

Confinement de systèmes moléculaires et de fluides complexes

D. Morineau

Groupe Matière Condensée et Matériaux, UMR-CNRS 6626, Université de Rennes 1,
35042 Rennes, France

e-mail : denis.morineau@univ-rennes1.fr

Résumé. L'objectif de ce cours est d'illustrer par l'exemple, les possibilités offertes par la diffusion neutronique pour l'étude des propriétés physiques de fluides moléculaires nanoconfinés dans des matériaux poreux. Il aborde essentiellement des propriétés statiques (densité, structure, transitions de phases) en montrant la complémentarité des techniques de diffusion de neutrons aux petits angles, sur diffractomètre 2-axes haute résolution et sur diffractomètre 2-axes aux grands angles utilisant une source de neutrons chauds.

1. INTRODUCTION

1.1 Contexte

L'objectif de ce cours est d'illustrer par l'exemple, les possibilités offertes par la diffusion neutronique pour l'étude des propriétés physiques de fluides moléculaires nanoconfinés. L'étude de systèmes confinés dans des volumes de taille nanométrique (disons de 2 à 50 nanomètres) correspond à un champ de recherche extrêmement actif pour de nombreuses raisons :

-Les fluides nanoconfinés ou interfaciaux sont extrêmement fréquents dans la nature et jouent souvent un rôle essentiel (dans le domaine de la géologie d'une part mais aussi tout particulièrement dans le monde du vivant puisque l'eau et les objets biologiques sont généralement compartimentés à cette échelle) ;

-Les systèmes nanométriques occupent une place croissante dans la plupart des secteurs d'application technologique et en particulier dans le domaine émergent des nanosciences ;

-La réduction de la taille du système de l'échelle macroscopique (ou micrométrique) à l'échelle nanométrique s'accompagne d'une modification importante de plusieurs de ses propriétés qui ne peuvent être déduites simplement de celles du système 'en volume'. Les propriétés nouvelles des phases nanométriques, qui sont souvent au cur de leur intérêt technologique, sont souvent associées à des questions de recherche fondamentale totalement ouvertes dans le champ de la physique de la matière condensée. Du point de vue théorique, le passage à l'échelle nanométrique marque généralement une rupture par rapport aux approches dérivées de celles du système en volume, nécessitant la prise en compte explicite d'effets et de concepts propres à cette échelle.

Une façon usuelle de réduire de façon contrôlée le volume d'une phase moléculaire est de la confiner dans un matériau mésoporeux. Les matériaux mésoporeux sont des systèmes solides (souvent à base de silice) qui présentent des cavités nanométriques définissant un volume poreux dans lequel un fluide moléculaire peut être introduit (par imprégnation ou par adsorption au delà de la pression de condensation capillaire). Les illustrations par quelques matériaux mésoporeux parmi les plus courants (cf. Figure 1) montrent qu'il est ainsi possible de moduler un nombre important de paramètres : la taille moyenne des pores, la polydispersité, la topologie, la connectivité, la dimensionnalité, la nature chimique du matériau et ainsi la nature des interactions entre la matrice poreuse et la phase confinée.^{1,2,3}

Parmi les géométries poreuses accessibles, il est dans de nombreux cas intéressant de sélectionner une forme simple rendant la physique du système plus facilement interprétable. Nous illustrerons les

