élongation du CH du toluène à partir du spectre du toluène pur.



**Figure IV-A-4:** Spectres Raman du mélange *tert*-butanol/toluène en fonction de la fraction molaire du *tert*-butanol (de  $x=1$  à  $x=0$  de haut en bas). Les courbes ont été soustraites du signal du mode d'élongation du CH du toluène à partir de spectre du toluène pur et corrigé d'une ligne de base linéaire.

Ensuite, une correction d'une ligne de base linéaire a été effectuée sur tous les spectres afin de permettre l'analyse des différents modes d'élongation. Le spectre après la correction de la ligne de base a été illustré dans la Figure IV-A-4.

L'attribution des différents modes a été faite dans la littérature, dans le cas d'un mélange *tert*-butanol/2,2 diméthylbutane, sur la base d'expériences de diffusion Raman, Infra-rouge et calculs de chimie quantique.<sup>3,5,6</sup> Dans cette gamme de nombre d'onde, les différents spectres comprennent deux modes d'élongation OH, libre et lié. Les premiers correspondent aux monomères et aux groupements terminaux accepteurs de liaison hydrogène. Les seconds correspondent à une distribution de molécules liées donneuses d'une liaison hydrogène.

Deux pics relativement fins supplémentaires sont présents à des fréquences entre 3150 et 3275  $\text{cm}^{-1}$ , et ont été attribués à des contributions d'ordre élevé de l'élongation du CH aliphatique du *tert*-butanol.<sup>7</sup> Ces deux pics ont été soustraits durant l'analyse de déconvolution des bandes caractéristiques comme effectué dans la littérature.

#### **IV.A.5. Analyse quantitative des spectres expérimentaux:**

Les spectres expérimentaux ont été analysés de façon quantitative, en utilisant une méthode de décomposition proposée par Sassi et *al.*<sup>3,5,6</sup> sous la forme d'une somme des fonctions gaussiennes et lorentziennes correspondant aux différents multimères. Ces fonctions ont été pondérées par l'intensité d'activité Raman des différentes bandes, obtenues d'après des

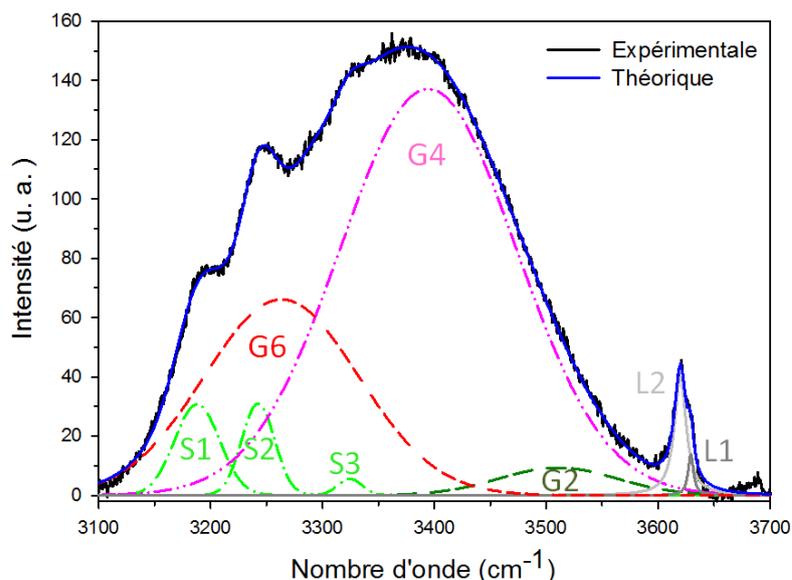
calculs quantiques et utilisées dans la littérature ainsi que par le coefficient de population de chaque type de multimère.

#### IV.A.5.1. Spectre Raman du *tert*-butanol pur:

Pour le *tert*-butanol pur, les bandes de l'élongation des OH liés et libres ont été modélisées par 8 fonctions mathématiques, 2 lorentziennes et 6 gaussiennes.

La Figure IV-A-5 montre le spectre Raman du *tert*-butanol pur (noir), ainsi que l'ajustement total (bleu). Les différentes fonctions mathématiques utilisées sont gaussienne (G), lorentzienne (L) et (S) pour les gaussiennes supplémentaires ajoutées afin d'ajuster les contributions supplémentaires des différentes liaisons CH du *tert*-butanol. Le choix des deux types de fonctions a été argumenté par Sassi et *al.*, et permet de distinguer l'élargissement intrinsèque des modes Raman (Lorentzien pour les OH libres) de l'élargissement supplémentaire attribué à une distribution statistique d'environnements (Gaussien pour les OH liés, impliqués dans des multimères). Ces mêmes fonctions ont été utilisées dans les mélanges en fonction de la concentration en *tert*-butanol.

La bande à haute fréquence 3600-3650  $\text{cm}^{-1}$ , dite bande des OH libres, est décomposée en deux petites bandes représentées par deux lorentziennes. La première à haute fréquence (L1) est attribuée au groupe hydroxyle OH des molécules isolées du *tert*-butanol (monomère), tandis que la deuxième à basse fréquence (L2) est attribuée au proton accepteur du groupe hydroxyle présent en bout de chaîne linéaire.<sup>5,8</sup>



**Figure IV-A-5:** Spectre Raman du *tert*-butanol pur, expérimental (noir) et son ajustement (bleu). Les différentes fonctions mathématiques utilisées dans l'ajustement ont été mentionné, (G) pour Gaussien, (L) pour Lorentzien et (S) pour secondaire (voir texte).

Afin de déconvoluer le spectre expérimental pour des fréquences plus petite que  $3600\text{ cm}^{-1}$ , on a appliqué la même analyse que pour les mélange *tert*-butanol/2,2 diméthylbutane de Sassi et *al.*<sup>3</sup> Nous avons pris en compte seulement les agrégats de forme cyclique, formés à partir d'un dimère, tétramère et hexamère. G2, G4 et G6 sont les gaussiennes représentant ces trois types d'agrégats. Dans cette étude, il est supposé que les agrégats trimères de forme cyclique sont négligeables à cause de la tension forte qui serait associée à leur formation. En plus, en simulation il a été montré que les agrégats tétramères ont le poids le plus fort parmi les autres. Cette décomposition est identifiée dans la figure ci-dessus par les intensités de ces gaussiennes. Les S1, S2 et S3 associés aux groupements alkyls sont aussi représentés.

Dans cet ajustement, les positions des bandes ont été contraintes afin de respecter des valeurs proches des attributions faites dans la littérature.

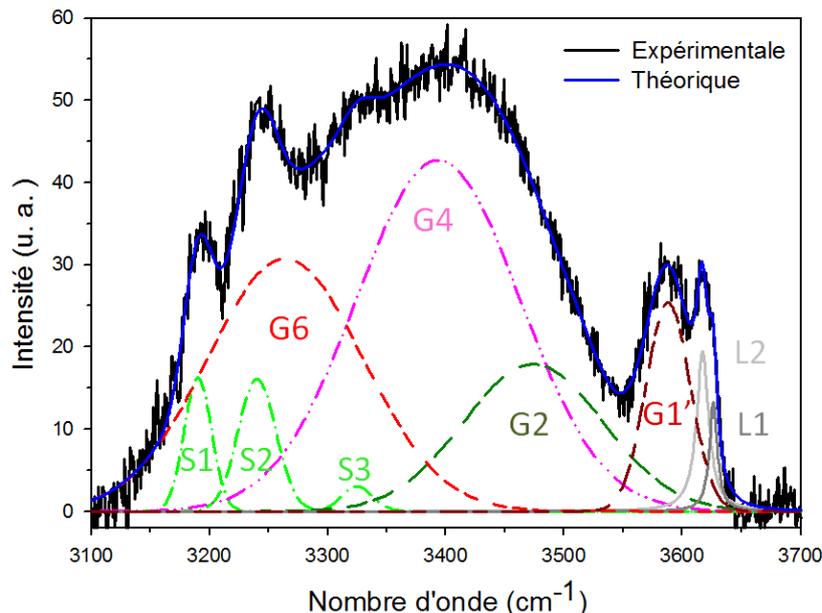
#### IV.A.5.2. Spectre Raman d'un mélange *tert*-butanol/toluène:

En ajoutant du toluène, la dilution du *tert*-butanol amène à un pic supplémentaire dans le spectre à haute fréquence (G1'). Ce pic supplémentaire, ajusté par une gaussienne, est localisé dans la partie limite entre la bande de groupe OH libre et liée. Ce pic est présent pour toutes les concentrations.

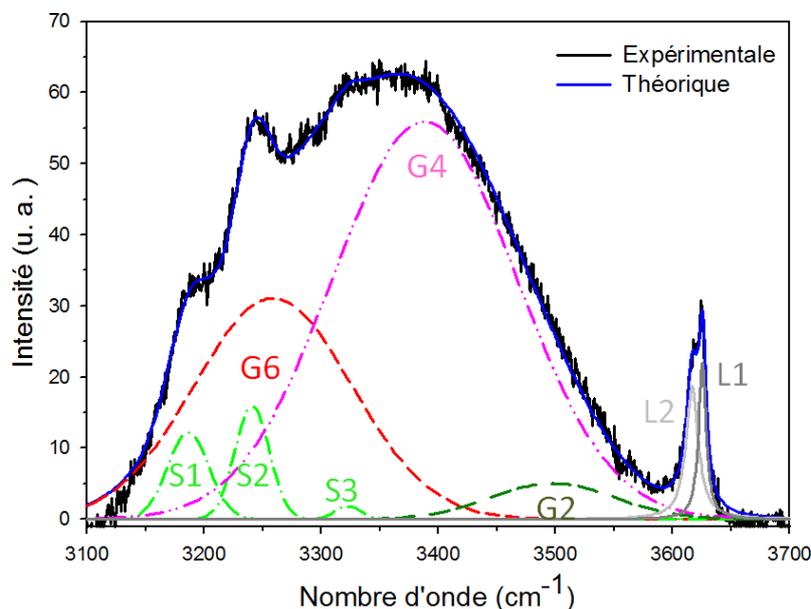
Le spectre Raman expérimental du mélange *tert*-butanol/toluène (53/47%) en concentration molaire est illustré dans la Figure IV-A-6 en noir, ainsi que l'ajustement total est affiché en bleu et sa déconvolution avec des différentes couleurs. Dans cette figure, on voit les 8 pics déjà existant pour le *tert*-butanol pur, ainsi qu'un pic supplémentaire (G1') proche des OH libres, en rouge foncé. Ce pic devient dominant en situation de très forte dilution, c'est-à-dire lorsque le système tend vers des molécules de *tert*-butanol non-associées. Il n'existe cependant pas dans le cas du mélange *tert*-butanol / 2,2 diméthylbutane.<sup>1,3</sup> Ces résultats nous ont amené à formuler l'hypothèse que ce pic provient des molécules de *tert*-butanol libres mais dont la fréquence est décalée par rapport aux OH libres par une interaction avec le cycle aromatique du toluène riche en électrons délocalisés.

Afin de valider cette hypothèse, nous avons mené une étude complémentaire dans le cadre du stage de master de Yoann Lechaux sur le mélange *tert*-butanol/cyclohexane. L'objectif de ce travail est de considérer le diluant aprotique chimiquement le plus proche du toluène mais ne présentant pas de groupement aromatique. La décomposition du spectre présentée sur la Figure IV-A-7, montre l'absence de cette bande (G1') dans les OH libres. De

plus, le pic L1 des OH libres devient effectivement beaucoup plus marqué que dans le cas du mélange *tert*-butanol/toluène.



**Figure IV-A-6:** Spectre Raman du mélange *tert*-butanol/toluène (53/47% molaire) expérimental (noir) et son ajustement (bleu). Les différentes fonctions mathématiques utilisées dans l'ajustement ont été mentionné par, (G) pour Gaussien, (L) pour Lorentzien (voir texte).



**Figure IV-A-7:** Spectre Raman du mélange *tert*-butanol/méthyl-cyclohexane (d'après Y. Lechaux).

#### IV.A.5.3. Décomposition du profil du spectre Raman du *tert*-butanol pur et en mélange avec le toluène:

L'ajustement du profil du spectre Raman a été obtenu par la décomposition des différents modes de vibrations OH selon l'expression suivante:

$$S(\bar{\nu}) = k[f_1 L_1(\bar{\nu}) \cdot I_1 + f_2 L_2(\bar{\nu}) \cdot I_{21} + f_2 G_2(\bar{\nu}) \cdot I_{22} + f_4 G_4(\bar{\nu}) \cdot I_4 + f_6 G_6(\bar{\nu}) \cdot I_6 + f_1' G_1'(\bar{\nu}) \cdot I_1] \quad (\text{IV-A-5})$$

$f_i$  est le fraction de coefficient de population des agrégats d'une taille de  $i$  molécules, soit 1, 2, 4 et 6,  $L_i$  et  $G_i$  sont les composants décrivant les différentes raies spectrales, lorentzien et gaussien respectivement.  $k$  est un préfacteur.  $I_i$  est l'intensité de l'activité Raman déterminée selon la littérature par des calculs *ab initio* pour chaque mode de liaison OH. En l'absence d'étude par calcul quantique du mode G1', attribué aux molécules de *tert*-butanol libres en interaction avec le toluène, nous avons utilisé la valeur de  $I_l$  comme activité Raman. Chaque fonction est caractérisée par sa largeur à mi hauteur  $w_i$  et la fréquence du centre de la bande  $\bar{\nu}_i$ .

Les différents paramètres utilisés sont illustrés dans le Tableau IV-A-1.

Les valeurs des positions des bandes et de leurs largeurs ont été affinées au cours de l'ajustement afin d'optimiser l'accord avec l'expérience. Il est cependant important de noter que les variations de ces paramètres sont très faibles d'un échantillon à l'autre, et peu significatives. Elles sont de plus en bon accord avec les valeurs obtenues par Sassi et *al.* Le seul paramètre ayant montré une variation significative entre le *tert*-butanol pur et le mélange est la position de la bande G2 : décalage de  $37 \text{ cm}^{-1}$  entre le *tert*-butanol pur et le mélange à 53%. Ce phénomène provient de la présence du pic supplémentaire (G1') qui affecte la procédure de fit. Dans les deux cas, l'intensité de l'activité Raman est constante et fixée par les valeurs obtenues dans la littérature par le calcul *ab initio*.

Type de Liaison d'hydrogène		<i>Tert</i> -butanol pur			<i>Tert</i> -butanol/toluène 53/47 (% molaire)		
		$(\bar{\nu}_i) / \text{cm}^{-1}$	$w / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{Raman}} / \text{A}^4 \text{annu}^{-1}$	$(\bar{\nu}_i) / \text{cm}^{-1}$	$w / \text{cm}^{-1}$	$I_{\text{Raman}} / \text{A}^4 \text{annu}^{-1}$
monomère	L1	3629.2	5.72	71.4	3626.09	8.09	71.4
dimère	L2	3619.8	12.80	54.5 ( $I_{21}$ )	3617.07	12.35	54.5 ( $I_{21}$ )
linéaire	G2	3510.3	124.08	130.7 ( $I_{22}$ )	3473.90	139.45	130.7 ( $I_{22}$ )
tétramère cyclique	G4	3394.6	185.58	446.9	3393.50	162.27	446.9
hexamère cyclique	G6	3263.5	162.82	646.9	3264.23	154.47	646.9
monomère en interaction	G1'	----	----	----	3588.04	43.97	71.4

**Tableau IV-A-1:** Paramètres d'ajustement des spectres Raman du *tert*-butanol pur et d'un mélange du *tert*-butanol/toluène à 43/57% molaire réalisé à température ambiante ( $T=294\text{K}$ ).

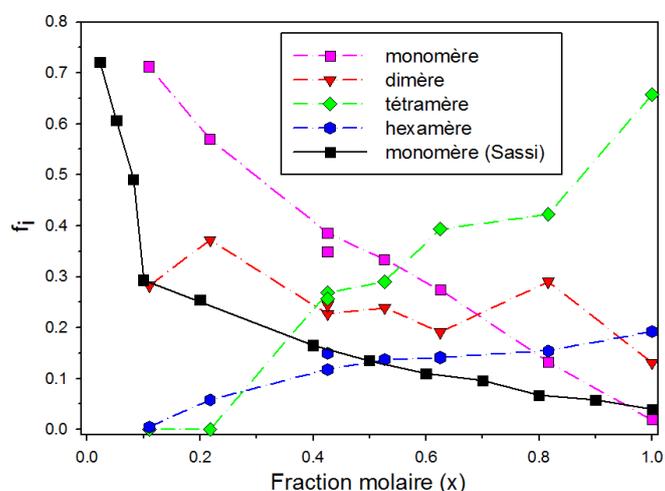
#### IV.A.5.4. Population des différents agrégats dans le mélange en fonction de la fraction du *tert*-butanol:

La Figure IV-A-8 montre les différentes ( $f_i$ ) définis comme la fraction de chaque population des agrégats par rapport à la somme de toutes les populations pour chaque système. Les valeurs de fraction de population des agrégats dans les différents systèmes utilisés ( $f_i$ ) peuvent être déterminées selon les paramètres d'ajustement illustrés dans le Tableau IV-A 1 et d'après l'équation (IV-A-5).

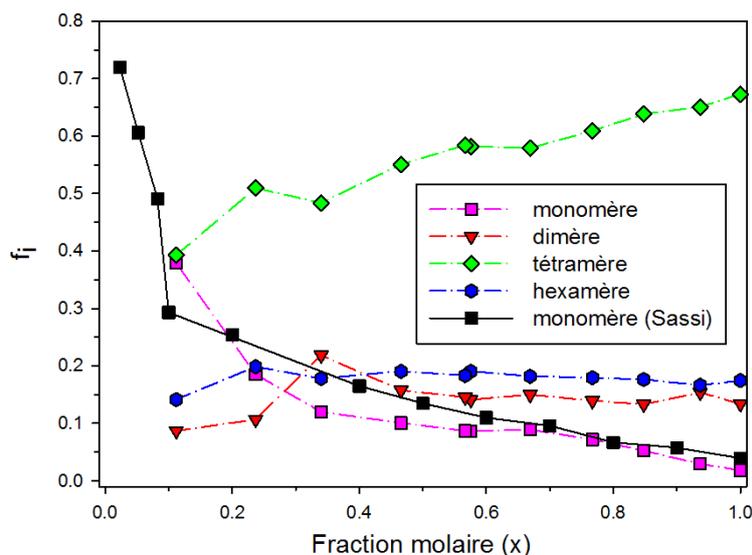
L'ajout du toluène au *tert*-butanol conduit à un changement notable sur la population de certains types d'agrégats et un changement faible pour d'autres types.

Une augmentation importante de la bande de mode d'élongation OH ( $G1'+L1$ ) est observée, représentant une augmentation de la fraction de monomère dans le système (noir). Ceux-ci deviennent naturellement dominants en régime de très forte dilution. Simultanément, on observe une diminution forte des agrégats de type G4 (tétramère), qui constituent la forme dominante pour le *tert*-butanol pur. Par contre, des faibles effets sont observés pour les fractions du couple ( $G2, L2$ ) correspondant aux dimères et du ( $G6$ ) correspondant aux hexamères.

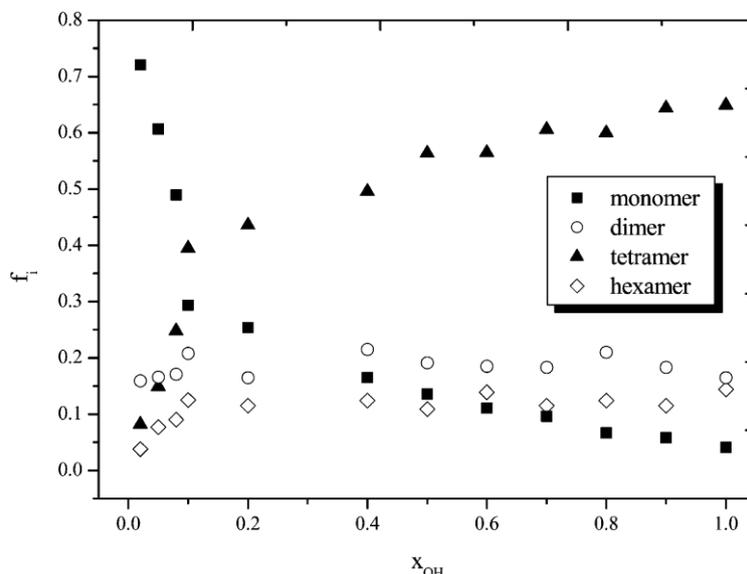
La Figure IV-A-8 montre ainsi l'évolution de la fraction de monomère dans le cas du mélange *tert*-butanol / 2,2 diméthylbutane ( $f_1$  Sassi). Par comparaison, il apparaît que l'ajout de toluène conduit à une déstabilisation beaucoup plus marquée de l'association par liaison hydrogène du *tert*-butanol, conduisant à une réduction de la fraction des molécules impliquées dans les clusters et une augmentation rapide de la fraction des molécules sous forme de monomères.



**Figure IV-A-8:** Fraction de la population des liaisons OH ( $f_i$ ) des différents types des agrégats du mélange *tert*-butanol/toluène, en fonction de la fraction molaire en *tert*-butanol ( $x$ ).



**Figure IV-A-9:** Fraction de la population des liaisons OH ( $f_i$ ) des différents types des agrégats du mélange *tert*-butanol/méthyl-cyclohexane en fonction de la fraction molaire en *tert*-butanol ( $x$ ) (D'après Y. Lechaux).

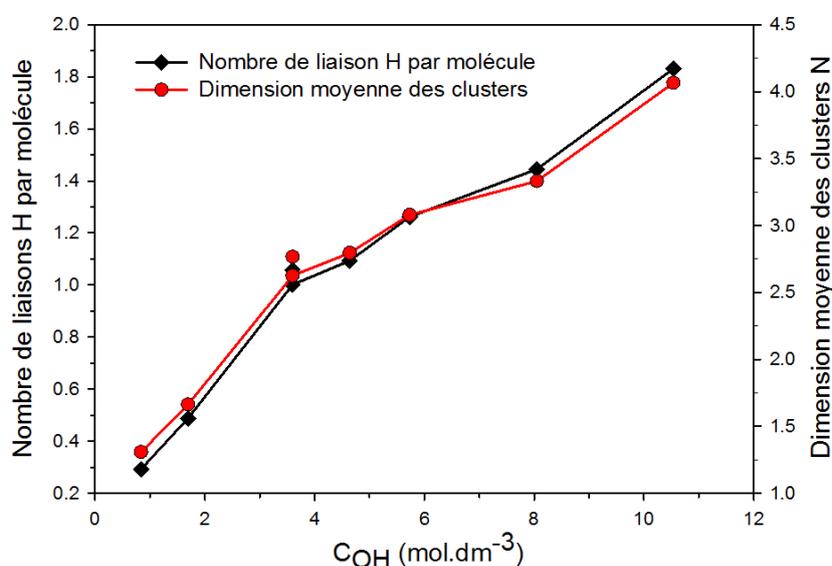


**Figure IV-A-10:** Fraction de la population des liaisons OH ( $f_i$ ) des différents types des agrégats du mélange *tert*-butanol/2,2 diméthylbutane, en fonction de la fraction molaire en *tert*-butanol ( $x$ ) (D'après Sassi et *al.* ref. 3).

Nous avons présenté sur les figures IV-A-9 et IV-A-10 l'ensemble des fractions de n-mères, obtenus par la même approche dans le cas du mélange *tert*-butanol/méthyl-cyclohexane (Y. Lechaux, IPR) et *tert*-butanol/2,2 diméthylbutane (Sassi et *al.*). Les tendances sont similaires, concernant les espèces majoritaires (tétramères et monomères à haute et basse concentration respectivement) et les espèces minoritaires. Cependant, alors que les données pour le méthyl-cyclohexane et 2,2 diméthylbutane sont proches d'un accord quantitatif, le cas du toluène fait apparaître un effet de déstabilisation des clusters plus marqué. Ceci est en accord avec l'observation d'une bande supplémentaire attribuée à une

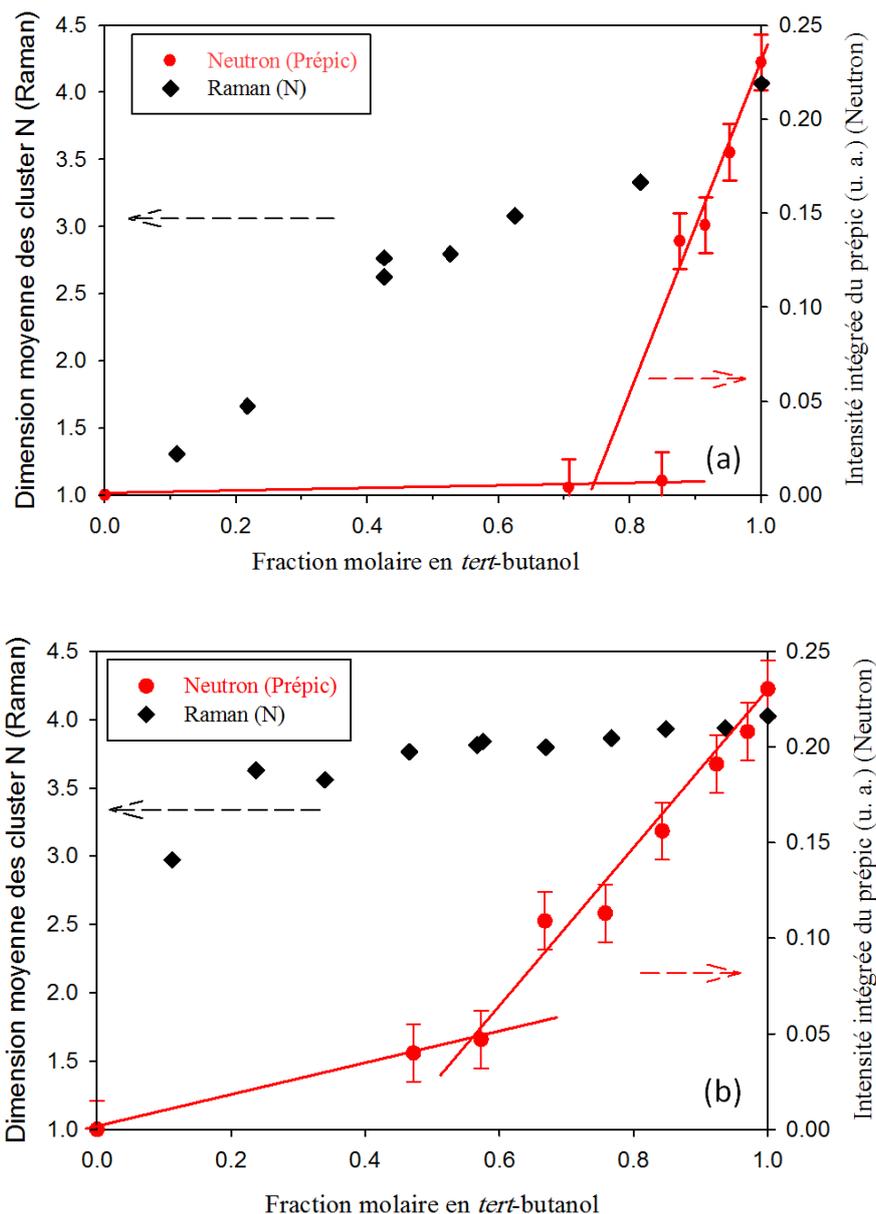
interaction *tert*-butanol/toluène. Celle-ci déplace l'équilibre entre les différents n-mères au détriment des associations par liaison H. L'attribution de cette interaction à l'existence d'un noyau aromatique dans le toluène est aussi en accord avec la différence de résultat obtenue pour les deux autres systèmes qui sont purement aliphatiques.

La dimension moyenne des agrégats  $N$ , dans le système et le nombre moyen des liaisons hydrogène par molécule peuvent être calculés directement à partir des différents  $f_i$  et sont illustrés dans la Figure IV-A-11 en fonction de la densité  $C_{OH}$ . Ces valeurs sont calculées selon les équations définies par Sassi et *al.* (2007).<sup>1</sup>



**Figure IV-A-11:** Nombre de liaisons d'hydrogènes par molécule (axe gauche) et dimension moyenne des clusters en fonction de la densité en groupement OH.

Le nombre moyen de liaison hydrogène par molécule de *tert*-butanol est de l'ordre de 1.8 pour le *tert*-butanol pur. Ceci est proche de la valeur maximale de 2, qui correspondrait à une saturation totale. Cette valeur décroît très rapidement avec l'ajout de toluène et tend vers zéro à forte dilution, ce qui correspond au cas où aucune interaction ne subsiste entre les molécules. La taille moyenne des clusters est de l'ordre de 4 dans le *tert*-butanol pur. Ceci est en accord avec la forte prédominance des tétramères dans la distribution des clusters. Ces clusters tétramériques sont à l'origine du pic de corrélation observé par diffraction de neutrons sous la forme d'un prépic dans le facteur de structure. La taille moyenne des clusters décroît de concert avec le nombre moyen de liaison hydrogène par molécule. Il tend vers 1 à forte dilution dans le cas de molécules isolées.



**Figure IV-A-12:** Dimension moyenne des clusters et intensité intégrée du prépic en fonction de la concentration en *tert*-butanol pour le mélange *tert*-butanol/toluène (a) et *tert*-butanol/méthylcyclohexane (b).

Sur la Figure IV-A-12, nous avons comparé l'évolution de la taille des clusters et l'intensité intégrée du prépic associé aux corrélations structurales entre ces clusters. En comparant le cas du toluène et du méthyle-cyclohexane, il apparaît clairement qu'il existe une corrélation entre l'abaissement des corrélations inter-clusters et le caractère déstabilisant de l'association du diluant aprotique utilisé. Dans le cas du toluène, l'effet déstabilisant accru, associé aux interactions plus fortes toluène/*tert*-butanol, conduit à une décroissance plus rapide des corrélations entre clusters et de leur stabilité.

#### **IV.A.6. Conclusion (Partie A):**

Les agrégats sont stabilisés par auto-association de 2 à 6 de molécules dans les structures de type «micelles inverses» cycliques, centrées sur les groupements hydroxyles impliqués dans des liaisons d'hydrogène et entourés par la partie *tert*-butyle des molécules (la queue hydrophobe). La spectroscopie Raman permet d'étudier l'auto-association *en soi*, par le biais de l'évolution des modes d'élongation OH en fonction de leur environnement.

La spectroscopie Raman nous a permis de quantifier la distribution en taille des clusters en fonction du taux de dilution. L'auto-association des molécules du *tert*-butanol, dominée par des agrégats formés de 4 liaisons d'hydrogènes dans le liquide pur, est réduite progressivement dans le mélange binaire par l'ajout de toluène. Dans un premier régime, cet effet de dilution conduit rapidement à la disparition du pic de corrélation inter-cluster (cf. chapitre III), puis à la disparition des clusters eux-mêmes. L'influence du toluène sur ces deux phénomènes apparaît plus marquée que dans le cas de diluants apolaires purement aliphatiques, ce qui supporte l'hypothèse d'une interaction spécifique entre les groupements hydroxyle et le noyau aromatique du toluène.

## **IV.B. Partie B:RMN (Résonance Magnétique Nucléaire):**

### **IV.B.1. Principe:**

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur l'observation des transitions entre 2 niveaux d'énergie très proches d'un noyau soumis à un champ magnétique. Cette technique, résultat des travaux théoriques mené par Bloch et son équipe en 1946, est devenue grâce aux progrès de l'instrumentation au cours des années 60 l'une des techniques de référence largement utilisées en chimie organique afin d'analyser la structure moléculaire.

Dans les solides et liquides organiques ou inorganiques, la RMN permet plus largement de sonder l'environnement local et la dynamique individuelle de clusters ou molécules. Au travers de l'observation du signal du proton, elle constitue ainsi dans les liquides une sonde particulièrement sensible de la connectivité intra- et intermoléculaire par liaison hydrogène.

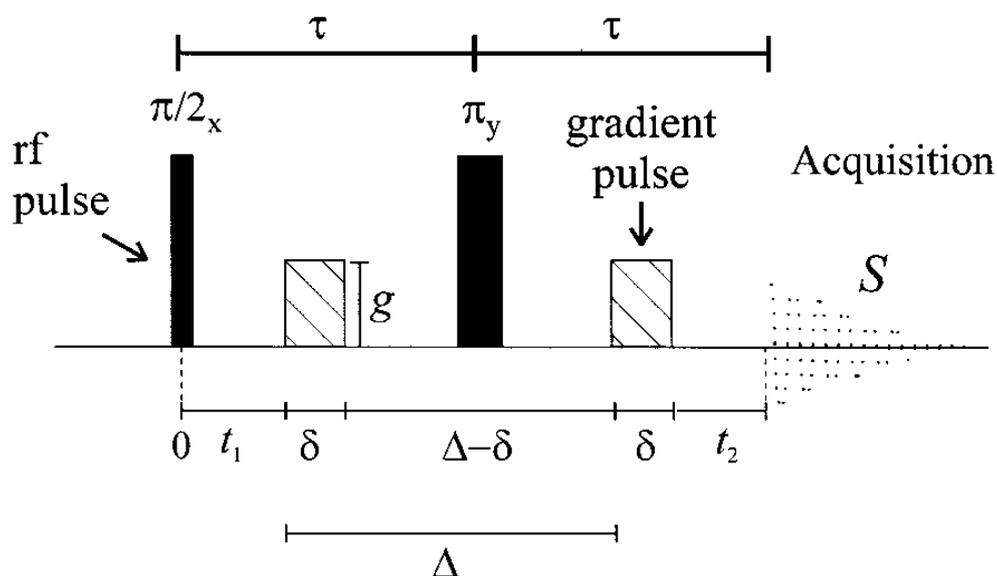
#### **IV.B.1.1. Mesure du déplacement chimique :**

Chaque proton dans un liquide moléculaire possède une fréquence de résonance spécifique, appelée fréquence de Larmor. Cette fréquence est celle de la précession de l'aimantation nucléaire autour d'un champ magnétique uniforme extérieur  $\vec{B}_0$ . Cette fréquence est définie par  $\nu_0 = \gamma B_0 / 2\pi$ , où  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau. Sous l'effet de son environnement (densité électronique locale, valence, polarisabilité...) qui écranthe le champ extérieur  $\vec{B}_0$ , le noyau considéré ne résonne en réalité pas tout à fait à la fréquence  $\nu_0$ , mais à une fréquence déplacée  $\nu = \gamma B_0 (1 - \sigma) / 2\pi$ . La mesure de ce déplacement chimique permet donc de remonter à des informations sur l'environnement local du proton, en particulier lorsque celui-ci est perturbé par des associations par liaisons hydrogène.

La formation de liaison d'hydrogène dans le système produit un déplacement du signal de résonance du proton  $^1\text{H}$  en RMN qui provient de la réduction de la densité électronique autour du proton impliqué dans la liaison. Du fait de l'échange rapide des liaisons hydrogène entre les différentes types de  $n$ -mères par rapport au temps de mesure, la RMN ne sépare pas les raies des différentes liaisons OH dans le système, mais présente une raie unique dont la fréquence est une moyenne sur les différentes configurations.

#### **IV.B.1.2. Mesure de coefficients d'auto-diffusion :**

En RMN, la combinaison de pulses radiofréquences et de pulses de gradient de champ permet d'accéder à des informations relatives au mouvement translationnel des molécules. La mesure du coefficient d'auto diffusion des molécules a été décrite par Stejskal et Tanner<sup>9</sup> sous la forme d'une expérience d'écho de spin à gradient de champs pulsés (PFG-SE, Pulse Field Gradient Spin Echo). La Figure IV-B-1 montre le schéma d'une telle séquence. L'application de gradients de champ permet de relier la fréquence RMN d'un proton à sa position le long de l'axe du champ magnétique. Ainsi, lors d'une expérience PFG-SE, l'intensité de l'écho final va décroître si des déplacements translationnels aléatoires sont présents (processus d'auto diffusion). La loi de décroissance de l'écho étant connue pour une expérience PFG-SE, il est ainsi possible de déduire de la décroissance observée le coefficient d'auto diffusion des espèces moléculaires en solution.<sup>10,11</sup>



**Figure IV-B-1:** Schéma montre la séquence d'un pulse gradient de champ utilisé, par Stejskal et Tanner pour la mesure de la diffusion des molécules en RMN.

#### **IV.B.2. Résultats expérimentaux sur le mélange *tert*-butanol/toluène (RMN):**

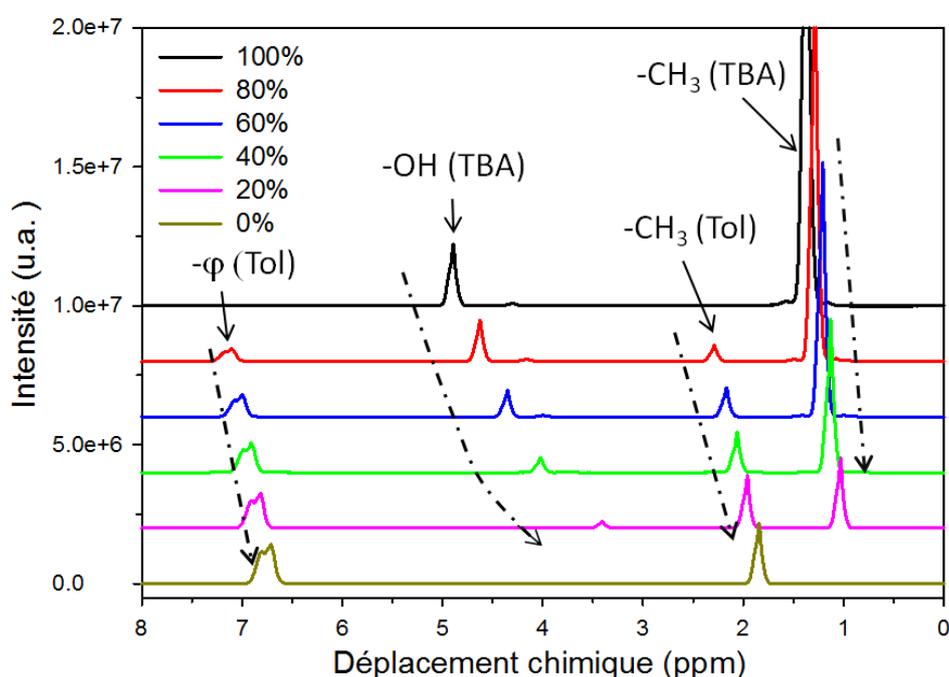
Des mesures ont été faites sur le mélange *tert*-butanol/toluène par spectroscopie résonance magnétique nucléaire au sein de notre laboratoire. L'échelle de déplacement chimique des spectres présentés est référencée à la résonance du proton du tétraméthylsilane (TMS).

La mesure a été faite à température ambiante (T=294K). Différentes concentrations de *tert*-butanol, en fraction volumique, ont été étudiées, allant de 100% à 30% (pas de 10%) et de 26% à 0% (avec un pas de 2% environ).

IV.B.2.1. Déplacement chimique:

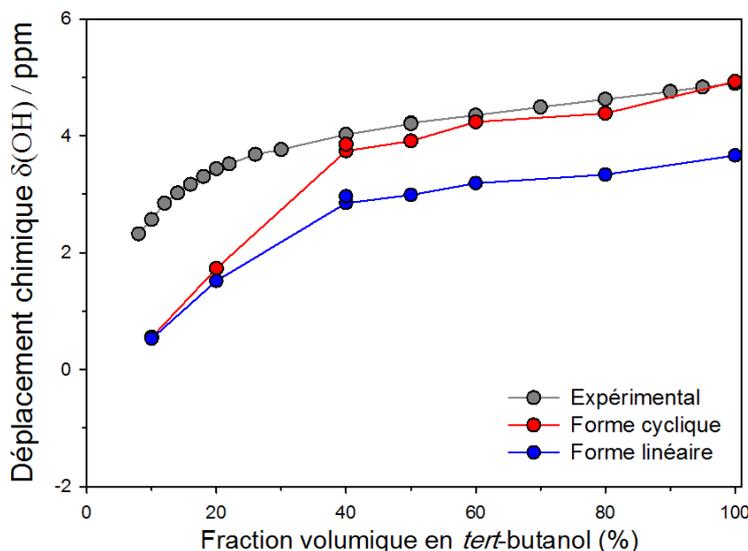
La Figure IV-B-2 présente des spectres  $^1\text{H}$  représentatifs du mélange *tert*-butanol/toluène (TBA/Tol). Six concentrations en pourcentage du TBA ont été présentées de haut vers le bas, du TBA pur (100%) au Tol pur (0%). L'indexation des raies associées aux groupements  $\text{CH}_3$  et OH du *tert*-butanol, ainsi que  $\text{CH}_3$  et  $\varphi$  (cycle aromatique) du toluène est également présentée.

Les autres spectres des mélanges *tert*-butanol/toluène montrent la présence de ces quatre pics bien résolus, et dont la fréquence évolue en fonction de la concentration.



**Figure IV-B-2:** Spectre RMN de déplacement chimique  $^1\text{H}$  du mélange *tert*-butanol/toluène en pourcentage volumique du *tert*-butanol mesuré à température ambiante.

La mesure étant quantitative, la concentration de la solution est contrôlée grâce aux intégrales des pics attribués à chaque molécule. Pour les positions des pics, on voit une variation presque linéaire pour toutes les pics sauf pour le OH du TBA. Le déplacement chimique expérimental du groupement OH du TBA en fonction de la concentration du TBA est illustré, en cercle plein gris, dans la Figure IV-B-3. Une évolution presque linéaire est constatée à des concentrations plus grandes que 30% tandis qu'une forte courbure est présente à des faibles concentrations. Ce déplacement chimique évolue vers des valeurs plus grandes (bas champ) pour des hautes concentrations, ce qui indique un plus fort déblindage magnétique des noyaux qui peut s'interpréter par la formation de liaisons hydrogène.<sup>12</sup>



**Figure IV-B-3:** Déplacement chimique du proton OH du *tert*-butanol en diluant par le toluène, expérimental (cercle plein gris); estimation de l'évolution du déplacement chimique OH pour une formation de liaison d'hydrogène cyclique et linéaire successives.