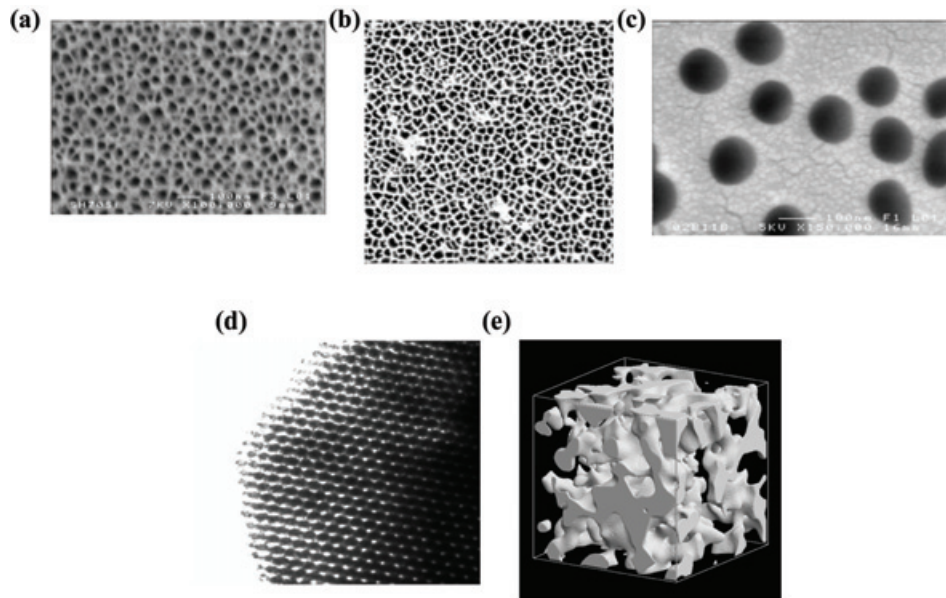


Figure 1. (a) Membrane dite ‘à traces’ (ou ‘track-etched’) obtenue par bombardement aux ions lourds et révélation chimique d’un film de polycarbonate (d’après la réf. 4), (b) Alumine poreuse anodisée (appelée sous le nom commercial ‘anopore’) (d’après la réf. 5), (c) Silicium poreux obtenu par attaque électrochimique en solution d’acide fluorhydrique de silicium fortement dopé (d’après la réf. 1), (d) MCM-41 : silice poreuse mésostructurée obtenue par condensation de silice par voie chimique hydrothermale en présence d’agents structurants (d’après la réf. 14), (e) Vycor : silice mésoporeuse désordonnée obtenue par décomposition spinodale d’un verre tertiaire (d’après la réf. 3).

applications de la diffusion de neutrons aux cas de deux systèmes présentant des canaux droits et parallèles. Il s’agit d’une part des silices mésostructurées de type MCM-41 et SBA-15 et d’autre part du silicium poreux (cf. Figure 2).^{1,6,7,8} La porosité des premiers se présente sous la forme d’un réseau triangulaire cristallin de canaux parallèles fortement monodisperses (de type nid d’abeilles). La très grande régularité des nanocanaux et la possibilité de sélectionner leur diamètre à volonté dans une gamme de 2 nm à 15 nm en font des matériaux modèles. L’organisation des canaux entre eux sur un réseau cristallin permet en plus d’accéder à certaines grandeurs, comme la densité du fluide confiné, comme il le sera montré plus loin. La régularité de l’ordonnement des canaux est cependant limitée à la taille des grains (généralement micrométrique), ce qui conduit à une moyenne de poudre et rend difficile l’accès à la nature potentiellement anisotrope des propriétés structurales ou dynamiques des fluides confinés dans ces canaux. Le silicium poreux, sous sa forme colonnaire, permet par contre d’accéder à ce type d’information.⁸ En effet, les canaux droits qui le constituent sont tous macroscopiquement alignés orthogonalement à la surface du wafer de silicium dans la dimension typique est de l’ordre du cm^2 . Malgré leur plus grande polydispersité, ces systèmes sont donc parfaitement complémentaires des matériaux mésostructurés se présentant sous formes de poudre.

1.2 Échelle de taille et transfert de moment

La nature des informations recueillies à partir d’une mesure de diffusion de neutrons sur ce type de matériaux dépendra largement du domaine de transfert de moment couvert. L’organisation à plusieurs

échelles de ces systèmes composites (fluide confiné / matrice mésoporeuse) nécessite généralement d'avoir recours à plusieurs spectromètres afin d'appréhender la structure du système dans son ensemble.

Intéressons-nous dans un premier temps à l'étude d'une matrice de MCM-41 vide, afin d'illustrer ce que révèle le facteur de structure en fonction de la gamme de transfert de moment q couverte.

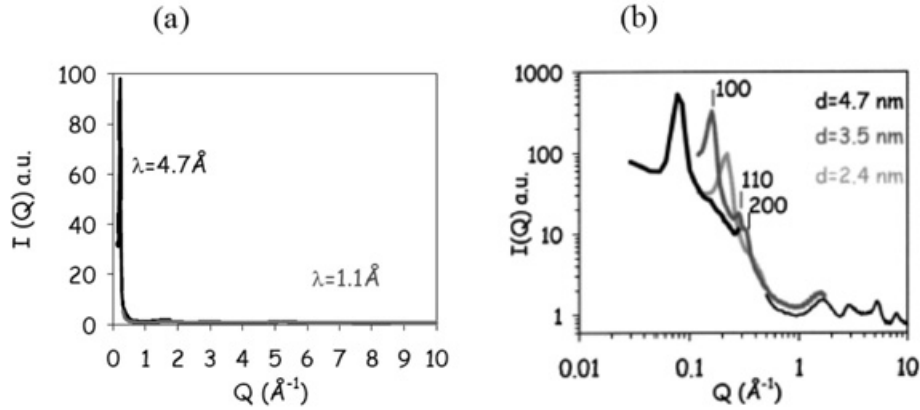


Figure 2. Facteur de structure statique de matrices poreuses vides de type MCM-41 et SBA-15. (a) En échelle linéaire et (b) double échelle logarithmique pour trois diamètres poreux de 2.4 à 4.7 nm. Les différentes résolutions et gammes de transferts de moment sont couvertes par la combinaison des spectromètres PAXE, G6.1 et 7C2 du LLB, Saclay (d'après la réf. 10).

La Figure 3(a) présente l'intensité diffusée par une MCM-41 vide mesurée sur deux gammes en q complémentaires.⁹ Cette étude repose sur l'utilisation de deux diffractomètres 2-axes travaillant avec des neutrons incidents de longueurs d'onde différentes : G6.1 au LLB, Saclay utilise une source froide de neutrons ($\lambda = 4.7 \text{\AA}$) et 7C2 au LLB, Saclay utilise une source chaude de neutrons ($\lambda = 1.1 \text{\AA}$). Ainsi, en recueillant à l'aide d'un multidétecteur linéaire des neutrons diffractés par rapport au faisceau incident suivant un angle 2θ allant de 5° à 120° , on couvrira des gammes en q de 0.1 à 2.3 \AA^{-1} et de 0.5 à 10 \AA^{-1} sur G6.1 et 7C2 respectivement, avec des résolutions complémentaires, ce résultat se déduit directement de l'équation 1 ci-dessous :

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (1)$$

L'ensemble du facteur de structure statique d'une MCM-41 vide fait apparaître un pic extrêmement fin et intense aux petites valeurs de q , le spectre aux grands angles étant beaucoup moins intense et apparemment sans structure marquée. Seul un zoom sur une région du spectre, ou une représentation en double échelle logarithmique permet de révéler l'ensemble de l'information contenue dans ce spectre (cf. Figure 3(b)). La partie aux plus petits angles fait apparaître trois pics de Bragg très fins (indexés 10, 11 et 20) dont la position en q varie si l'on change le diamètre des pores. Aux plus grands q , nous observons plusieurs pics larges et peu intenses qui ne varient pas d'un matériau à l'autre. L'origine de ces observations peut s'expliquer simplement du point de vue qualitatif (cf. Figure 3). L'intensité diffusée aux petites valeurs de q est sensible à des fluctuations statiques de la densité (de centres diffusants) sur des grandes longueurs d'ondes (de l'ordre de $2\pi/q$). Dans le cas de systèmes confinés dans des mésoporeux, cette échelle correspond en général aux distances typiques caractérisant la morphologie poreuse du matériau. Dans le cas d'une MCM-41, le neutron 'voit' un réseau triangulaire cristallin de trous dans un matériau de densité homogène. Au contraire, la diffusion aux grandes valeurs de q va refléter la structure associée à des distances ou périodes courtes (typiquement de l'ordre des distances

interatomiques). Ici, le facteur de structure reflète l'organisation à courte portée des atomes (Si et O) constituant le mur de silice qui constitue l'armature du mésoporeux. La forme large des pics observés à ces grandes valeurs de q reflète l'absence d'ordre à longue portée, les murs étant amorphes. Ainsi, hormis les pics de Bragg présents aux petits angles, le facteur de structure de la MCM-41 s'apparente à celui d'un verre de silice.

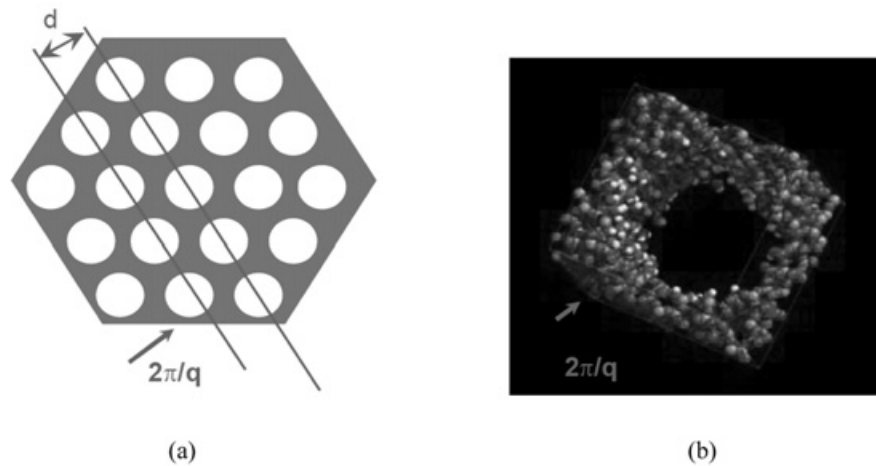


Figure 3. Illustration schématique des différents types de structures d'une MCM-41 mésoporeuse observables par diffusion de neutrons en fonction de la valeur du transfert de moment. (a) Aux petites valeurs de q , le matériau apparaît comme un réseau cristallin de trous mésoscopiques dans un milieu de densité homogène, donnant lieu à des pics de Bragg fins. (b) Aux grandes valeurs de q , la diffusion de neutrons est sensible à la structuration atomique et désordonnée à moyenne portée des murs de silice formant les murs, donnant lieu à pics diffus caractéristiques d'un matériau amorphe (d'après la réf. 18).