Le déplacement chimique du proton OH peut être utilisé pour déterminer des informations plus quantitatives sur l'auto-association par liaisons hydrogène. Dans notre cas, on a utilisé deux méthodes simples afin d'estimer l'évolution prévue de cette auto-association en fonction de la dilution des liaisons d'hydrogènes du TBA. Selon Bich et *al.*<sup>13</sup>, pour un système dont les molécules sont associées en formes cyclique ou linéaire, le déplacement chimique de la liaison OH peut s'écrire:

$$\delta_{OH(cy)} = \delta_{OH,liée} \frac{4f_4 + 6f_6 + f_2}{4f_4 + 6f_6 + 2f_2 + f_1} + \delta_{OH,libre} \frac{f_2 + f_1}{4f_4 + 6f_6 + 2f_2 + f_1}$$

$$\delta_{OH(li)} = \delta_{OH,liée} \frac{3f_4 + 5f_6 + f_2}{4f_4 + 6f_6 + 2f_2 + f_1} + \delta_{OH,libre} \frac{f_2 + f_1 + f_4 + f_6}{4f_4 + 6f_6 + 2f_2 + f_1} \quad (IV-B-1)$$

$\delta_{OH}$  est le déplacement chimique du mélange,  $\delta_{OH,liée}$ ,  $\delta_{OH, libre}$  sont les deux déplacements chimiques des espèces liée et libre selon Bich et *al.*<sup>13</sup>,  $f_i$  est dans notre cas la fraction des agrégats de  $i$  molécules associées obtenue à partir de l'étude par diffusion Raman,  $f_1$  est égale à la somme des fractions correspondants à L1 et G1', et enfin cy et li est la forme d'association cyclique et linéaire des agrégats. L'estimation selon les deux formes est illustrée dans la Figure IV-B-3, en rouge et en bleu pour la forme cyclique et linéaire respectivement, en supposant les populations  $f_i$  égales à celles déterminées par diffusion Raman, et les valeurs  $\delta_{OH,liée}$ ,  $\delta_{OH, libre}$  égales à celles rapportées par Bich et *al.* (extrapolées à la température de notre mesure). A part à basse concentration, l'accord avec les données expérimentales est très

satisfaisant dans l'hypothèse de clusters cycliques. En revanche, il n'existe pas d'accord acceptable dans l'hypothèse d'agrégats linéaires. La RMN permet donc d'exclure cette dernière hypothèse, en cohérence avec l'analyse des données de diffusion Raman.

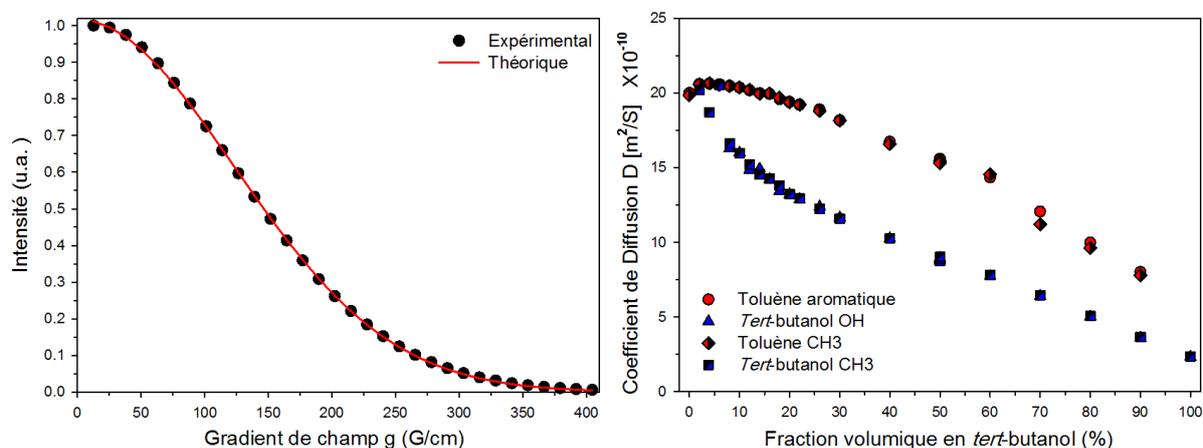
#### IV.B.2.2. Coefficients de diffusion:

La variation de l'intensité expérimentale d'un spectre représentatif du *tert*-butanol pur en fonction de l'intensité du gradient de champ est illustrée à gauche de la Figure VI-B-4 (symbole noir).

L'intensité en fonction de gradient de champ est ajustée selon l'équation IV-B-2. L'ajustement de spectre expérimental est illustré en ligne continue rouge à gauche donné par:

$$I = I(0) \times \exp\left(-\gamma^2 g^2 D \delta^2 \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right) \quad (\text{IV-B-2})$$

$I(0)$  est l'intensité mesuré directement après la pulse de  $\pi/2$  à  $g=0$ ,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du proton,  $g$  est l'amplitude du gradient de champ appliqué,  $\delta$  est le temps du pulse de gradient de champ et  $\Delta$  est le temps séparé deux pulses de champ successifs. Les coefficients de diffusion ( $D$ ) sont obtenus comme les paramètres ajustables sont illustrés à droite dans la figure.



**Figure IV-B-4:** Evolution de l'intensité du pic de déplacement chimique du groupe OH du *tert*-butanol en fonction de gradient de champ (à gauche en symbole). A droite, l'évolution du coefficient de diffusion des liquides *tert*-butanol et toluène en fonction de la concentration du *tert*-butanol.

Pour les concentrations élevées, l'évolution du ( $D$ ) de deux liquides *tert*-butanol et toluène a la même allure linéaire et se termine par une courbure à basse concentration. L'observation d'un coefficient de diffusion plus faible pour le *tert*-butanol que pour toluène, bien que les rayons hydrodynamiques de ces deux molécules soit très proches, est à relier au

phénomène d'association et de formation de clusters pour le *tert*-butanol. A forte dilution, la courbure est liée à la dilution forte des liaisons hydrogène et se traduit par une forte remontée du coefficient de diffusion du TBA. Ceci est à nouveau cohérent avec l'image hydrodynamique simple d'une diffusion plus rapide des espèces de rayon de Van der Waals plus faible (clusters moins associés par liaisons hydrogène).

### **IV.B.3. Conclusion (Partie B):**

Les spectres de déplacement chimique  $\delta$  du mélange *tert*-butanol/toluène mesurés par RMN montrent un fort décalage par rapport au TMS (situé à 0 ppm). Le  $\delta$  du liaison OH suit une courbure en fonction de la concentration, contre une évolution linéaire et presque négligeable pour les autres liaisons. Nous avons comparé l'évolution du déplacement chimique à un modèle théorique s'appuyant sur les fractions des différents clusters obtenues par spectroscopie Raman. Ce modèle est en très bon accord à dilution modérée et privilégie une interprétation en termes de clusters cycliques plutôt que linéaires. Les mesures de coefficients de diffusion obtenues par RMN à gradient de champs montrent un couplage entre la dynamique translationnelle du *tert*-butanol et son implication dans la formation de clusters associés par liaison d'hydrogène. Un comportement simple, comparable à celui du toluène et défini par le rayon hydrodynamique de la molécule est retrouvé à forte dilution, dans le régime monomérique.

### **Conclusion:**

Les mesures par diffusion Raman et par RMN ont montré une variation globale dans les spectres en fonction de la concentration, en diluant le *tert*-butanol par le toluène.

La diffusion de Raman a permis de quantifier la formation d'agrégats stabilisés par liaisons hydrogène de taille allant de six à deux monomères, avec une prédominance de tétramères, en accord avec la simulation moléculaire.<sup>14</sup> Le toluène déstabilise fortement la formation de ces clusters par rapport à des liquides aprotiques aliphatiques. Ceci a aussi une répercussion sur la disparition des corrélations entre clusters étudiée dans le chapitre précédent par diffraction de neutrons. L'origine de ce caractère fortement non-idéal est relié à l'existence d'interactions spécifiques entre le *tert*-butanol et le noyau aromatique du toluène qu'il s'illustre par un déplacement de la fréquence de la bande Raman associée aux monomères.

La formation des agrégats est aussi observée par RMN au travers de l'évolution en concentration du déplacement chimique du proton hydroxyle. L'évolution de ce dernier en concentration a été modélisée à partir de la distribution des populations de n-mères obtenue par spectroscopie Raman. Cette évolution privilégie l'existence de clusters de forme cyclique et non linéaire.

Les coefficients de diffusion en fonction de la concentration montrent un changement de régime dynamique du *tert*-butanol, affecté par l'existence d'association à faible dilution et retrouvant un régime contrôlé par le rayon hydrodynamique à forte dilution.

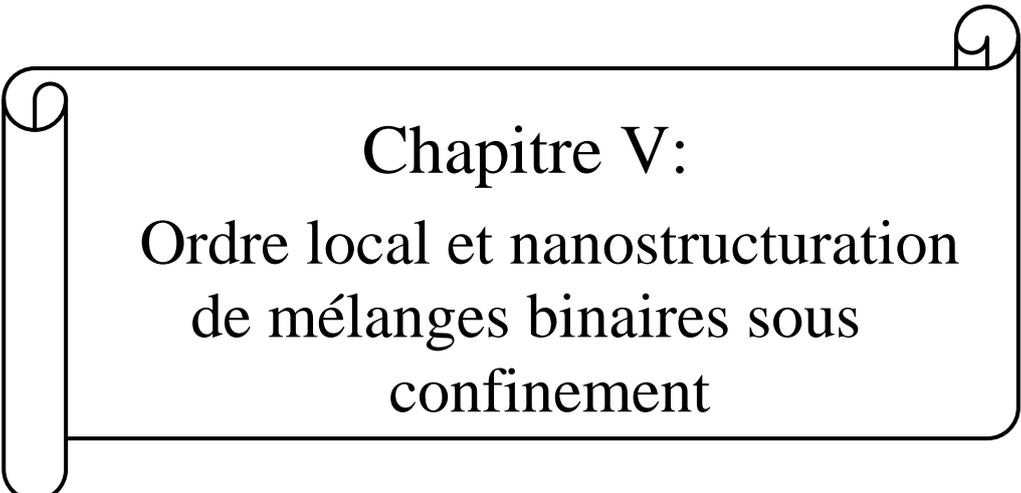
Cette étude démontre la complexité et la richesse de la microstructure de mélange alcool/solvant aprotique. Dans le chapitre suivant, nous allons étudier les phénomènes d'agrégation et de structuration mésoscopique de ce mélange *tert*-butanol/toluène sous confinement dans des milieux mésoporeux (MCM-41).

## Référence:

---

- 1 John R. Ferraro, and Kazuo Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2ème édition, 1 p. (2003).
- 2 N. B. Colthup, L. H. Daly, and S. E. Wiberley, *Introduction to infrared and Raman spectroscopy*, 3ème édition, 1 p. (1997).
- 3 P. Sassi, F. Palombo, R. S. Cataliotti, M. Paolantoni, and A. Morresi, *Journal of Physical Chemistry A* **111**, 6020 (2007).
- 4 J. M. Andanson, J. C. Soetens, T. Tassaing, and M. Besnard, *Journal of Chemical Physics* **122**, 174512 (2005).
- 5 F. Palombo, M. Paolantoni, P. Sassi, A. Morresi, and R. S. Cataliotti, *Journal of Molecular Liquids* **125**, 139 (2006).
- 6 H. Graener, T. Q. Ye, and A. Laubereau, *Journal of Chemical Physics* **90**, 3413 (1989).
- 7 J. Korppi-Tommola, *Spectrochimica Acta Part A* **34**, 1077 (1978).
- 8 C. Perchard, and J. P. Perchard, *Journal of Raman Spectroscopy* **3**, 277 (1975).
- 9 E. O. Stejskal, and J. E. Tanner, *Journal of Chemical Physics* **42**, 288 (1965).
- 10 W.S. Price, *Concepts. Magnetic Resonance* **9**, 299 (1997).
- 11 W.S. Price, *Concepts. Magnetic Resonance* **10**, 197 (1998).
- 12 A. M. Karachewski, M. M. McNiel, and C. A. Eckert, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **28**, 315 (1989).
- 13 E. Bich, U. Hensen, M. Michalik, D. Wandschneider, and A. Heintz, *Physical Chemistry Chemical Physics* **4**, 5827 (2002).
- 14 A. Ghoufi, I. Hureau, R. Lefort, and D. Morineau, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17761 (2011).





Chapitre V:  
Ordre local et nanostructuration  
de mélanges binaires sous  
confinement



# Chapitre V :

## *Ordre local et nanostructuration de mélanges binaires sous confinement*

### **Introduction :**

Les propriétés des fluides moléculaires sous confinement intéressent un grand nombre de domaines d'applications technologiques et font l'objet d'un grand nombre d'études fondamentales. En effet, à l'échelle nanométrique, de nombreuses propriétés fondamentales physique et/ou chimie de ces fluides moléculaires (structure, dynamique, transition de phase...) dépendent de la taille du système étudié, ce qui n'est pas le cas à une échelle de taille suffisamment grande, dite macroscopique. Une question très largement ouverte, qui est au cœur de ce chapitre, est de décrire et comprendre dans quelle mesure la manipulation de fluides dans des nanocanaux est susceptible d'induire des organisations supramoléculaires nouvelles.

Il faut noter que les liquides associés sont naturellement susceptibles de former des structures fortement ordonnées à l'échelle supramoléculaire. Dans les chapitres III et IV, on a montré que la formation des clusters dans le cas d'un mélange binaire modèle (*tert*-butanol/toluène) et ses corrélations structurales peuvent être modulée par dilution d'un composé amphiphile (alcool) dans un solvant aprotique (toluène).

L'objectif de la première partie de ce chapitre, est de contrôler l'aptitude à former spontanément des assemblages supramoléculaires mésoscopiques du *tert*-butanol sous confinement dans des silicates poreux mésostructurés MCM-41 (décrits dans le chapitre II). Ce travail contribue à comprendre le rôle des interactions à l'échelle moléculaire au sein du fluide et à la surface du pore à l'échelle nanométrique.

Dans la deuxième partie, on va montrer un phénomène de nanostructuration spontanée encore plus remarquable, observé sous confinement dans des canaux nanométriques. Dans

cette situation, un phénomène de nanoségrégation des constituants à l'intérieur des nanocanaux conduit à des structures concentriques tubulaires de type cœur-gaine. Ces nanostructurations du mélange peuvent s'apparenter à une nanodémixtion induite par l'interface, bien que le mélange *tert*-butanol/toluène soit macroscopiquement miscible en toutes proportions.

Outre la portée fondamentale de cette observation en termes de compréhension des états originaux de la matière confinée à l'échelle nanométrique, l'observation d'une telle structuration pourrait offrir des applications possibles pour l'adsorption sélective ou la synthèse de matériaux dans des nanocanaux par auto-assemblage (nanofils, nanotubes).

## **V.A. Partie A : Facteur de structure statique sous confinement:**

### **V.A.1. Facteur de structure statique d'un liquide moléculaire sous confinement:**

Dans ce paragraphe, nous allons évaluer le facteur de structure d'un liquide moléculaire par confinement dans un milieu mésoporeux (MCM-41) où la régularité de ce dernier est un élément clef du contrôle précis des conditions de confinement.

Comme nous l'avons détaillé dans le chapitre III, dans le cas du liquide en volume la section efficace totale mesurée en diffusion de neutrons est reliée directement au facteur de structure de liquide.<sup>1</sup> L'intensité mesurée permet ainsi de décrire les corrélations entre les atomes de différentes espèces chimiques de différentes molécules dans le système. La situation est plus compliquée dans le cas d'un liquide confiné et nécessite le développement d'un formalisme plus complet. Ceci permet de prendre en compte différents termes intervenant dans l'expression de la section efficace totale diffusée. Ces termes sont dus à la contribution de la matrice poreuse, aux interactions croisées liquide-matrice et aux effets topologiques (dits de volume-exclus) dont on doit tenir compte pour interpréter les évolutions de la structure des liquides confinés.<sup>2,3,4</sup>

### **V.A.2. Théorie du facteur de structure statique d'un liquide moléculaire sous confinement:**

La section efficace cohérente totale d'un système composite constitué de  $N_{Liq}$  molécules confinées dans un système poreux constitué de  $N_{Mat}$  unités est donnée par l'expression suivante, exprimée en barn. mol.<sup>-1</sup>.sr<sup>-1</sup>, qui est équivalente au cas du mélange binaire décrit dans le chapitre III par l'expression (III-19).

Afin de simplifier la comparaison entre les résultats obtenus pour les liquides confinés et les liquides en volume, nous avons choisi par convention de normaliser la section efficace par le nombre de molécules de la phase liquide  $N_{Liq}$  et non pas par le nombre total d'unités moléculaires ( $N = N_{Liq} + N_{Mat}$ ).

$$F^{Total} = \left\langle \frac{1}{N_{Liq}} \sum_i^{Liq} \sum_j^{Liq} b_i b_j \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{i,j}) \right\rangle + \frac{N_{Mat}}{N_{Liq}} \left\langle \frac{1}{N_{Mat}} \sum_i^{Mat} \sum_j^{Mat} b_i b_j \exp(i\mathbf{Q}\cdot\mathbf{r}_{i,j}) \right\rangle +$$

$$+ 2 \sqrt{\frac{N_{Mat}}{N_{Liq}}} \left\langle \frac{1}{\sqrt{N_{Liq} N_{Mat}}} \sum_i^{Liq} \sum_j^{Mat} b_i b_j \exp(i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle \quad (\text{V-A-1})$$

Dans chacune des trois sommes doubles, les indices  $i$  et  $j$  s'étendent sur tous les atomes de chaque type d'espèce (molécule ou matrice poreuse),  $b_i$  étant la longueur de diffusion cohérente de l'atome  $i$  et  $\mathbf{r}_{ij}$  est le vecteur liant deux atomes  $i$  et  $j$ .

Ainsi définie, la section efficace totale du matériau liquide-matrice est constituée de 3 termes.<sup>2,3,5</sup> Un premier terme reflète la contribution du liquide, un deuxième terme la contribution du MCM et un dernier terme reflète la contribution des corrélations croisées entre le MCM et le liquide. Ces termes peuvent être exprimés sous la forme de sections efficaces différentielles partielles :

La section efficace partielle du liquide normalisée à une molécule du liquide s'écrit:

$$F^{Liq} = \frac{1}{N_{Liq}} \sum_i^{Liq} \sum_j^{Liq} \langle b_i b_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (\text{V-A-2})$$

La section efficace partielle de la matrice MCM normalisée à une molécule de  $\text{SiO}_2$  de la matrice est donné par:

$$F^{Mat} = \frac{1}{N_{Mat}} \sum_i^{Mat} \sum_j^{Mat} \langle b_i b_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (\text{V-A-3})$$

et enfin le terme croisé matrice-liquide est donné par:

$$F^{Liq-Mat} = \frac{1}{\sqrt{N_{Liq} N_{Mat}}} \sum_i^{Liq} \sum_j^{Mat} \langle b_i b_j e^{-i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{r}_{ij}} \rangle \quad (\text{V-A-4})$$

La section efficace totale s'exprime donc en fonction de ces trois contributions selon:

$$F^{Total} = F^{Liq} + \frac{N_{mat}}{N_{Liq}} F^{Mat} + 2 \sqrt{\frac{N_{mat}}{N_{Liq}}} F^{Liq-Mat} \quad (\text{V-A-5})$$

Dans ces 4 dernières équations, la section efficace différentielle est donnée en  $\text{barn.molécule}^{-1} \cdot \text{sr}^{-1}$ .

La corrélation matrice-matrice a été évaluée directement, en utilisant l'intensité du spectre mesuré pour la matrice vide. En outre, après soustraction de ce terme, normalisé à une molécule de liquide, nous avons accès à une section efficace composite  $F^{Composite}$  liée à

l'interférence de neutrons diffusés exclusivement par le liquide confiné et à l'interférence de neutrons diffusés respectivement par le liquide et la matrice tel que:

$$F^{Composite} = F^{Total} - \frac{N_{mat}}{N_{Liq}} F^{Mat} \quad (V-A-6)$$

Comme dans le cas en volume, la section efficace du liquide peut être divisée en 2 termes, intramoléculaire et intermoléculaire, afin d'obtenir la fonction de corrélation de paire. Cependant deux difficultés majeures apparaissent. D'une part, les corrélations croisées liquide-matrice ne peuvent pas être séparées expérimentalement de la section efficace composite, ce qui empêche d'extraire les corrélations liquide-liquide. D'autre part, afin de remonter aux fonctions de corrélation de paires et pouvoir les comparées à celles du liquide en volume, il faut tenir compte des effets de volume exclus. Les effets de volume exclus traduisent le fait que la densité du liquide confiné n'est plus répartie de façon homogène dans l'échantillon, contrairement au liquide en volume. Certaines régions de l'espace sont interdites, comme la région occupée par la matrice poreuse. Les fonctions de corrélations traduisant l'ordre intrinsèque du liquide sont ainsi modulées par d'autres fonctions qui traduisent la topologie de la porosité. Nous ne développerons pas ici le formalisme complet. L'influence de ces effets a été étudiée dans le cas de plusieurs systèmes (benzène, ter-butanol et méthanol confinés dans le MCM-41 et eau confinée dans le vycor).<sup>2,3,4,5,6</sup> Dans ces études, il a été supposé que la densité du liquide était uniformément répartie dans la porosité. Dans le cas de mélanges, la situation peut être encore plus complexe, car comme nous le montrerons dans la partie B de ce chapitre, une ségrégation des deux constituants peut apparaître dans le pore. Dans ces conditions, l'analyse des effets de volumes exclus apparaît extrêmement délicate et nécessiterait sans doute l'appui sur des méthodes de simulation numérique complémentaires. Nous avons donc choisi de concentrer l'analyse de l'ordre à courte portée sur l'évolution du facteur de structure composite (partie A), sans étudier les fonctions de corrélations de paire et les corrections à l'échelle mésoscopique induites par le volume exclus. Nous avons préféré mener une analyse de l'ordre à moyenne portée (partie B) à partir d'une approche originale s'appuyant sur des effets de contraste isotopique.

### **V.A.3. Préparation de l'échantillon:**

Le MCM-41, de diamètre ~3.5nm, a été synthétisé suivant les procédures décrites au chapitre II. Un chauffage à 170 °C sous vide pendant 24 heures a été effectué afin d'éliminer les traces d'éventuelles molécules d'eau ou d'autres molécules volatiles adsorbées. La surface

interne du MCM (silanols) a été deutérée (changement de l'hydrogène H des silanols par son isotope deutérium D) par adsorption d'un excès d'eau lourde et évaporation sous vide à 170°C. Ce traitement permet de diminuer la diffusion incohérente induite par l'hydrogène des groupements silanols de surface.

Ensuite, la matrice est tassée dans une cellule de vanadium cylindrique scellée de diamètre 6mm, identique à celle utilisée pour l'étude du liquide en volume par diffusion de neutrons. Le remplissage de la cellule est réalisé dans une boîte à gants sous atmosphère d'hélium. La cellule est remplie du MCM compacté de façon que la dispersion de la poudre soit homogène dans la cellule. La hauteur du milieu poreux doit être plus grande que la hauteur du faisceau de neutrons (50mm). Ainsi, en connaissant la hauteur totale de MCM et sa masse, nous avons pu estimer la quantité sous faisceau et ainsi normaliser convenablement les spectres obtenus pour différents échantillons. Cette normalisation a été menée par rapport à un barreau de vanadium, diffuseur incohérent, de même géométrie que la cellule et dont la section efficace est connue. La procédure de traitement des données est comparable à celle utilisée pour les liquides en volume, décrite dans le chapitre III.

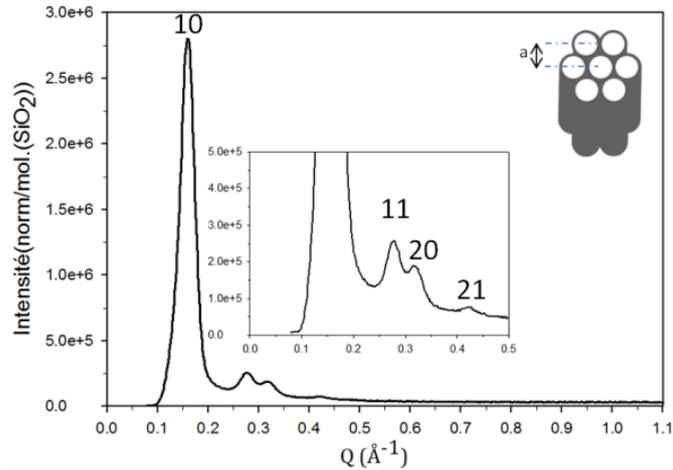
Les mélanges binaires du *tert*-butanol-toluène ont été préparés, et injectés dans la cellule contenant le MCM-41 dans la boîte à gants. Le volume de liquide injecté correspond à environ 90% du volume poreux mesuré par adsorption d'azote (cf. chapitre II.). On a sélectionné dans notre étude 6 compositions différentes correspondent à la fraction molaire du *tert*-butanol  $x=1, 0.919, 0.847, 0.710, 0.543$  et 0.

#### **V.A.4. Méthode et principe:**

##### **V.A.4.1. Intensité diffusé du MCM vide:**

La mesure du facteur statique est réalisée en diffusion de neutrons sur le spectromètre G6-1, couvrant une gamme de transfert de moment  $Q$  allant de 0.1 à 1.8 Å<sup>-1</sup>. Les procédures de corrections appliquées dans cette mesure sont identiques à celles qu'on a appliquées pour étudier la structure du liquide en volume (voir chapitre III). La mesure du facteur de structure du MCM-41 vide, normalisé par une molécule de la silice, dans cette gamme de  $Q$ , montre l'existence de 4 pics de Bragg, comme l'illustre la Figure V-A-1. Les pics de Bragg sont indexés dans le réseau triangulaire (10, 11, 20, 21). Ces pics représentent l'organisation des canaux de pores dans un réseau cristallin hexagonal, qui a la forme d'un nid d'abeille. Le pic le plus intense (10) est relié à la distance interplanaire et permet d'accéder directement à la distance centre-centre de deux pores voisins.

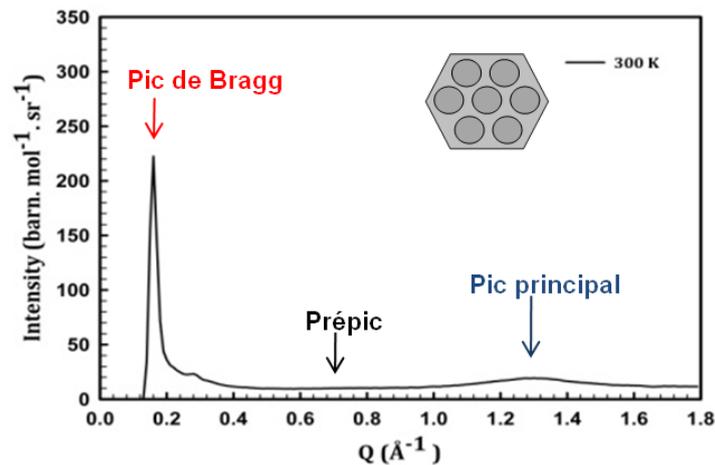
La mesure de diffusion a démontré que la position et l'intensité de ces pics restent fixes en variant la température dans le cas du MCM vide.



**Figure V-A-1:** Facteur de structure statique du MCM vide. (10), (11), (20) et (21) sont les pics de Bragg. Encart, une grandissement de la zone identifiant les 2 dernier pics, ainsi une schématisation de l'ordre,  $a(\text{Å})$  est la distance interplanaire.

V.A.4.2. Intensité diffusé du MCM plein:

La Figure V-A-2 montre le facteur de structure du MCM-41 rempli en *tert*-butanol. On distingue deux régions différentes. Une région à grands  $Q$  ( $Q > 0.5 \text{Å}^{-1}$ ) qui est essentiellement dominées par les corrélations au sein du liquide. On observe le pic principal du *tert*-butanol à une position ( $Q = 1.3 \text{Å}^{-1}$ ) comparable à celle du liquide en volume (voir chapitre III). Par ailleurs, dans cette même région, le prépic ( $Q = 0.7 \text{Å}^{-1}$ ) observé pour le *tert*-butanol en volume a complètement disparu sous confinement. Ce phénomène sera discuté dans les paragraphes suivants.



**Figure V-A-2:** Facteur de structure statique du MCM rempli de *tert*-butanol à température ambiante. Dans cette région, le facteur de structure du liquide en volume présente un pic principal et un prépic, ce dernier étant absent sous confinement. A plus petites valeurs de  $Q$ , on observe les pics de Bragg du

MCM, dont le pic le plus intense indexé (10) Encart: schéma du remplissage du liquide dans la matrice.

Dans une deuxième région à plus petites valeurs de  $Q$  ( $Q < 0.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) on a trouvé les différents pics de Bragg de l'arrangement hexagonal du MCM. Le premier et plus intense (indexé (10)) a été analysé afin d'étudier l'évolution de la densité moyenne du liquide dans les pores.

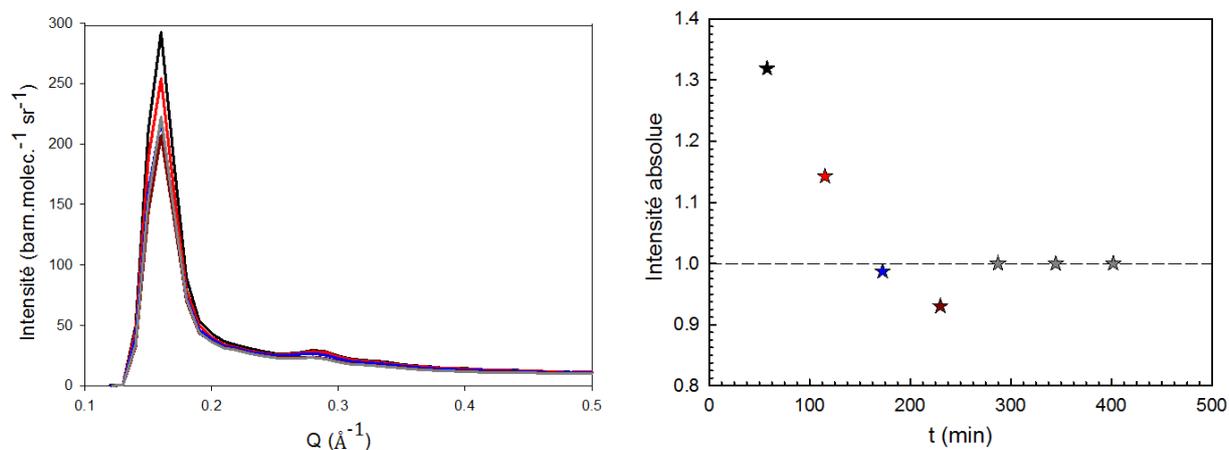
#### V.A.4.3. Cinétique de remplissage:

Le remplissage de la matrice vide (MCM) ne change pas la position du pic de Bragg du MCM, par contre une variation importante du facteur de structure totale est présente, surtout concernant l'intensité des pics de Bragg, particulièrement visible pour le plus intense (10).

Immédiatement après l'injection du liquide dans la cellule contenant le MCM vide, la cinétique de remplissage du MCM par le liquide a pu être suivie au travers de l'évolution de l'intensité du pic de Bragg en fonction du temps. La Figure V-A-3 (à gauche), montre cette évolution du spectre dans la région du pic (10) du MCM rempli en *tert*-butanol, à une température constante 303K en fonction du temps. La figure à droite, présente l'évolution de l'intensité normalisée par rapport à l'intensité obtenue après 7 heures de stabilisation. L'adsorption du liquide dans le MCM et le remplissage des pores au cours du temps s'accompagnent d'une diminution progressive de l'intensité du pic de Bragg. Cette étude nous a permis de mesurer le temps caractéristique de l'adsorption et de définir ainsi un protocole de remplissage des échantillons étudiés par la suite. On observe qu'au delà de 5 heures, l'intensité du pic est devenue stable et donc la densité dans les pores a atteint un régime d'équilibre correspondant au remplissage complet des pores, à une température constante. Cette mesure a été effectuée à 303K, soit 10 °C au dessus de la température de fusion du *tert*-butanol.

A partir de cette observation de la cinétique d'adsorption, nous avons appliqué le protocole de remplissage suivant : après injection des mélanges, chaque cellule scellée a été maintenue pendant une durée minimale d'attente de 12 heures dans une étuve, à une température de 40°C, c'est à dire une température plus élevée que la température de fusion du mélange considéré, afin d'assurer que l'imprégnation avait atteint un état d'équilibre. Ceci nous a permis de nous assurer que l'évolution de l'intensité mesurée en fonction de la température est reliée vraiment à une évolution de la densité du liquide confiné dans les pores et non plus à la cinétique d'adsorption.

En appliquant ce protocole, nous avons vérifié que pour chaque cellule scellée par un joint en indium, il n'y avait aucune perte du liquide par évaporation pendant les 12 heures dans l'étuve, par pesée de l'échantillon avant et après le traitement thermique.



**Figure V-A-3:** Evolution du facteur de structure totale, du MCM rempli par un liquide en fonction du temps, à gauche. L'évolution en fonction du temps de l'intensité du pic de Bragg (10) normalisée par rapport à l'intensité de stabilisation, à droite, (en minutes).

### V.A.5. Traitement de l'intensité mesurée par diffusion de neutrons:

Les intensités mesurées expérimentalement aux grands angles sur le spectromètre 7C2 ont été d'abord corrigées, selon les mêmes corrections appliquées pour les liquides en volume dans le chapitre III, de l'efficacité de détecteurs et de l'intensité de bruit de fond. La contribution de cellule a été ensuite soustraite selon le formalisme de Paalman and Pings.<sup>7</sup> La diffusion multiple a été évaluée simultanément avec un programme dérivé du formalisme de Blech et Averbach.<sup>8</sup> Les intensités sont normalisées après, en utilisant le spectre du barreau de vanadium de même géométrie que l'échantillon. Les spectres obtenus sur le spectromètre 7C2, couvrant une grande gamme de transferts  $Q$  (jusqu'à  $10.3\text{\AA}^{-1}$ ) ont permis d'effectuer une correction de Placzek, évaluée d'une façon semi-empirique, comme cela fait habituellement pour les liquides moléculaires en volume, avec une fonction polynomiale  $P(Q)=A+BQ^2+CQ^4$ , où  $A, B, C$  sont les paramètres ajustables.<sup>9,10</sup>

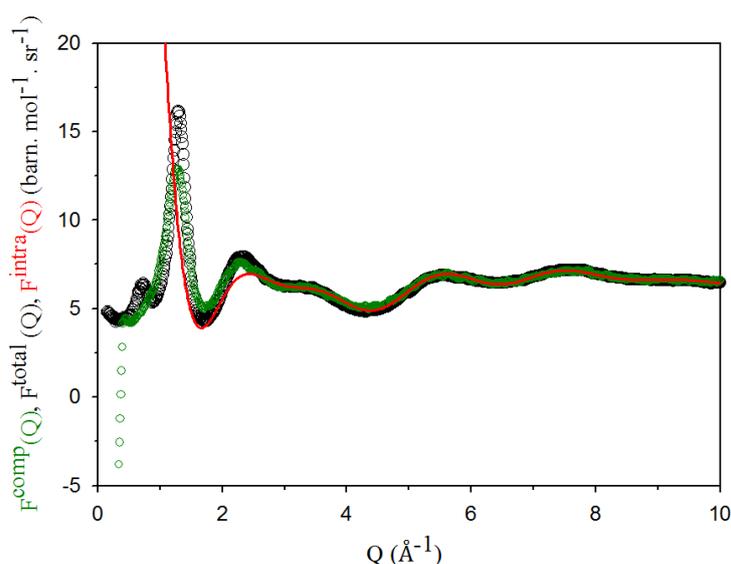
Les sections efficaces corrigées ont été normalisées à une molécule de liquide.

Afin d'obtenir la partie intermoléculaire, dans le cas d'un mélange binaire confiné, il faut tout d'abord évaluer la contribution intramoléculaire en suivant les mêmes étapes appliquées pour les liquides en volume. Celle-ci est la contribution majeure à l'intensité totale diffusée à grande valeur de  $Q$  (généralement au-dessus de  $4\text{\AA}^{-1}$ ). On a supposé que la structure moléculaire associée au facteur de forme intramoléculaire de chaque constituant du système

binaire reste la même pour tous les mélanges que celle déterminée dans le cas des mélanges en volume. Par conséquent, les paramètres intramoléculaires du système binaire ont été obtenus à partir d'une analyse du facteur de structure des deux composants purs ajustés sur les corps purs en volume et introduits en termes de fonction composite, pondérée par la fraction molaire, sans qu'aucun réajustement des paramètres moléculaires ne soit nécessaire.

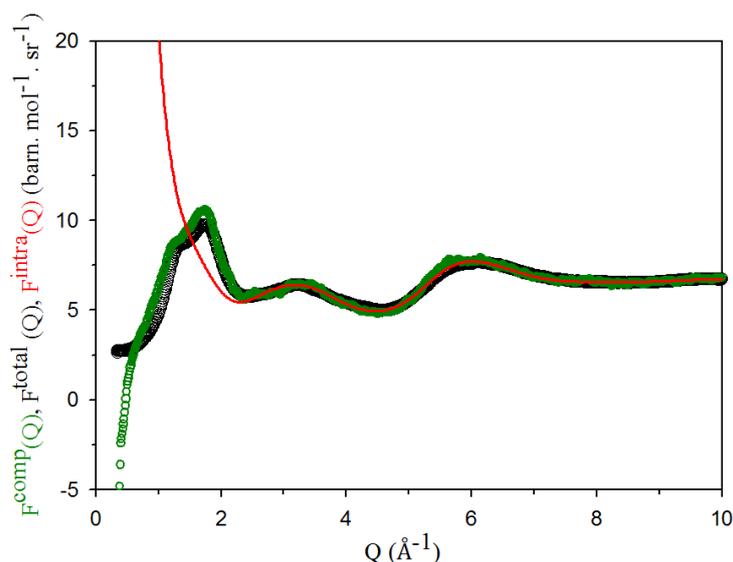
#### **V.A.6. Facteur de structure des liquides purs (*tert*-butanol et toluène) sous confinement:**

La section efficace différentielle totale ( $F^{\text{comp}}$ ) du *tert*-butanol (confiné) est montrée sur la Figure V-A-4, obtenue après normalisation à une molécule de *tert*-butanol et soustraction de la matrice vide selon l'équation (V-A-6). Dans le cas du système confiné, cette fonction contient à la fois les corrélations liquide-liquide et les corrélations liquide-matrice. A grandes valeurs de  $Q$ , la section efficace du mélange confiné est parfaitement confondue avec la partie intramoléculaire ajustée dans le cas du mélange en volume (voir chapitre III). Une variation systématique de la partie structurale est observée sur la gamme de  $Q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ . Plus précisément, elle correspond à une diminution de l'intensité du pic principal de diffraction ( $Q_{\text{MP}} = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) et une disparition complète du prépic ( $Q_{\text{PP}} = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ). L'interprétation de ce phénomène sera discutée plus en détail dans le paragraphe V-A-8. En plus, une intensité négative à petites valeurs de  $Q$  est aussi observée. Ce n'est autre que la signature de la soustraction de la matrice vide, qui présente dans cette région des pics de Bragg très intenses. L'apparition d'une intensité négative à cet endroit est attribuée aux corrélations croisées liquide-matrice, comme il l'a été démontré dans le cas du benzène confiné.<sup>2</sup>



**Figure V-A-4:** Section efficace cohérente totale du liquide *tert*-butanol à  $T=303\text{K}$ , en volume (cercles ouverts noirs), en confiné (cercles ouverts verts) et la partie intramoléculaire (ligne continue rouge).

Dans la Figure V-A-5 on montre la section efficace cohérente différentielle du toluène pur confiné. Ce système a été mesuré comme un système de référence. A part dans la région des petites valeurs de  $Q$  ( $Q < 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ) qui présente à nouveau une contribution négative due aux pics de Bragg de la MCM, le spectre du toluène est globalement proche de celui du toluène en volume, l'effet de confinement le plus sensible correspondant à un élargissement du pic principal autour de  $1.3 \text{ \AA}^{-1}$ .