Dans les deux parties suivantes, nous donnons deux exemples d'application de la diffusion de neutrons pour chacune des gammes de transfert de moment, montrant les intérêts complémentaires des études pour des petites et grandes valeurs de q .

2. EXEMPLES D'APPLICATION DE LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX PETITS ANGLES

2.1 Mesure de densité

Considérons à nouveau le cas d'un matériau poreux mésostructuré de type MCM-41. Les pics de Bragg aux petits angles reflètent l'ordre cristallin des nanocanaux. Par une mesure de leur position, il est possible de remonter directement à la distance entre les centres de deux pores adjacents et, sous certaines hypothèses, d'en déduire la taille des pores. La Figure 4(b) illustre directement le déplacement progressif des pics de Bragg vers les petites valeurs de q à mesure que l'on augmente la taille des pores, et ainsi le paramètre de maille de la structure poreuse. Le remplissage de la matrice poreuse par une phase confinée ne doit pas en principe modifier la position de ces pics de Bragg, sous réserve que les contraintes mécaniques exercées sur la structure par remplissage ne la déforme pas significativement. Par contre, on observe des variations importantes de l'intensité de ces pics de Bragg qui sont à relier à ce que l'on appelle communément des effets de contraste (cf. Figure 4).

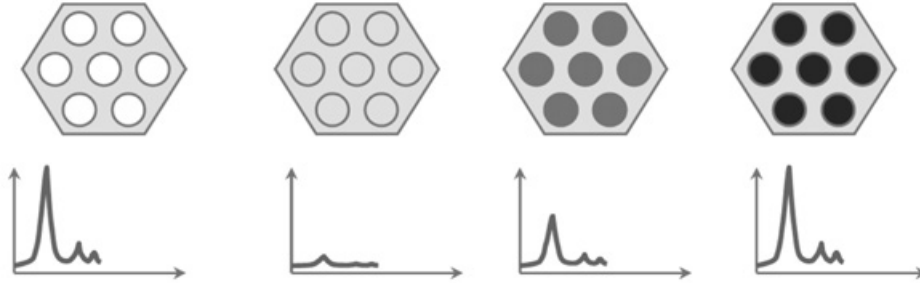


Figure 4. Evolution schématique du facteur de structure aux petits angles d'une MCM-41 en fonction de la densité de longueur de diffusion du matériau confiné dans les pores. Ce phénomène peut apparaître au cours d'une adsorption graduelle dans les pores, si la densité du fluide confiné change avec la température ou bien en jouant sur des effets de contraste isotopique.

En effet, l'intensité I du pic de Bragg est proportionnelle au carré du contraste, celui-ci étant défini comme la différence de densité moyenne de centres diffusants cohérents entre le mur et le pore selon l'équation suivante :

$$I = A \left(\rho_{\text{SiO}_2} \overline{b_{\text{SiO}_2}} - \rho_{\text{pore}} \overline{b_{\text{pore}}} \right)^2 \quad (2)$$