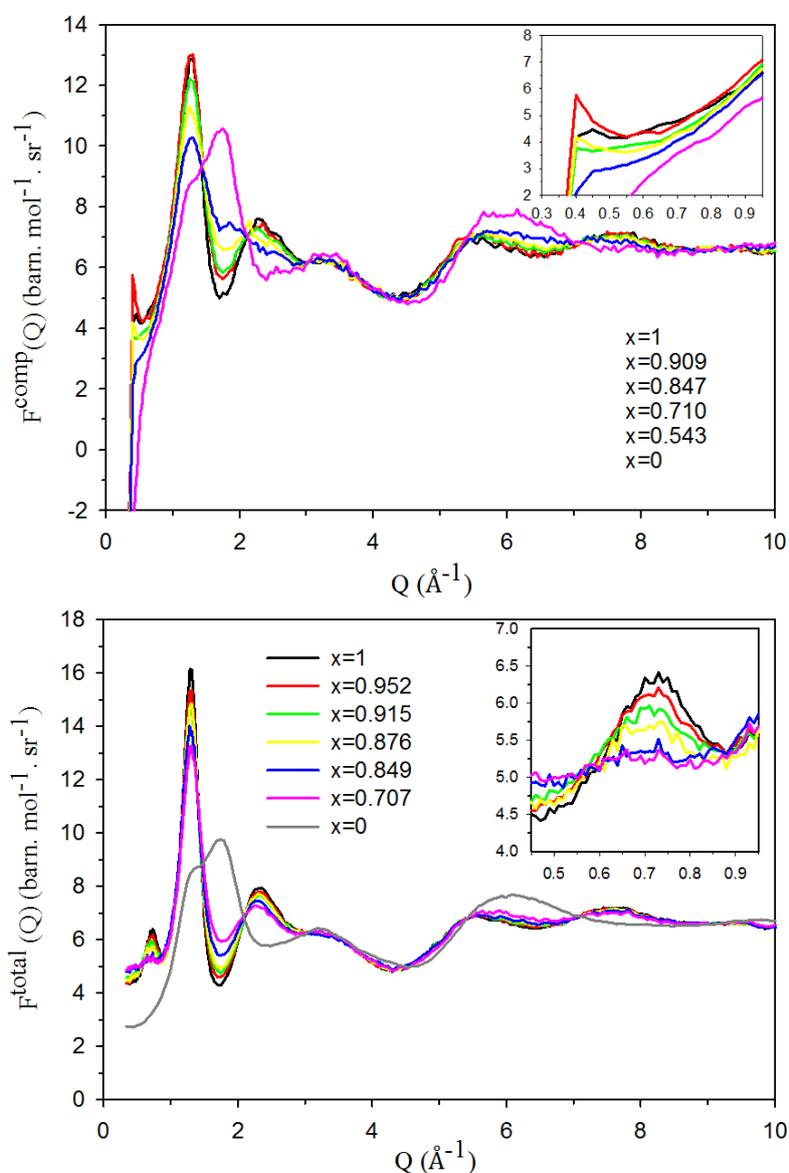
**Figure V-A-5:** Section efficace cohérente, du toluène à  $T=303\text{K}$ , en volume (cercles ouverts noirs), en confiné (cercles ouverts verts) et la section efficace intramoléculaire (ligne continue).

### **V.A.7. Facteur de structure du mélange binaire (*tert*-butanol/toluène) sous confinement:**

La section efficace différentielle des mélanges *tert*-butanol/toluène sous confinement en fonction de la fraction molaire  $x$  de *tert*-butanol est illustrée à la Figure V-A-6. 5 compositions ont été mesurées, où le *tert*-butanol est le constituant principal ( $x > 50\%$ ) et le toluène est considéré comme un diluant aprotique. Dans ce cas, une variation majeure du facteur de structure total du mélange est observée sur toute la gamme de  $Q$ . Un bon accord entre les spectres des systèmes confinés et leurs homologues en volume est observé à grandes valeurs de  $Q$  ( $Q > 4 \text{ \AA}^{-1}$ ). Dans cette gamme de  $Q$  les changements en fonction de la concentration ont une interprétation plutôt triviale, comme dans le cas des mélanges en volume, qui est principalement liée aux corrélations intramoléculaires. La contribution des corrélations intramoléculaires aux différentes concentrations est illustrée à la Figure V-A-7.

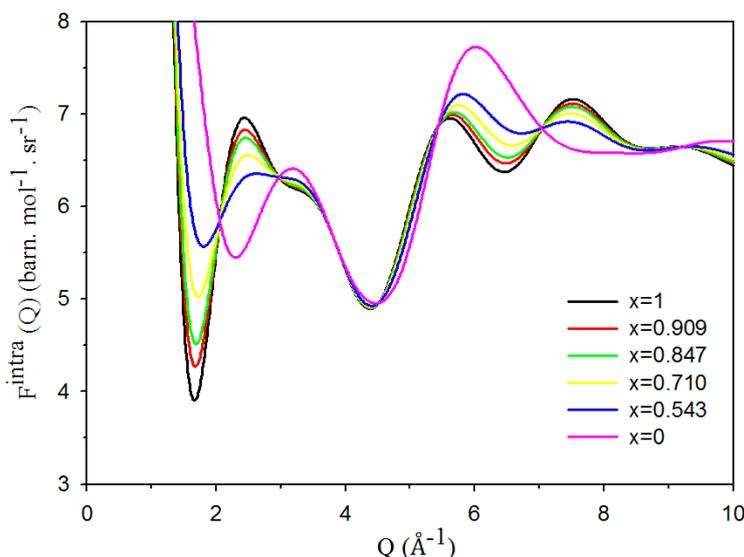
Un changement majeur du facteur de structure totale en fonction de la concentration du mélange est observé dans la gamme de  $Q < 4 \text{ \AA}^{-1}$ . Il s'agit d'une diminution de l'intensité du pic principal de diffraction ( $Q_{\text{MP}} = 1.3 \text{ \AA}^{-1}$ ) et une suppression complète du prépic ( $Q_{\text{PP}} = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$ ).

La modification du pic principal et la disparition du prépic à mesure que l'on dilue le *tert*-butanol sont probablement liées à des modifications des corrélations intermoléculaires dans le mélange. De ce point de vue, ce phénomène est qualitativement similaire à celui observé et discuté dans le cas des mélanges en volume dans le chapitre III. En volume, on a montré que l'intensité du pic principal du *tert*-butanol pur est diminuée en diluant avec du toluène, avec une disparition progressive du prépic associé aux corrélations structurales entre les agrégats voisins du *tert*-butanol. Ces corrélations sont principalement supprimées du fait de l'interaction préférentielle des molécules de toluène avec la queue hydrophobe de la molécule du *tert*-butanol et leur ségrégation possible dans les régions qui s'étendent autour des clusters de type "micelles inverses", formés par les molécules du *tert*-butanol. La suppression totale de



**Figure V-A-6:** Section efficace cohérente différentielle de mélanges binaires *tert*-butanol/toluène à  $T=303\text{K}$  (a) sous confinement, (b) en volume, en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol. Encart: région du prépic qui n'existe que pour les mélanges en volume.

ces agrégats nécessite une grande fraction de dilution. Un effet similaire de l'ajout de toluène peut être envisagé sous confinement. Cependant, on observe que des effets dus au confinement viennent se rajouter à l'effet de dilution puisque le pic principal des mélanges confinés est systématique plus faible et plus large que pour les mêmes mélanges en volume et que le prépic est totalement absent quelle que soit la concentration.



**Figure V-A-7:** Facteur de structure intramoléculaire, du mélange liquide *tert*-butanol-toluène (confiné) à  $T=303\text{K}$  en fonction de la fraction molaire  $x$  du *tert*-butanol.

### **V.A.8. Discussion des effets de confinement sur l'évolution du pic principal et du prépic**

Les deux corps purs confinés constituent des systèmes de référence pour notre étude des effets de confinement sur les mélanges. Ils ont tous les deux fait l'objet d'études structurales avancées par diffusion de neutrons et simulation moléculaire.<sup>6,11,12</sup> Les résultats de nos mesures sont en parfaite adéquation avec ces travaux antérieurs. Dans le cas du toluène, l'élargissement du pic principal a été associé à de simples effets géométriques, appelés "effets de volume exclus". Ceux-ci ont été calculés à partir de la géométrie régulière des pores de MCM et comparés à l'expérience. Ce résultat suggère que l'ordre à courte portée du toluène est en réalité faiblement perturbé par le confinement. Ceci peut s'expliquer par les faibles interactions entre le toluène et la surface des pores ainsi que par l'absence d'organisation structurale à moyenne portée dans le liquide. Les variations du facteur de structure reflètent essentiellement les contraintes géométriques induites par le confinement. En particulier, le fait que la fonction de densité locale  $\rho(r)$  s'annule dans les régions occupées par la matrice, affecte le facteur de structure sans pour autant que les corrélations de paires intrinsèques de l'ordre local du liquide soient nécessairement modifiées.

Le cas du *tert*-butanol est différent. Là encore, nos résultats confortent les études précédentes. Le facteur de structure est modifié de façon beaucoup plus notable, avec une baisse importante de l'intensité du pic principal et la disparition du prépic. Plusieurs raisons peuvent être mentionnées pour expliquer l'effet de confinement sur la disparition du prépic.

D'après une étude par diffusion de neutrons,<sup>6</sup> la chute d'intensité du pic principal de près de 30% peut être essentiellement attribuée aux effets de volume exclus alors qu'ils ne permettent d'interpréter qu'en partie la disparition du prépic.<sup>6</sup> Le *tert*-butanol forme en volume des clusters de taille mésoscopique par association des liaisons hydrogène et par ailleurs, il peut interagir fortement avec la surface hydrophile de la silice. Ceci constitue, pour le cas du *tert*-butanol, deux raisons possibles expliquant qu'il soit plus sensible que le toluène aux effets de confinement mésoporeux.

Le prépic est une signature de corrélations entre des auto-associations supramoléculaires. Elles résultent d'un équilibre entre les interactions impliquant les parties hydrophobes et hydrophiles de la molécule qui peut être affecté par l'interaction des molécules avec la surface du milieu poreux. Ce phénomène peut être amplifié par l'existence d'une surface hydrophile avec des groupements silanols avec lesquels le *tert*-butanol est susceptible de former des liaisons hydrogènes.

Une étude complémentaire par simulation moléculaire du *tert*-butanol pur, a permis de montrer que ces clusters survivent en partie sous confinement, et ceci malgré la disparition de leur signature sous la forme du prépic.<sup>12</sup> Ce phénomène a été attribué à l'existence d'un terme négatif (figure 5b référence 12) dans les corrélations croisées liquide-matrice (2<sup>ème</sup> terme de l'équation (V-A-6)). Expérimentalement, après soustraction de la matrice vide, le facteur de structure total est une somme de deux contributions, la corrélation de liquide-liquide et liquide-matrice, qu'il n'est pas possible de séparer expérimentalement. Au contraire, la simulation permet de les évaluer indépendamment.

En ce qui concerne les mélanges, nous notons que dans le régime riche en *tert*-butanol ( $x > 0.5$ ), le facteur de structure présente un comportement qualitativement similaire au *tert*-butanol pur sous l'effet du confinement: c'est à dire une suppression complète du prépic et un abaissement de près de 30% de l'intensité de pic principal. Au regard de l'état actuel des connaissances de l'effet de confinement sur le *tert*-butanol pur, cette observation suggère donc que le facteur de structure reflète essentiellement les mêmes phénomènes. Il s'agit d'une réduction des corrélations à courtes portées par le biais des effets de volume exclus d'une part

et de l'apparition de corrélations supplémentaires liquide-matrice dans la région du précip. Ainsi, le fait de considérer un mélange binaire, constitué de composés présentant des interactions intermoléculaires très différentes les uns des autres, ne révèle apparemment pas de comportement nouveau par rapport au cas *tert*-butanol pur. Ce résultat peut s'expliquer par le fait que dans cette gamme de  $Q$ , le facteur de structure illustre essentiellement l'ordre à courte portée dans le liquide. Il est peu sensible à l'existence éventuelle d'une structuration à plus grande échelle (mésoscopique) qui mettrait en jeu une modulation de la concentration et serait alors spécifique au cas des mélanges.

### **V.A.9. Conclusion (Partie A):**

Nous avons mené une étude du facteur de structure du *tert*-butanol, du toluène et de leurs mélanges sous confinement dans une gamme de  $Q$  allant de 0.4 à  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . Trois régions de moments de transfert présentent des comportements distincts. Aux grandes valeurs de  $Q$  ( $Q > 4 \text{ \AA}^{-1}$ ), le facteur de structure est dominé par les contributions intramoléculaires qui ne sont pas affectées par le confinement. A l'autre extrême, il apparaît une contribution négative dans la limite des petits  $Q$ , qui est reliée à l'existence des pics de Bragg du MCM. Cette région reflète les corrélations à grande échelle de la géométrie poreuse qui contribuent dans le terme croisé liquide-matrice. L'effet du confinement sur les corrélations liquide-liquide s'illustre dans la région intermédiaire sous deux formes: la première est la disparition complète du précip, qui existe en volume à  $Q_{PP}=0.7 \text{ \AA}^{-1}$  pour le *tert*-butanol pur ainsi que pour les mélanges en faible concentration de toluène. Cette disparition du précip s'accompagne d'un élargissement et une diminution d'intensité du pic principal. Ces deux phénomènes ont été attribués aux effets du volume exclus et à la contribution d'un terme croisé négatif dans les corrélations matrice-liquide dans le cas du *tert*-butanol pur. Pour les mélanges confinés, nous observons dans cette région de  $Q$  un comportement similaire à celui du *tert*-butanol pur. Cette observation suggère que l'apparition d'une structuration qui serait spécifique au cas des mélanges confinés ne puisse pas être mise en évidence par la simple mesure du facteur de structure statique, qui dans cette gamme de  $Q$  est essentiellement sensible aux corrélations à courte portée. L'étude d'une organisation à plus grande échelle spécifique aux mélanges, sous la forme d'une modulation de la concentration par exemple, est possible en mettant en œuvre une approche originale combinant analyse à plus petites valeurs de  $Q$  et utilisation d'effets de contraste isotopique.

## **V.B. Partie B: Nanostructuration spontanée d'un mélange confiné**

### **V.B.1. Variation de contraste:**

Le facteur de structure d'un liquide est lié à la longueur de diffusion cohérente de ses atomes ( $b$ ), qui varie d'un élément à l'autre dans la molécule. De même, la valeur de  $b$  peut varier entre les isotopes d'un même atome. L'un des exemples les plus emblématiques est l'Hydrogène (H) et son isotope, le Deutérium (D), qui ont deux valeurs de  $b$  opposées; *i.e.*  $b = -0.374 \cdot 10^{-12}$  cm pour l'hydrogène et  $b = 0.667 \cdot 10^{-12}$  cm pour le deutérium. Donc, une substitution d'atomes d'hydrogène par du deutérium d'une molécule donnée, entraîne une variation dans le facteur de structure moléculaire sans généralement modifier de façon significative ses propriétés physico-chimiques. Ce phénomène est mis à profit dans les méthodes dites de variation de contraste, où on peut faire varier (voire annuler) la contribution de certains groupement chimique ou types de molécules d'un mélange dans le facteur de structure total mesuré. Cette méthode permet d'accéder à certains facteurs de structure partiels par différence de spectres mesurés avec différentes compositions isotopiques ou bien de faire disparaître le signal d'un des constituants d'un mélange dont on a ajusté la valeur de la section de diffusion pour qu'il soit en condition de contraste nul (contrast-matching). Cette possibilité est spécifique à la diffraction de neutrons et permet des études structurales uniques de systèmes complexes, notamment dans le domaine de la matière molle et des systèmes biologiques.

### **V.B.2. Effet de contraste:**

Le remplissage de la matrice vide ne change pas la position du pic de Bragg du MCM. Par contre il conduit à une variation importante de l'intensité du pic de Bragg, qui est reliée à un effet de contraste. En effet, l'intensité du pic de Bragg est proportionnelle au carré du contraste, celui-ci étant défini comme la différence de densité de longueur de diffusion moyenne de centres diffusants cohérents ( $\rho\bar{b}$ ) entre le mur et le pore selon l'équation (V-B-1).

Dans le cas du MCM-41 vide, le contraste est alors donné comme la différence entre les densités de longueur de diffusion des atomes dans le pore ( $\rho_{\text{vide}}=0$ ) et les atomes formant les parois de la matrice (la silice). Ce dernier est obtenu, tout en supposant que la silice formant les parois est une silice amorphe de densité égale à ( $2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ), c'est à dire l'équivalent de la silice vitreuse en volume à pression atmosphérique.

Dans le cas du MCM-41 rempli du liquide et d'après la méthode de contraste, l'intensité du pic de Bragg du MCM-41 est maintenant proportionnelle au carré de la différence de densité de longueur de la diffusion entre le liquide (dans le pore) et la silice.

$$I_{pic(vide)} = k \left[ (\rho \bar{b})_{sio_2} - 0 \right]^2$$

$$I_{pic(rempli)} = k \left[ (\rho \bar{b})_{sio_2} - (\rho \bar{b})_{liquide} \right]^2 \quad (V-B-1)$$

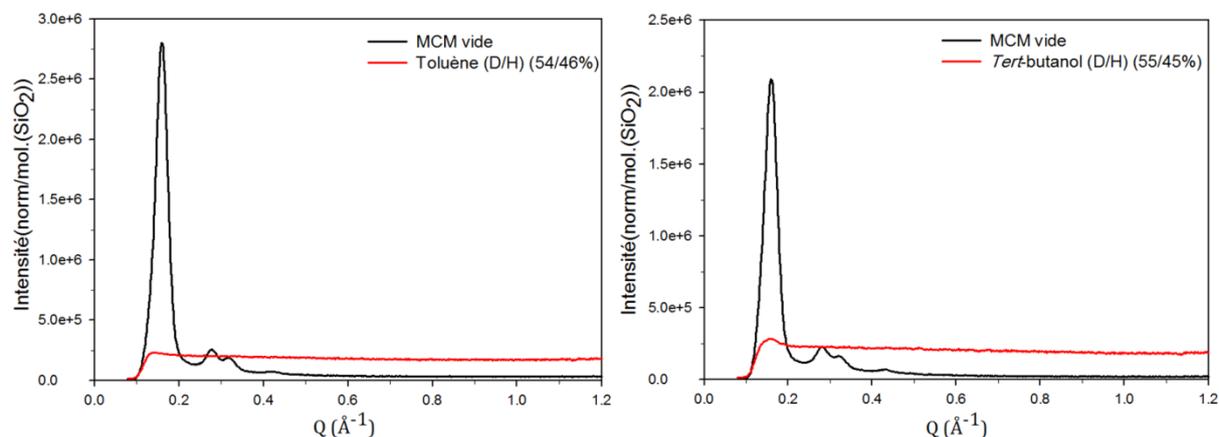
$I_{pic}$  est l'intensité du pic (10) du MCM mesurée en diffraction de neutrons,  $k$  est une constante,  $\rho$  est la densité de molécule formant le milieu étudié,  $\bar{b}$  est la somme de toutes les longueurs de diffusion cohérente des atomes d'une molécule,  $(\rho \bar{b})$  est la densité de longueur de diffusion moléculaire.

Dans l'équation (V-B-1), 2 paramètres sont inconnus:  $k$  et la densité du liquide dans les pores. Les autres paramètres sont obtenus soit par la mesure, les 2 intensités  $I_{pic}$  (vide et plein), soit dans la littérature comme la densité de la silice ou les longueurs de diffusion du liquide calculées comme la somme des longueurs de diffusion des différents atomes formant une molécule. La division de ces 2 intensités, nous permet d'éliminer la constante  $k$ , afin de déterminer la densité de la longueur de diffusion du liquide dans les pores. Cette méthode a été mise en œuvre dans le chapitre VI, en employant des composés complètement deutérés, afin de suivre l'évolution de la densité du liquide en fonction de la température.

### **V.B.3. Effet de contraste du mélange d'un même liquide isotopique (D/H):**

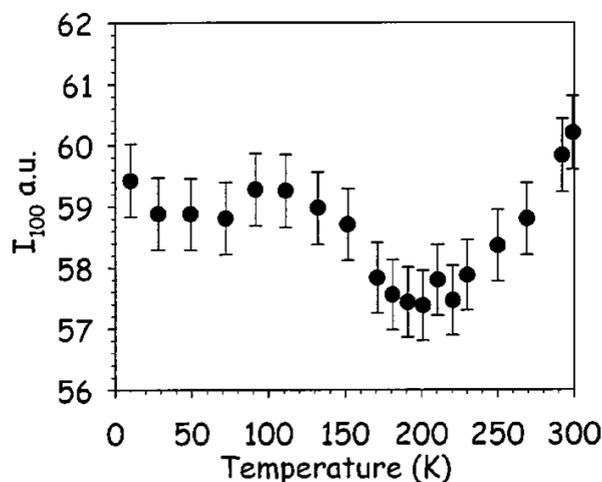
D'après l'équation V-B-1, l'intensité du pic de Bragg est proportionnelle au carré de la différence de la densité de longueur de diffusion entre les parois des pores et le fluide contenu dans les pores. Cette dernière peut être modulée en ajustant la proportion d'isotopes H/D des molécules. Un cas particulier est obtenu, si on prend une composition isotopique de sorte que la densité de longueur de diffusion du liquide est égale à celle des parois des pores. Dans ce cas, le liquide vérifie la condition de contraste nul ("contrast-matching") et l'intensité du pic de Bragg doit s'annuler. Les compositions vérifiant la condition de contraste nul peuvent être calculées simplement à partir de la densité du liquide et sa formule chimique. Une mesure a été réalisée pour un mélange isotopique (D/H) vérifiant cette condition dans le cas du toluène (Tol) à une concentration volumique 54/46% ainsi que dans le cas du *tert*-butanol (TBA) pour une composition isotopique de 55/45%. La Figure V-B-1 montre le facteur de structure à température ambiante du MCM vide (noir) en comparaison avec celui du MCM rempli par un

mélange isotopique de toluène à gauche et de *tert*-butanol à droite. Une extinction totale des intensités des pics de Bragg de MCM est observée, ce qui valide la méthode de contraste nul. En particulier, ceci valide le choix de la densité de la silice ( $2.2\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) et démontre que le protocole de préparation de l'échantillon permet l'obtention d'un remplissage complet et homogène des pores par les liquides purs.



**Figure V-B-1:** Facteur de structure, mesuré en diffusion de neutron, du MCM vide (noir) et rempli (rouge) par un mélange isotopique (D/H); à gauche, le mélange est du toluène (D/H) à (54/46%) et du *tert*-butanol (55/45%) à droite, en pourcentage volumique, à température ambiante,  $T=303\text{K}$ . Ces deux compositions vérifient la condition de contraste nul avec la silice.

La Figure V-B-2 montre l'évolution de l'intégrale de l'intensité du pic de Bragg du mélange isotopique toluène (D/H) (voir FIG. 2, REF.13) à une concentration similaire de la notre, en fonction de la température. L'extinction parfaite du pic (10) a lieu à 200K, contre 300K dans le notre. Notre étude est complètement en accord avec cette étude, avec une faible variation de l'intensité du pic (10) en fonction de la température due à des variations de la densité du liquide confiné mais dont l'amplitude est totalement négligeable devant l'intensité du pic (10) du MCM vide.

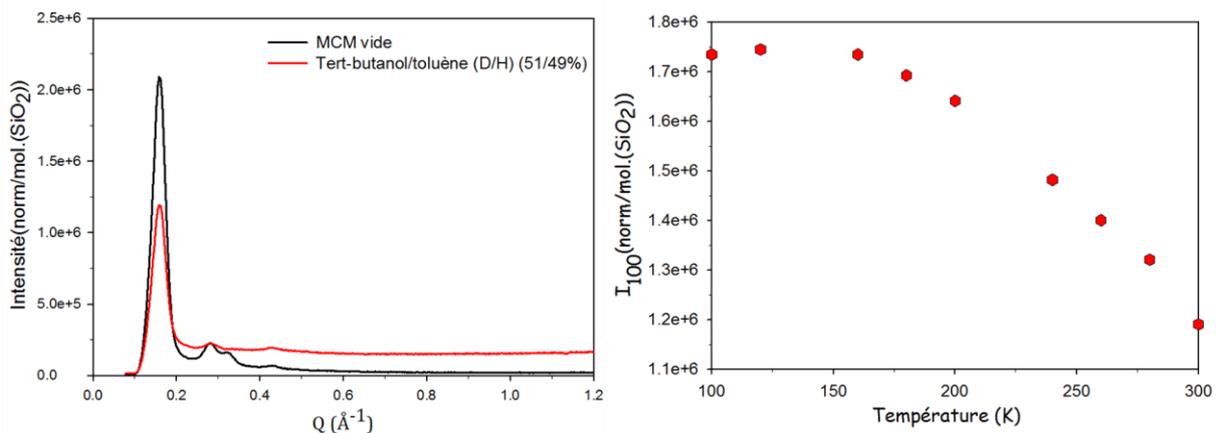


**Figure V-B-2:** Evolution de l'intégrale du pic de Bragg (10) du toluène en fonction de la température, dont la concentration volumique vérifie la condition de contraste nul. (Voir FIG. 2, REF.13).

### V.B.4. Effet de contraste d'un mélange binaire vérifiant la condition de contraste nul:

La méthode de contraste nul a été vérifiée par l'extinction totale des pics de Bragg du MCM vide, lorsqu'il est rempli d'un mélange isotopique d'une seule espèce chimique (toluène ou *tert*-butanol). Dans ce qui suit, on veut vérifier la validité de la méthode de contraste nul pour un mélange isotopique constitué de deux liquides différents.

Pour cela, on a pris un mélange binaire de deux liquides différents, *tert*-butanol deutéré (TBAD) et toluène hydrogéné (TolH), de sorte que la densité de longueur de diffusion du liquide est égale à celle de la silice. Ce mélange vérifie la condition de contraste nulle pour une concentration volumique en *tert*-butanol deutéré ( $C_4D_{10}O$ ) de 51%. La mesure expérimentale du facteur de structure total du mélange isotopique de ce système binaire est illustrée à gauche de la Figure V-B-3, en comparaison avec celui du MCM vide. La figure montre que l'intensité du pic (10) rempli du mélange est diminuée seulement de moitié. L'extinction complète du pic de Bragg, n'est donc absolument pas vérifiée dans le cas de ce mélange binaire, contrairement aux cas des corps purs. Cette observation est tout à fait remarquable, car elle apporte une preuve directe que le mélange binaire ne forme pas une structure homogène au sein des pores. Ceci indique l'existence d'une distribution hétérogène de la concentration du mélange. Cette modulation de la concentration peut être associée à une structuration du liquide ou plus précisément une nanoségrégation des deux constituants dans le pore.



**Figure V-B-3:** Facteur de structure, du MCM vide (noir) et du mélange isotopique *tert*-butanol/toluène (D/H) (51/49%) en concentration volumique (rouge), mesuré en diffusion de neutrons, à la température ambiante, à gauche, et son évolution en fonction de la température, à droite.

La Figure V-B-3 à droite montre l'évolution de l'intensité de pic de Bragg du mélange isotopique en fonction de la température. Une grande variation en fonction de la température

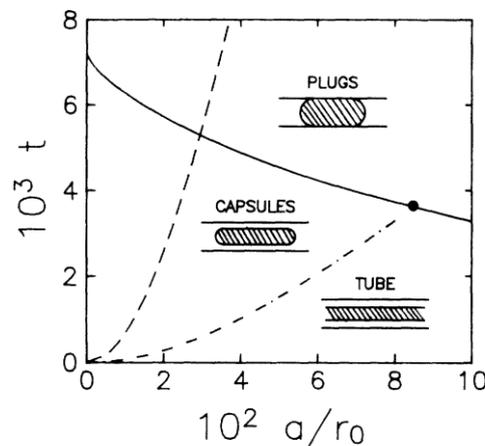
est observée avec une augmentation de l'intensité d'un facteur 2 entre 300K et 200K. Ce résultat est aussi très différent du cas des liquides purs en condition de contraste nul Tol(D/H) ou TBA(D/H), pour lesquels l'intensité est proche de zéro et ne présente qu'une très faible variation en fonction de la température.

Il est important de noter que cette nanoségrégation doit avoir une composante qui module le profil de concentration dans la direction radiale, *i.e.* perpendiculaire à l'axe des pores, pour affecter l'intensité du pic de Bragg. Un simple modulation de la concentration dans la direction parallèle à l'axe des pores donnerait éventuellement une composante diffuse supplémentaire mais n'aurait pas d'effet sur l'intensité du pic de Bragg (10) qui est indexé uniquement dans le plan perpendiculaire aux canaux.

Afin de révéler la nature de la structuration du mélange induite par confinement nous avons développé un modèle théorique. Celui-ci, décrit dans le paragraphe suivant, a pour objectif de prédire de façon quantitative l'intensité des pics de Bragg pour une structure donnée afin d'estimer la distribution de la densité au sein des pores.

### V.B.5. Modèle théorique cœur-gaine:

Différentes formes de nanostructuration de liquides binaires dans des pores cylindriques ont été prédites théoriquement.<sup>14</sup> Ces prédictions concernent le cas de mélanges présentant un domaine de non-miscibilité, ce qui n'est pas notre cas. Cependant, elles permettent d'identifier différentes structures possibles et qui peuvent être aussi pertinentes dans le cas de notre étude. Trois microstructures, qui correspondent à différents états thermodynamiques possibles, ont été envisagées: la forme dite 'capsule', la forme 'bouchon' et le forme 'tubes'.



**Figure V-B-4:** Diagramme de phase prédisant les différentes structures accessibles en fonction de la température réduite  $t$  et des inverses du rayon du pore dans le cas d'un mélange démixé dont l'un des constituants est non mouillant. D'après Liu et *al.* 14.

En diffusion de neutrons, la forme bouchon ne devrait pas avoir d'effet sur l'intensité des pics de Bragg et serait donc difficilement détectable. En effet, cette forme n'engendre pas de modulation de la concentration dans le plan (xy) perpendiculaire aux canaux dans lequel se trouvent les 2 axes cristallographiques du réseau hexagonal du MCM. Une condition permettant de détecter cette structure bouchon, hormis via l'apparition d'un signal de diffusion diffuse, serait que les positions des bouchons suivant l'axe z (leurs registres) soient corrélées d'un canal à l'autre. On aurait ainsi une structure ordonnée dans les trois dimensions de l'espace. Cependant cette solution peut être rejetée car il est fort peu probable que des interactions suffisantes existent entre les liquides présents dans deux canaux adjacents, séparés par une paroi de 1nm de silice. Au contraire les formes "capsule" et "tube" engendrent une modulation radiale de concentration, après moyenne par projection sur le plan (xy). Il est à noter que ces deux structures conduisent au même type de profil radial de concentration et seront donc indiscernables expérimentalement. Il s'agit d'un profil de type cœur-gaine, de symétrie cylindrique et caractérisé par deux domaines. Un domaine correspond à une couche périphérique, localisée à la surface du pore, de concentration et d'épaisseur homogène. L'autre domaine correspond à un tube localisé au centre du pore et présentant une autre valeur de concentration, elle-même constante à l'intérieur du tube.

Une question concerne le réalisme de ce type de structure et les paramètres qui pourraient l'engendrer. Il apparait clairement que des phénomènes interfaciaux, induits par une forte interaction de l'un des constituants avec la surface des pores sont susceptibles de conduire à une structure de ce type. En effet, conjointement aux effets géométriques induits par la forme des milieux confinés, le liquide confiné est extrêmement affecté par l'interaction des molécules avec la surface du pore.<sup>15,16,17</sup> Avec cette idée et comme on se trouve dans la situation d'une symétrie cylindrique liée à la forme des pores, une interaction préférentielle d'un des liquides avec la surface peut favoriser son adsorption à la surface. L'autre composé se retrouve de fait ségrégué dans la partie centrale du pore. Nous avons opté pour le modèle le plus simple, afin d'éliminer tout paramètre ajustable et vérifier le caractère prédictif du modèle afin d'extraire l'essentiel du phénomène physique révélé par les expériences de diffraction. Ainsi, nous avons supposé que le confinement induit une ségrégation complète des deux constituants. La fraction molaire locale passe donc de façon discrète de  $x=0$  à  $x=1$  en passant de l'une à l'autre des deux régions du modèle cœur-gaine. Le modèle le plus simple, est de supposer qu'un liquide est complètement adsorbé à la surface et que le deuxième est localisé au centre. Cette nanostructuration est connue sous le nom de modèle cœur-gaine. Cette structuration à l'échelle nanométrique pourrait être considérée comme une phase

thermodynamique en-soi, présentant une répartition non-homogène de sa concentration (et non un système biphasique) étant donné que les tailles caractéristiques mises en jeu sont comparables à celles d'une interface entre deux liquides séparés.

Il est évident que ce modèle extrêmement simplifié n'a pas vocation à reproduire de façon quantitative les données. Dans le cas d'une ségrégation interfaciale, on s'attend en effet que les concentrations dans les deux domaines ne soient pas 0 et 1, mais correspondent à des mélanges plus riches en l'un ou l'autre des constituants. Par ailleurs, l'existence d'une interface aussi abrupte entre les deux régions, à l'échelle atomique, est très simplificatrice. Cependant, ce modèle présente l'énorme avantage de n'avoir aucun paramètre ajustable, et donc d'avoir un caractère prédictif. De plus, la robustesse de ce modèle nous permettra d'extraire les éléments physiques principaux conduisant à ce phénomène de nanostructuration.

#### V.B.5.1. Méthode théorique:

L'intensité mesurée en diffusion de neutrons est proportionnelle au produit du facteur de forme de l'objet (pore) par le facteur de structure (distribution des pores), à l'échelle méso et macroscopique selon la formule:

$$I(Q) \propto P(Q).S(Q) \quad (\text{V-B-2})$$

Si on suppose maintenant qu'on a un objet de  $n$  diffuseurs occupant un volume  $V_0$  alors la densité de diffusion et sa transformée de Fourier sont:

$$n(r) = \sum_{i=1}^n \delta(\vec{r} - \vec{r}_i)$$

$$n(Q) = \sum_{i=1}^n \exp(-i\vec{Q} \cdot \vec{r}_i) \quad (\text{V-B-3})$$

Ces deux quantités varient aléatoirement suivant la position  $r$  et le vecteur de diffusion  $Q$ . Alors la densité moyenne est donnée par:  $\langle n(r) \rangle = \bar{n} = \frac{n}{V_0}$

En fait, le facteur de forme de la diffusion des particules est défini par la fonction d'auto-corrélation de la densité intégrée sur tout le volume des particules et est donnée par:

$$P(Q) = \frac{\langle n(-Q)n(Q) \rangle}{n^2} = \frac{1}{n^2} \sum_{i,j} \langle \exp[i\vec{Q} \cdot (\vec{r}_i - \vec{r}_j)] \rangle =$$

$$\int dr \int dr' \frac{\langle n(r)n(r') \rangle}{n^2} \cdot \exp[i\vec{Q} \cdot (\vec{r}' - \vec{r})] \quad (\text{V-A-4})$$

En plus, si on suppose que la forme du pore est cylindrique, alors le facteur de forme de l'objet, normalisé par le volume de particule, est exprimé par:

$$P(Q, \alpha) = \frac{scale}{V} f^2(Q, \alpha) = \frac{1}{V_{cyl}} |F|^2 \quad (V-A-5)$$

$\alpha$  est l'angle fait entre l'axe du cylindre et le vecteur de diffusion  $Q$ ,  $f$  est l'amplitude du facteur de la forme. Donc le facteur de forme d'un cylindre peut s'exprimer comme le produit de deux parties: la première est simplement la forme d'un cylindre associée à la composante de  $Q$  parallèle à l'axe de pore,  $F_{pa}$ . La deuxième concernant la partie perpendiculaire à l'axe de pore  $F_{pe}$ , dépend de la variation de la densité dans les pores. L'amplitude de facteur de forme suivant le rayon et le contenu du pore est donnée, d'après la référence 18, par :

$$F = F_{pa} \cdot F_{pe} \quad (V-A-6)$$

$$\begin{aligned} F_{pa}(Q) &= \int dz \exp(-\vec{Q} \cdot \vec{r}) = \pi \cdot R_{pore}^2 \int_{-L/2}^{L/2} \exp(iQ_{pa} \cdot z) dz \\ &= \pi R_{pore}^2 \cdot L_{pore} \cdot 2 \frac{\text{Sin}\left(Q_{pa} \cdot \frac{L_{pore}}{2}\right)}{Q_{pa} \cdot \frac{L_{pore}}{2}} \\ F_{pe}(Q) &= \left(\frac{R_{cœur}}{R_{pore}}\right)^2 (\rho_{cœur} - \rho_{gaine}) \cdot \frac{j_1(Q_{pe} \cdot R_{cœur})}{Q_{pe} \cdot R_{cœur}} \\ &\quad + \left(\frac{R_{pore}}{R_{pore}}\right)^2 (\rho_{gaine} - \rho_{matrice}) \frac{j_1(Q_{pe} \cdot R_{pore})}{Q_{pe} \cdot R_{pore}} \end{aligned}$$

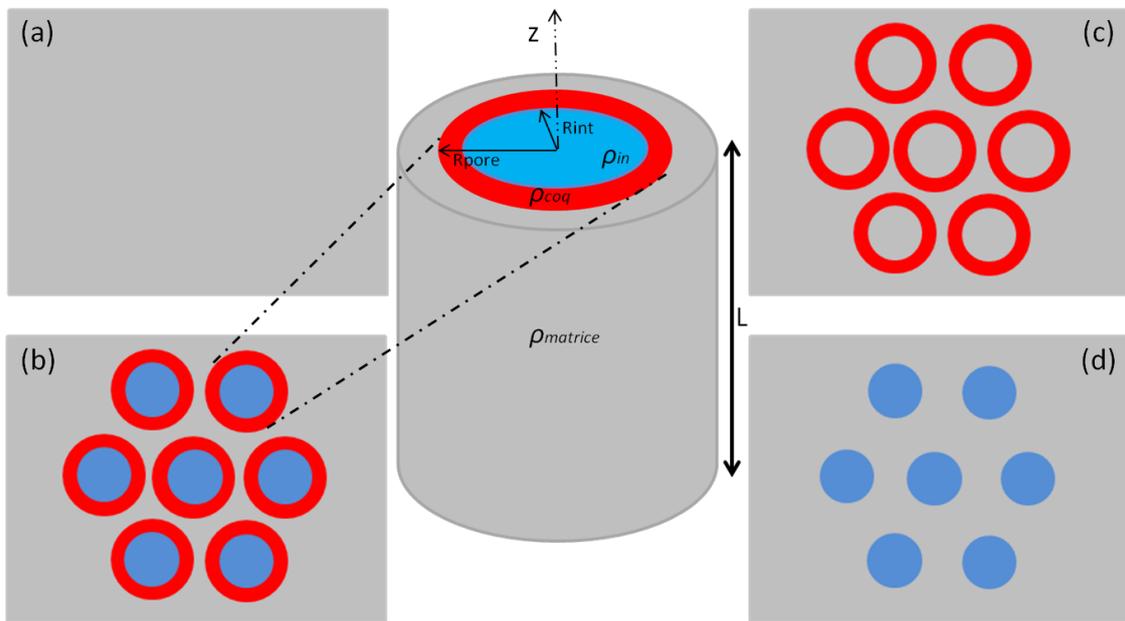
La deuxième partie correspond à la forme cœur-gaine d'un cylindre, formant d'un cœur de rayon  $R_{cœur}$  et d'une gaine d'épaisseur  $(R_{pore} - R_{cœur})$ .  $j_1(Q_{pe} \cdot R_{cœur})$  est la fonction de Bessel au premier ordre.  $\rho_{cœur}$ ,  $\rho_{gaine}$ ,  $\rho_{matrice}$  sont les densités de longueur de diffusion du cœur, gaine et de la matrice respectivement.

#### V.B.5.2. Modèle:

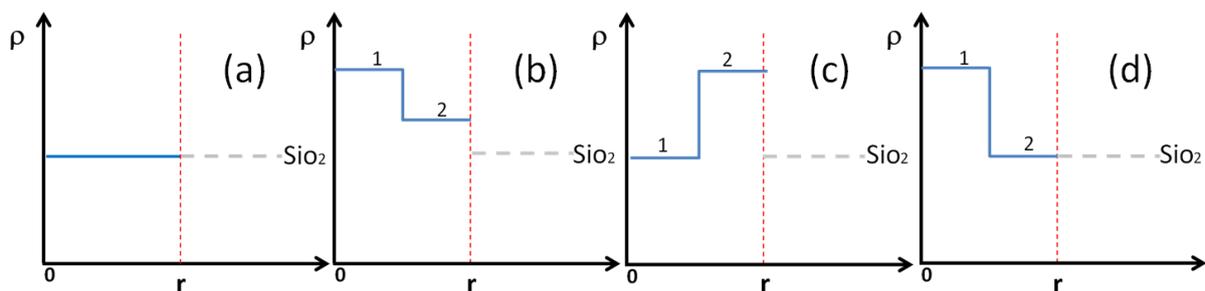
Le modèle cœur-gaine pour un cylindre est illustré dans la Figure V-B-5. Au centre, on a représenté la forme du pore par un cylindre (gris) composé de deux liquides de densités différentes, cœur (bleu) pour le liquide au centre et gaine (rouge) pour le liquide adsorbé à la surface. Les 4 schémas dans la figure représentent les différentes possibilités de structuration de liquide dans les pores pour ce modèle. La variation de contraste en fonction de la variation de la densité dans le pore est illustrée pour différentes situations: (a) en contraste nul, *i.e.* la

densité de longueur de diffusion du liquide dans les pores est équivalente à celle de la silice (gris), (b) représente le cas où les densités des constituants du liquide binaire et de la matrice sont toutes différentes, (c) et (d) sont les 2 cas symétriques pour lesquels l'un de deux liquides est en condition de contraste nul.

La Figure V-B-6 montre la distribution de la densité de longueur de diffusion de ces 4 situations. 1 et 2 sont respectivement les composants du liquide binaire ségrégués au centre et adsorbé à la surface du pore,  $r$  est le rayon du pore (surface du pore) et  $\text{SiO}_2$  est la densité de la silice.



**Figure V-B-5:** Modèle cœur-gaine d'un pore, au centre, sous forme d'un cylindre (gris) formé de deux liquides de densité différentes, cœur (bleu) et gaine (rouge). La variation de contraste en fonction de la variation de la densité de longueur de diffusion; (a) on a en contraste nul, *i.e.* densité de longueur de diffusion du liquide est équivalente à celle de la silice (paroi gris), (b) les densités des deux constituants du liquide binaire sont différentes entre elles et différent de celle de la matrice, (c) et (d) sont les 2 cas symétriques où l'un de deux liquides est en condition de contraste nul.