où A est une constante, $\overline{b_{\text{SiO}_2}}$ est la somme des longueurs de diffusion cohérente d'une unité de silice SiO_2 et ρ_{SiO_2} est la densité moléculaire en SiO_2 dans les murs du matériau poreux. Pour un pore vide, ρ_{pore} est nul. Par contre, si l'on confine un liquide dans les pores, ρ_{pore} et $\overline{b_{\text{pore}}}$ prennent respectivement les valeurs de la densité moléculaire et de la somme sur une molécule des longueurs de diffusion cohérente de la phase confinée. Il est ainsi possible de moduler l'intensité des pics de Bragg de la MCM-41 au cours du remplissage progressif de la porosité, en faisant varier la composition d'un mélange isotopique (H/D) d'un même liquide ou bien en faisant varier la densité du liquide confiné sous l'effet de la pression ou de la température. La grande différence de longueur de diffusion cohérente entre l'hydrogène et le deutérium ($b_H = -0.374 \cdot 10^{-12}$ cm, $b_D = 0.667 \cdot 10^{-12}$ cm) est très fréquemment mise à profit afin d'ajuster la longueur de diffusion moyenne d'un composé sans affecter de façon significative ses propriétés structurales. Il est possible de calculer la composition isotopique d'un liquide qui conduira à un contraste nul, supposant la densité des murs de silice proche de celle de la silice vitreuse (ce qui est corroboré par la même structure locale observée par diffusion aux grands angles). Dans le cas du toluène, il a été vérifié qu'un mélange $C_7D_7 - C_7H_7$ en proportion massique (51.56%-48.44%), conduit effectivement, après confinement dans une MCM-41, à la disparition totale du pic de Bragg¹⁰. Par ailleurs, il est aussi possible de mesurer précisément la densité du liquide confiné, information qui a fait défaut dans la plupart des études sur les liquides en confinement mésoporeux. Le préfacteur A , dépendant de la quantité de matière sous faisceau et de plusieurs paramètres expérimentaux, peut être éliminé par division du spectre obtenu pour l'échantillon confiné par celui de la même matrice vide. Ainsi, ρ_{pore} est la seule inconnue et peut être extraite de la mesure de diffusion en unité absolue. La Figure 5 montre l'évolution en fonction de la température du spectre d'une MCM-41 de 3.5 nm de diamètre dans laquelle est confiné du méthanol liquide perdeutérié.¹¹ L'augmentation importante de l'intensité du pic de Bragg à mesure que l'on abaisse la température traduit l'augmentation de la densité du liquide par contraction thermique. Un changement de régime est observé aux environs de 107 K, température en dessous de laquelle la densité évolue moins avec la température. Ceci correspond à la transition vitreuse du méthanol confiné, qui passe d'un comportement liquide à haute température à celui d'un solide amorphe hors équilibre (verre) en dessous de cette température. Des mesures effectuées pour différentes tailles de pores ont permis de montrer que la densité d'un fluide confiné à l'échelle nanométrique pouvait

s'écarter de façon importante de celle du même liquide en volume, cet effet étant d'autant plus prononcé que la taille des pores est petite.

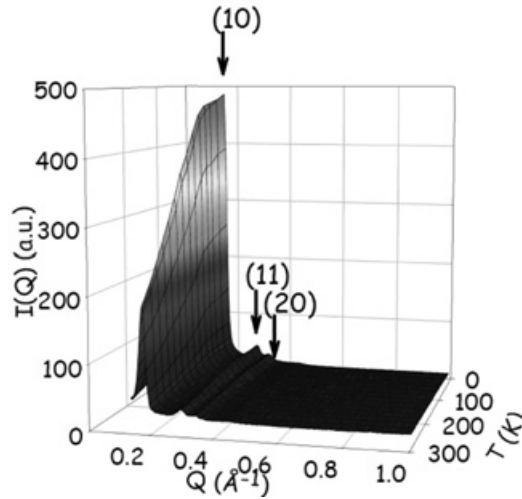


Figure 5. Evolution en fonction de la température des pics de Bragg d'une MCM-41 dans laquelle est confiné du méthanol liquide. L'augmentation importante de l'intensité de signal peut être reliée quantitativement à l'augmentation de la densité du liquide dans les pores. Le changement de pente à 110 K correspond à la transition vitreuse du méthanol confiné (d'après la réf. 11).

Par ailleurs, la dynamique moléculaire des fluides confinés est aussi extrêmement sensible au confinement, conduisant par exemple à des températures de transition vitreuse différentes, comme le montre la Figure 6.

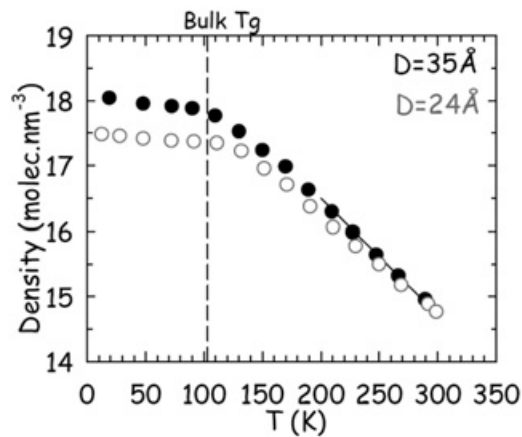


Figure 6. Evolution en température de la densité du méthanol confiné dans des pores de 24 Å (cercles vides) et 35 Å (cercles pleins). La température de transition vitreuse en confinement correspond à un changement de pente à 128.5 K et 107.5 K pour les deux tailles de pores respectivement. La densité du liquide en volume n'est accessible qu'à haute température, limitée par la cristallisation (ligne continue). La transition vitreuse en volume est estimée sur un échantillon trempé par déposition de vapeur sur un substrat froid (d'après la réf. 11).

La diffusion quasiélastique de neutrons, que nous ne présenterons pas ici, constitue une façon d'étudier la dynamique moléculaire (diffusion translationnelle, réorientation ...) à l'échelle de la picoseconde à la nanoseconde qui est couplée à la relaxation structurale conduisant à plus basse température à la transition vitreuse sur une échelle de temps macroscopiques (secondes).

2.2 Structure de mésophases confinées

Dans la partie précédente, nous montrons comment la diffusion aux petits angles, s'appuyant sur un ordre mésoscopique de la morphologie poreuse, permet d'atteindre une information moléculaire moyenne : la densité du fluide confiné. La diffusion aux petits angles est aussi appropriée lorsque le fluide confiné est susceptible de présenter en confinement une organisation structurale dont les longueurs caractéristiques sont de l'ordre ou supérieure à quelques nanomètres. Un exemple typique concerne la matière molle en général, que nous illustrons ici par le cas particulier des cristaux liquides.¹²

Les cristaux liquides présentent de nombreuses phases thermodynamiquement stables partiellement ordonnées. Chacune de ces mésophases est caractérisée par un paramètre d'ordre quantifiant par exemple une orientation privilégiée des molécules dans une direction (ordre nématique) ou la formation de couches conduisant à un ordre translationnel périodique selon une direction (ordre smectique). Les cristaux liquides étant élastiquement mous et présentant des ordres à longue ou quasi-longue portée seront particulièrement sensibles aux effets de confinement, à la fois en termes d'interaction avec la surface (ancrage), que de taille finie et d'effet de morphologie ou dimensionnalité du pore. Par ailleurs, les cristaux liquides sont des systèmes modèles afin d'étudier les comportements critiques associés aux transitions de phases entre les mésophases qui correspondent à différentes classes d'universalité. Dans ce domaine de recherche, le confinement est utilisé comme une façon d'introduire un champ extérieur (né de l'interaction entre le cristal liquide et le milieu poreux), qui sera régulier et symétrique ou au contraire sera aléatoire et introduira un effet de désordre gelé selon la morphologie du matériau poreux utilisé.¹²

La perte de la symétrie sphérique dans les cristaux-liquides rend utile l'utilisation de détecteurs bidimensionnels, dits détecteurs (x, y) , qui vont permettre d'étudier la structure et l'anisotropie des phases. Ceux-ci équipent assez généralement les spectromètres petits-angles. Dans ce cas, l'observation d'un monodomaine d'une phase anisotrope est immédiate alors que la formation de multidomaines conduit à un signal de nouveau isotrope par moyenne de poudre. Cet aspect s'illustre particulièrement lorsque l'on s'intéresse au couplage possible entre l'orientation d'une phase cristal-liquide et l'anisotropie de la géométrie poreuse utilisée pour le confinement. Dans ce cas, il est très profitable d'utiliser des matériaux poreux dont les pores sont tous orientés dans la même direction. Ceci n'est pas le cas pour les MCM-41 décrites précédemment qui se présentent sous la forme de poudre. Ainsi, même si le confinement fortement unidimensionnel par ce matériau peut conduire à une anisotropie structurale (ou dynamique) marquée des propriétés de la phase confinée, son extraction sera difficile car le signal recueilli sera une moyenne isotrope selon toutes les orientations des grains de MCM-41. L'utilisation d'autres matériaux, comme le silicium poreux permet de réaliser un confinement dans des canaux tous macroscopiquement alignés (cf. Figure 7).

Nous présentons sur la Figure 7 le spectre de diffusion aux petits angles, obtenu en incidence rasante. Dans cette géométrie, l'échantillon est placé de façon à ce que le faisceau de neutrons incident (vecteur k_i) soit parallèle à la surface de la membrane de silicium poreux, i.e. perpendiculaire à l'axe des nanocanaux. Les neutrons diffractés vers le haut (selon le schéma de la Figure 7) auront échangé un transfert de moment q_y parallèle à l'axe des canaux (vrai en toute rigueur dans la limite des petits angles de diffraction). Les neutrons diffractés dans le plan horizontal auront échangé un transfert de moment q_x perpendiculaire à l'axe des canaux. Ainsi, l'intensité recueillie sur le détecteur bidimensionnel permet de sonder directement la nature de l'ordre moléculaire dans la direction macroscopique de l'axe des pores et dans le plan perpendiculaire dans lequel s'opère le confinement géométrique (Figure (b)).