**Figure V-B-6:** Représentation schématique de la distribution de la densité de longueur de diffusion correspondant aux 4 cas schématisés sur la Figure V-B-5. Les liquides 1 et 2 sont respectivement situés au centre et à la surface du pore,  $r$  est le rayon du pore (surface du pore) et  $\text{SiO}_2$  est la densité de longueur de diffusion de la silice.

Dans notre expérience, nous avons mis en œuvre trois stratégies afin de comparer les prédictions de ce modèle simplifié aux résultats expérimentaux et nous les avons analysés afin de quantifier la nature de la nanostructuration des liquides binaires induite par confinement.

### **V.B.6. Fiabilité du modèle cœur-gaine à reproduire les résultats expérimentaux:**

Dans ce paragraphe, nous avons mené des mesures de diffusion de neutrons, en jouant sur la variation de contraste entre les liquides et la matrice afin de comparer les résultats expérimentaux avec les prédictions du modèle cœur-gaine. Pour cela trois types de stratégies ont été suivies: premièrement, nous avons utilisé des mélanges qui vérifient globalement la condition de contraste totale nul. Deuxièmement nous avons utilisé des mélanges pour lesquels uniquement le toluène vérifie cette condition. Enfin nous avons comparé deux mélanges symétriques de même composition chimique, de même densité de longueur de diffusion moyenne, mais pour lesquels un des constituants est un mélange isotopique en condition de contraste nul, le second étant deutéré.

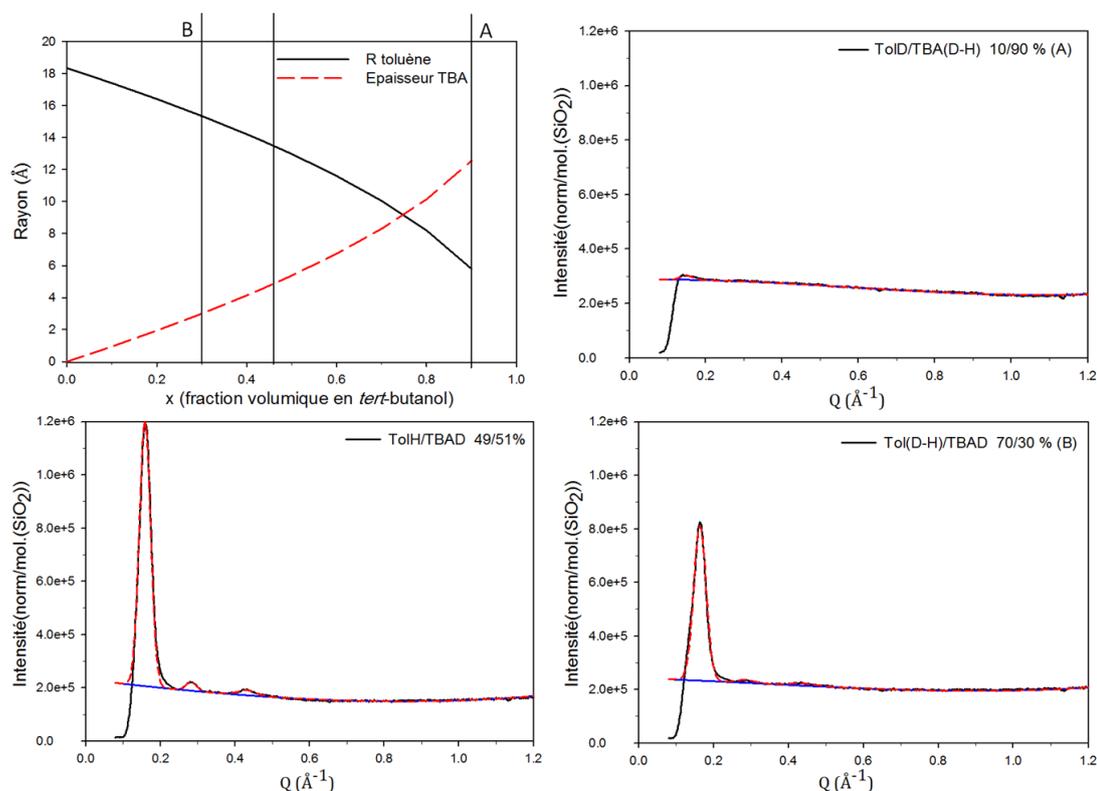
#### **V.B.6.1. Mélanges en condition de contraste nul:**

Afin de vérifier la condition de contraste nul (contrast matching CM) totale pour les mélanges des liquides hétérogènes, nous avons utilisé les différents isotopes des liquides purs, hydrogéné et deutéré. Les différents liquides utilisés sont notés dans la suite TBA(D), TBA(H), Tol(D) et Tol(H) pour le *tert*-butanol et le toluène, deutéré et hydrogéné respectivement.

On a montré, en haut, que les mélanges isotopiques des liquides purs vérifiant la condition de contraste nul conduisent effectivement à une extinction totale du pic de Bragg totale (10) du MCM. Ceci démontre qu'ils remplissent de façon homogène la porosité du MCM. Dans cette partie, nous avons utilisé trois types de mélanges binaires, dont la composition isotopique a été ajustée afin qu'ils vérifient globalement la condition de contraste nul. Afin d'explorer différentes situations possibles, nous avons sélectionné deux mélanges riches en l'un des deux constituants (TBA ou Tol) et un troisième correspondant à mélange équilibré des deux constituants.

Dans la Figure V-B-7, en haut (à gauche), on montre la variation du rayon du liquide dans le pore en fonction de la concentration en *tert*-butanol prédite par le modèle coeur-gaine. Les 3 lignes verticales représentent la position des trois mélanges et les rayons correspondant

au toluène (supposé au centre) et l'épaisseur du *tert*-butanol (supposé à la surface). Les mesures expérimentales de ces trois mélanges, sont illustrées par les autres spectres, (ligne continue noir). Les systèmes considérés (A), Tol(D)/TBA(D-H) 10/90% et (B), Tol(D-H)/TBA(D) 70/30% correspondent ont deux concentrations extrêmes. Celles-ci permettent d'obtenir l'adsorption d'une couche moléculaire à la surface ou bien un tube central de diamètre moléculaire. Afin de réaliser ces mélanges, nous avons préparé des mélanges de 3 constituants : un corps pur deutéré et l'autre TBA(D-H) ou Tol(D-H) étant lui-même un mélanges isotopique. Le troisième cas considéré, Tol(H)/TBA(D) 49/51% correspond à une composition intermédiaire.



**Figure V-B-7:** Facteur de structure expérimental des 3 mélanges binaires, vérifiant la condition contraste nul total; (A) et (B) sont les 2 cas extrêmes (à droite), le cas intermédiaire correspond à la composition 49/51%. A gauche (en haut): la variation du rayon du liquide dans le pore prédit par le modèle cœur-gaine en fonction de la concentration en *tert*-butanol. Les 3 lignes verticales représentent la position des trois mélanges et le rayon correspondant de ses constituants.

Dans tous les cas, nous observons que l'extinction des pics de Bragg de la MCM n'a pas lieu, bien que les mélanges vérifient la condition de contraste nul en moyenne. Ceci démontre à nouveau de façon indubitable l'existence d'une nanoségrégation induite par confinement. De plus, nous observons que l'intensité des différents pics de Bragg varie énormément d'un système à l'autre. Ceci conforte le fait que la géométrie des structures nanoségrégées dépend de la composition du mélange, ce qui induit différentes modulations de l'intensité des pics de

Bragg. Nous noterons que dans le cas du mélange (A) l'intensité des pics de Bragg est extrêmement faible, contrairement aux deux autres systèmes.

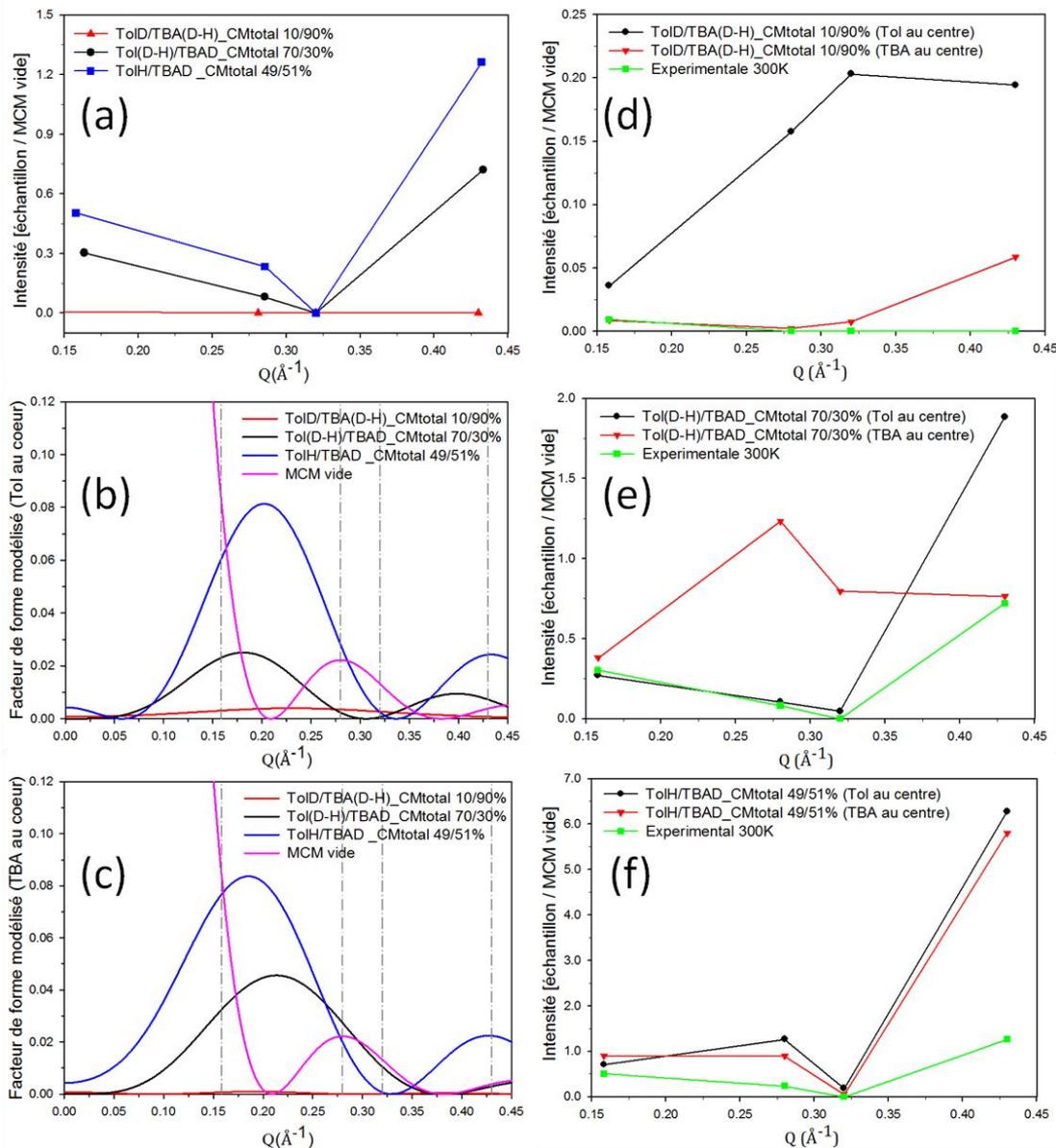
Afin d'analyser de façon quantitative les valeurs expérimentales des intensités des pics nous avons soustrait une ligne de base, mentionnée en bleu, pour les 3 mélanges. La courbe en rouge, représente l'ajustement des différentes courbes par une somme de quatre gaussiennes afin de déterminer les valeurs des intensités des pics de Bragg.

Les intensités expérimentales des 4 pics de Bragg de ces trois mélanges sont illustrées dans la Figure V-B-8, partie (a). Les intensités ont été normalisées par rapport à celles du MCM vide, afin de quantifier l'évolution relative des pics fonction de la composition du mélange. La formation d'une structuration de type cœur-gaine conduit à une modulation de l'intensité des 4 pics de Bragg par le facteur de forme du pore. Deux situations peuvent être envisagées, selon que le TBA se trouve au centre ou à la surface du pore. Le facteur de forme du pore correspondant à ces deux situations est représenté en (b) où le toluène (Tol) est au centre, et en (c) où le *tert*-butanol (TBA) est au centre. Dans ces deux figures, nous avons superposé le facteur de forme d'un cylindre de densité homogène, qui correspond au cas du MCM vide (en rose). Les valeurs de  $Q$  correspondant aux positions des pics de Bragg du MCM vide sont localisées par des lignes verticales pointillées. L'intersection des facteurs de formes modélisée avec les lignes pointillées permet de quantifier la modulation de l'intensité des pics de Bragg induite par la nanostructuration du mélange confiné. Ces intensités sont illustrées à droite, dans les parties (d), (e) et (f), pour les trois mélanges. Ces prédictions sont comparées à l'expérience en considérant les deux cas *i.e.* soit le toluène au centre ou l'inverse.

Pour le mélange (A), Tol(D)/TBA(D-H) 10/90%, l'intensité des différents pics de Bragg est trop faible par rapport aux incertitudes de la mesure pour que l'on puisse les confronter au modèle (cf. courbe rouge de la Figure V-B-8 (a)).

Le mélange Tol(H)/TBA(D) 49/51% (cf. courbe bleue de la Figure V-B-8 (a)) est celui pour lequel les intensités sont les plus grandes. En particulier l'intensité du pic le plus intense (10) vaut plus de la moitié de celui de la MCM vide, malgré le fait que le mélange soit globalement en condition de contraste nul. Les prédictions du modèle cœur-gaine sur l'intensité des 4 pics de Bragg présentent la même tendance que l'observation expérimentale (Figure V-B-8 (c)). Une signature particulièrement intéressante de cette structuration est l'extinction totale du troisième pic de Bragg alors qu'au contraire l'intensité du quatrième pic de Bragg est plus grande après confinement du mélange en condition de contraste nul que pour la matrice vide. Ce comportement s'explique bien par le modèle qui prédit l'annulation

du facteur de forme à la position du troisième pic de Bragg et la présence d'un maximum d'intensité à la position du quatrième (cf. courbe bleue de la Figure V-B-8 (c)). Il est à noter que les intensités prédites surestiment les valeurs expérimentales, ce qui peut être incriminé à la simplicité du modèle. Nous avons testé les prédictions de deux configurations, correspondant respectivement à l'adsorption préférentielle du TBA ou du Tol à la surface. Les prédictions du modèle sont pratiquement égales dans ces deux situations. Pour la concentration 49/51% du mélange Tol(H)/TBA(D), les résultats sont donc effectivement en accord avec une structuration cœur-gaine, mais le modèle n'est pas discriminant en ce qui concerne la nature du liquide adsorbé préférentiellement à la surface.



**Figure V-B-8:** (a) Intensités expérimentales des pics de Bragg du MCM remplis des 3 mélanges, vérifiant la condition de contraste nul moyen, normalisées par celles du MCM vide. (b),(c) prédictions des facteurs de formes du MCM vide et rempli des 3 mélanges en supposant une adsorption préférentielle du TBA (b) ou du Tol (c). Comparaison des intensités mesurées et prédites pour les trois mélanges (d), (e) et (f).

Le mélange Tol(D-H)/TBA(D) 70/30% semble permettre de lever cette ambiguïté. Dans le cas où le TBA serait à la surface, le modèle prédit une annulation du facteur de forme à  $Q=0.30\text{\AA}^{-1}$  (cf. courbe noire de la Figure V-B-8 (b)) conduisant une extinction quasi complète des second et troisième pics de Bragg. On contraire, dans la situation symétrique où le Tol serait à l'interface, le modèle prédit que ces deux pic de Bragg seraient aussi intenses que pour la MCM vide (cf. courbe noire de la Figure V-B-8 (c)). La comparaison de l'intensité des quatre pics de Bragg avec l'expérience (cf. Figure V-B-8 (e)) démontre que cette structuration induit une ségrégation préférentielle du TBA à l'interface, le toluène étant préférentiellement au centre du pore.

#### V.B.6.2. Mélanges dont le toluène est en condition contraste nul :

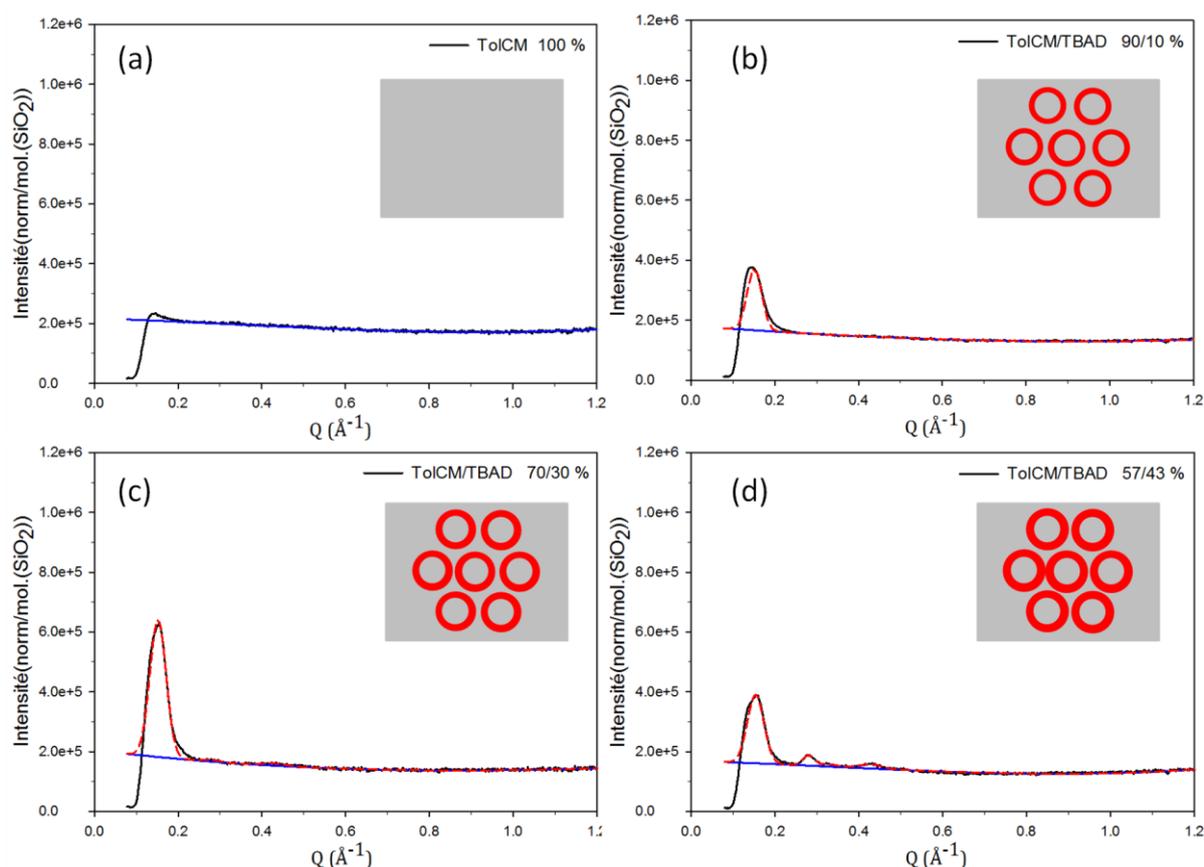
Le modèle cœur-gaine a été essayé dans le cas des mélanges vérifiant la condition de contraste nul. On a trouvé pour la composition du mélange (B) que ce modèle permet de discriminer entre le cas du toluène au centre et le cas inverse. Ce modèle est aussi en accord avec les résultats obtenus dans la composition intermédiaire (C), mais il ne permet pas de discriminer entre les deux configurations possibles.

Dans cette partie, nous avons mis en œuvre une deuxième stratégie dans l'objectif de confirmer la nature de la nanostructure. Dans ce cas nous avons considéré des mélanges tels qu'un des deux constituants vérifie la condition de contraste nul et le deuxième est constituant est deutéré. Dans cas, seul le deuxième constituant contribuera au signal de diffraction.

Dans la première section de cette partie, on va considérer un mélange isotopique de toluène vérifiant la condition de contraste nul. Sa composition isotopique a été validée par l'extinction totale des pics de Bragg lorsqu'il est confiné dans la MCM (voir section V-B-3).

Le facteur de structure expérimental du toluène en contraste nul pur (TolCM 100 %) ainsi que des trois mélanges avec différentes concentrations en *tert*-butanol deutéré (D),  $x = 10, 30$  et  $43\%$  sont illustrés sur la Figure V-B-9. La variation de la densité de longueur de diffusion dans le cadre du modèle cœur-gaine entre les différentes régions nanoségréguées est schématisée en encart pour chaque concentration en supposant que le TolCM est au centre (cœur) et le TBA à la surface (gaine). Le *tert*-butanol, schématisé en rouge, présente une densité de longueur de diffusion différente de la paroi du pore (en rouge). Le toluène TolCM et la silice ont la même densité de longueur de diffusion, schématisée en (gris). La mesure expérimentale montre des modulations de l'intensité des différents pics de Bragg qui varient pour les différentes concentrations. Une fois de plus, ce résultat démontre l'existence du

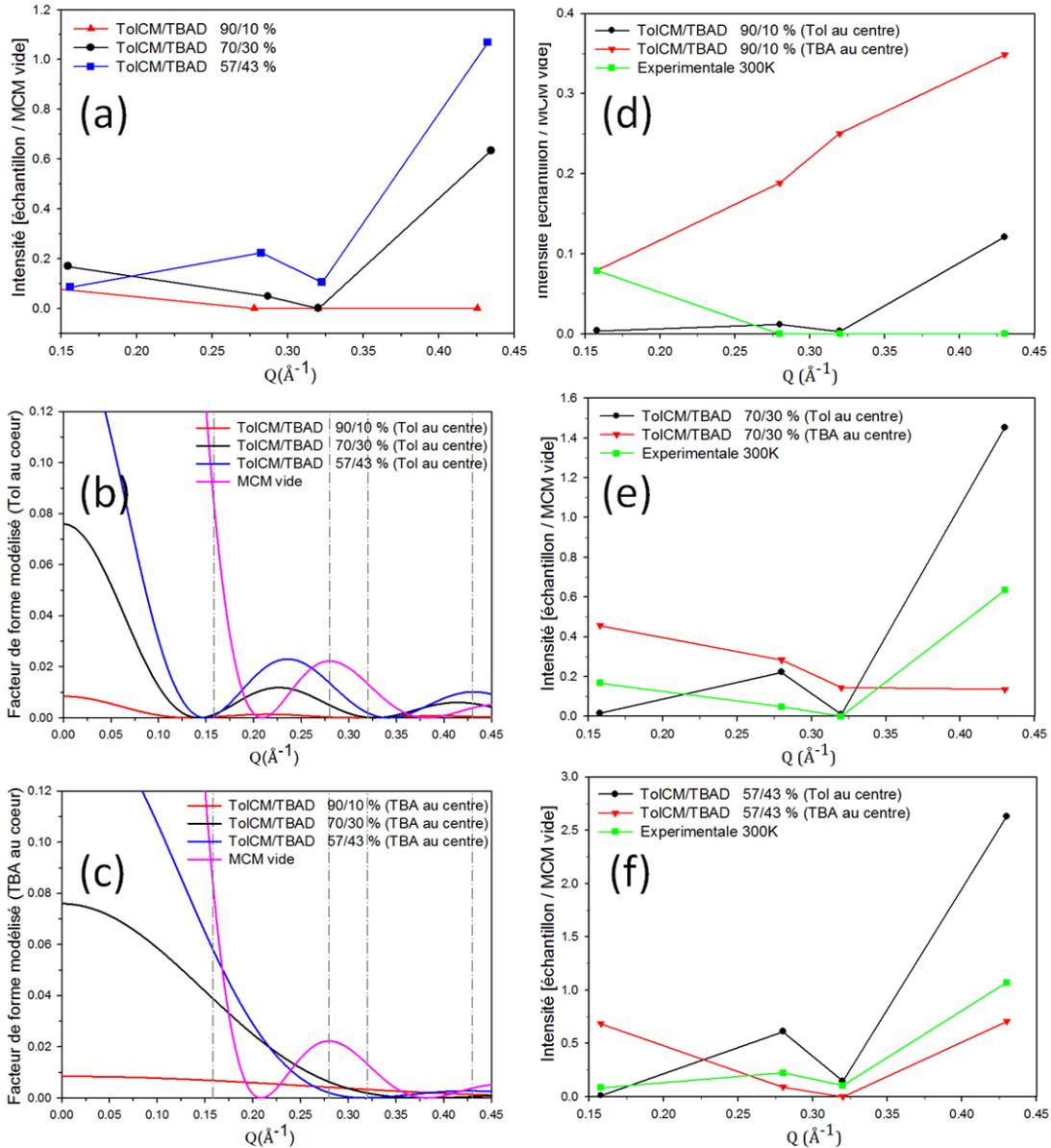
phénomène de nanoségrégation, puisqu'un mélange homogène conduirait à une variation des 4 pics de Bragg par un même facteur correspondant à la valeur du contraste isotopique moyen. La figure (a) montre une extinction complète de tous les pics de Bragg, permettant de valider la composition du mélange isotopique de toluène TolCM vérifiant la condition de contraste nul. A mesure que l'on augmente la concentration en TBA(D), on voit apparaître le premier pic de Bragg (10) (à partir de 10% de TBA(D)), puis les deuxième et quatrième pics de Bragg (à partir de 30% de TBA(D)) alors que le troisième pic de Bragg n'est observé que pour une concentration de 43% de TBA(D). Les valeurs des intensités des pics expérimentaux ont été obtenues à partir d'une ligne de base (en bleu dans la Figure V-B-9). L'ajustement du spectre par 4 gaussiennes afin de déterminer les valeurs des intensités des pics de Bragg est représenté en rouge.



**Figure V-B-9:** Facteur de structure expérimental d'un mélange isotopique de toluène (TolCM) vérifiant la condition de contraste nul, mélangé à du *tert*-butanol deutéré (TBA(D)), pour 4 fractions volumiques du binaire TolCM/TBA(D). Encart: représentation schématique du modèle cœur-gaine correspondant.

La Figure V-B-10 montre les intensités expérimentales des pics de Bragg, normalisées à celles correspondant au MCM vide dans la partie (a). Sur les figures (b) et (c) sont représentés les facteurs de forme du pore selon le modèle cœur-gaine en supposant que le toluène (TolCM) ou le *tert*-butanol se trouve respectivement au centre du pore. Les intensités des pics

de Bragg prédites par le modèle, normalisées à celle du MCM vide, sont illustrées dans les figures (d), (e) et (f) pour les trois concentrations de mélanges et comparées aux résultats expérimentaux.



**Figure V-B-10:** (a) Intensités expérimentales des pics de Bragg du MCM remplis des 3 mélanges, dont le toluène vérifie la condition de contraste nul, normalisées par celles du MCM vide. (b),(c) prédictions des facteurs de formes du MCM vide et remplis des 3 mélanges en supposant une adsorption préférentielle du TBA (b) ou du Tol (c). Comparaison des intensités mesurées et prédites pour les trois mélanges (d), (e) et (f).

Les intensités des pics de Bragg pour les mélanges, TolCM/TBA(D) 90/10% et TolCM/TBA(D) 70/30%, sont extrêmement faibles par rapport aux incertitudes expérimentales (hormis pour le pic (10)), ce qui ne nous a pas permis de discriminer de façon fiable entre les différentes structurations possibles. Par contre, pour le mélange TolCM/TBA(D) 57/43%, les 4 pics de Bragg sont suffisamment visibles pour une

confrontation aux prédictions du modèle. Dans ce cas, les deux types de structuration possibles du modèle donnent des prédictions très différentes. Dans le cas d'une adsorption préférentielle du toluène à la surface, il prédit en particulier une intensité relative importante pour le premier pic, et l'observation des 4 pics. Au contraire, dans le cas d'une adsorption préférentielle du *tert*-butanol, il prédit une intensité beaucoup plus faible pour le premier pic, une extinction totale du troisième pic et un quatrième pic très intense par rapport à celui du MCM vide. D'après la comparaison, entre ces deux prédictions et les intensités expérimentales (cf. figure f), le modèle cœur-gaine avec adsorption préférentielle du *tert*-butanol à la surface conduit à une meilleure prédiction.

V.B.6.3. Mélanges symétriques dont l'un des constituants est en condition contraste nul :

Cette troisième stratégie nous a permis d'atteindre un niveau supérieur dans la qualité du test des prédictions du modèle cœur-gaine et dans la validation de la nature de la nanostructure induite par le confinement. L'objectif de cette approche a été de pouvoir tendre vers une interprétation formelle de la structure du mélange, en éliminant toute erreur systématique éventuelle d'origine expérimentale. Pour cela, nous avons considéré deux mélanges *tert*-butanol/toluène de même composition chimique (57/43%), qui ont été confinés dans du MCM en suivant exactement le même protocole. La seule différence entre ces deux mélanges est leur composition isotopique. Nous nous assurons ainsi que ces deux mélanges forment exactement la même nanostructure sous confinement, les effets isotopiques étant négligeables. Dans le premier cas, le *tert*-butanol vérifie la condition de contraste nul (TBACM) et le toluène est deutéré (Tol(D)). Dans le second système, c'est l'inverse (mélange TBA(D)/TolCM). Ces deux systèmes vérifient une troisième condition essentielle: leur densité de longueur de diffusion moyenne est la même. Cette dernière condition ne peut être vérifiée que pour une seule composition chimique, que nous avons calculée, et qui correspond à un rapport Tol/TBA de 57/43%.

La Figure V-B-11 montre la mesure expérimentale du facteur de structure de ces deux mélanges symétriques. La figure (a) correspond au mélange Tol(D)/TBACM 57/43% et la figure (d) au mélange TolCM/TBA(D) 57/43%. La représentation schématique de la nanostructuration du liquide dans le pore est illustrée dans l'encart dans le cas d'une structure de type cœur-gaine avec adsorption préférentielle du *tert*-butanol à la surface. Dans les deux

cas, seul un des deux constituants contribue au signal de diffraction, le toluène en bleu dans le premier cas, le *tert*-butanol en rouge dans le second.

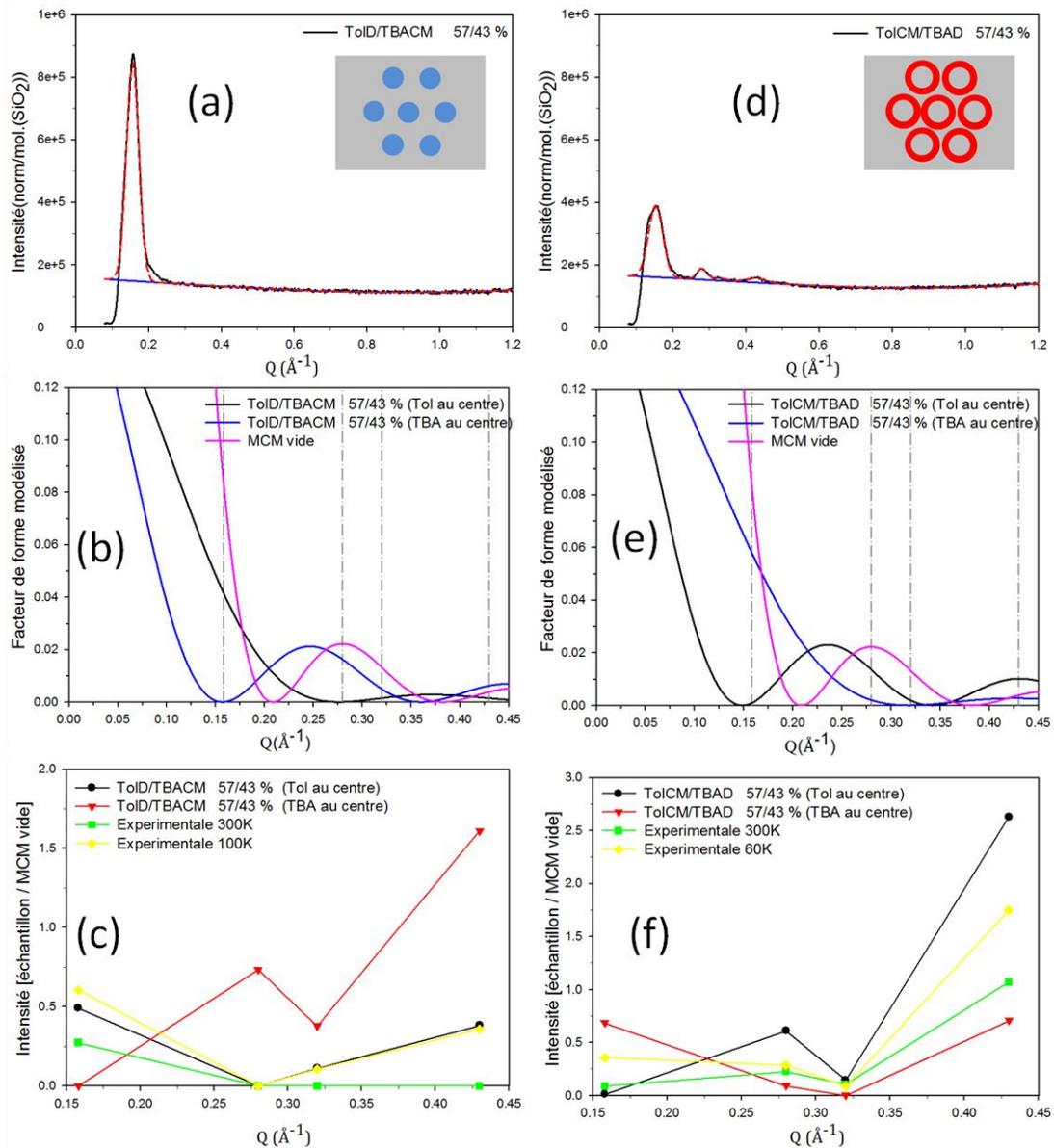
La première observation tout à fait remarquable est que les deux spectres sont totalement différents. Les deux mélanges ayant la même composition chimique et la même longueur de diffusion moyenne, cette différence ne peut avoir pour seule origine qu'une distribution différente des isotopes dans les pores. Ceci confirme l'existence d'une modulation radiale de la concentration *tert*-butanol/toluène, et donc l'existence d'une nanoségrégation des deux constituants. Le facteur de structure du composé Tol(D)/TBACM présente un premier pic de Bragg intense, alors que les autres ordres de diffraction sont pratiquement éteints. Au contraire, le facteur de structure du composé TolCM/TBA(D) présente un premier pic de Bragg faible, les second et quatrième pics de diffraction étant très intenses, et le troisième pratiquement absent.

Dans les figures (b) et (e), nous montrons les facteurs de forme prédits par le modèle cœur-gaine pour ces deux mélanges, en considérant les cas d'une adsorption préférentielle du toluène et du TBA, comparés au facteur de forme du MCM vide. Les positions des 4 pics de Bragg du MCM sont localisées par des lignes pointillées. Considérons le cas du mélange Tol(D)/TBACM avec une adsorption préférentielle du TBA, présenté sur la figure (b). Le facteur de forme prédit un premier pic de Bragg intense. De plus, il présente une deuxième oscillation de très faible amplitude qui s'étale de 0.27 à 0.45 Å<sup>-1</sup>. Cette forme particulière du facteur de forme est responsable de la disparition des 3 pics de Bragg d'ordre les plus élevés (11), (20) et (21) observée expérimentalement. Au contraire, l'hypothèse d'une adsorption préférentielle du toluène conduirait à l'observation d'un premier pic de Bragg peu intense et l'observation de réflexions d'ordre plus élevé intenses.

Considérons désormais le cas du mélange symétrique TolCM/TBA(D) avec à nouveau la même hypothèse d'une adsorption préférentielle du TBA présenté sur la figure (e). Cette fois-ci, le facteur de forme s'annule à proximité des premier et troisième pics de Bragg et est particulièrement intense dans la région des second et quatrième pic de Bragg. Le modèle prédit que le quatrième pic de Bragg puisse même être plus intense que pour le MCM vide. Cette modulation, très différente du système précédent, est elle aussi en accord avec le spectre expérimental présenté sur la figure (d). Il est à noter que l'hypothèse inverse, d'une adsorption préférentielle du toluène à la surface est à nouveau en désaccord avec l'expérience.

Les évolutions relatives des intensités prédites et mesurées des quatre pics de Bragg pour ces deux systèmes sont représentées sur les figures (c) et (f), respectivement. Nous avons

considéré les deux situations, toluène ou *tert*-butanol au centre, représentées par les courbes noires et rouge respectivement. Ces deux figures synthétiques montrent que l'hypothèse d'une adsorption préférentielle du *tert*-butanol à la surface, le toluène étant ségrégré au centre est la plus à même de décrire les inversions de modulation de l'intensité des pics de Bragg observées pour les deux différents mélanges isotopiques.



**Figure V-B-11:** (a), (d) Facteurs de structure expérimentaux de MCM remplis des 2 mélanges de même composition chimique et densité de longueur de diffusion dont l'un des constituants vérifie la condition de contraste nul. (b), (e) prédictions des facteurs de formes du MCM vide et remplis des 2 mélanges. (c), (f) Comparaison des intensités mesurées à deux températures et prédites pour les 2 mélanges.

L'obtention d'un accord quantitatif n'est pas l'objectif de ce modèle prédictif, sans paramètre ajustable, mais ayant des hypothèses simplificatrices trop contraignantes. Il est en effet probable que la séparation des deux constituants ne soit que partielle, avec deux régions

plus riches en l'un ou l'autre des composés, séparées par une interface graduelle plutôt qu'abrupte comme le suppose ce modèle. Il est cependant intéressant de noter les résultats de mesures effectuées à plus basse température (60 et 100K). Il apparaît dans ce cas que les intensités expérimentales tendent à se rapprocher des valeurs prédites. Ceci suggère que le profil de concentration se rapproche d'une structure cœur-gaine totalement séparée à basse température. Ceci est en effet concevable puisqu'à basse température, le rôle des interactions interfaciales *tert*-butanol/silice et *tert*-butanol/toluène prend le dessus sur les fluctuations de concentrations et le désordre structural induits par l'agitation thermique.

### **V.B.7. Conclusion (Partie B):**

L'intensité mesurée en diffusion de neutrons, à petite valeur de  $Q$ , est reliée au facteur de structure du MCM multiplié par le facteur de forme de l'objet à l'échelle mésoscopique. Sous confinement, le facteur de structure du MCM présente quatre pics de Bragg à des valeurs de  $Q$  bien déterminées qui reflètent l'ordre cristallin hexagonal des positions des pores. L'intensité de ces pics de Bragg est modulée par le facteur de forme qui reflète la nanostructuration du mélange dans les pores, associée à une modulation radiale de sa concentration.

Nous avons mis en œuvre trois stratégies différentes, s'appuyant sur les effets de contraste isotopique, pour mettre en évidence et caractériser un phénomène de structuration du mélange induit par le confinement. En appliquant la méthode de contraste nul, nous avons vérifié l'extinction des pics de Bragg pour les corps purs, toluène et *tert*-butanol. Au contraire, dans le cas moins standard d'un mélange binaire vérifiant en moyenne la condition de contraste nul, nous avons montré que cette extinction totale des pics de Bragg n'a pas lieu. Il s'agit de la première indication de l'existence de la ségrégation des constituants dans le pore. Afin d'étudier la nature de cette ségrégation, nous avons comparé l'ensemble des résultats expérimentaux à la prédiction d'un modèle simplifié, pour lequel on suppose une séparation complète des constituants à l'intérieur des nanocanaux, conduisant à des structures concentriques tubulaires de type cœur-gaine.

Deux autres approches originales ont été ensuite mises en œuvre afin d'enrichir notre analyse. Nous avons d'une part utilisé des mélanges dont l'un des constituants seulement vérifie la condition de contraste nul. D'autre part, nous avons analysé le cas d'un couple de mélanges pour une valeur particulière de la concentration, telles qu'ils aient la même composition chimique, même densité de longueur de diffusion mais soit symétrique du point de vue du constituant vérifiant la condition de contraste nul.

La comparaison entre les prédictions du modèle cœur-gaine et l'ensemble de ces résultats expérimentaux démontre l'existence d'une ségrégation radiale. Dans le cas de mélanges équilibrés en l'un et l'autre des constituants (i.e. entre 30 et 70%), nous pouvons conclure que cette ségrégation est induite par une adsorption préférentielle du tert-butanol à la surface du pore. Dans le cas de mélanges très riches en l'un des constituants (typiquement 10/90%), les résultats démontrent l'existence d'une ségrégation mais les intensités des pics de Bragg sont trop faibles pour valider de façon univoque cette interprétation. La mesure en température pour tous les mélanges (illustrée dans ce manuscrit pour seulement deux mélanges) démontre que le système se rapproche de plus en plus du modèle simplifié à basse température. Cette structuration s'apparenterait alors à une nanodémixtion induite par l'interface, bien que le mélange tert-butanol/toluène soit macroscopiquement miscible en toutes proportions. Ce phénomène est très probablement induit par une interaction préférentielle, par le biais de liaisons hydrogène entre le tert-butanol et les groupements hydroxyle du pore de silice hydrophile.

Des phénomènes de ségrégation à la surface de milieux poreux ont été observés pour des mélanges confinés qui présentent un domaine biphasique en volume.<sup>16,17,18</sup> Cependant, il s'agit à notre connaissance de la première observation expérimentale d'un phénomène analogue pour un mélange miscible. Par ailleurs, nous avons employé différentes approches, utilisant toute la richesse offerte par les effets de contraste isotopique en diffraction de neutrons ainsi que des matrices dont la porosité présente un ordre cristallin permettant ainsi d'atteindre un niveau de description qui n'avait pas été exploré dans la littérature, même pour des systèmes biphasiques. Nous anticipons que les résultats obtenus par cette approche puissent ouvrir de nouvelles voies d'études de fluides complexes sous confinement.

## **Conclusion:**

En conclusion générale de ce chapitre, nous proposons de faire une synthèse des implications principales de cette étude structurale. La microstructuration de liquides formateurs de liaison hydrogène résulte d'un équilibre entre interactions hydrophobes et hydrophiles.<sup>19</sup> Le choix du *tert*-butanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C-OH) nous a permis de décrire différents niveaux d'organisation dans le cas d'un système prototype. Les organisations obtenues peuvent être modulées, voire contrôlées, à différentes échelles (association par liaison H, clusters supermoléculaires, corrélations interclusters, modulation mésoscopique de la concentration) par une perturbation de l'équilibre entre ces interactions, soit par l'ajout d'un composé aprotique, soit par l'effet du confinement et de l'interaction avec la surface d'une matrice poreuse.

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons montré dans quelle mesure l'ajout d'un diluant aprotique perturbe les corrélations spatiales entre entités supermoléculaires présentes sous la forme de clusters de quelques molécules. La diffraction de neutrons permet d'accéder à une signature unique de ces corrélations, sous la forme d'un prépic dans le facteur de structure. Se plaçant à cette échelle supermoléculaire, nous avons discuté l'influence du confinement géométrique (effet de volume exclus) et de l'interaction liquide matrice (terme croisé) sur la persistance de cet ordre local et son étude possible par l'analyse du facteur de structure de mélanges confinés.

Dans la deuxième partie, nous avons montré qu'un phénomène de structuration spontanée apparaît à une échelle de taille supérieure (mésoscopique) sous confinement. Ce phénomène de nanoségrégation des constituants à l'intérieur des nanocanaux conduit à des structures concentriques tubulaires de type cœur-gaine. Cette modulation de la concentration du mélange s'apparente à une nanodémixtion induite par les interactions préférentielles d'un constituant (*tert*-butanol) avec l'interface. Ce résultat ouvre un champ original par rapport aux études de binaires confinés qui se sont focalisées classiquement sur les effets de mouillage sur les fluctuations de concentration pré-transitionnelles à l'approche d'une séparation de phase ou bien sur l'existence de structures d'équilibres mésostructurées dans le domaine biphasique d'un mélange non-miscible. Dans cette optique, nous avons montré que l'utilisation des effets isotopiques en diffraction de neutrons, combinée à l'utilisation de matrices poreuses organisées, permettant d'atteindre un niveau de description unique.

Expérimentalement, plusieurs perspectives peuvent être envisagées. Il peut être particulièrement intéressant de changer la nature de l'interaction du mélange avec la surface

pore, soit en utilisant des matrices hydrophobes au lieu d'hydrophiles, soit en remplaçant le solvant aprotique par un liquide hydrophile comme l'eau. Une étude des longueurs caractéristiques pertinentes, associées à la stabilité de cette organisation cœur-gaine, pourrait être menée en changeant de façon contrôlée le diamètre des pores (en utilisant d'autres types de MCM ou d'autres familles de matériaux comme les SBA-15 par exemple).

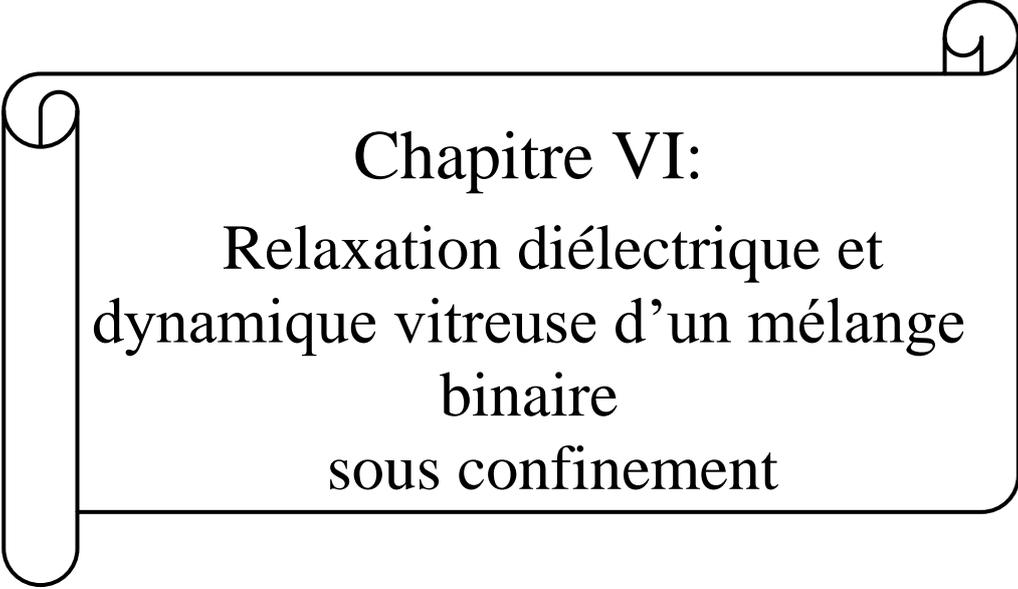
Finalement, nos mesures à basse température ont montré que cette organisation était résistante à la survenue d'une éventuelle cristallisation, permettant ainsi de poursuivre leur étude dans les domaines de surfusion du mélange. Il nous paraît donc intéressant de compléter l'étude structurale de ces nanophases par une étude de leur dynamique. Cette perspective fait l'objet du chapitre suivant, dans lequel nous présentons une étude de la dynamique relaxationnelle et de la transition vitreuse par spectroscopie diélectrique et diffraction de neutrons.

Références :

---

- 1 J. G. Powles, *Advances in Physics* **22**, 1 (1973).
- 2 D. Morineau, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **118**, 9389 (2003).
- 3 A. K. Soper, F. Bruni, and M. A. Ricci, *Journal of Chemical Physics* **109**, 1486 (1998).
- 4 A. K. Soper, in *Hydrogen-Bonded Liquids*, NATO Advanced Study Institute, Series C: Mathematical and Physical Sciences, edited by J. C. Dore and J. Teixeira (Kluwer Academic, Dordrecht, 1991), Vol. 329, p. 147.
- 5 D. Morineau, R. Guégan, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **121**, 1466 (2004).
- 6 D. Morineau and C. Alba-Simionesco, *Journal of Physical Chemistry Letters* **1**, 1155 (2010).
- 7 H. H. Paalman and C. J. Pings, *Journal of Applied Physics* **33**, 2635 (1962).
- 8 I. A. Blech and B. L. Averbach, *Physical Review* **137**, 1113 (1965).
- 9 D. Morineau and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **109**, 8494 (1998).
- 10 G. Placzek, *Physical Review* **86**, 377 (1952).
- 11 C. Alba-Simionesco, G. Dosseh, E. Dumont, B. Geil, D. Morineau, B. Frick, V. Teboul, and Y. Xia, *European Physical Journal E* **12**, 19 (2003).
- 12 A. Ghoufi, I. Hureau, R. Lefort, and D. Morineau, *Journal of Physical Chemistry C* **115**, 17761 (2011).
- 13 D. Morineau, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **117**, 8966 (2002).
- 14 A. J. Liu, D. J. Durian, E. Herbolzheimer, and S. A. Safran, *Physical Review Letters* **65**, 1897 (1990).
- 15 I. Marković, R.H. Ottewill, *Colloid and Polymer Science* **264**, 65 (1986).
- 16 F. Formisano, and J. Teixeira, *European physical Journal E* **1**, 1 (2000).
- 17 S. Schemmel, G. Rother, H. Eckerlebe, and G. H. Findenegg, *Journal of Chemical Physics* **122**, 244718 (2005).
- 18 R. Lefort, J-L. Duvail, T. Corre, Y. Zhao and D. Morineau, *European physical Journal E* **34**, 71 (2011).
- 19 D. Chandler, *Nature* **437**, 640 (2005).





Chapitre VI:  
Relaxation diélectrique et  
dynamique vitreuse d'un mélange  
binaire  
sous confinement



## Chapitre VI :

### *Relaxation diélectrique et dynamique vitreuse d'un mélange binaire sous confinement.*

#### **Introduction:**

Dans les chapitres précédents, on a présenté la partie structurale du mélange binaire (*tert*-butanol/toluène) en volume et sous confinement. Dans ce chapitre, on va présenter nos résultats sur la partie concernant la dynamique moléculaire. En effet, la dynamique du liquide dans les milieux de taille nanométrique est différente par rapport au même système en volume. Un domaine de recherche initié à la fin des années 1990 et qui connaît un très fort intérêt actuellement concerne l'effet du confinement sur la dynamique de liquides moléculaires surfondus et la transition vitreuse. Du point de vue fondamental, un des objectifs principaux de ces études est d'utiliser les effets de taille finie et d'interaction de surface induits par le confinement afin de mieux comprendre l'origine du ralentissement de la dynamique relaxationnelle des liquides à l'approche de la transition vitreuse. Il s'agit en particulier d'identifier le caractère coopératif à l'échelle de plusieurs nanomètres de cette dynamique.

La mesure de l'évolution thermique de la densité par diffraction, de la transition vitreuse calorimétrique<sup>1,2,3,4</sup> ainsi que des propriétés diélectriques<sup>5,6,7</sup> comptent parmi les méthodes les plus pertinentes et largement utilisées afin d'étudier l'effet de confinement sur les mouvements des molécules dans les nanocanaux.

Dans la première partie de ce chapitre, on va étudier l'évolution de la dynamique rotationnelle de liquides sous confinement en utilisant la spectroscopie diélectrique à large bande ( $10^{-2}$  Hz-1MHz). Nous avons considéré deux paramètres: l'effet taux de remplissage dans le cas du n-butanol, et l'effet de la concentration dans le cas d'un mélange binaire (*tert*-butanol/toluène) pour des pores saturés.

## Chapitre VI:

### Relaxation diélectrique et dynamique vitreuse d'un mélange binaire sous confinement

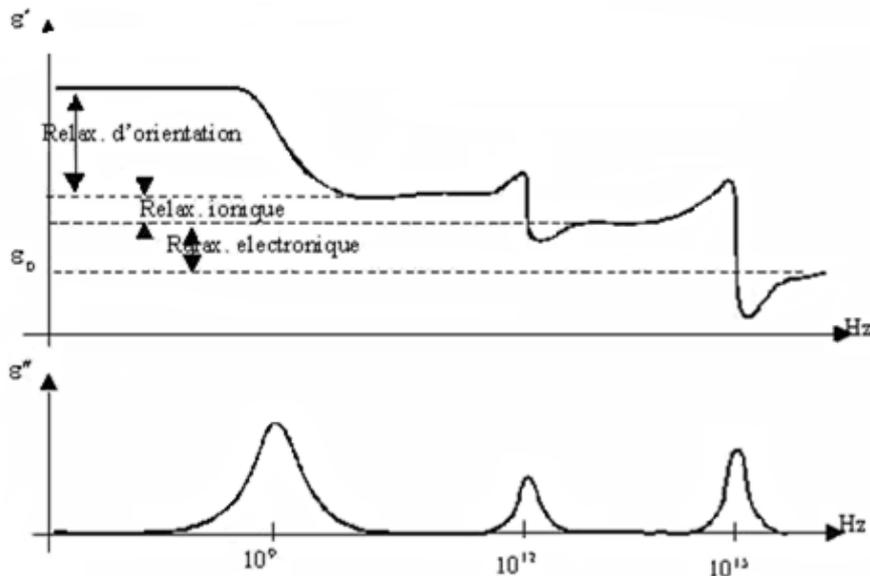
Dans la deuxième partie, on va étudier l'évolution de la densité moyenne du liquide sous confinement en fonction de la température par des expériences de diffraction de neutrons. Ceci nous a permis en particulier de discuter des effets de confinement sur la transition vitreuse.

## VI.A. Partie A: Dynamique par spectroscopie diélectrique:

### VI.A.1. Principe et théorie:

#### VI.A.1.1. Principe:

La spectroscopie diélectrique est basée sur la mesure de la polarisation induite, sous l'effet d'un champ électrique, d'un matériau diélectrique en fonction de la fréquence de variation du champ. La polarisation est l'alignement des dipôles du milieu diélectrique selon une direction privilégiée après l'application d'un champ électrique. Différentes types de polarisations peuvent se présenter durant la mesure diélectrique, correspondant à l'existence de dipôles induits ou permanents (cf. Figure VI-A-1). L'origine des dipôles induits est généralement de deux types: électronique, due au déplacement des nuages électroniques par rapport à leurs centres de gravité (noyaux) sous l'application d'un champ électrique; ionique qui survient lors d'un déplacement d'atomes chargés les uns par rapport aux autres. Ces deux polarisations sont très rapides, de l'ordre de  $10^{-15}$  secondes et  $10^{-12}$  secondes. L'autre type de polarisation est associé à l'existence de moments dipolaires permanents portés par des associations de molécules, ou localisés sur certains groupements de la molécule. Sous l'action d'un champ électrique, ces polarisations mettent en jeu des mouvements de réorientation de molécules ou de parties de molécules.



**Figure VI-A-1:** Représentation schématique de différentes modes de relaxations diélectriques, électronique, ionique, et relaxation d'orientation (dipolaire).

Le mouvement global ou local de la molécule, i.e. le mouvement d'un ou tous les dipôles des molécules, permet de déterminer les propriétés dynamiques du liquide moléculaire. Ce

mouvement est une réaction à l'application d'un champ électrique externe modulé dans le temps, suivant une direction bien déterminée. Ce type de mouvement est effectué avec un temps caractéristique ( $\tau$ ) dénommé temps de relaxation diélectrique orientationnel. Le temps de relaxation d'un milieu dépend des propriétés physiques internes propres au liquide (viscosité, densité) et des conditions externes appliquées (température, champ électrique, pression...). Il peut varier de plusieurs ordres de grandeurs, de 100ps à 100s. La très grande couverture spectrale de la spectroscopie diélectrique permet de suivre son évolution sur une gamme étendue et donne accès à la dynamique réorientationnelle du système dans des conditions très variées.

### VI.A.1.2. Théorie:

Le champ électrique est généré par l'application d'une tension électrique aux bornes des deux électrodes situées à une distance ( $d$ ) l'un par rapport à l'autre, associés comme les conducteurs d'un condensateur.

La tension électrique appliquée est reliée à la partie diélectrique du système par:

$$Z^* = \frac{U^*}{I^*} = -\frac{i}{\omega C_p^*} \quad (\text{VI-A-1})$$

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - i\varepsilon'' = \frac{C_p^*}{C_0} \quad (\text{VI-A-2})$$

$Z^*$  est l'impédance imaginaire de l'échantillon déduit du courant électrique, selon la loi d'Ohm, mesurée après l'application d'une tension aux bornes des électrodes; elle est reliée directement à la capacité imaginaire de l'échantillon selon l'équation (VI-A-1). Cette dernière est proportionnelle à  $\varepsilon^*$  selon l'équation (VI-A-2),  $C_0$  est la capacité vide mesurée dans la même géométrie des électrodes planes espacées de la distance  $d$ .

Le champ électrique est appliqué pour une large gamme de fréquence afin de déterminer la fréquence ( $\omega=2\pi f$ ) équivalente au temps caractéristique, nécessaire pour retourner le système à son état d'équilibre. La relation entre le champ appliqué et la réponse du milieu est donnée par:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \cdot \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon^* \varepsilon_0 \cdot \vec{E} \quad (\text{VI-A-3})$$

Le déplacement diélectrique  $\vec{D}$  est l'effet du champ électrique sur l'échantillon,  $\varepsilon_0$  la permittivité du vide,  $\vec{E}$  le champ électrique appliqué,  $\vec{P}$  le champ de polarisation qui désigne la

densité de moments dipolaires volumique et enfin  $\epsilon^*$  la constante complexe diélectrique. La permittivité complexe est composée de deux parties: la partie réelle est due à la propriété diélectrique normale de l'échantillon. La partie imaginaire est due à la dissipation de l'énergie par l'existence d'un déphasage entre les paramètres  $\vec{D}$  et  $\vec{E}$ , provenant du retard de la réorientation des dipôles.

A très basse fréquence, aux temps très longs, les molécules ont suffisamment de temps pour s'aligner avec le champ. Cet état donne accès à la permittivité  $\epsilon_{\text{statique}}$  (appelée aussi  $\epsilon_{\text{saturation}}$ ). A très haute fréquence les molécules n'ont pas assez de temps de suivre le champ électrique. On note  $\epsilon_{\infty}$  comme la permittivité réelle à cette fréquence, correspondant à la polarisation d'origine électronique. La différence entre ces deux paramètres est appelée la dispersion diélectrique ( $\Delta\epsilon$ ).

Durant la mesure, chaque phénomène de relaxation est identifié par la présence d'un pic à une pulsation  $\omega_m$  dans la partie imaginaire accompagné d'un saut, à la même fréquence, dans la partie réelle comme montre la Figure VI-A-1. Le temps de relaxation de la fluctuation des dipôles est directement relié à la position en fréquence du maximum de la partie perte  $\epsilon''$ .

### VI.A.1.3. Fonctions empiriques:

Des fonctions empiriques ont été utilisées pour décrire les différents types de relaxations pour des différents systèmes. Le cas le plus simple est celui où tous les dipôles du système ont le même temps de relaxation, et leur fonction de relaxation rotationnelle est une simple exponentielle caractérisée par ce temps  $\tau$ . Dans ce cas, la permittivité diélectrique suit le modèle de Debye.<sup>8</sup> Ce n'est pas le cas pour un système complexe, où plusieurs modes de relaxation coexistent. Par ailleurs, chacun d'entre eux peut présenter une distribution de temps de relaxation, associée à différents environnements ou à des interactions entre les dipôles. Pour cela, d'autres modèles empiriques plus généraux que celui de Debye ont été définis: le modèle le plus général est celui de Havriliak-Negami,<sup>9,10</sup> qui est largement utilisé pour les système vitrifiables. Il est exprimé par:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon' - i\epsilon'' = \frac{\Delta\epsilon}{(1+(i\omega\tau_i)^{\alpha_i})^{\beta_i}} + \epsilon_{\infty(i)} + \frac{1}{i} \left( \frac{\sigma_0}{\epsilon_0\omega} \right)^N \quad (\text{VI-A-4})$$

Dans cette expression,  $\omega=2\pi f$  est la pulsation appliquée,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide,  $\sigma_0$  la conductivité-dc,  $N$  un exposant ( $0 < N \leq 1$ ),  $\epsilon_\infty$  la permittivité à haute fréquence,  $\Delta\epsilon$  la dispersion diélectrique déterminée par la différence entre la permittivité à basse et haute fréquence ( $\epsilon_\infty - \epsilon_{\text{sat}}$ ). S'il y a plusieurs relaxations dans le système, une somme des modes peut être effectuée avec un indice  $i$ . Le temps caractéristique du  $i^{\text{ième}}$  mode  $\tau_i$  est approximativement l'inverse de la pulsation du maximum du pic de  $\epsilon''$ . Enfin les exposants  $\alpha$ ,  $\beta$  sont définis comme les paramètres de symétrie et d'asymétrie du pic de relaxation respectivement.  $\alpha$  évalue la pente à basse fréquence de la relaxation et  $-\alpha\beta$  présente la pente à haute fréquence dans la partie  $\epsilon''$ . Le dernier terme de l'équation (VI-A-4), permet de prendre en compte de la contribution de la conductivité électrique du matériau à basse fréquence, et peut être particulièrement intense pour les températures élevées.

La fonction de Debye<sup>8</sup> est un cas particulier de la fonction HN, qui a un élargissement du pic de relaxation minimal. Elle est obtenue via la fonction HN avec les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  valant 1. Deux autres fonctions, correspondant à des cas particuliers de la fonction HN sont fréquemment utilisées. Il s'agit de la fonction de Cole-Cole,<sup>11</sup> qui indique une distribution symétrique autour du maximum du pic de relaxation localisé pour  $\omega\tau=1$ , avec  $\alpha=1$ .

$$\epsilon(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{(1+i\omega\tau_i)^{\beta i}} \quad (\text{VI-A-5})$$

L'autre cas permet de rendre compte de l'asymétrie du pic de relaxation, est donné par la fonction de Cole-Davidson,<sup>12</sup> souvent utilisée pour les liquides, et correspondant au cas où  $\beta=1$ .

$$\epsilon(\omega) = \frac{\Delta\epsilon}{1+(i\omega\tau_i)^{\alpha i}} \quad (\text{VI-A-6})$$

### **VI.A.2. Préparation de l'échantillon:**

Afin de réaliser la mesure de la permittivité diélectrique, nous avons utilisé la spectroscopie diélectrique à large bande ( $10^{-2}\text{Hz}$ -3MHz). Pour éviter l'évaporation de l'échantillon et l'adsorption éventuelle d'impureté volatile, l'échantillon a été placé dans une cellule étanche. Cette cellule a été conçue et réalisée à l'IPR par J.C. Ameline, ingénieur dans l'équipe. Sa conception s'inspire du modèle BDS 1308 vacuum Sealed Cell de chez Novocontrol. Elle permet de réaliser une capacité en plaçant l'échantillon entre deux

électrodes (plaqué Or) séparées par des petits morceaux de Téflon de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur dans le cas d'étude en volume et par l'épaisseur de la pastille de MCM-41 pour les mesures sous confinement.

Les différents liquides étudiés, n-butanol ( $\text{BuOH}$ ;  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ), toluène ( $\text{C}_7\text{H}_8$ ), et *tert*-butanol (TBA;  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ ) proviennent de Sigma-Aldrich (pureté > 99%) et ont été utilisées sans purification supplémentaire.

Le milieu mésoporeux a été mélangé avec le liquide, d'un volume équivalent au volume poreux du MCM-41 calculé en se basant sur la masse du MCM-41. Ensuite, le mélange a été compressé entre les 2 électrodes de diamètre 20 mm afin d'obtenir une pastille.<sup>13,14</sup> Les échantillons, ont été laissés à température ambiante (293K à 298K) entre 24 et 72 h.<sup>15, 16, 17</sup> Cette procédure permet une imprégnation complète des pores par le liquide, comme nous le montrons plus loin dans l'étude de la cinétique d'imprégnation.

La stabilisation de la température durant la mesure, est réalisée par un cryostat à azote Quatro-Novocontrol (équipement du Novocontrol) permettant d'atteindre une précision de  $\pm 0.05$  K. La température de l'échantillon mis dans le cryostat est contrôlée par un jet d'azote gazeux, permettant de couvrir une large gamme de température (125 à 600K).

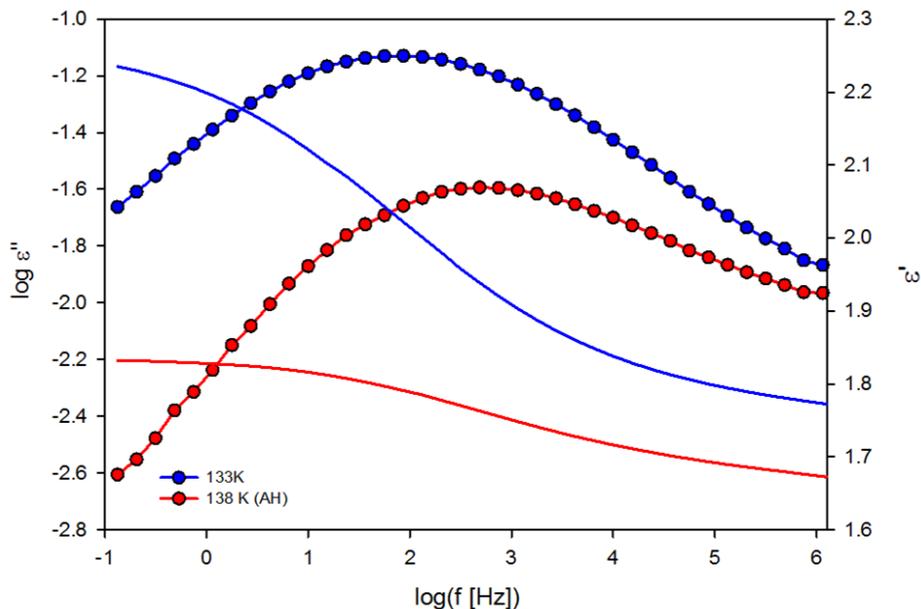
### **VI.A.3. Etude de la MCM-41:**

#### **VI.A.3.1. Effet de compression:**

Le milieu mésoporeux (MCM-41) a été préparé selon le protocole décrit dans le chapitre (II). La quantité du MCM (poudre) nécessaire à la préparation de chaque échantillon est compactée directement entre les 2 électrodes de 20 mm de diamètre, afin d'obtenir une pastille, en utilisant une presse hydraulique appliquant une pression de 16 MPa. Nous avons vérifié que cette étape de pastillage n'affectait pas de façon détectable la structure du MCM. En effet, les spectres de diffraction de rayons X (collaboration F. Artzner, IPR) et les isothermes d'adsorption d'azote (collaboration O. Merdrignac, ISCR) mesurés avant et après la compression sont identiques. Ceci est en accord avec des mesures de diffractions de rayons X (Réf. <sup>18</sup>; Fig.1), qui ont montré que l'effet de compression sur les pics de Bragg du MCM apparaît à des pressions beaucoup plus élevées, à partir de 100 Mpa.

#### **VI.A.3.2. Effet de déshydratation:**

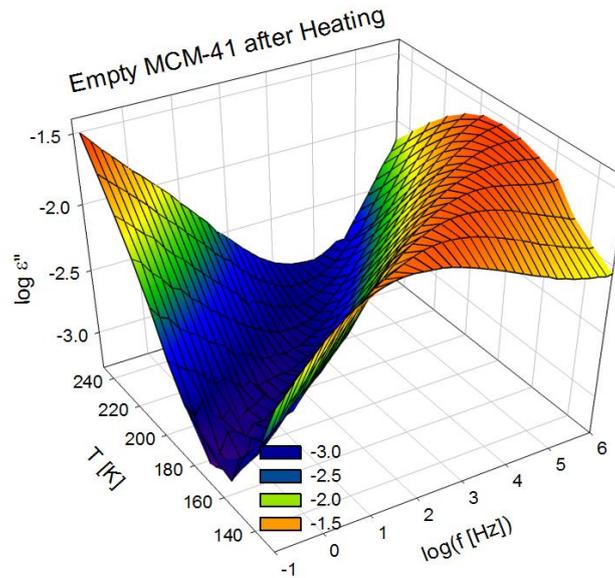
La relaxation diélectrique est particulièrement sensible à l'adsorption de l'humidité dans les pores. Ce phénomène est omniprésent si on laisse les pores en contact avec l'atmosphère ambiante. Pour contrôler ce paramètre de la préparation de l'échantillon, nous avons étudié l'effet d'un chauffage à 170°C pendant 24 heures sous vide primaire, directement après la compression. La Figure VI-A-2 montre la partie réelle et imaginaire de la permittivité diélectrique du MCM-41 mesurées, à 133K et 138K avant et après cette étape de déshydratation. Une forte diminution des propriétés diélectriques, partie réelle et imaginaire de la permittivité est observée. Elle est attribuée à l'évaporation de molécules d'eau résiduelle, adsorbée à la surface.



**Figure VI-A-2:** Partie diélectrique réel ( $\log \epsilon'$ ) (ligne continue) et imaginaire ( $\log \epsilon''$ ) (symbole) du MCM-41, avant (bleu) et après chauffage (rouge) à 170°C sous vide pendant 24 heures. Les températures de la mesure de chaque échantillon sont 133K et 138K respectivement.

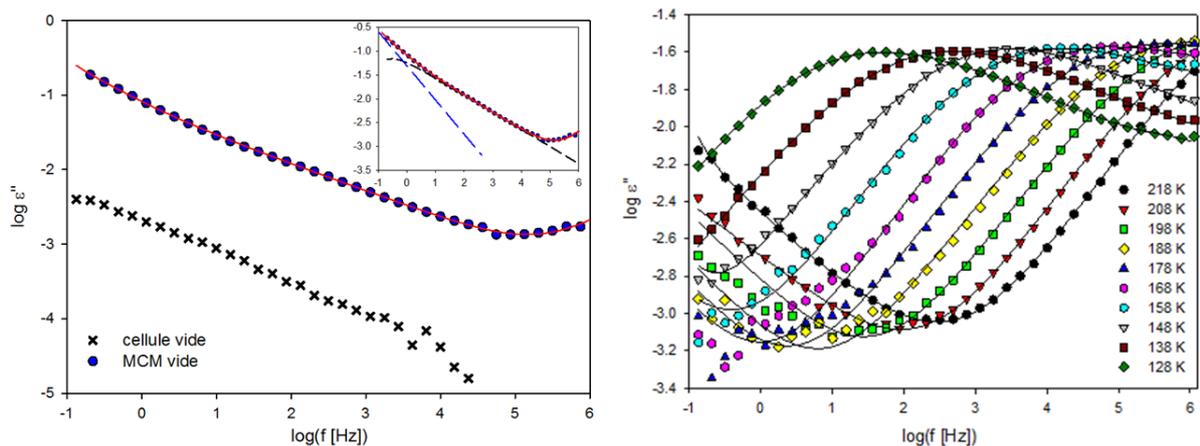
### VI.A.3.3. Analyse des différents modes de MCM-41 vide:

La mesure de la partie imaginaire de la permittivité du MCM vide, en fonction de la température est illustrée dans la Figure VI-A-3, selon une représentation en 3D. On peut distinguer 3 régions différentes sur la gamme spectrale: la première région correspond à une forte remontée vers les basses fréquences avec une pente presque linéaire. Aux fréquences intermédiaires, on distingue une deuxième région caractérisée par un pic large dont la position se déplace avec la température, terminée par un petit épaulement à très haute fréquence ( $\sim 1\text{MHz}$ ) qui correspond à la 3<sup>ème</sup> région.



**Figure VI-A-3:** Partie diélectrique imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ) de la permittivité du MCM-41 vide en fonction de la fréquence à différente température.

Une description détaillée de ces 3 régions est illustrée dans la Figure VI-A-4. La remontée à basse fréquence est associée à de la conductivité et est observée principalement à haute température. Les 2 autres régions sont principalement visibles à basse température dans la fenêtre spectrale étudiée. Une mesure de la cellule vide (incluant support et joints en Téflon), à gauche, montre une différence d'intensité de la partie imaginaire de deux décades entre la cellule vide et le MCM vide.



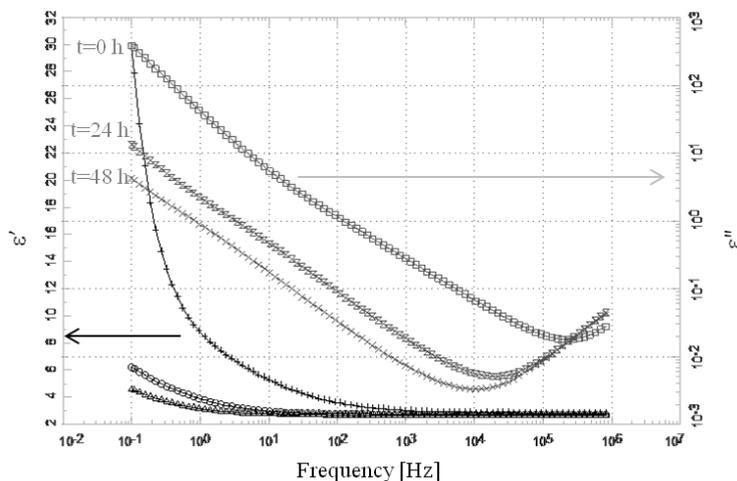
**Figure VI-A-4:** Partie diélectrique imaginaire ( $\log \varepsilon''$ ) expérimentale du MCM-41 vide (symbole) en fonction de la fréquence, à haute température (à gauche) 288K et à très basses températures (à droite), et de la cellule vide (x). L'ajustement total des spectres est illustré en ligne continue. Encart, l'ajustement détaillé du MCM à 288K.

La mesure de la partie réelle de la constante diélectrique de la cellule vide (idéalement  $\varepsilon_0=1$ ), nous a permis d'ajuster la valeur de la capacité ( $C_p=24$  pF) en parallèle à celle de

l'échantillon qui provient de la cellule et a été ensuite soustraire des mesures. En encart dans la figure, on montre le fit de la permittivité du MCM vide, à haute température. L'ajout d'une fonction de type HN dans la partie conductivité est nécessaire afin de bien ajuster le spectre dans cette région. Celui-ci est probablement associé à des phénomènes de polarisation à la surface de la matrice. Par ailleurs, le MCM-41 vide montre une relaxation principale située à basse température qui évolue en fonction de la température. Cette évolution est schématisée à droite de la Figure VI-A-4. D'après la littérature, cette relaxation est reliée à la partie hydroxyle de la surface intérieure du milieu poreux pour le MCM vide<sup>19,20</sup>.

#### VI.A.3.4. Cinétique de remplissage:

Afin de valider notre protocole de préparation de l'échantillon, nous avons suivi *in-situ* la cinétique d'imprégnation du liquide dans les pores par relaxation diélectrique. La Figure VI-A-5 montre les parties réelle et imaginaire de la permittivité du MCM imprégné de *tert*-butanol après la compression, et maintenu dans la cellule étanche à température ambiante. Des mesures ont été effectuées après 0, 24 et 48 heures. On observe une évolution de la pente de la conductivité en fonction du temps, avec une forte chute entre 0 et 24 heures et une évolution plus faible entre 24 et 48 heures. De même, un changement à haute fréquence, correspondant au flanc gauche d'un pic de relaxation du *tert*-butanol, a eu lieu. Il correspond à une diminution de la partie imaginaire entre 0 et 24 heures et une stabilisation entre 24 et 48 heures.



**Figure VI-A-5:** Partie réel  $\epsilon'$  (noir) et imaginaire  $\epsilon''$  (gris), du *tert*-butanol confiné dans le MCM-41, en fonction de temps après préparation (0 h, 24h, 48 h de haut en bas), à température ambiante.

Cette étude de la cinétique de remplissage nous a permis de définir et valider le protocole de préparation des échantillons, comme nous l'avons fait pour la diffraction de neutrons. En

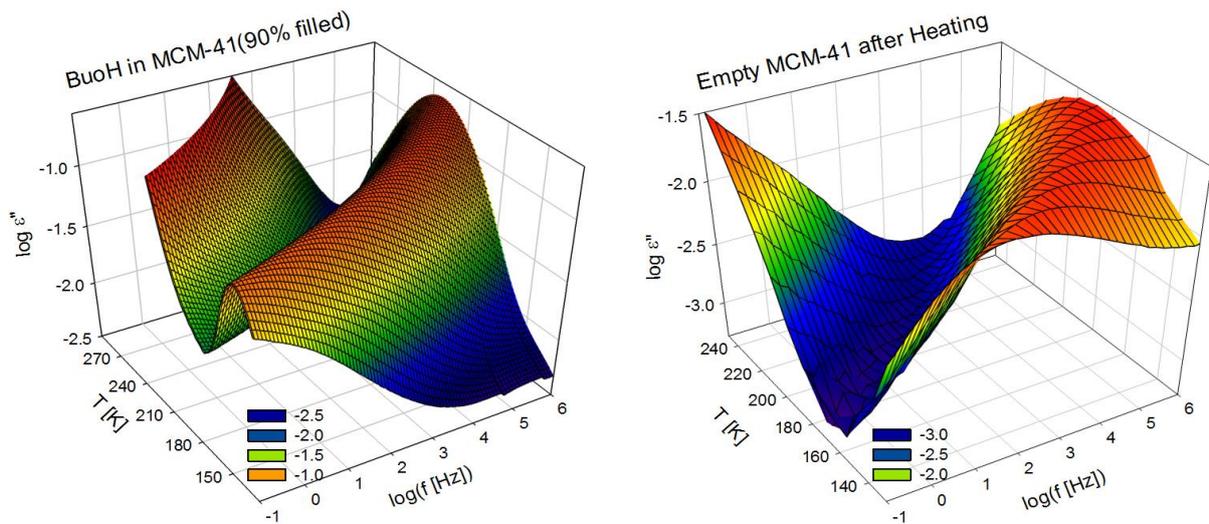
outre, ce test sur le remplissage du MCM permet d'identifier 2 sortes de pics de relaxations dans la partie de la conductivité contre un pic pour le MCM vide.

#### **VI.A.4. Etude comparée du MCM et d'un système confiné:**

L'étude du MCM vide a montré l'existence de relaxations dans différentes régions. Dans ce paragraphe, on va étudier et discuter la contribution de ces relaxations du MCM dans le cas où il est rempli par des liquides. Le système utilisé dans cette discussion est le n-butanol pur confiné dans le MCM avec un taux de remplissage de 90% i.e. remplissage total. L'influence d'un remplissage partiel de n-butanol est discutée dans le paragraphe suivant.

##### **VI.A.4.1. Description générale du spectre du n-butanol confiné:**

La partie diélectrique imaginaire du n-butanol confiné et du MCM vide en fonction de la température est présentée en 3D dans la Figure VI-A-6, à gauche et à droite respectivement.



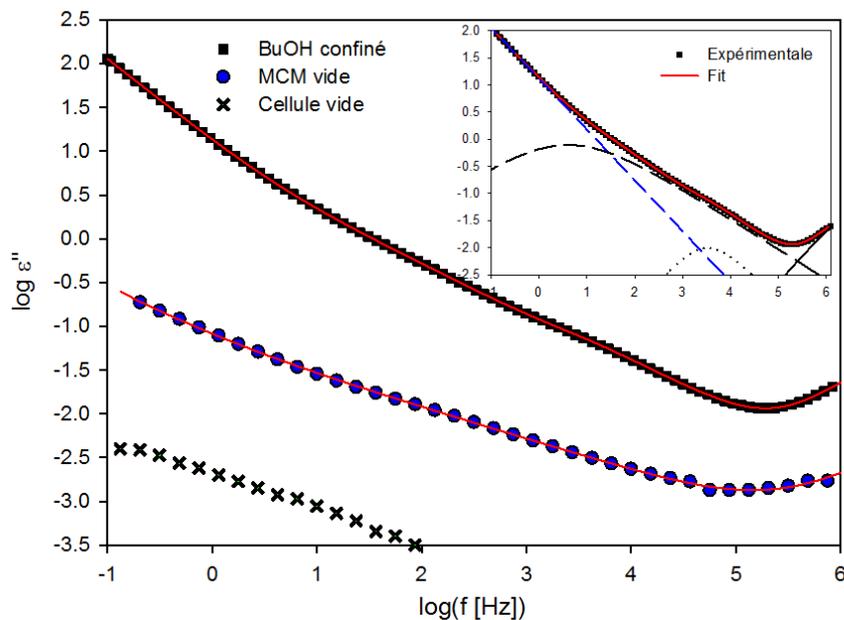
**Figure VI-A-6:** Représentation en 3D de la partie diélectrique imaginaire ( $\log \epsilon''$ ), du MCM-41 vide (à droite) et rempli de n-butanol (à gauche), en fonction de la fréquence à des échelles différentes en température et en amplitude.

Comme pour le MCM vide, on peut distinguer pour le n-butanol confiné trois régions différentes dans la permittivité expérimentale: une région à haute température et basse fréquence associée à la conductivité, une région intermédiaire présentant un pic de relaxation principale du système, terminée par un épaulement de beaucoup plus faible amplitude dans la région des plus hautes fréquences. Les 2 premières régions du MCM rempli en n-butanol ont des amplitudes beaucoup plus élevées que dans le cas du MCM vide. L'augmentation de l'amplitude dans la partie conductivité provient de la conduction du liquide. L'existence d'un

pic très intense est associée à la relaxation principale du n-butanol qui met en jeu un nombre de dipôles et donc une valeur de la dispersion diélectrique, bien plus élevés que pour le MCM vide.

#### VI.A.4.2. Analyse de la limite à basse fréquence du spectre:

La région des basses fréquences est dominée par la remontée vers les fréquences nulles associée à la conductivité. Une illustration de la partie diélectrique imaginaire du n-butanol confiné, du MCM vide et de la cellule vide est présentée dans la Figure VI-A-7 à une température de 293K, mettant en évidence la région de la conductivité. La valeur de la permittivité  $\epsilon''$  du n-butanol confiné dans le MCM rempli est beaucoup plus intense que celle du MCM vide et la cellule vide (plus de 2 ordres de grandeur). Pour le liquide confiné, on peut déterminer deux pics dans la conductivité, en encart de la figure, où ils sont ajustés par 2 HN bien séparés.



**Figure VI-A-7:** partie diélectrique imaginaire ( $\log \epsilon''$ ) expérimental du n-butanol confiné dans MCM-4 (carré), MCM vide (rond) et la cellule vide (x) à température ambiante ( $\sim 293$  K), en fonction de la fréquence. L'ajustement total des spectres est illustré en ligne continue. Encart: la partie expérimentale du n-butanol (carré), l'ajustement total (ligne rouge), la conductivité (pointillé en bleu), les 2 pics à basse fréquence dans la première région (pointillé et point en noir) et enfin le début de la troisième région (ligne complet noire).

Ils sont présents dans tous les systèmes confinés qu'on a étudiés. Plusieurs phénomènes peuvent contribuer dans cette région dominée par la conductivité : polarisation des électrodes, contribution Maxwell-Wagner, contribution du MCM ou de la cellule vide.

Des études ont attribué le pic à très basse fréquence, (cf. 1<sup>ère</sup> pic de Figure VI-A-7) à un phénomène de polarisation de Maxwell-Wagner.<sup>14,21,22,23</sup> Ce phénomène est associé à la polarisation à l'interface entre le liquide et le milieu poreux. Il apparaît parce que la conduction liée aux porteurs ioniques présents dans le liquide est bloquée par la matrice solide. Ce phénomène ne reflète donc pas un processus de la relaxation dans liquide.