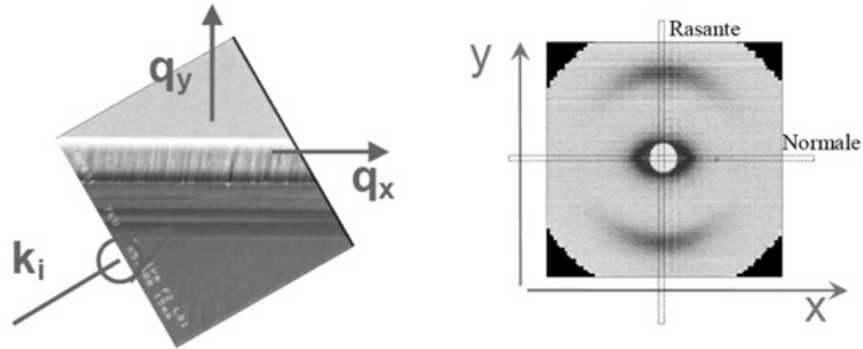


Figure 7. (a) Géométrie utilisée pour la diffusion de neutrons aux petits angles avec détecteur plan (x,y) sur un échantillon de cristal liquide confiné dans des canaux alignés de silicium poreux. L'orientation des canaux par rapport au faisceau incident k_i (incidence rasante) est illustrée grâce à une image MEB du silicium poreux (canaux verticaux dans la couche supérieure du wafer). (b) Le spectre de diffraction du cristal-liquide smectique confiné dans cette même géométrie. Les deux rectangles pointillés représentent les régions accessibles à l'aide d'un spectromètre 2-axes muni d'un détecteur linéaire en fonction du type d'incidence (rasante ou normale).

Nous voyons dans cet exemple que le 4-n-octyl-4-cyanobiphenyl (8CB) présente deux pics en forme de croissant répartis symétriquement sur l'axe vertical du détecteur. Ces pics reflètent une mise en ordre translationnel 1D, de type smectique, dans la direction des canaux. Il a pu être montré que cette orientation spontanée des couches smectiques est une conséquence directe de la topologie uniaxiale des nanocanaux (et non un simple effet d'ancrage de surface). La position de ce pic à $q = 0.2\text{\AA}^{-1}$ renseigne sur la période smectique, i.e. l'épaisseur des couches. Par ailleurs, la forme de ce pic va permettre de décrire la portée de cet ordre et son origine. Par exemple, en première approximation, la largeur d'un pic est associée à l'inverse de la longueur de corrélation, c'est-à-dire la distance jusqu'à laquelle cette corrélation spatiale persiste.

Il est essentiel avant d'analyser une forme de raie de s'intéresser aux effets de résolution expérimentale. Les spectromètres aux petits angles sont optimisés pour sonder de très petites valeurs de transfert de moment. Si l'on reprend l'équation (1), on voit qu'il est important de travailler avec des grandes longueurs d'onde (neutrons froids) et d'avoir une excellente résolution angulaire pour mesurer des neutrons diffusés très proches du faisceau direct. Ceci impose de préparer un faisceau incident très peu divergent et de positionner le détecteur loin de l'échantillon. Afin d'augmenter le rapport signal sur bruit et pour pouvoir facilement modifier la gamme en q , plusieurs spectromètres petits angles (par exemple D11, D22 à l'ILL, ou PAXE et PAXY au LLB) utilisent un sélecteur mécanique de la vitesse du faisceau de neutrons incidents au détriment de la monochromaticité du faisceau. Par dérivation de l'équation 1 dans la limite des petits angles, on voit directement que la résolution instrumentale en vecteur d'onde est dans ce cas limitée par la définition de la longueur d'onde qui est typiquement de $\Delta\lambda/\lambda = 10\%$ avec un sélecteur mécanique :

$$\frac{\Delta q}{q} = \frac{\Delta\lambda}{\lambda} + \frac{\Delta\theta}{\theta} \quad (3)$$

Afin de mener une étude de la forme de raies relativement fines, il vaut mieux recourir à un spectromètre utilisant un monochromateur, pour lequel typiquement $\Delta q/q = 1\%$. Dans l'exemple montré ici, l'étude a été effectuée sur un diffractomètre 2-axes sur source froide (G6.1, LLB). Ce type d'appareil utilise un détecteur linéaire, ce qui signifie que seuls les neutrons diffusés dans un plan horizontal sont collectés, empêchant une mesure directe de l'anisotropie du matériau. On récupère une partie de cette information, en changeant l'orientation du matériau par rapport au faisceau incident, ce qui revient pratiquement à effectuer une coupe du signal recueilli sur le détecteur bidimensionnel selon une direction