D'autres études ont proposé qu'il y a une contribution de la matrice dans la région de dispersion de la conductivité, difficile à analyser<sup>24</sup> s'ajoutant à un processus de Maxwell-Wagner provenant de l'interface entre la région du MCM hydraté.<sup>20</sup>

Il est important de noter que ces deux processus supplémentaires, dont l'origine physique présente peu d'intérêt pour notre étude, sont totalement découplés des relaxations présentes dans la région (centrale). Ces dernières sont décalées de 2 à 3 décades vers les hautes fréquences, permettant de les analyser sans être perturbé par les contributions de polarisation à basse fréquence.

#### VI.A.4.3. Analyse de la limite à haute fréquence du spectre:

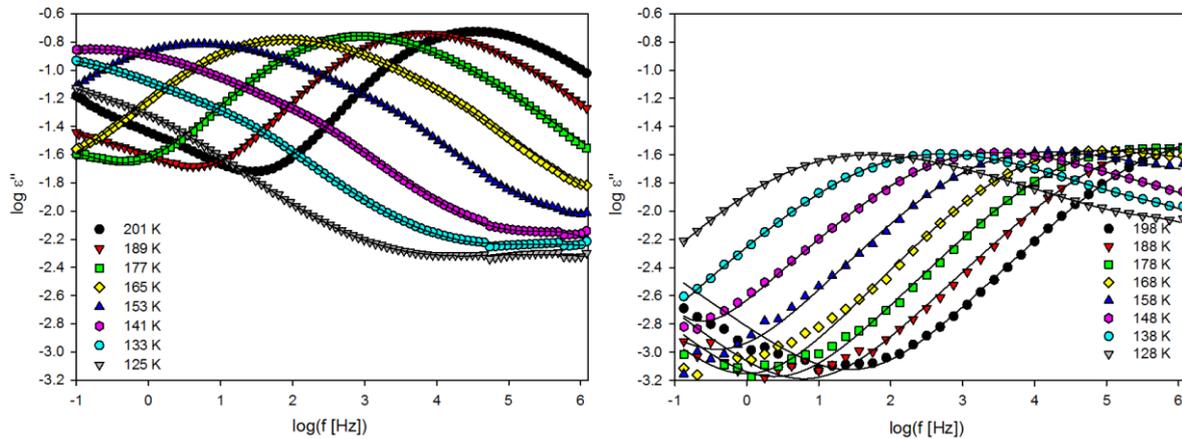
La relaxation principale du MCM-41 vide et rempli (voir Figure VI-A-4), est terminée par un épaulement : la valeur de  $\log \epsilon''$  ne redescend pas à 0 à haute fréquence (MHz). Cette observation a été faite pour tous les échantillons sous confinement à la même fréquence. Nous avons attribué cet épaulement à une relaxation secondaire du MCM-41. L'intensité de cet épaulement est toujours beaucoup plus faible que celle des modes de relaxation du liquide confiné, ou de la relaxation principale du MCM vide (voir Figure VI-A-4). Cependant, on a dû en tenir compte dans l'ajustement des données.

Dans cette région, on peut identifier des contributions du MCM et/ou l'existence des modes rapides, mais qui sont inexploitable car ils ne sont pas accessibles avec la gamme spectrale utilisée où on a la nécessité de sonder à radiofréquence (RF).

#### VI.A.4.4. Analyse de région des fréquences intermédiaires du spectre:

Avec l'abaissement de la température au dessous de la température ambiante, des pics de relaxations apparaissent dans la fenêtre spectrale. Dans la Figure VI-A-8, on montre la mesure expérimentale de la permittivité partie imaginaire  $\log \epsilon''$  du n-butanol sous confinement (à gauche) et du MCM vide (à droite). Ces ajustements selon les formalismes empiriques, sont

illustrés en ligne continue. Les pics de relaxations dans cette région pour les 2 systèmes sont différents l'un par rapport à l'autre, où une énorme différence d'amplitude est bien démontré. De plus un décalage de trois à quatre décades est observé entre les positions des pics du MCM vide et rempli en n-butanol.



**Figure VI-A-8:** Partie diélectrique imaginaire  $\log \epsilon''$  du n-butanol confiné (gauche), MCM-41 vide (à droite) en fonction de la fréquence, à des températures voisines l'une de l'autre; la figure représente la région centrale du système étudié. En ligne continue, l'ajustement total des courbes.

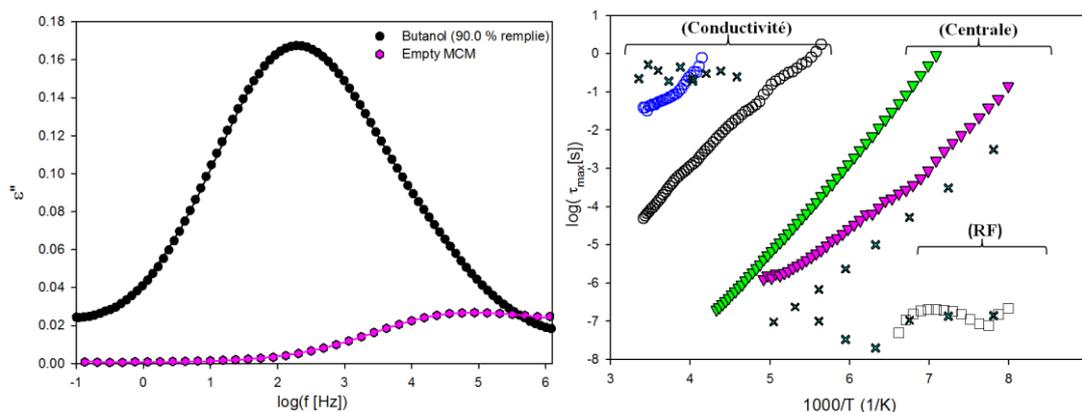
Systématiquement, le pic de relaxation principale du MCM rempli est beaucoup plus intense que celui du MCM vide. Il est interprété comme la relaxation dipolaire du liquide dans le MCM. Une analyse fine montre que ce pic est trop large pour être ajusté par un seul HN et souvent il doit être modélisé par une somme de pics non-séparés spectralement.

#### VI.A.4.5. Synthèse de la comparaison entre MCM vide et rempli:

En conclusion de cette étude, nous comparons sur la Figure VI-A-9 les temps de relaxations mesurés pour le MCM vide (croix noires) et pour le n-butanol confiné, dans les trois régions de fréquences (conductivité, région centrale et limite radiofréquence). Le temps de relaxation du 1<sup>er</sup> pic dans la région (conductivité) pour les 2 échantillons est presque le même et ainsi comparable pour tous les échantillons qu'on a mesurés. A l'autre limite en fréquence, la relaxation présente dans la région RF est confondue parfaitement avec la relaxation du MCM vide. Ces deux relaxations ont les mêmes dispersions diélectriques  $\Delta \epsilon$ , donc on peut les attribuer à la contribution du MCM vide.

Dans la région centrale, deux relaxations du n-butanol confiné contribuant à un pic large se distinguent en fréquence et en intensité de la faible relaxation du MCM. A partir de là, on se focalise sur cette région d'intérêt qui présente le pic large de relaxation (région centrale).

On ne discutera plus les parties extrêmes en fréquence (région conductivité et radiofréquence RF) qui sont découplées, bien qu'elles aient été prises en compte dans la procédure de fit global des spectres.

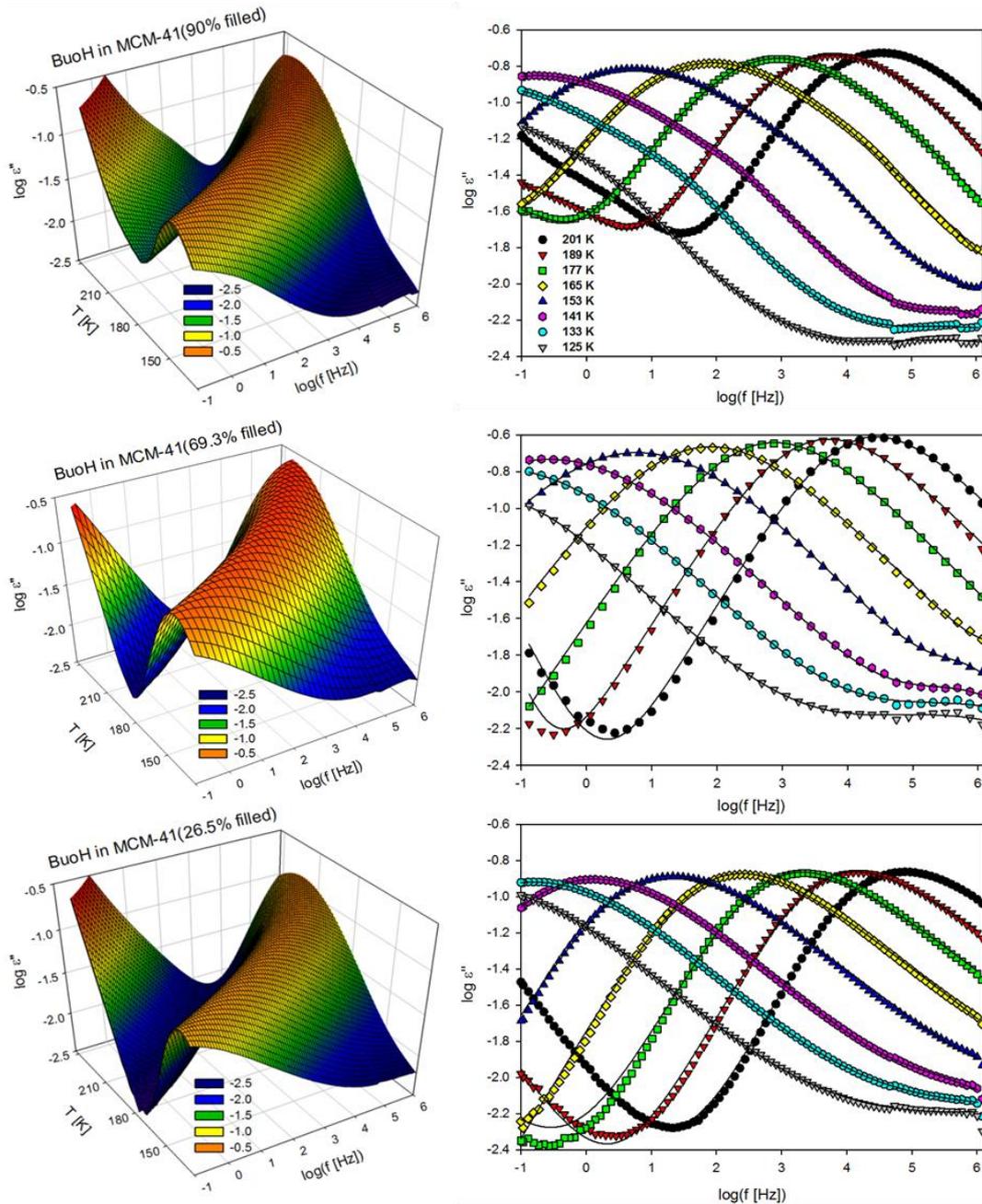


**Figure VI-A-9:** Permittivité imaginaire  $\varepsilon''$  (à gauche) du MCM vide et rempli en n-butanol (90% du volume poreux), à  $T=168\text{K}$ . De même, le temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$  du système est présenté à droite, en fonction de l'inverse de la température ( $1000/T$ ). La région conductivité (cercle vide), région centrale (triangle pleine) et la région (RF) du n-butanol confiné est comparé avec les différentes relaxations du MCM-41 vide (x) en mêmes régions.

### VI.A.5. Etude de remplissage partiel sur le n-butanol:

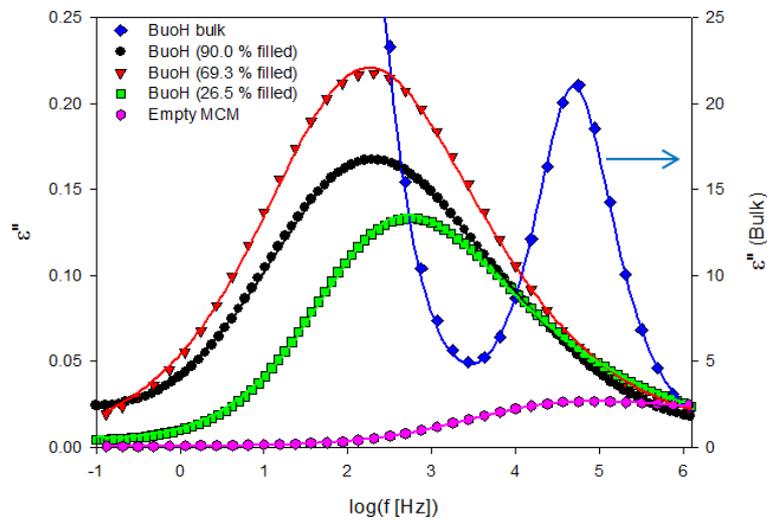
Dans cette étude, nous avons souhaité comparer l'évolution en température d'un liquide en volume et pour différents taux de remplissage. Le *tert*-butanol, qui est au cœur de ce travail de thèse, cristallise facilement en dessous de la température ambiante. Au contraire, il peut être mesuré en régime surfondu seulement en confiné. Pour mener une étude comparée à différents taux de remplissage, nous avons donc choisi ici d'étudier un système vitrifiable qui a la même formule chimique, le n-butanol. Ce dernier a été déjà étudié en volume.<sup>25</sup> Il présente 3 types de relaxation (Debye (D), alpha ( $\alpha$ ), beta ( $\beta$ )), illustrées dans Figure VI-A-12 (a). Les deux relaxations alpha et beta sont communément observées dans les liquides surfondus (relaxations structurales principale et secondaire). L'origine de la troisième, observée uniquement par relaxation diélectrique pour certains liquides associés, fait l'objet de nombreux débats actuellement. Différents modèles expérimentaux ont été discutés : le mode de Debye a été relié à l'existence de structures particulières dans les liquides associés comme la formation de liaison d'hydrogène sous forme des agrégats, des chaînes et des micelles.<sup>25</sup> En simulation numérique, il a été proposé récemment que l'origine de ce mode est dominée par la dynamique d'isomérisation *cis-trans* intramoléculaire.<sup>26</sup>

La Figure VI-A-10, montre les spectres  $\log \epsilon''$  du n-butanol confiné, réalisés sur une large gamme de fréquence présentés en 3D en fonction de la température (à gauche) et en 2D pour quelques températures. La mesure a été effectuée pour des taux de remplissage de 90, 69 et 26.5% par rapport au volume poreux (de haut en bas). Le taux de remplissage est défini comme le rapport entre le volume du liquide utilisé et le volume poreux du MCM-41, calculé en se basant sur la masse utilisée et le volume poreux calculé en adsorption isotherme.



**Figure VI-A-10:** Partie imaginaire  $\log \epsilon''$  du n-butanol confiné dans MCM en fonction de taux de remplissage 90, 69 et 26.5% du volume poreux (de haut en bas); représentation en 3D (à gauche) sur une large gamme de température et en 2D (à droite) pour les mêmes températures, données expérimentales (symbole) et ajustements (ligne continue).

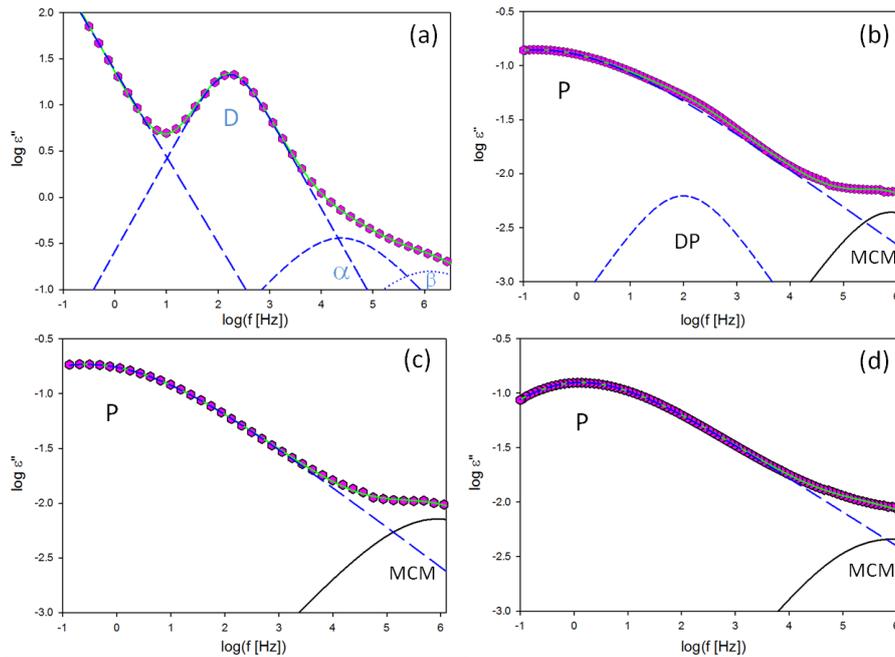
L'évolution du pic principal de relaxation, pour les différents taux de remplissage de pores, est présentée dans la Figure VI-A-11 à  $T=168K$ , et comparée avec le MCM vide et le n-butanol en volume. En ligne continue est l'ajustement total comme somme de 1 à 3 fonctions de HN discutées dans le paragraphe suivant. Le déplacement de la position du pic principal (à 0.1 KHz) en fonction des taux de remplissage est quasiment nul, à une température donnée pour 90 et 69%. Un petit décalage du pic principal vers les hautes fréquences a eu lieu pour le plus faible taux de remplissage 26.5% par rapport aux deux autres.



**Figure VI-A-11:** permittivité imaginaire  $\varepsilon''$  du n-butanol en volume (bleu), du n-butanol en confiné pour 3 taux de remplissage (90, 69, 26.5%) et du MCM-41 vide, à  $T=168K$ . En ligne continue est l'ajustement total.

Les différents spectres, dans la région centrale, ont été ajustés par une fonction de 1 à 3 HN, à cette température. Une est principale et les autres, s'il y a lieu, sont secondaires d'intensités beaucoup plus faibles par rapport au pic principal. Elles sont situées à droite et à gauche du pic principal et sont nécessaires pour rendre compte de l'élargissement du pic sous confinement. Il faut noter qu'il est difficile de les séparer du pic principal. Les pics secondaires sont ajustés avec la fonction Cole-Cole (i.e.  $\beta=1$ ).

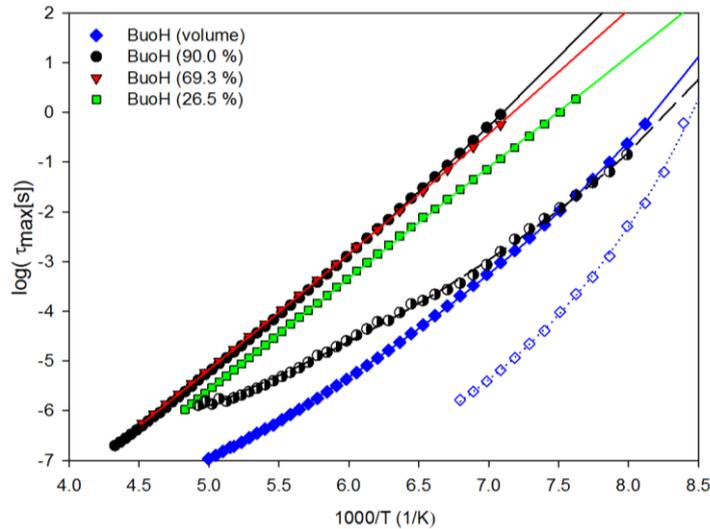
L'ajustement du n-butanol en volume et sous confinement, à différents taux de remplissage à 141K, est illustré dans la Figure VI-A-12. A cette température, l'apparition d'un pic secondaire est bien identifiée pour le n-butanol confiné à 90% (b) et qui n'apparaît pas dans les 2 autres cas (26.5 et 69%). Ce dernier, situé à droite du pic principal (DP) est indispensable afin de bien ajuster le pic principal.



**Figure VI-A-12:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$  (symbole) du butanol en volume (a) et sous confinement en fonction du taux de remplissage 90(b), 69(c) et 26.5%(d) à 141K. Les lignes continues en vert sont les ajustements de la mesure expérimentale. Les lignes pointillées sont les différents HN utilisés afin d'ajuster la forme du spectre. La ligne continue en noir est le pic supplémentaire attribué au MCM.

En outre, les temps de relaxation du n-butanol en volume et en confiné pour les différents taux de remplissage sont montrés dans la Figure VI-A-13. Les pics principaux du n-butanol confinés sont présentés en symbole continu et le pic secondaire droit du 90% est schématisé en symbole semi-rempli à droite. Les pics de relaxation (Debye, alpha) du n-butanol en volume sont présentés en losanges bleus (resp. pleins et vides). En ligne continue et pointillé, on a présenté l'ajustement du temps de relaxation des pics principaux et secondaires des différents échantillons en fonction de la température selon l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann<sup>27</sup>,  $\log_{10} \tau = A + [B/(T - T_0)]$ .  $T_0$  est la température de Vogel désigne la température à temps infini et A est le logarithme du temps microscopique associé au mode à haute température. Cette équation est vérifiée dans la région où  $T > T_g$ . Les différents paramètres d'ajustement sont regroupés dans le Tableau VI-A-1.

Lorsque le temps de relaxation est plus long que le temps du laboratoire, les dipôles des molécules ne peuvent plus relaxer et le système est dynamiquement figé. Par convention, on associe la température de transition vitreuse pour une valeur donnée de ce temps (isochrone) qui a été choisie à 100s. Les différentes  $T_g$  (100s) du n-butanol en volume et confinés sont notées dans Tableau VI-A-1 à droite de la température de Vogel ( $T_0$ ).



**Figure VI-A-13:** Temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$ , dans la région centrale, du n-butanol en fonction de l'inverse de la température. En volume, Debye et alpha sont présentés en symboles pleins et vides (losange bleu); sous confinement, pour les différents taux de remplissage 90, 69, 26.5%, présentés en symboles pleins (resp. cercle, triangle-bas et carré) et symbole semi-plein pour le pic secondaire du 90%. L'ajustement par la fonction de Vogel-Fulcher-Tammann est illustré par les lignes.

La gamme de fréquence qu'on a utilisée, dans notre mesure, est trop étroite afin de déterminer avec précision le paramètre A selon l'équation Vogel-Fulcher-Tammann pour les différents échantillons. En effet, on estime un terme à très haute fréquence (plus grand que le THz), tandis qu'on est limité dans notre mesure à 1 MHz. Tandis que les paramètres B,  $T_0$  et  $T_g$  (100s) sont réalistes et plus précis au moins pour le  $T_g$  (100s). Il est intéressant de noter que le  $T_g$  (100s) du n-butanol est en accord avec la mesure faite en calorimétrie<sup>28</sup> et pour la relaxation alpha en diélectrique<sup>26</sup> (resp. 113.4K et 113.6K  $\pm$ 1K).

V/V <sub>pore</sub> (%)	Principal				Droite du Principal (DP)			
	A	B	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>g</sub> (100s)	A	B	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>g</sub> (100s)
<b>Butanol confiné</b>								
90.0%	-14.65	1561	34.25	128.02	-9.66	490	69.6	111.66
69.3%	-15.68	1934	16.05	125.41				
26.5%	-16.74	2233	0	119.21				
<b>Butanol en volume</b>								
Relaxation (Debye)				Relaxation (Alpha)				
	A	B	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>g</sub> (100s)	A	B	T <sub>0</sub> (K)	T <sub>g</sub> (100s)
	-11.90	656	67.08	114.24	-10.89	275	93.03	114.35

**Tableau VI-A-1:** Paramètres d'ajustement du n-butanol sous confinement et en volume selon l'équation Vogel-Fulcher-Tammann  $\log_{10} \tau = A + [B/(T - T_0)]$ . Le  $T_g$  (100s) est la température de l'isochrone à 100s, où on a supposé le système pratiquement figé.

Les  $T_g$  (100s) du butanol (Debye et beta) en volume sont comparables. Ceci montre que le mode de Debye devient pratiquement indissociable du mode de relaxation principal associé à la dynamique vitreuse lorsque l'on s'approche de la transition vitreuse calorimétrique. Ce résultat pourrait suggérer l'existence d'un couplage entre les deux modes de relaxation. Cependant, ce résultat ne semble pas être généralisable, puisqu'une séparation des deux modes jusqu'à  $T_g$  a été observée pour d'autres alcools.<sup>29</sup>

Le n-butanol confiné à 26.5% de remplissage, montre une faible augmentation du  $T_g$  (100s) par rapport à sa valeur en volume, contre une faible diminution du  $T_g$  (100s) du pic (DP) à 90% qui reste aussi comparable à la valeur en volume. La présence de ce dernier à 90% de remplissage, seulement, montre qu'il est fortement lié au taux de remplissage du liquide dans les pores.

Une croissance monotone du  $T_g$  (100s) est bien présentée en rapport avec l'augmentation du taux de remplissage, i.e. plus en ajoute du liquide dans les pores, plus le  $T_g$  (100s) (P) du liquide est grand. La présence de deux  $T_g$  (100s) différents dans le système à remplissage complet (90%), indique deux contributions différentes. La contribution du liquide dans les pores pourrait faire apparaître deux types de dynamique, associées à une partie du liquide adsorbé à la surface et une autre partie située au centre de pore. La dynamique du liquide au centre des pores est plus rapide par rapport à la dynamique du liquide adsorbé à la surface.<sup>30,31,32,33</sup> Dans le cas de systèmes analogues (méthanol et éthanol confiné dans MCM-41), d'autres études ont identifié trois relaxations. La première à haute fréquence est interprétée comme le liquide au centre du pore et les deux autres contribuent comme le liquide à la surface du pore et à l'interface.<sup>33</sup>

L'existence d'une distribution hétérogène des temps de relaxation est confirmée par des études en simulation<sup>34</sup> montrant que la dynamique dans le centre du pore est proche de celle du liquide en volume et qu'elle devient plus lente tout en approchant de la surface. Ceci est aussi montré en relaxation diélectrique pour un liquide à forte interaction comme les liquides formateurs de liaison d'hydrogène.<sup>32</sup>

On a aussi montré pour le n-butanol que la relaxation (DP) située à haute fréquence pour un remplissage de 90% est liée à la relaxation du liquide au centre du pore (type-volume), tandis que la relaxation à basse fréquence (P) est associée au liquide adsorbé à la surface. Il est intéressant de noter que l'évolution en température du temps de relaxation de ce mode

basse fréquence (P) est assez proche d'un comportement de type Arrhénien. Au contraire, le mode de relaxation haute fréquence (DP) sous confinement ainsi que le mode principal du n-butanol en volume sont de type non-Arrhénien (courbure sur la Figure VI-A-13). Ceci est caractéristique d'un liquide dit intermédiaire (voire fragile) selon la classification d'Angell, en accord avec une faible valeur de (B).

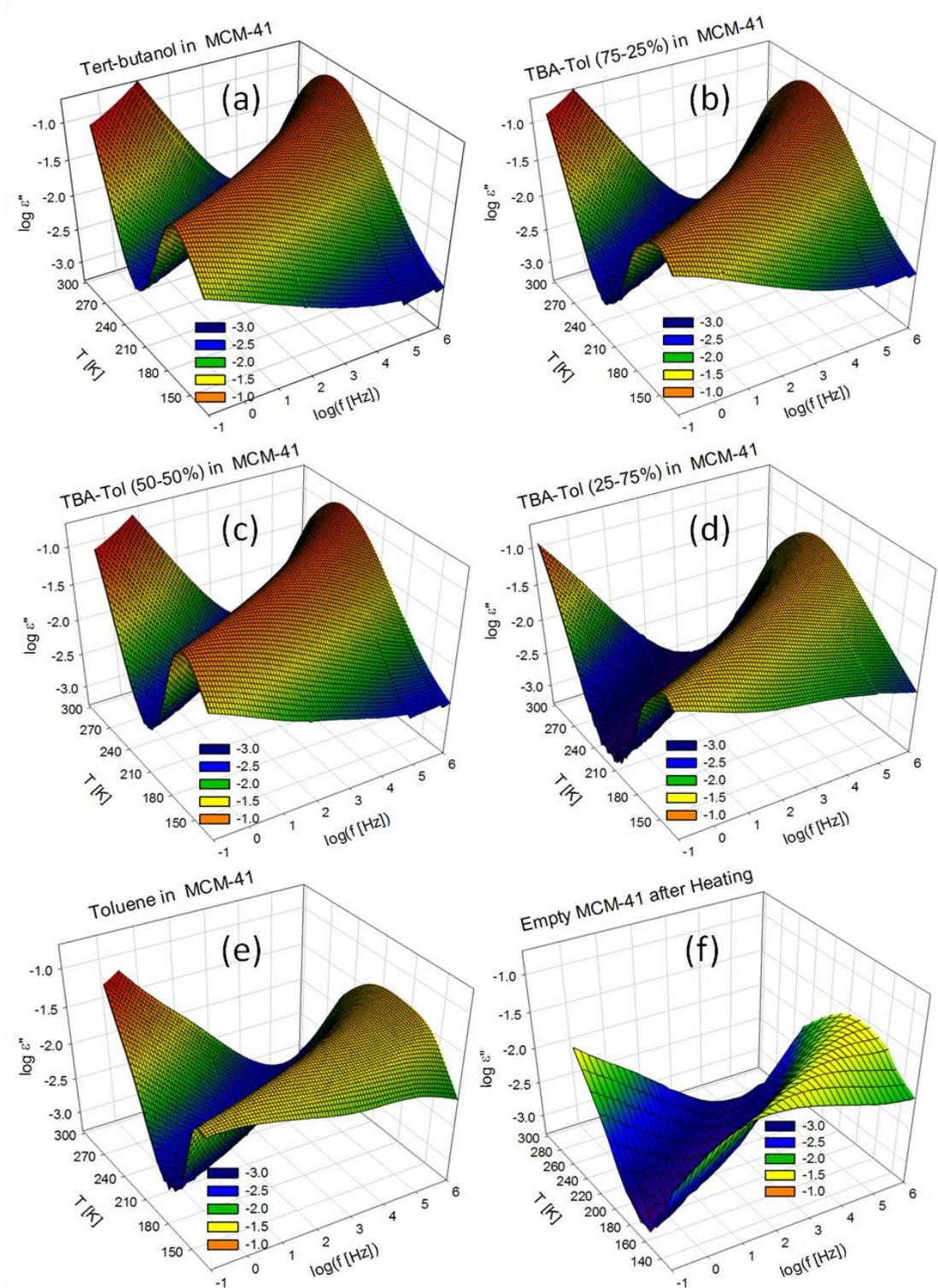
### **VI.A.6. Etude du mélange confiné du *tert*-butanol/toluène:**

Après avoir étudié l'évolution des propriétés diélectriques du n-butanol ( $\log \varepsilon''$ , temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$  et  $T_g$  (100s)) en fonction de taux de remplissage dans les pores, on va étudier dans cette partie l'évolution des propriétés diélectriques du mélange *tert*-butanol/toluène confiné en fonction de sa concentration. Les concentrations en *tert*-butanol qu'on a utilisées dans cette étude sont 100% (*tert*-butanol pur), 75, 50, 25 et 0% (toluène pur) (% volumique).

#### VI.A.6.1. Description des spectres

L'évolution du  $\log \varepsilon''$  pour le mélange *tert*-butanol/toluène, en fonction de la température, à différentes concentrations volumiques est illustré en 3D à la Figure VI-A-14, tout en ajoutant du toluène de (a) à (e), ainsi que celle du MCM (f). 3 régions dans les spectres, peuvent être différenciées, dont 2 extrêmes (conductivité, RF) et une troisième (région centrale) similaire au n-butanol confiné (paragraphe précédent). Les 2 premières régions spectrales (extrêmes) sont déjà discutées pour le n-butanol et le MCM vide. Seule la 3<sup>ème</sup> région (région centrale) est le cœur de la discussion de cette étude. Dans cette région, on peut identifier un pic principal et des pics secondaires situés des deux côtés du pic principal. Ce résultat est similaire au cas du n-butanol où un pic secondaire est présent à droite du pic principal pour le taux de remplissage de 90%.

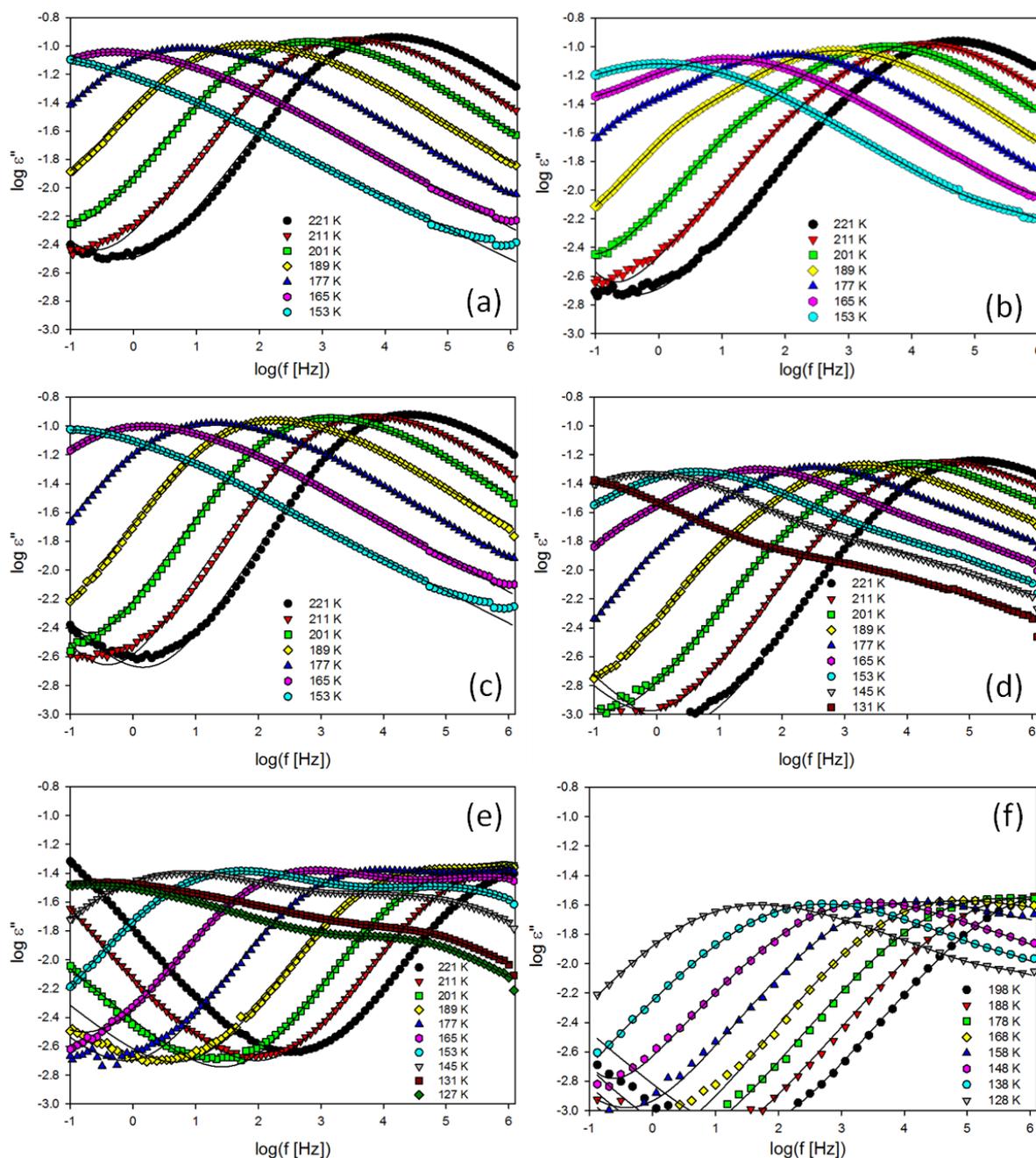
En ajoutant du toluène, une diminution globale de l'intensité du  $\log \varepsilon''$  est présente, surtout dans la région centrale, où il reste cependant toujours plus grand que le MCM vide. Cette diminution de l'intensité est un effet direct de la dilution des dipôles du *tert*-butanol, qui constituent la contribution essentielle de la dispersion diélectrique du mélange. Cette diminution du  $\log \varepsilon''$  est surtout visible au-delà d'une concentration de 50%. En deçà, les variations d'intensité sont faibles, et possiblement dans les incertitudes expérimentales.



**Figure VI-A-14:** Partie imaginaire  $\log \epsilon''$ , du mélange *tert*-butanol/toluène confiné dans du MCM pour différentes concentrations volumiques en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) et du MCM vide (f); représentation en 3D en fonction de la fréquence sur une large gamme de température.

La Figure VI-A-15 montre l'évolution de la partie imaginaire de la permittivité pour différents pourcentages volumiques du *tert*-butanol, à différentes températures. Le pic principal est déplacé en fonction de la température, pour toutes échantillons, avec des pic(s)

supplémentaire(s) positionné(s) à gauche et/ou à droite du pic principal. Tous les pics secondaires sont ajustés par une fonction de Cole-Cole avec  $\beta=1$ .



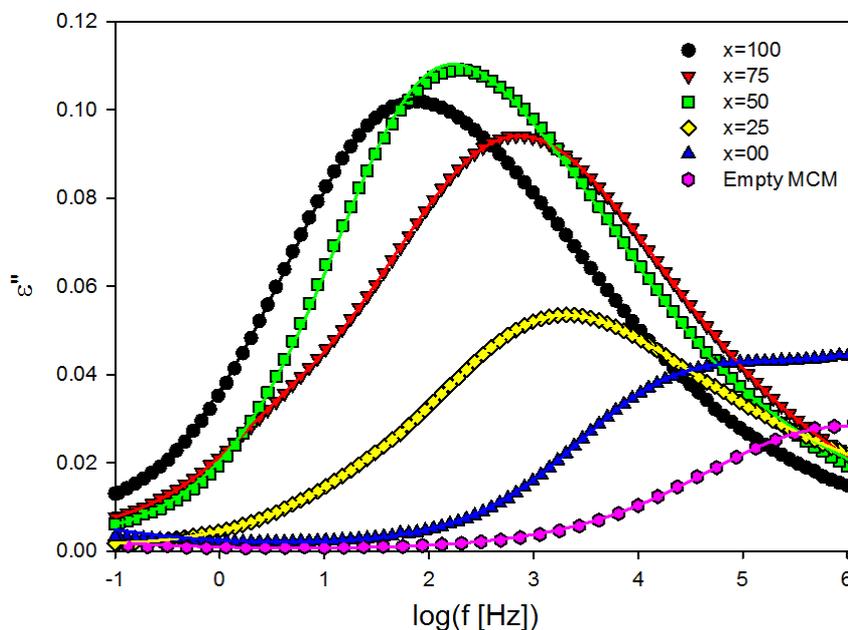
**Figure VI-A-15:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$ , expérimentale (symbole) du mélange *tert*-butanol/toluène confiné dans MCM pour différentes concentrations volumique en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) respectives et du MCM vide (f); en fonction de la fréquence sur une large gamme de température. En ligne continue, est l'ajustement total.

Les mélanges comportant du *tert*-butanol montrent 2 pics de relaxations dans la région centrale, tandis que pour le toluène pur (0% en *tert*-butanol) une seule relaxation faible est

présente dans la région (centrale), liée au très faible dipôle du toluène. Un deuxième pic est situé dans la région (RF) où la contribution du MCM est présente.

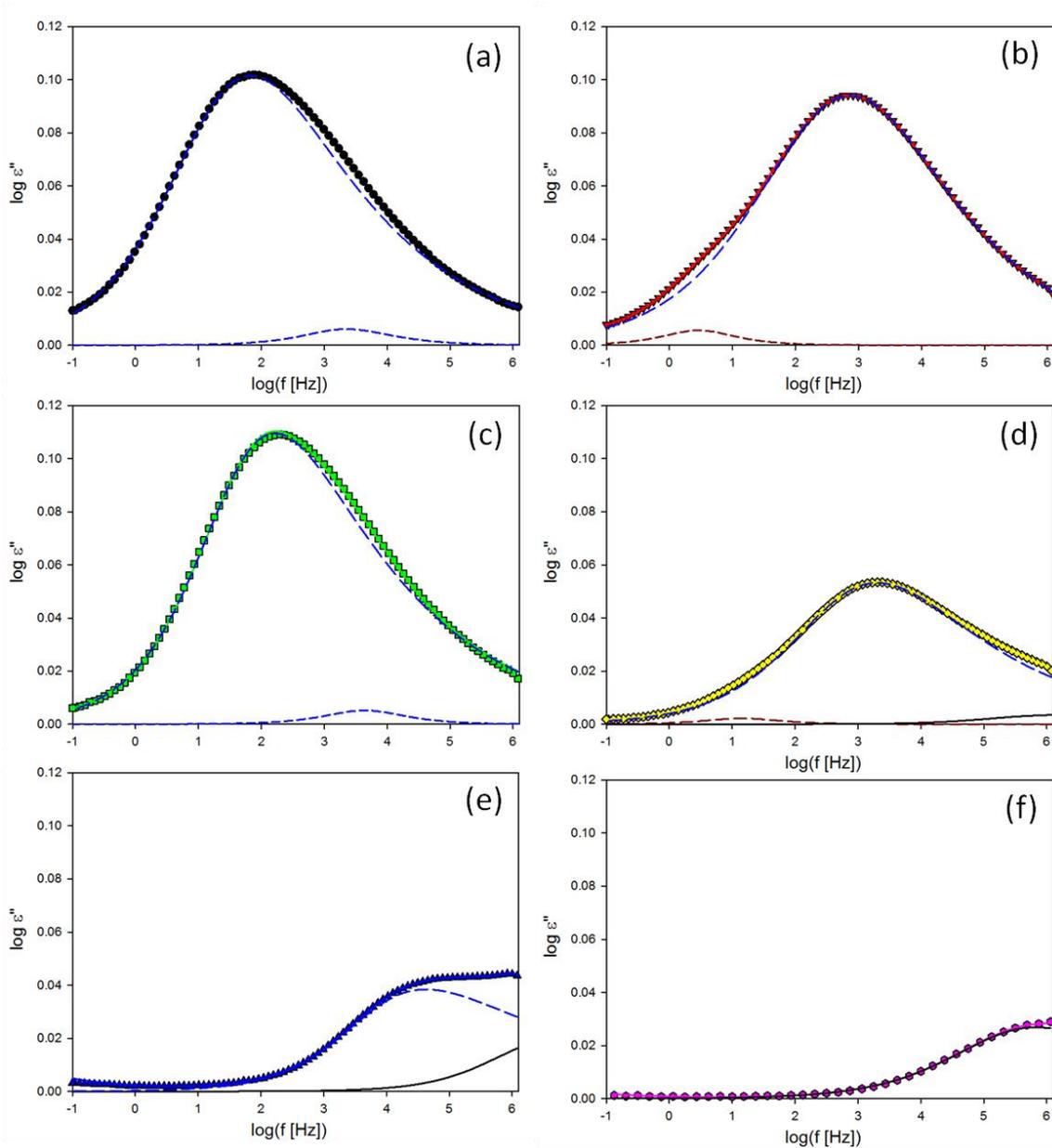
### VI.A.6.2. Modèle d'ajustement des données

L'ajustement des spectres par plusieurs pics de relaxations doit être discuté avec certaines précautions. En effets, le pic de relaxation est très large pour ces systèmes. Nous avons en première approche tenté de l'ajuster par une fonction phénoménologique unique de type HN. Dans la plupart des cas, ceci ne suffit pas pour ajuster convenablement les données. Ceci a nécessité de complexifier le modèle en ajoutant des pics secondaires. Cependant ceux-ci sont généralement beaucoup plus faibles que le pic principal (environ 10%) et les différents pics ne sont pas séparés spectralement. Nous avons du mettre en œuvre cette approche de façon pragmatique, en limitant le nombre de pics secondaires dès qu'un ajustement acceptable des données avait été obtenu. Nous évitons ainsi que le problème devienne surdimensionné du point de vue mathématique, et les paramètres non-physiques. Cependant, la discussion de l'existence ou l'absence de pics secondaires doit intégrer le fait que l'amplitude d'une relaxation secondaire puisse être trop faible pour être détectée ou qu'elle puisse être prise en compte de façon effective par le HN ajustant le pic principal.



**Figure VI-A-16:** Permittivité imaginaire  $\epsilon''$ , pour le mélange binaire *tert*-butanol/toluène à différentes fraction volumique en *tert*-butanol (100, 75, 50, 25 et 0.00%) confinés dans MCM-41 et le MCM vide, à  $T=189\text{K}$ . En ligne continue, on illustre l'ajustement total.

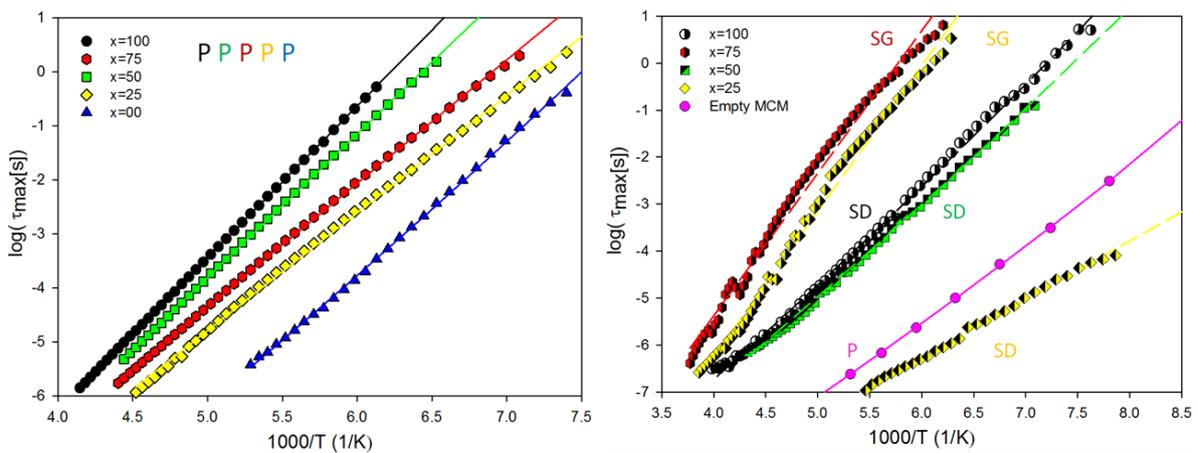
La position du pic principal dans ce cas, dépend fortement de la fraction volumique du *tert*-butanol (Figure VI-A-16). En ajoutant du toluène, la position du pic principal se déplace vers les hautes fréquences (où se trouve le toluène). Cependant, malgré cette tendance générale, on observe aussi une évolution non-monotone. En particulier pour l'échantillon 50% dont la position est plus basse fréquence que la tendance générale.



**Figure VI-A-17:** Partie imaginaire  $\log \varepsilon''$  (symbole) du mélange *tert*-butanol/toluène confiné dans MCM pour différentes concentrations volumique en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) respectives et du MCM vide (f); en fonction de la fréquence à  $T=189\text{K}$ . En lignes continues de mêmes couleurs que les symboles est l'ajustement total. Traits d'unions longs, sont les différents HN utilisés afin d'ajuter la forme du pic principal; traits d'unions courts, sont les ajustements des pics secondaires à droite (bleu) et à gauche (rouge foncé); ligne continue en noir, à haute fréquence, est le pic supplémentaire existant pour tous les systèmes en confinés.

L'ajustement de la partie imaginaire  $\log \epsilon''$ , à 189K, du mélange *tert*-butanol/toluène est illustré à la Figure VI-A-17. La partie expérimentale (symbole) est présentée pour les différentes concentrations volumiques en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène), de (a) à (e) et du MCM vide (f). On a présenté l'ajustement total, comme une somme de 2 à 3HN, en lignes continues (de mêmes couleurs que le symbole convenable). L'ajustement de chaque HN est donné par, pic principal (traits d'unions longs), secondaire à droite (traits d'unions courts bleu) et à gauche (traits d'unions courts rouge foncé). Enfin la ligne continue noire à haute fréquence est celui du pic supplémentaire attribué à la contribution du MCM vide visible à très basse température.

L'apparition de deux relaxations pour chaque échantillon, hormis le toluène pur, nous permet de composer les temps de relaxations en 2 groupes: principal (P) et secondaire (S), comme montre la Figure VI-A-18. Les notations (P, SD, SG), dans la figure sont attribuées au pic principal et secondaire, à droite (SD) et à gauche (SG), par rapport au principal. Les couleurs de lettres (P, SD, SG) s'accordent aux couleurs du symbole de chaque échantillon (100, 75, 50, 25 et 0%). Le pic principal du MCM vide est illustré dans la figure à droite afin de vérifier sa position par rapport aux pics secondaire droite (SD) des différents échantillons, qui est effectivement toujours plus rapide que tous les pics associés au liquide. L'ajustement du temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$  est figuré en lignes continues pour les principaux et en traits d'unions pour les pics secondaires pour les différents échantillons en fonction de la température selon l'équation de Vogel-Fulcher-Tammann,<sup>27</sup>  $\log_{10} \tau = A + [B/(T-T_0)]$ . Les différents paramètres d'ajustement sont indiqués dans le Tableau VI-A-2.



**Figure VI-A-18:** Temps de relaxation  $\log(\tau_{\max})$ , dans la région centrale, en fonction de l'inverse de la température sous confinement expérimentale (en symbole) pour différentes concentrations volumique en *tert*-butanol 100, 75, 50, 25 et 0% (toluène). Pic principal en symbole pleine et symbole semi-pleine

droite et gauche pour les pics secondaires (SD et SG respectives). L'ajustement par la fonction de Vogel-Fulcher-Tammann est illustré en ligne continue (principale) et en trait d'union (secondaire).

Les paramètres (A) sont utilisés, comme des paramètres approximatifs et non des valeurs précises, afin de bien ajuster la partie à basse température selon l'équation Vogel-Fulcher-Tammann. La température de la transition vitreuse  $T_g$  (100s) pour le mélange binaire *tert*-butanol/toluène à différentes concentrations sous confinement est illustrée dans le Tableau VI-A-2. Pour le *tert*-butanol pur, un pic principal ( $T_g=144.16\text{K}$ ) et secondaire à droite ( $T_g=123.83\text{K}$ ) correspondent à une différence de  $T_g$  (100s) de 20.8K, contre une différence de 16.4K entre les pics du n-butanol à 90% de remplissage. Pour le toluène pur, un seul pic principal existe.

### VI.A.6.3. Interprétation

L'évolution en fonction de la concentration de la susceptibilité diélectrique, synthétisée par exemple par les valeurs de  $T_g$  (100s) de la Figure VI-A-21 est non triviale, ce qui souligne la complexité du système étudié.

Considérons d'abord le cas des corps purs. La mesure par diélectrique du  $T_g$  (100s) du toluène (121.1K) est comparable à celle mesurée en diffusion de neutrons en volume (117K) et en confiné dans des pores d'une taille de 3.3 nm (voir FIG.6, réf. 35). L'absence de relaxation secondaire est compatible avec le fait que le toluène interagit faiblement avec la surface. Au contraire dans le cas du *tert*-butanol, le pic de relaxation ne peut pas être représenté par une seule fonction de HN. Celui-ci indique une plus grande distribution des temps de relaxation, qui a été prise en compte par l'ajout d'une seconde fonction HN dans la procédure de fit. Ceci suggère que la dynamique est plus hétérogène dans le cas du *tert*-butanol confiné. Ceci est attendu pour les systèmes à interaction forte (formateur de liaison d'hydrogène) dont la dynamique est fortement affectée au voisinage de la surface de la matrice. La valeur de  $T_g$  du *tert*-butanol sous confinement n'a pu être comparée au même système en volume car sa cristallisation est inévitable. Elle sera cependant discutée dans la partie suivante au regard des mesures de diffusion de neutrons.

Considérons désormais le cas des mélanges. Le pic de relaxation est généralement très large, nécessitant de combiner la fonction principale de HN à une seconde fonction d'amplitude beaucoup plus faible (10%). Ceci reflète le côté fortement hétérogène de la dynamique des mélanges confinés. Cependant, il nous paraît illusoire de rechercher une interprétation de l'origine de ce pic secondaire, en le considérant comme un véritable mode

distinct du pic principal. En effet, ces modes n'étant pas déconvolués spectralement, il pourrait aussi simplement résulter de la limite du modèle phénoménologique de HN à décrire la distribution très large du spectre des mélanges confinés.

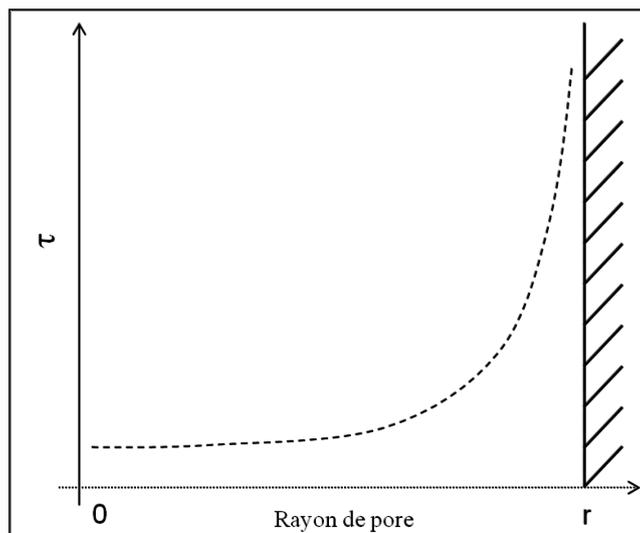
Notre discussion portera donc plutôt sur l'évolution globale du pic de relaxation. La valeur du  $T_g$  (100s) du pic principal décroît globalement de la valeur de *tert*-butanol pur vers celle du toluène pur. Cependant, elle présente un maximum autour du mélange symétrique (50%). Ce comportement suggère que des effets antagonistes interviennent dans la dynamique des mélanges.

(%V) TBA	Gauche du Principal (GP)				Principal (P)				Droite du Principal (DP)			
	Tert-butanol confiné											
	A	B	T0 (K)	T <sub>g</sub> (100s)	A	B	T0 (K)	T <sub>g</sub> (100s)	A	B	T0 (K)	T <sub>g</sub> (100s)
100					-17.51	2812	0	144.16	-14.02	1689	18.42	123.83
75	-17.50	3032	0	155.48	-15.78	2286	0	128.56				
50					-17.11	2659	0	139.18	-13.81	1620	16.75	119.20
25	-18.62	3095	0	150.06	-15.67	2176	0	123.14	-13.70	1239	0	78.91
0					-16.55	1870	20.30	121.12				
MCM vide												
					-14.00	1240	20.20	97.69				

**Tableau VI-A-2:** Paramètres d'ajustement du mélange *tert*-butanol/toluène sous confinement et du MCM vide selon l'équation Vogel-Fulcher-Tammann  $\log_{10} \tau = A + [B/(T-T_0)]$ . Le  $T_g$  (100s) est la température de l'isochrone à 100s, où on a supposé le système pratiquement figé.

Le cas des mélanges confinés correspond à un niveau de complexité qui n'a pas été étudié dans la littérature. Ce comportement remarquable ouvre certainement des perspectives d'études intéressantes. Afin de proposer des pistes d'interprétation de ce résultat, nous avons recensé trois effets qui peuvent être mis en jeu :

- *l'effet de la surface*: il est propre aux liquides confinés. Il a été déjà largement étudié.<sup>6,22</sup> Dans le cas d'une interaction de surface qui réduit la dynamique par interaction forte (le cas présent, pour le *tert*-butanol), on s'attend à un ralentissement global (augmentation de  $T_g$ ) et une distribution spatialement hétérogène du temps de relaxation dans le pore. Ceci est schématisé sur la Figure VI-A-19.

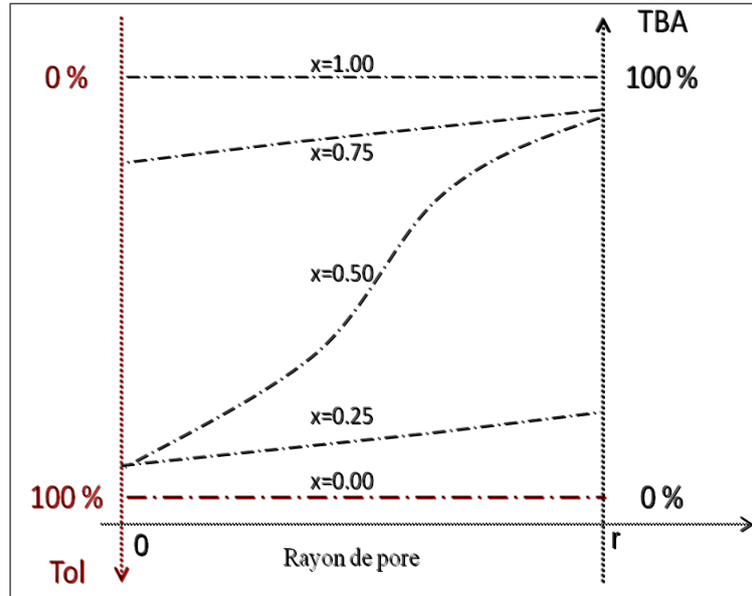


**Figure VI-A-19:** Schéma de la distribution spatiale du temps de relaxation dans le pore.

- *l'effet de la dilution*: il est propre aux mélanges. Dans notre cas, l'ajout de toluène conduit à réduire le nombre de liaison hydrogène et à accélérer la dynamique moléculaire (diminution de  $T_g$ ).

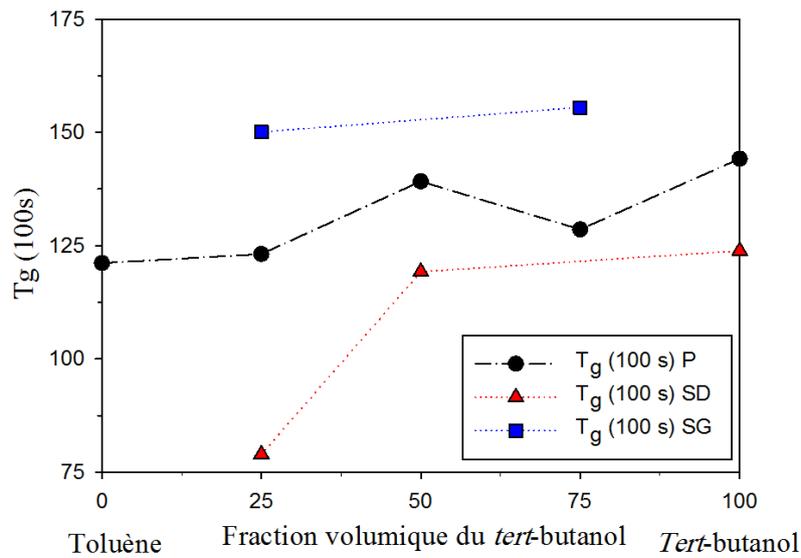
- *l'effet de nanoségrégation*: il est spécifique aux mélanges nanoconfinés. C'est le résultat marquant de l'étude structurale par diffusion de neutrons du chapitre V. Ce phénomène peut modifier la dynamique par l'intermédiaire des deux effets précédents. En effet, la nanoségrégation peut modifier la localisation d'un des constituants par rapport à la surface (et donc sa dynamique via l'effet 1) mais aussi modifier la concentration locale du mélange (et donc sa dynamique locale via effet 2).

Prenant en compte ces trois phénomènes, nous proposons ci-dessous une interprétation cohérente des résultats. La Figure VI-A-20 représente les différents profils de concentrations attendus dans le pore en fonction de la composition du mélange. Le mélange 50/50 est celui pour lequel la preuve d'une nanoségrégation la plus évidente a été obtenue en diffusion de neutrons. Il est donc schématisé comme le passage d'une région interfaciale constituée du mélange riche en *tert*-butanol à une région centrale constituée du mélange riche en toluène. Dans les cas de mélanges dissymétriques (25 et 75%), il est supposé que la région centrale (resp. interfaciale) est constituée du mélange riche en toluène (resp. *tert*-butanol). Dans ces deux cas, la valeur de la concentration moyenne conduit à un gradient de concentration plus faible.



**Figure VI-A-20:** Schéma des profils de concentrations dans le pore en fonction de la composition de mélange ( $x=1, 0.75, 0.5, 0.25$  et  $0$ ).

Cette hypothèse raisonnable permet de décrire un comportement de  $T_g(100)$  en fonction de la concentration en accord avec l'expérience. Pour le mélange à 75% de *tert*-butanol, le profil de concentration est faiblement hétérogène. Les molécules de *tert*-butanol explorent les différents environnements associés à la distribution des temps de relaxation illustrée sur la Figure VI-A-19. L'effet de nanoségrégation étant peu marqué, la dynamique est dominée par l'effet de dilution. Ceci conduit à une diminution de  $T_g$  par rapport au *tert*-butanol pur. Pour le mélange 50/50, le phénomène de ségrégation est le plus marqué. Contrairement au liquide homogène, le *tert*-butanol se situe majoritairement ségrégué à l'interface du pore. Il explore essentiellement la région correspondant aux temps de relaxation les plus longs. Ceci conduit à amplifier l'effet de surface sur la dynamique moyenne du *tert*-butanol (qui contribue majoritairement au signal diélectrique). Ce phénomène est en accord avec l'augmentation du  $T_g$ . Le mélange 25% est similaire au mélange 75%. L'effet de nanoségrégation étant moins marqué c'est l'effet de dilution qui domine. Le système se rapproche donc du comportement du toluène pur.



**Figure VI-A-21:** Température de transition vitreuse  $T_g$  (100s), mesuré en diélectrique pour le mélange *tert*-butanol/toluène en fonction de la concentration volumique en *tert*-butanol, des pics principal (P), secondaire droite (SD) et gauche (SG) illustré en symbole.

### VI.A.7. Conclusion (Partie A):

Par la mesure de la relaxation diélectrique nous avons étudié la dynamique rotationnelle des molécules dans le liquide. Nous avons distingué dans les systèmes confinés trois régions pour les relaxations sur une large gamme de fréquence en fonction de la température. Deux de ces régions, situées aux fréquences extrêmes ont été associées à la contribution de la polarisation des électrodes et à la polarisation de Maxwell-Wagner (région conductivité) et à la contribution du MCM (région RF). Une troisième région à fréquences intermédiaires fait apparaître le mode de relaxation. Celui-ci est généralement très large en confinement, et imparfaitement décrit par une seule fonction de HN. Nous avons été amenés à considérer en plus de la relaxation principale (P) des relaxations secondaires (SG, SD) dont l'attribution en termes de mode indépendant de la relaxation principale est cependant à considérer avec précaution. Dans cette région, on a vu que la position en fréquence du pic de relaxation principal est peu dépendante du taux de remplissage du pore pour le cas du n-butanol, contre une forte dépendance avec le changement de la concentration dans les pores pour le mélange *tert*-butanol/toluène.

La dépendance non-triviale de la relaxation diélectrique du mélange *tert*-butanol/toluène en fonction de la concentration met en évidence la complexité de ce système. Elle montre l'existence de phénomènes antagonistes dont l'importance relative dépend de la concentration. Ce résultat est tout à fait original par rapport aux études menées sur des liquides purs dans la

littérature. Il ouvre un champ d'investigations pour le futur, qui pourraient s'appuyer sur des méthodes complémentaires d'étude de la dynamique de mélanges binaires nanoconfinés, comme la simulation moléculaire ou à la diffusion quasiélastique. Nous proposons une voie possible d'interprétation, basée sur des hypothèses simples, qui permet de rendre compte de ce comportement dynamique non-trivial et pourrait inspirer des études complémentaires. Elle s'appuie sur l'existence de trois effets en compétition: effet de surface, omniprésent dans les liquides confinés; effet de dilution, omniprésent dans les mélanges et effets de nanoségrégation, spécifique à certains mélanges confinés.

**VI.B. Partie B: Dynamique vitreuse par mesure de densité:****VI.B.1. Objectif et principe de l'étude:**

Dans cette partie, nous utilisons la technique de variation de contraste pour déterminer l'évolution en température de la densité des liquides confinés et ainsi obtenir les valeurs des températures de transition vitreuse sous confinement. Cette méthode a été initialement introduite pour étudier des liquides purs (benzène, toluène, méthanol) confinés dans le MCM.<sup>4,35,36</sup>

La préparation des échantillons, le protocole expérimental de remplissage du MCM et la méthode de traitement des données sont identiques à ceux précédemment utilisés pour les mesures sur G6.1 décrites dans le chapitre V. Voir en particulier les parties V-A-3 pour la préparation et V-B-1 pour le formalisme associé aux effets de contraste.

Dans le cadre de cette partie, nous n'utilisons pas de mélanges isotopiques (contrairement à la partie V-B), mais uniquement des systèmes totalement deutérés.

Nous rappellerons ici que l'intensité des pics de Bragg est proportionnelle au carré du contraste, celui-ci étant défini comme la différence de densité moyenne de centres diffusants cohérents ( $\rho\bar{b}$ ) entre le mur et le pore, à un facteur près, selon l'équation (VI-B-1) (cf. équation (V-B-1)).

$$I_{pic(vide)} = k \left[ (\rho\bar{b})_{sio_2} - 0 \right]^2$$

$$I_{pic(rempli)} = k \left[ (\rho\bar{b})_{sio_2} - (\rho\bar{b})_{liquide} \right]^2 \quad (VI-B-1)$$

Comme nous l'avons décrit en détail dans le chapitre V, cette formule n'est rigoureusement valide que si le pore est rempli de façon homogène. C'est ainsi que nous avons pu mettre en évidence les phénomènes de nanoségrégation en utilisant des systèmes isotopiques vérifiant la condition de contraste nul et en développant le modèle cœur-gaine. Dans le cas présent, nous travaillons sur des mélanges totalement deutérés de deux constituants *tert*-butanol/toluène qui ont chacun pratiquement la même valeur de la densité de longueur de diffusion. Ceci n'était bien évidemment plus le cas pour les mélanges H/D du chapitre V. Donc en première approximation, les modulations de concentration associées au phénomène de nanoségrégation n'affecteront pas la valeur du contraste, qui sera principalement contrôlée par l'évolution de la densité moyenne du mélange.

Nous nous sommes focalisé sur l'intensité du pic le plus intense (10). Les intensités  $I_{\text{pic}}$  ont été mesurées pour les matrices vides et pleines. Nous avons supposé que la silice formant les parois est une silice amorphe de densité égale à ( $2.2 \text{ g.cm}^{-3}$ ) à pression atmosphérique. Cette hypothèse est en accord avec les résultats de contraste nul du chapitre V. Donc les 2 paramètres inconnus dans l'équation VI-B-1, sont le préfacteur  $k$  et la densité du liquide dans les pores. La division des 2 intensités, nous permet d'éliminer la constante  $k$ , et ainsi de déterminer la densité moyenne du liquide dans les pores.

### **VI.B.2. Intensité diffractée par le MCM rempli de *tert*-butanol en fonction de la température:**

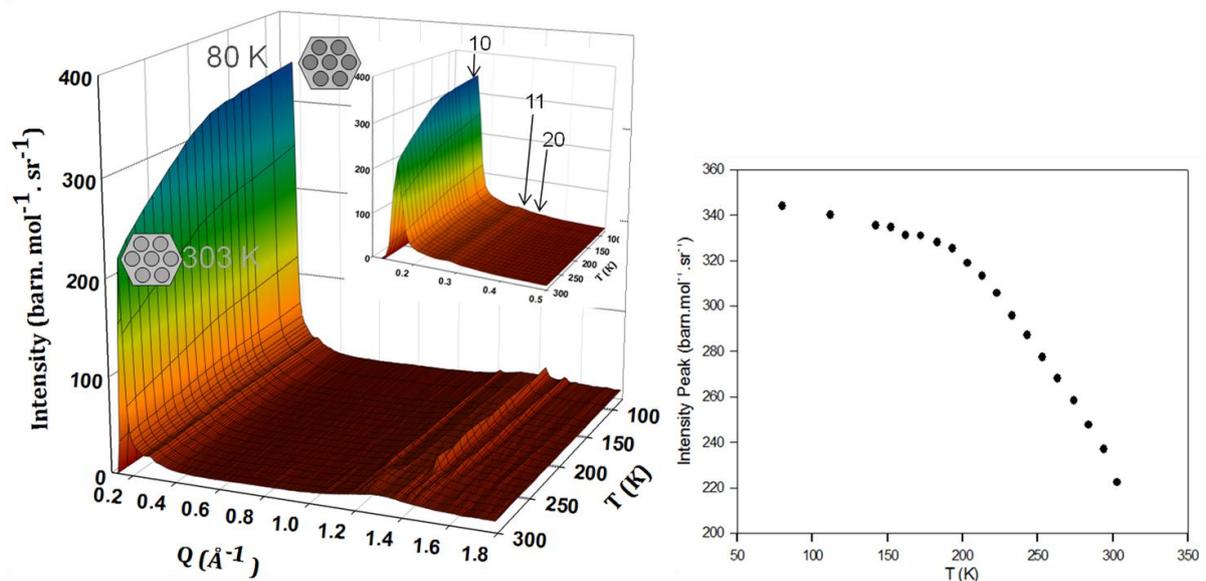
La section efficace cohérente du MCM rempli en *tert*-butanol deutéré pur en fonction du transfert de moment ( $Q$ ), est montrée dans la Figure VI-B-1 (à gauche), pour une large gamme de température allant de 303K à 80K. L'évolution de la section efficace cohérente est réversible en fonction de température, au cours du chauffage et du refroidissement. La durée totale d'un scan en température est d'environ 12h, ce qui correspond à une vitesse de balayage moyenne de l'ordre de 0.01K/min (*i.e.* quasi-statique). Dans la région des petites valeurs de  $Q$  on distingue les 3 pics de Bragg de l'arrangement hexagonal du MCM. L'intensité des pics de Bragg d'ordre supérieur est beaucoup plus faible que celle du pic principal (10). Aussi, afin de privilégier la statistique de la méthode, nous avons utilisé uniquement le pic (10) pour calculer la densité.

La diminution en température, est accompagnée d'une augmentation de l'intensité du pic (10) jusqu'à la plus basse température atteinte 80 K, comme montre la Figure VI-B-1. Cette évolution est très importante (augmentation de 60%), alors que la variation typique de densité d'un liquide sur une telle gamme n'est que de 10-15%. Ceci démontre la très grande sensibilité de cette méthode. L'évolution de l'intensité en température, montre un changement de pente autour de 200K pour le *tert*-butanol. Ce changement de pente nous permet de distinguer deux régions différentes séparées par un saut du coefficient d'expansion thermique à cette température.

Nous avons vérifié si cette rupture de pente pouvait être associée à une cristallisation. Ceci est possible, puisque la région des grands  $Q$  (entre  $1.2$  et  $1.8\text{\AA}^{-1}$ ) permet d'avoir accès aux corrélations du système dans les pores. Il s'agit du pic principal du facteur de structure du liquide, ou bien de pics de Bragg s'il est cristallin. Pour tous les systèmes, et sur toute la gamme de température considérée, cette région est dominée par un pic de diffraction diffus,

caractéristique du liquide ou d'un amorphe vitreux. Dans certains cas, notamment pour le *tert*-butanol pur présenté ici, nous avons observé que quelques petits pics de Bragg ont poussé à 250K, sans modifier de façon notable l'intensité du pic liquide. Ceci montre la cristallisation possible dans certains échantillons d'une fraction faible du liquide (<5%). Il est possible que celle-ci corresponde à une faible quantité en excès par rapport au volume poreux, car aucune modification de l'intensité du pic de Bragg du MCM n'est observée à 250K.

Contrairement au *tert*-butanol et aux mélanges *tert*-butanol/toluène en volume, on montre ainsi la possibilité de maintenir le système en état de surfusion. Cela conduit à la formation d'un état vitreux à basse température. Cette transition vitreuse est caractérisée au cours du refroidissement par une chute du coefficient d'expansion thermique, qui est, au même titre que la capacité calorifique habituellement mesurée en calorimétrie, une signature thermodynamique du passage du liquide surfondu métastable à un état hors d'équilibre vitreux.



**Figure VI-B-1:** Facteur de structure statique du MCM-41 rempli en *tert*-butanol, normalisé par une molécule du *tert*-butanol (à gauche), sur une large gamme de température (de 303 à 80K) au refroidissement; à droite, l'évolution de l'intensité du pic de Bragg (10) du MCM rempli en *tert*-butanol, représentation en 2D. Encart, un agrandissement dans la zone des pics de Bragg principaux du MCM vide et plein.

### **VI.B.3. Densité de mélanges binaires confinés en fonction de la température:**

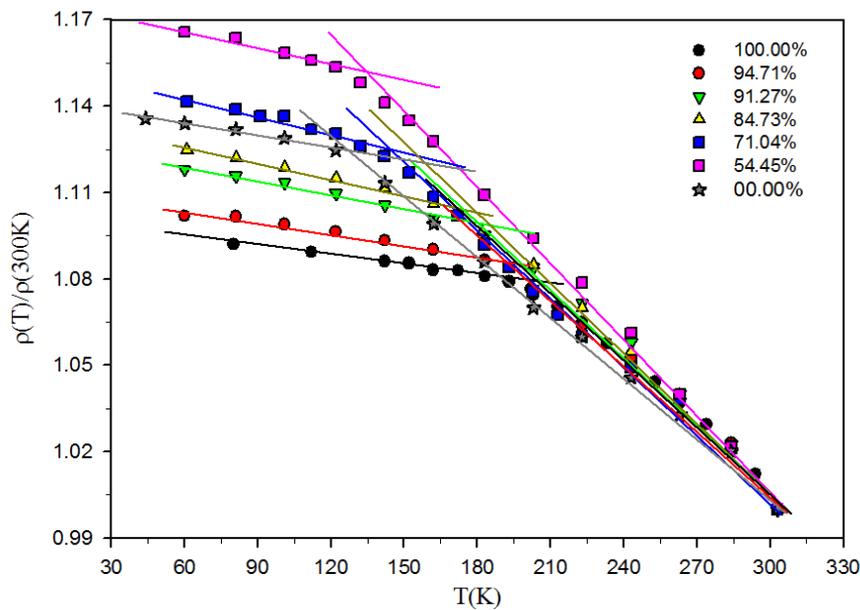
L'augmentation de l'intensité du pic (10), en diminuant la température, a démontré une croissance de la différence du contraste entre la silice et le liquide confiné, qui manifeste la variation de la densité du liquide dans les pores. Comme la densité de la longueur de liaison

du liquide est plus grande que celle de la silice et que la densité de la silice ne change pas en fonction de la température, on peut dire que cette augmentation du pic (10) est traduite par l'augmentation de la densité du liquide dans les pores.

En partant de l'équation (VI-B-1), on peut déterminer la densité du liquide en fonction de la température à partir de l'intensité du pic, et donnée par:

$$\rho_{liq}(T) = \frac{\rho_{sio_2} \cdot \bar{b}_{sio_2}}{\bar{b}_{liq}} \left[ 1 + \sqrt{\frac{I_{pic(rempli)}(T)}{I_{pic(vide)}}} \right] \quad (VI-B-2)$$

La suppression de la cristallisation a permis de réaliser l'étude en température d'une série de mélanges confinés en état de surfusion. Une série d'échantillons a été mesurée en fonction de la température tout en diluant le *tert*-butanol par ajout du toluène. On a choisi 6 mélanges, en fraction molaire en *tert*-butanol (100, 94, 91, 84, 71, 54 et 0%).



**Figure VI-B-2:** Evolution de la densité moyenne du mélange (*tert*-butanol/toluène), confiné dans le MCM en fonction de la température, pour différentes concentrations molaires en *tert*-butanol (100, 94, 91, 84, 71, 54 et 0%).

Les densités absolues obtenues par l'expression (VI-B-2) montrent une dispersion d'une concentration à l'autre de quelques pourcents, dues certainement aux incertitudes de normalisation qui sont aussi de cet ordre. Nous avons donc représenté sur la Figure VI-B-2 les densités normalisées par leurs valeurs mesurées à 300 K, pour une meilleure lecture des 7 différentes courbes. L'évolution de densités pour les différentes concentrations en *tert*-butanol, en fonction de la température montrent un changement de pente qui reflète le gel de ce liquide dans le pore (transition vitreuse). Nous avons extrait la valeur de la température

transition vitreuse  $T_g$  comme le point d'intersection de deux ajustements linéaires dans les parties liquides et vitreuses.

#### **VI.B.4. Evolution de la transition vitreuse du mélange (*tert*-butanol/toluène) en fonction de la concentration molaire:**

La présentation de transition vitreuse ( $T_g$ ) du mélange du liquide binaire confiné (*tert*-butanol/toluène) est montrée à la Figure VI-B-3, en fonction de la concentration molaire du *tert*-butanol. On observe une forte chute de  $T_g$  avec une faible addition de toluène qui reflète la forte perturbation des propriétés du *tert*-butanol.

Nous avons comparé cette évolution à certains modèles. Plusieurs prédictions de la température de la transition vitreuse  $T_g$  de mélanges ont été estimées avec des approches thermodynamiques différentes. Le premier modèle a été proposé par Gordon et Taylor.<sup>37</sup> Cette méthode apporte des prédictions pour le  $T_g$  d'un mélange amorphe en se basant sur la théorie d'entropie configurationnelle pour expliquer la formation du verre. Elle donne la relation suivante:

$$T_{gm} = \frac{w_1 \cdot T_{g1} + k w_2 \cdot T_{g2}}{w_1 + k w_2} \quad (\text{VI-B-3})$$

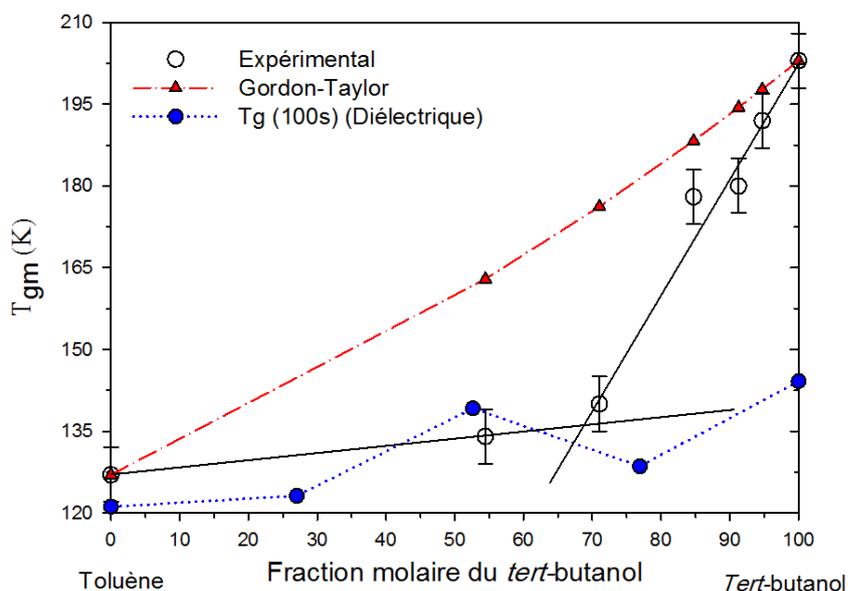
$w_1$  et  $w_2$  sont les fractions massiques des deux composants,  $T_{gm}$ ,  $T_{g1}$  et  $T_{g2}$  sont les températures de la transition vitreuse du mélange et des systèmes 1, 2 et enfin  $k$  est un paramètre ajustable dit de Taylor.

Une proposition complémentaire a été donnée par Couchmann,<sup>38</sup> basée sur une approche thermodynamique classique, supposant que la condition de la continuité de l'entropie à  $T_g$  reste valable. On considère que la transition vitreuse est une transition de phase de quasi-seconde-ordre. Donc  $T_{gm}$  du mélange s'écrit comme celui prédit par Taylor, avec comme condition supplémentaire que  $k = \Delta C_{p1} / \Delta C_{p2}$ , où  $\Delta C_p$  est la différence de chaleur spécifique entre l'état liquide et le verre, de chaque composants. Par ailleurs, ce modèle considère la fraction molaire et non plus la fraction massique de l'équation de Taylor.

Des estimations ont été effectuée, afin d'obtenir les  $\Delta C_p(T_g)$  des liquides purs (*tert*-butanol et toluène). On a premièrement supposé que le  $\Delta C_p(T_g)$ , des liquides en volume est comparable sous confinement. Pour le toluène, cette proposition semble plutôt réaliste.<sup>34</sup> Le  $\Delta C_p(T_g)$  du toluène en volume, mesuré par le calorimétrique adiabatique<sup>39</sup> a pour valeur 64

(J/mol.K). Par contre, la cristallisation du *tert*-butanol en volume nous empêche de déterminer son  $\Delta C_p(T_g)$ .

Une étude faite sur une série de monoalcools a montré que le  $\Delta C_p(T_g)$  du liquide est augmenté de façon monotone avec le nombre de carbone.<sup>40</sup> Pour cela on a choisi le *n*-butanol<sup>41</sup> qui a le même nombre du carbone que *tert*-butanol et peut être vitrifié en volume. En appliquant cette hypothèse, on a utilisé un  $\Delta C_p(T_g)$  en volume de 48 J/mol.K, mesuré par calorimétrie.<sup>41</sup>



**Figure VI-B-3:** Température de la transition vitreuse,  $T_{gm}$ , expérimentale (cercle ouverte) du mélange (*tert*-butanol/toluène) confiné, en fonction de la fraction molaires en *tert*-butanol; théorique (triangle pleine) selon la théorie de Gordon-Taylor et le  $T_g(100s)$  du pic principal du diélectrique (voir Figure VI-A-21)

Un fort écart entre la valeur de  $T_g$  mesurée et celle estimée en calcul selon la théorie de Gordon-Taylor est observé sur la Figure VI-B-3. La température de la transition vitreuse calculée est plus élevée que celle mesurée et se rapproche plus d'un comportement linéaire que l'expérience. Ce phénomène reflète le caractère très fortement non-idéal du mélange. En particulier, ce modèle thermodynamique suppose que l'entropie dans le mélange est une combinaison linéaire des composantes pures et que l'excès de l'entropie due au mélange est négligeable.

Ceci est conforme à des analyses des effets de l'entropie de mélange sur la transition vitreuse de mélange amorphe.<sup>42</sup> L'interaction forte entre les composants donne lieu à la formation d'organisations structurales, avec une entropie négative,<sup>43,44</sup> conduisant à une forte

déviations entre les 2 valeurs du  $T_g$ . Dans notre cas, on a montré dans la partie structurale pour les mélanges en volume (chapitre III), que le *tert*-butanol est un liquide formateur de liaisons d'hydrogènes et que l'ajout du toluène dilue les liaisons d'hydrogènes du *tert*-butanol (signature prépic en diffusion de neutron). Dès les plus faibles concentrations, il y a une diminution importante de l'interaction forte entre les clusters conduisant à l'extinction rapide du prépic. Si l'on compare ainsi l'évolution en concentration du prépic (cf. Figure III-10), signature de corrélations interclusters et celle du  $T_g$  (cf. Figure VI-B-3), il semble qu'il y a une relation entre ces propriétés structurales et dynamiques. Les  $T_g$  étant mesurés sous confinement, il faudrait aussi tenir compte de l'effet de nanoségrégation qui peut lui aussi modifier les propriétés dynamiques.

Un dernier point important que nous souhaitons souligner concerne la comparaison entre le  $T_g$  mesuré par extrapolation à 100s du temps moyen de la relaxation diélectrique (cf. Figure VI-A-19) et par la mesure de la densité moyenne par diffraction de neutrons. Les deux mesures sont en accord dans les barres d'erreur de la mesure par densité (+/- 5K) pour le toluène pur et pour les mélanges de concentration en *tert*-butanol inférieures à 75%. Par contre, il y a une très nette différence pour le *tert*-butanol pur. Ceci suggère qu'il puisse y avoir un découplage entre les deux phénomènes observés. La relaxation diélectrique est principalement sensible à la dynamique rotationnelle du *tert*-butanol. Au contraire, la diffraction de neutrons est sensible à la densité moyenne du mélange confiné. Une hypothèse possible serait donc l'existence d'un découplage entre la relaxation volumique sondée par diffraction, qui en confinement doit mettre en jeu des phénomènes de diffusion et d'imprégnation du liquide à des échelles mésoscopiques et la dynamique moléculaire rotationnelle sondée par relaxation diélectrique dont l'origine est essentiellement microscopique.

Ce comportement est original, et l'effet du confinement est probablement un ingrédient nécessaire. Au cours du refroidissement, passé en dessous de ~200K, le *tert*-butanol entre dans un état hors-équilibre du point de vue de sa densité moyenne et du taux de remplissage des pores. Cette phase hors équilibre amorphe présente cependant des degrés de liberté rotationnels qui ne sont gelés qu'à plus basse température (~145K). On observe pour d'autres systèmes en volume des comportements analogues. C'est le cas des cristaux plastiques, qui sont en particuliers formés par la famille des alcools globulaires.<sup>45</sup> Au cours du refroidissement, le gel des degrés de liberté translationnels n'est pas cette fois-ci induit par un

gel de l'imprégnation du liquide dans les pores mais est lié à une transition du liquide vers une phase cristalline rotatoire, qui présente un ordre de position. Les degrés de liberté rotationnels présentent une transition vitreuse à plus basse température. Par analogie avec ces systèmes, l'état thermodynamique du *tert*-butanol nanoconfiné dans la région de température entre 145K et 200K, correspond à ce que l'on pourrait appeler un *verre plastique*.

Le système le plus proche du *tert*-butanol dans la série des alcools globulaires plastiques étudiée par Murthy est le cyclopentanol.<sup>45</sup> Ce système peut former un verre structural classique par trempe du liquide, ou bien un cristal plastique. Le point de fusion du cristal plastique est 253K. Il est intéressant de noter que le gel des degrés de liberté translationnels par la formation de la phase rotatoire conduit à un abaissement de près de 10K de la transition vitreuse purement rotationnelle de la phase plastique ( $T_g(\text{pc})=128.5\text{K}$ ) par rapport à la transition vitreuse associant désordre rotationnel et translationnel dans le liquide ( $T_g(\text{l})=137.7\text{K}$ ).

Des études complémentaires de la dynamique du *tert*-butanol et de ses mélanges confinés par diffusion quasiélastiques des neutrons seront particulièrement utiles pour approfondir l'étude de ce phénomène.

### **VI.B.5. Conclusion (Partie B):**

Le confinement du liquide dans les pores permet d'étudier les systèmes *tert*-butanol/toluène en fonction de la température, en empêchant la cristallisation qui est inévitable pour les systèmes homologues en volume. L'évolution de l'intensité du pic de Bragg (10) du MCM rempli donne accès à la densité moyenne du liquide sous confinement en fonction de la température, déterminée par l'effet de contraste.

L'évolution de la densité moyenne dans les pores montre un changement de sa pente en fonction de la température, qui est la signature d'une transition vitreuse. L'évolution du  $T_g$  en fonction de la concentration molaire du *tert*-butanol montre un écart fort à la théorie de Gordon Taylor, qui démontre la très forte non-idéalité du système. Cette évolution est comparable à l'évolution de du prépic, chapitre III, pour les mélange en volume. Ceci suggère qu'il y a une relation entre la très forte dépendance de la dynamique vitreuse avec l'ajout de quelques pourcents de toluène et la nanostructuration du fluide par la formation d'organisations supermoléculaires.

## **Conclusion**

La première partie de ce chapitre est dédiée à des études de la dynamique sous confinement par spectroscopie diélectrique.

Nous avons étudié l'effet du taux de remplissage dans le cas du *n*-butanol. Celui-ci pouvant être surfondu en volume, nous avons démontré un très fort effet de confinement, conduisant à un ralentissement important de la dynamique et un élargissement de la distribution des temps de relaxation. Ceci est interprété comme un effet de la surface en forte interaction avec l'alcool, qui conduit à une dynamique lente et spatialement hétérogène. Cet effet de confinement est beaucoup plus important que les effets du taux de remplissage observés, ce qui confirme la prédominance de l'effet de surface.

Nous avons étudié l'évolution des propriétés diélectriques du mélange binaire *tert*-butanol/toluène à différentes concentrations. Cette étude originale montre une très forte dépendance de la dynamique du *tert*-butanol en fonction de la concentration avec une dépendance non-triviale du temps de caractéristique de la relaxation principale. Ce résultat révèle la complexité des propriétés physiques dans le cas de mélanges nanoconfinés, avec l'existence d'effets antagonistes. Nous avons en particulier identifié les pistes à considérer pour appréhender ce type de système, qui s'appuient sur la compétition entre effets de dilution (omniprésente dans les mélanges et conduisant dans ce cas à une dynamique accélérée), effet de surface (omniprésente dans les systèmes confinés et conduisant dans ce cas à une dynamique ralentie et hétérogène), effet de nanoségrégation (spécifique à cette famille de binaires confinés et conduisant à une redistribution des environnements explorés par les deux types de molécules).

La seconde partie est consacrée à la transition vitreuse.

Nous avons étudié l'évolution de la densité moyenne du liquide confiné par diffraction de neutrons. L'évolution de la densité moyenne dans les pores montre un changement de sa pente en fonction de la température, qui est associé au gel de la relaxation volumique conduisant à une transition vitreuse. L'évolution de  $T_g$  en fonction de la concentration s'écarte fortement des prédictions du modèle de Gordon-Taylor, ce qui souligne le caractère très fortement non-idéal du mélange. Ce résultat est conforté par les études structurales en volume par diffraction (chapitre III) qui mettaient en évidence une très forte dépendance du prépic en fonction de la

dilution en toluène. Un lien entre l'évolution de la microstructure du mélange en volume et la dynamique vitreuse sous confinement a pu être mis en évidence.

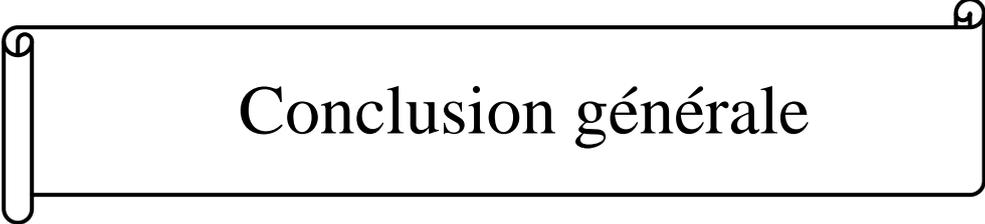
La comparaison entre les  $T_g$  mesurés par spectroscopie diélectrique et par diffraction de neutrons suggère que dans le cas du système totalement associé (*tert*-butanol pur), il puisse y avoir un découplage entre la relaxation volumique à l'échelle mésoscopique associée à l'imprégnation du liquide dans les pores et la dynamique rotationnelle. Ce résultat original, nous amène à poser la question de l'existence possible d'une phase de type *verre plastique* du *tert*-butanol confiné et nécessitera des études complémentaires approfondies, notamment par diffusion quasiélastique de neutrons.

Références :

---

- 1 D. Morineau, G. Dosseh, and C. Alba-Simionesco, *Philosophical Magazine B* **79**, 1847 (1999).
- 2 K. Morishige, and K. Kawano, *Journal of Chemical Physics* **112**, 11023 (2000).
- 3 O. Trofymuk, A. A. Levchenko, and A. Navrotsky, *Journal of Chemical Physics* **123**, 194509 (2005).
- 4 Y. Xia, G. Dosseh, D. Morineau, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 19735 (2006).
- 5 P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder, *Europhysics Letters* **52**, 277 (2000).
- 6 J. Schüller, R. Richert, and E. W. Fischer, *Physical Review B* **52**, 15232 (1995).
- 7 A. Fillmer, C. Gainaru, and R. Böhmer, *Journal of Non-Crystalline Solids* **356**, 743 (2010).
- 8 P. Debye, *Polar Molecules* (Dover, New York, 1929).
- 9 S. Havriliak, and S. Negami, *Journal of Polymer Science* **14**, 99 (1966).
- 10 S. Jr. Havriliak, and S. J. Havriliak, *Dielectric and Mechanical Relaxation in Materials*, Munich, Hanser, 1997.
- 11 K.S. Cole, and R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics* **9**, 341 (1941).
- 12 D.W. Davidson, and R.H. Cole, *Journal of Chemical Physics* **19**, 1484 (1951).
- 13 A. Schönhals, D. Wolf, and J. Springer, *Macromolecules* **28**, 6254 (1995).
- 14 L. Frunza, H. Kosslick, I. Pitsch, S. Frunza, and A. Schönhals, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 9154 (2005).
- 15 H. Jansson, and J. Swenson, *Journal of Chemical Physics* **134**, 104504 (2011).
- 16 M. Arndt, R. Stannarius, W. Gorbatschow, and F. Kremer, *Physical Review E* **54**, 5377 (1996).
- 17 C. Gainaru, S. Schildmann, and R. Böhmer, *Journal of Chemical Physics* **135**, 174510 (2011).
- 18 N. Bai, Y. Chi, Y. Zou, and W. Pang, *Materials Letters* **54**, 37 (2002).
- 19 J. Banys, M. Kinka, J. Macutkevic, G. Völkel, W. Böhlmann, V. Umamaheswari, M. Hartmann, and A. Pöpl, *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 2843 (2005).
- 20 J. Sjöström, J. Swenson, R. Bergman, and S. Kittaka, *Journal of Chemical Physics* **128**, 154503 (2008).
- 21 A. Huwe, M. Arndt, F. Kremer, C. Haggemüller, and P. Behrens, *Journal of Chemical Physics* **107**, 9699 (1997).
- 22 J. Schüller, Y.B. Mel'nichenko, R. Richert, and E.W. Fischer, *Physical Review Letters* **73**, 2224 (1994).

- 23 K. W. Wagner, *Archiv für Elektrotechnik* **2**, 371 (1914).
- 24 A. Spanoudaki, B. Albela, L. Bonneviot, and M. Peyrard, *European Physical Journal E* **17**, 21 (2005).
- 25 T. El Goresy, and R. Böhmer, *Journal of Chemical Physics* **128**, 154520 (2008).
- 26 F. Affouard, and N. T. Correia, *Journal of Physical Chemistry B* **114**, 11397 (2010).
- 27 H. Vogel, *Zeitschrift für Physik* **22**, 645 (1921), G. S. Fulcher, *Journal of American Chemical Society* **8**, 339 (1925), G. Tammann, and W. Hesse, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* **156**, 245 (1926).
- 28 S. S. N. Murthy, and S. K. Nayak, *Journal of Chemical Physics* **99**, 5362 (1993).
- 29 L. M. Wang, and R. Richert, *Journal of Chemical Physics* **121**, 11170 (2004).
- 30 S. Takahara, N. Sumiyama, S. Kittaka, T. Yamaguchi, M.-C. Bellissent-Funel, *Journal of Physical Chemistry B* **109**, 11231 (2005).
- 31 F. Mansour, R. M. Dimeo, H. Peemoeller, *Physical Review E* **66**, 041307 (2002).
- 32 A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, P.-C. Shih, R. D. Copley, S.-H Chen, *Journal of Chemical Physics* **119**, 3963 (2003).
- 33 S. Takahara, S. Kittaka, T. Mori, Y. Kuroda, T. Takamuku, and T. Yamaguchi, *Journal of Physical Chemistry C* **112**, 14385 (2008).
- 34 P. Scheidler, W. Kob, and K. Binder, *Europhysics Letters* **59**, 701 (2002).
- 35 D. Morineau, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **117**, 8966 (2002).
- 36 D. Morineau, R. Guégan, Y. Xia, and C. Alba-Simionesco, *Journal of Chemical Physics* **121**, 1466 (2004).
- 37 M. Gordon, and J. S. Taylor, *Journal of Applied Chemistry* **2**, 493 (1952).
- 38 P.R. Couchman, and F. E. Karasz, *Journal of polymer Science: Polymer Symposia* **63**, 271 (1978).
- 39 O. Yamamuro, I. Tsukushi, A. Lindqvist, S. Takahara, M. Ishikawa, and T. Matsuo, *Journal of Physical Chemistry B* **102**, 1605 (1998).
- 40 L. M. Wang, C. A. Angell, and R. Richert, *Journal of Chemical Physics* **125**, 074505 (2006).
- 41 I. M. Shmyt'ko, R. J. Jim'enez-Riob'oo, M. Hassaine, and M. A. Ramos, *Journal of Physics: Condensed Matter* **22**, 195102 (2010).
- 42 R. Pinal, *Entropy* **10**, 207 (2008).
- 43 A. V. Lesikar, *Journal of Physical Chemistry* **80**, 1005 (1976).
- 44 A. K. Soper, L. Dougan, J. Crain, and J. L. Finney, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 3472 (2006).
- 45 S.S.N. Murthy, *Thermochimica Acta* **359**, 143 (2000).



Conclusion générale



## Conclusion générale:

Le but de mon travail de thèse est d'étudier les propriétés physiques d'un mélange de liquides en volume et sous confinement dans des canaux unidimensionnels de quelques nanomètres de diamètre.

Avec les progrès des nanotechnologies, la manipulation des fluides complexes dans des nanocanaux a apporté de nouvelles opportunités pour les applications fluidiques et pour la conception de nanomatériaux. Toutefois, le nanoconfinement peut produire des structures imprévues. La structure et la dynamique d'un liquide moléculaire ne dépendent pas de la taille du système, sous réserve qu'elle soit suffisamment grande. Cette condition n'est plus vérifiée avec des systèmes de taille nanométrique. Il y a une quantité croissante de preuves qui indiquent que certaines propriétés des liquides sous confinement ne doivent pas être simplement interprétées en termes de leurs homologues en volume.

S'il est vrai qu'à partir de la fin des années 90, beaucoup de travaux ont été faits pour étudier les différences entre les propriétés physico-chimiques de liquides dans le volume et sous confinement, il est aussi notable que la plupart de ces études ont été faites pour des liquides purs et relativement simples. Une ouverture vers des liquides plus complexes est apparue dans des études plus récentes, qui ont été menées sur des fluides formateurs de liaison hydrogène présentant des structures auto-associées impliquant 4-6 molécules dans la phase volumique. L'équilibre entre l'interaction hydrophobe et hydrophile dans l'état liquide est probablement à l'origine de cette microstructure. L'effet de confinement géométrique à l'échelle de ces organisations structurales ainsi que les interactions liquide-surface peuvent perturber fortement cet équilibre. C'est ce qui a été montré dans l'étude récente du *tert*-butanol ((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-C-OH) qui est probablement l'une des molécules les plus simples qui forment des agrégats stabilisés par liaisons d'hydrogènes, par confinement dans des mésopores de MCM-41.

Dans le cadre de ma thèse, nous avons visé un niveau de complexité supplémentaire en combinant deux paramètres de contrôle que sont le confinement dans des silicates poreux

mésosstructurés (MCM-41) et la dilution du liquide formateur de liaison hydrogène par mélange avec un liquide apolaire. Jouant sur ces deux paramètres, nous avons contrôlé l'aptitude à former spontanément des assemblages supramoléculaires mésoscopiques des mélanges sous confinement.

Pour étudier la structure de ces différents systèmes, nous avons utilisé la diffraction de neutrons sur une gamme de transfert de moment étendue. Ceci nous a permis de caractériser la structure en termes d'ordre à courte portée (fonctions de corrélation de paire, association) et d'ordre à moyenne portée (clusters, corrélations inter-clusters et modulation de la concentration dans le cas de systèmes nanoségréés). La première étude faite pour des mélanges dans le volume, concerne l'organisation supramoléculaire caractérisée par la formation d'agrégats dans le *tert*-butanol. Elle est quantifiée par un prépic à  $Q_{pp} = 0.7 \text{ \AA}^{-1}$  par diffraction de neutrons, témoignant de corrélations inter-clusters. Nous avons mis en évidence une sensibilité très importante de cette structuration mésoscopique du *tert*-butanol à l'addition du liquide aprotique, le toluène. Ce phénomène, qui témoigne d'un comportement très fortement non-idéal du mélange, a été conforté par l'étude du phénomène d'association en soi au travers du suivi du nombre de liaisons hydrogènes, et de la distribution en tailles des clusters par spectroscopie Raman et par RMN.

Un phénomène de nanostructuration spontanée encore plus remarquable, a été observé sous confinement dans des canaux nanométriques. Ce comportement spécifique du mélange nanoconfiné conduit à la formation de structures de type cœur-gaine. La stabilité de telles structures est associée à l'existence d'interactions préférentielles entre la surface hydrophile du MCM-41 et le *tert*-butanol, ainsi qu'au caractère amphiphile de cette molécule. Il est important de noter que la formation de structures de ce type avait été jusqu'à présent discutée dans le cas de mélanges présentant une séparation de phase macroscopique en volume. L'existence d'une démixtion macroscopique sous-jacente ou de fluctuations mésoscopiques de concentrations liées à l'approche de cette transition pouvaient donc être considérées comme des ingrédients nécessaires. Au contraire, le mélange *tert*-butanol/toluène est miscible macroscopiquement en toutes proportions. Notre résultat suggère que, pour certains types de mélanges, la nanostructuration puisse apparaitre comme un effet de confinement en-soi et ne soit pas reliée à une transition de phase thermodynamique au sein classique du terme.

Il apparait important à ce niveau de souligner que l'étude du profil radial de concentration, ayant permis d'obtenir ce résultat, s'appuie sur une approche tout à fait

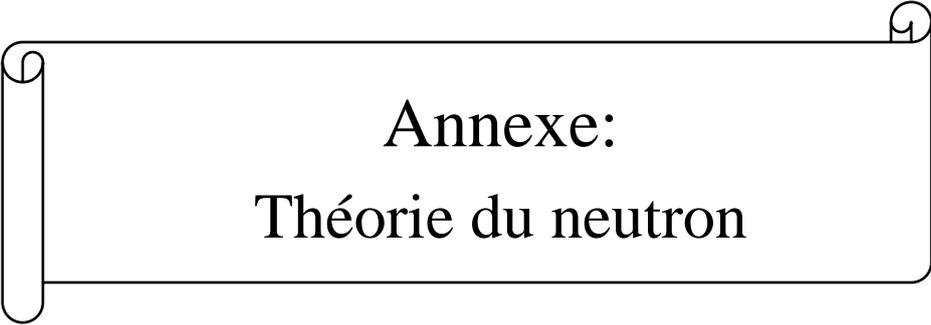
originale, combinant les effets de contraste isotopique en diffraction de neutrons et le caractère cristallin de l'arrangement des canaux mésoporeux.

Contrairement aux mélanges en volume, le confinement empêche toute cristallisation. Ceci a permis l'étude des propriétés dynamiques de ces mélanges originaux 'confinés-nanoségrégés' en fonction de la température dans des états de surfusion et jusqu'à la survenue d'une transition vitreuse. L'observation d'une transition vitreuse des mélanges a été caractérisée par un changement de pente de l'évolution thermique de la densité. La dynamique moléculaire rotationnelle sous confinement vitreuse de ces mélanges surfondus a été étudiée en utilisant la spectroscopie diélectrique large bande. La présence de différents types de relaxation sous confinement ainsi que de dépendances non-triviales des propriétés dynamiques avec la concentration des mélanges ont été observées. Ces résultats révèlent la complexité des propriétés dynamiques dans le cas de mélanges nanoconfinés, avec l'existence d'effets antagonistes. Nous avons en particulier identifié les pistes à considérer pour appréhender ce type de système, qui s'appuient sur la compétition entre effets de dilution (omniprésente dans les mélanges et conduisant dans ce cas à une dynamique accélérée), effet de surface (omniprésente dans les systèmes confinés et conduisant dans ce cas à une dynamique ralentie et hétérogène), effet de nanoségrégation (spécifique à cette famille de binaires confinés et conduisant à une redistribution des environnements explorés par les deux types de molécules). La comparaison entre les  $T_g$  mesurés par spectroscopie diélectrique et par diffraction de neutrons suggère que dans le cas du système totalement associé (*tert*-butanol pur), il puisse y avoir un découplage entre la relaxation volumique à l'échelle mésoscopique associée à l'imprégnation du liquide dans les pores et la dynamique rotationnelle. Ce résultat original, nous amène à poser la question de l'existence possible d'une phase de type *verre plastique* du *tert*-butanol.

Il n'y a pas, à notre connaissance, d'étude comparable ayant porté sur le phénomène de nanostructuration de mélanges binaires miscibles sous confinement. Ce travail de thèse a permis de définir et valider plusieurs stratégies expérimentales et de modélisation dont la mise en œuvre permettrait de mettre en évidence ce phénomène sur d'autres familles de matériaux et tester son caractère générique. Nous avons souligné plusieurs aspects qui semblent jouer un rôle prépondérant et devraient inspirer les orientations d'études à venir. Il s'agit en particulier du rôle de l'interaction de surface dans la modification de l'équilibre entre interactions hydrophobe et hydrophile au sein du mélange. Cette interaction, combinée à la géométrie 1D du confinement spatial est selon nous l'élément déclencheur de la structuration

de forme cœur-gaine. Il serait donc pertinent de moduler le type d'interaction interfacial, par traitement hydrophobes des pores par exemple ou par un changement de la nature des molécules utilisées. Le caractère amphiphile de l'alcool est un paramètre dont l'importance pourrait être étudiée en utilisant des systèmes associés dont la taille de la partie alkyl est variable. Le passage hypothétique d'une configuration de type 'micelle inverse' à 'micelle-directe' serait un autre sujet d'étude fascinant qui pourrait être appréhendé en modifiant la nature de la surface ou en passant d'un solvant aprotique à une solution aqueuse.

La compréhension des propriétés dynamiques de ces mélanges nanoconfinés est encore très embryonnaire. L'utilisation de méthodes complémentaires, comme la diffusion quasiélastique des neutrons et la simulation moléculaire devrait permettre d'explorer les pistes qui ont été proposées à l'issue de cette thèse.



Annexe:  
Théorie du neutron



# Annexe : Théorie du neutron :

La diffusion de neutron est l'une des méthodes les plus utilisées pour étudier les propriétés structurales et dynamiques de la matière condensée. Dans cette partie, on présente de façon synthétique une introduction à la théorie de la diffusion de neutrons, le lecteur pouvant se référer à de nombreux ouvrages sur le sujet.<sup>1</sup>

## **La source de neutrons :**

La diffusion de neutrons est basée sur l'étude du changement de l'état du neutron durant sa trajectoire, avant et après la collision avec la matière. Les neutrons usuellement utilisés, dits lents ou thermalisés, ont une énergie de meV à quelques dizaines de meV et associé à une longueur d'onde, d'après la loi de Broglie, qui est de l'ordre de la distance interatomique. Ces neutrons sont le plus souvent obtenus par des réacteurs nucléaires avec une source des neutrons rapides. Ils sont ensuite ralentis par des modérateurs thermiques, afin d'obtenir des neutrons thermiques d'une énergie cinétique de même ordre que l'énergie du système de thermalisation, et ayant une forte probabilité d'interagir avec des noyaux. Un autre modérateur permet ensuite d'obtenir deux sortes de neutrons: chauds après interaction avec du graphite à plusieurs centaines de degrés, et froids après interaction avec de l'hydrogène liquide à 20K.

## **Nature de l'interaction neutr on-matière**

La diffusion des neutrons est essentiellement due à l'interaction avec les noyaux de la matière.

L'interaction neutron-noyau est subite par la force nucléaire de courte portée de l'ordre  $10^{-15}$  m, qui est négligeable devant la longueur des faisceaux de neutrons utilisés qui est de l'ordre de  $10^{-10}$  m. Ceci, nous permet de dire que la diffusion des neutrons par un noyau est isotrope et ponctuelle. Le potentiel d'interaction neutron-noyau s'écrit sous la forme du pseudo potentiel de Fermi :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} b \delta(\vec{r} - \vec{R}) \quad (\text{N.1})$$

$b$  : la longueur de diffusion de l'atome se trouve à une position  $\vec{R}$  du référentiel du laboratoire et  $m_n$  est la masse du neutron placé à une position  $\vec{r}$  dans ce référentiel.

La longueur de diffusion  $b$  est un nombre complexe qui détermine le rayon de la sphère où le neutron peut entrer en interaction avec le noyau. Le signe de sa partie réelle, positif ou négatif, dépend de l'interaction répulsive ou attractive entre noyau-neutron. Sa partie imaginaire est reliée à la probabilité pour qu'un neutron soit absorbé par le noyau. On peut considérer  $b$  comme constante et indépendant de la longueur d'onde du neutron dans le cas où on est loin du seuil de l'absorption.

### **Définition de la section efficace de diffusion :**

L'intensité mesurée durant la diffusion de neutron, est le nombre de neutrons par unité de temps et par unité d'angle solide pour un flux incident donné. La probabilité de l'interaction neutron-matière est nommée section efficace.

D'après la dualité onde-corpusculaire, Broglie a traité le mouvement de la particule, durant sa trajectoire, en l'associant une onde dont l'état est déduit par la loi de propagation de l'onde.

Pour cela deux états de neutrons, onde incidente (avant la collision avec la matière) de vecteur d'onde  $k_i$ , et onde finale ou diffusée (après la collision avec la matière) de vecteur d'onde  $k_f$ , sont les solutions de l'équation de propagation de l'onde.

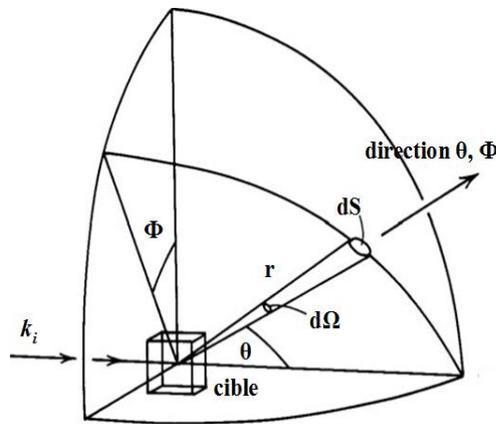
La géométrie de diffusion est illustrée dans la Figure.1. Une source de neutrons monochromatique de vecteur d'onde incident  $k_i$  et d'une énergie  $E_i$  entre en collision avec la cible. La cible est présentée comme un ensemble des atomes formant ce qu'on appelle système de diffuseurs. Le résultat de la mesure se fait sur les nombres des neutrons après qu'ils entrent en collision avec le système de diffusion, peut être exprimée en termes d'une quantité connue sous le nom de section efficace.

Supposons qu'on mesure maintenant, le nombre de neutrons diffusés dans une direction en fonction de leur énergies  $E'$ . On se place dans le cas où la distance entre la cible et le détecteur est très grande par rapport à la dimension de l'échantillon et le détecteur, et on définit l'angle solide élémentaire  $d\Omega$ . On mesure l'onde diffusée qui est détectée à une position définie par les angles polaires  $(\theta, \Phi)$  et sous un angle solide  $d\Omega$ . Alors la section efficace double différentielle partielle est définie par :

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega dE'} = \frac{1}{h} \frac{d^2\sigma}{d\Omega d\omega} = \frac{N_1}{\Theta d\Omega dE'} \quad (\text{N.2})$$

La section efficace double différentielle désigne la probabilité qu'un neutron avec une énergie initiale  $E$ , quitte l'échantillon dans une angle solide élémentaire  $d\Omega$  et avec une échange d'énergie  $h\omega = E' - E = h(\omega + d\omega)$ .  $N_1$  est le nombre de neutrons diffusés dans une seconde sous un angle solide élémentaire  $d\Omega$  dans la direction  $(\theta, \Phi)$  avec une énergie finale entre  $E'$  et  $E' + dE'$ .  $\Theta$  est le flux du neutron incident, donc c'est le nombre à travers une surface unitaire par seconde.

Supposons maintenant qu'on n'a pas analysé l'énergie du neutron diffusé, mais seulement un simple comptage du nombre de neutrons sous un angle solide  $d\Omega$  dans  $(\theta, \Phi)$ .



**Figure 1 :** Géométrie de l'expérience de diffusion de neutrons (Marshall et Lovesey 1971; Squires 1978).

La section efficace correspondant maintenant à cette mesure est la section efficace différentielle, définie par :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{N_2}{\Theta d\Omega} \quad (\text{N.3})$$

où  $N_2$  est le nombre de neutrons diffusés par unité de seconde dans un angle solide élémentaire  $d\Omega$  et dans la direction  $(\theta, \Phi)$ . La section différentielle totale est définie par :

$$\sigma_{totale} = \frac{N_3}{\Theta} \quad (\text{N.4})$$

où  $N_3$  est le nombre total du neutrons diffusés par seconde.

**Diffusion de neutrons d'un système monoatomique :**

La section efficace est appliqué à n'importe qu'elle type de la diffusion. On considère le cas le plus simple, la diffusion nucléaire d'un seul noyau situé à une position fixe, et qu'il n'y a pas une échange d'énergie neutron-noyau. Donc la diffusion est complètement élastique.

D'après la théorie de la diffraction, si les ondes sont diffusées par un objet très petit par rapport de la longueur d'onde, l'onde diffusée est de symétrie sphérique. Le neutron incident peut représenter par une onde plane  $\psi_i = e^{ikz}$  et l'onde diffusé par  $\psi_f = \frac{b}{r} e^{ikr}$ , où b est la longueur de diffusion, r est la distance du noyau diffuseur au détecteur, k est la vecteur d'onde et z est la direction de l'onde incidente. On peut maintenant calculer la section efficace totale suivant l'équation (N.3). Dans le cas d'une interaction élastique, la vitesse de neutron v, est la même avant et après la diffusion et le nombre de neutrons détectés dans une surface dS est :

$$v dS |\psi_f|^2 = v dS \frac{b^2}{r^2} = v b^2 d\Omega$$

$$\Theta = v |\psi_i|^2 = v$$

D'après l'équation (N.3), on obtient :

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \frac{v b^2 d\Omega}{\Theta d\Omega} = b^2 \quad (N.5)$$

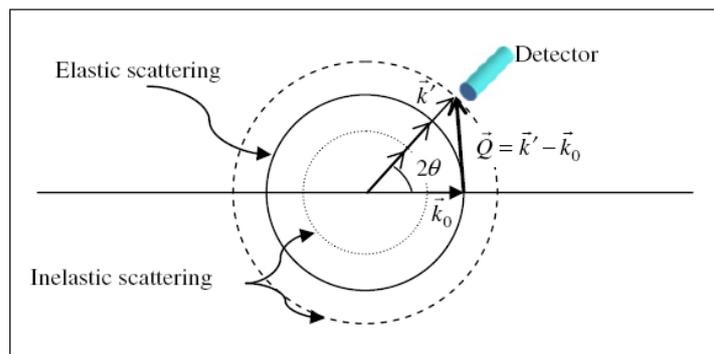
et la section efficace totale

$$\sigma_{totale} = 4\pi b^2.$$

L'unité de la section efficace est le barn ( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ).

### Diffusion élastique et inélastique :

On suppose maintenant que la source de neutron est une source monochromatique de vecteur d'onde  $k_0$ , comme indique la figure ci-dessous. La figure montre qu'il y a deux possibilités de l'état du neutron après la diffusion. Soit il diffuse avec la même norme du vecteur d'onde initiale sans perte d'énergie avec le noyau, on dit qu'on a dans la diffusion élastique. Soit il diffuse avec un échange d'énergie, on a dans la diffusion inélastique.



On définit  $\vec{Q}$  comme la différence de deux vecteurs d'onde de neutron avant et après la diffusion, on le nomme vecteur de transfert de moment :

$$\vec{Q} = \vec{k}_f - \vec{k}_i = \vec{k}' - \vec{k}_0$$

Dans le cas élastique on a :

$$\begin{aligned} \|k_f\| &= \|k_i\| \quad \text{donc} \quad Q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \\ \text{et} \quad \Delta E &= 0 \end{aligned}$$

Dans le cas inélastique on a :

$$\begin{aligned} \|k_f\| &\neq \|k_i\| \\ \|\vec{Q}\|^2 &= (\vec{k}_f - \vec{k}_i) \cdot (\vec{k}_f - \vec{k}_i) \\ &= k_f^2 + k_i^2 - 2k_f k_i \cos(2\theta) \\ \Delta E = E_f - E_i &= \hbar\omega = \frac{\hbar^2}{2m} (k_f^2 - k_i^2) \end{aligned}$$

### **Diffusion de neutrons d'un système formé d'une assemblée d'atomes :**

Dans le cas d'un système formé d'une assemblée de N atomes, le potentiel d'interaction entre le neutron et les différents atomes de l'échantillon est obtenu par une sommation, sur tous les atomes de l'échantillon du potentiel de Fermi :

$$V(\vec{r}) = \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_1^N b_i \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) \quad (\text{N.6})$$

$b_i$  est la longueur de diffusion de l'atome  $i$ , localisé par le vecteur position  $\vec{R}_i$ .

On évalue la moyenne du potentiel d'interaction V du système sur la fonction d'onde du neutron entre les deux états initiaux et finaux afin d'obtenir :

$$\begin{aligned} \langle k_f | V | k_i \rangle &= \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_1^N b_i \int d\vec{r} e^{-i\vec{k}_f \cdot \vec{r}} \delta(\vec{r} - \vec{R}_i) e^{i\vec{k}_i \cdot \vec{r}} \\ &= \frac{2\pi\hbar^2}{m_n} \sum_i b_i e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_i} \end{aligned} \quad (\text{N.7})$$

Où  $Q = k_i - k_f$  est le transfert de moment échangé entre le neutron et le noyau. Si maintenant on suppose que le transfert d'énergie entre le neutron et le noyau est égale à  $\hbar\omega = E_i - E_f$ , on peut écrire dans le cas où tous les atomes sont identiques :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{1}{N} \frac{K_f}{K_i} \times \frac{1}{2\pi} \sum_l \sum_m \int_{-\infty}^{+\infty} \langle \overline{b_l \cdot b_m} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(t)} e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{N.8})$$

Le terme moyen de la fonction de la diffusion est un produit de deux opérateurs, l'un vient de la particule l au temps 0 et l'autre est d'une autre particule m au temps t.

### **Diffusion cohérente et incohérente :**

La section efficace est reliée à la fonction de diffusion  $S(Q, \omega)$  par :

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{k_f}{k_i} \frac{1}{N} \sum_l \sum_m \overline{b_l b_m} \times S(Q, \omega) \quad (\text{N.10})$$

où

$$S(Q, \omega) = \frac{1}{N} \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \langle e^{-i\vec{Q} \cdot \vec{R}_l(0)} e^{i\vec{Q} \cdot \vec{R}_m(t)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{N.11})$$

Si on suppose maintenant que notre échantillon est formé de n types différents d'atomes soit de type  $\alpha$ ,  $\beta$  et soit  $N_\alpha$  et  $N_\beta$  sont les nombres d'atomes de chaque type. Si on suppose en plus qu'il n'y a pas de corrélations entre les valeurs des longueurs de diffusions des différents isotopes. Les équations N.8 et N.10 peuvent se diviser en deux parties indépendantes, soit cohérentes et incohérentes.

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{coh} + \left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{incoh} \quad (\text{N.12})$$

$$\frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} = \frac{K_f}{K_i} \left[ S^{coh}(Q, \omega) \times b_{coh}^2 + S^{incoh}(Q, \omega) \times b_{incoh}^2 \right] \quad (\text{N.13})$$

La notation de cohérente et incohérente de la longueur de diffusion est que ce dernier ne dépend pas seulement de l'état chimie de l'atome (H, D, C...) mais il dépend aussi du spin du noyau de l'atome et le spin du neutron. Donc la valeur moyenne sur tous les isotopes et à tout moment est nommée longueur de diffusion cohérente

$$b_{coh} = \langle b \rangle$$

$$b_{incoh} = \sqrt{\langle b^2 \rangle - \langle b \rangle^2}$$

Les interférences entre les neutrons diffusés de façon cohérente nous renseignent sur l'organisation structurale de la matière et sur la dynamique collective déduite de la diffusion cohérente d'un noyau avec celles des autres noyaux. La diffusion incohérente ne donne pas

lieu à des interférences, et ne nous donne aucune information sur l'organisation de la structure de la matière mais seulement sur les mouvements des atomes individuels.

On peut écrire la section efficace double différentielle cohérente par :

$$\left( \frac{\partial^2 \sigma}{\partial \Omega \partial \omega} \right)_{coh} = \frac{K_f}{K_i} \frac{1}{N} \sum_{\alpha=1}^N \sum_{\beta=1}^N b_{\alpha}^{coh} b_{\beta}^{coh} \cdot \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} S^{\alpha\beta}(Q, \omega) \quad (\text{N.14})$$

et la facteur de structure dynamique par :

$$S^{\alpha\beta}(Q, \omega) = \frac{1}{2\pi \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}}} \int_{-\infty}^{+\infty} \sum_{i_{\alpha}} \sum_{j_{\beta}} \langle e^{iQ \cdot R_{i_{\alpha}}(t)} e^{-iQ \cdot R_{j_{\beta}}(0)} \rangle e^{-i\omega t} dt \quad (\text{N.15})$$

On voit que la partie cohérente comprend les interactions entre toutes les paires d'atomes alors que la partie incohérente comprend seulement les interactions des noyaux avec eux-mêmes. On peut ainsi distinguer deux termes (distinct et self), où le premier est seulement due à l'interaction inter-atomique (entre atomes distincts) cohérente et le deuxième est la somme de la partie cohérente et incohérente intra-atomique.

On peut passer du facteur de structure dynamique  $S^{\alpha\beta}(Q, \omega)$  à la fonction de corrélation de paire  $G(r, t)$  tout en effectuant une double transformée de Fourier. La fonction de corrélation de paire est reliée à la probabilité de trouver un atome  $i$  au temps  $t$  à un point  $R_i(t)$  par rapport à un autre atome se trouvant à un point  $R_j(0)$  au temps 0.

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \sum_i \sum_j \int \langle \delta(r - r' + R_i(0)) \cdot \delta(r' - R_j(t)) \rangle dr' \quad (\text{N.16})$$

Si on définit maintenant l'opérateur de la densité des particules microscopiques par :

$$\rho(r, t) = \sum_i \delta(r - R_i(t)) \quad (\text{N.17})$$

On peut écrire maintenant

$$G(\vec{r}, t) = \frac{1}{N} \int \langle \rho(r' - r, 0) \cdot \rho(r', t) \rangle dr' \quad (\text{N.18})$$

$$\int G(\vec{r}, t) dr = N$$

La dernière partie est la condition de normalisation. La fonction de corrélation de paire représente donc la distribution spatiale et temporelle des atomes dans l'échantillon.

[1] S. W. Lovesey, "Theory of Thermal Neutron Scattering from Condensed Matter" Oxford Univ. Press, London and New York, 1984.

**Résumé:** Le travail de cette thèse vise à contrôler la formation d'une structure fortement ordonnée à l'échelle supramoléculaire d'un liquide associé, par dilution dans un liquide aprotique, le toluène, ou par confinement dans un silicate mésoporeux, le MCM-41. Le *tert*-butanol est probablement l'une des molécules les plus simples qui forment des agrégats stabilisés par liaisons hydrogènes. En volume, une forte perturbation de la distribution des agrégats est étudiée dans le mélange par la diffusion de neutrons (disparition du prépic), la diffusion Raman (disparition des agrégats de types *n*-mères) et par la RMN (déplacement chimique du proton hydroxyle). Sous confinement, un phénomène remarquable de nanoségrégation des mélanges dans les pores conduit à des structures concentriques tubulaires de type cœur-gaine. Ces nanostructurations peuvent être similaires à une nano-démixtion induite par l'interface des pores, dont l'observation pour un mélange miscible et homogène macroscopiquement est tout à fait originale. En plus, la variation de la densité et des fluctuations de la concentration à l'échelle mésoscopique a été observée sous confinement par des mesures de diffraction s'appuyant sur l'effet de contraste isotopique. Enfin, l'étude de la dynamique vitreuse et rotationnelle, mesurée par spectroscopie diélectrique, montre une distribution importante des modes de relaxation. Le comportement non-trivial des propriétés dynamiques indique la présence d'une compétition entre effets de dilution, d'interaction de surface et de nanoségrégation.

**Abstract:** The work of this thesis aims at tuning the formation of a highly ordered structure at the supramolecular scale of an H-bonded liquid, either by dispersion in an aprotic liquid, toluene, or by confinement in a mesoporous silicate, MCM-41. *Tert*-butanol is probably one of the simplest molecules that form H-bonded clusters. In the bulk, a strong perturbation of the distribution of aggregates in the mixture is observed by neutron scattering (disappearance of a prepeak), and Raman scattering (disappearance of aggregates of *n*-mers type), and by NMR (chemical shift of the OH proton). Under confinement, a remarkable nanosegregation phenomenon of the mixture is observed in the pores, leading to concentric tubular structures of core-shell type. These nanostructurations share similarity with a nano-demixed organization induced by the pore interface. This is an unprecedented observation in the case of a macroscopically homogeneous and fully miscible binary system. In addition, density variations and concentration fluctuations at the mesoscopic scale have been observed under confinement from contrast matching experiments. Finally, the study of glassy dynamics and rotational dynamics of molecules, measured by dielectric spectroscopy, shows a distribution of relaxations modes. The non-trivial behavior of the dynamics indicates the interplay of competing effects, in terms of dilution, surface interaction and nanosegregation.