donnée (cf. rectangles pointillés sur la Figure 8(b)). En incidence rasante, le vecteur transfert de moment q est parallèle à l'axe des nanocanaux et est orthogonal à cet axe en incidence normale, ceci étant valable dans la limite des petits angles de diffusion (vérifié dans l'exemple donné) pour laquelle q est perpendiculaire à k_i . La forme du pic associé à l'ordre smectique peut ensuite être confrontée à des modèles théoriques, par convolution des fonctions prédites avec la fonction de résolution de l'appareil (cf. Figure 8). Dans l'exemple donné, il apparaît clairement que le pic smectique est beaucoup plus large que la résolution du spectromètre, signifiant qu'il ne s'agit pas d'un véritable pic de Bragg.¹ Contrairement au cas du cristal liquide en volume, l'ordre smectique à quasi-longue portée est limité à quelques nanomètres en condition de confinement. Une étude plus poussée, allant au-delà de l'objet de ce cours, a permis d'analyser la forme exacte de ce pic (qui n'est pas une simple Lorentzienne) et d'interpréter cette phase smectique à courte portée comme le résultat d'un effet de désordre gelé introduit par l'interaction entre le cristal-liquide et la matrice poreuse.

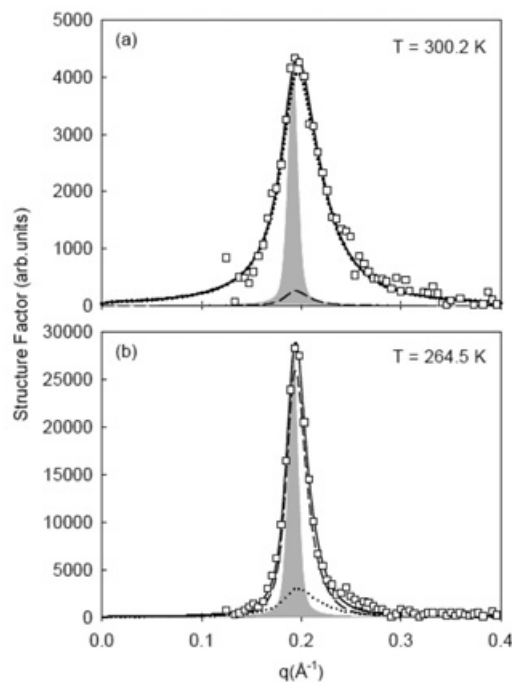


Figure 8. Facteur de structure statique du 8CB confiné dans du silicium poreux dans la région du pic de Bragg de la phase smectique (carrés vides). La fonction de résolution du diffractomètre est en gris clair. La courbe en trait continu est issue de l'ajustement numérique par une fonction prédite théoriquement dans le cas d'une phase smectique en présence de désordre gelé (d'après la réf. 1).

3. EXEMPLES D'APPLICATION DE LA DIFFUSION DE NEUTRONS AUX GRANDS ANGLES

La diffusion aux grands angles sur un diffractomètre 2-axes permet de couvrir des transferts de moment allant au delà de 10 \AA^{-1} (cf. 7C2 au LLB ou D20 à l'ILL). Ceci permet, en outre, d'accéder à la structure à courte portée de phases moléculaires. Elle est particulièrement utilisée pour décrire l'ordre intermoléculaire de phases amorphes (liquide, verre). Dans le cas de liquides nanoconfinés, deux

approches peuvent être employées, correspondant à deux problématiques distinctes. D'une part, il peut s'agir d'étudier le devenir du diagramme de phase d'un liquide confiné (ce qui concerne aussi bien les transitions thermodynamiques comme la cristallisation/fusion que des transitions d'origine cinétique comme la transition vitreuse), comme décrit dans la partie III.1. Dans ce cas, le facteur de structure est essentiellement utilisé afin de déterminer la nature de la phase confinée et son devenir en fonction de l'histoire thermique, de la nature du confinement... D'autre part, il est possible d'aller au-delà en étudiant comment le confinement et l'interaction fluide-interface modifie l'organisation intermoléculaire en phase liquide. Ceci nécessite une étude poussée du facteur de structure afin de considérer des effets dits de volume exclus et de corrélations croisées qui seront décrits dans la partie III.2.

3.1 Cristallisation et fusion sous confinement

L'effet de confinement sur le devenir de transitions du premier ordre, comme la fusion, a fait l'objet d'une très forte activité.¹³ La diffusion de rayonnements (X et neutrons) est une technique de choix dans ce type de problématique, allant au-delà de techniques plus accessibles mais indispensables en première approche comme la calorimétrie. Il est ainsi possible de suivre les transitions de phases et de caractériser directement la nature des phases formées qui se distinguent généralement des phases habituellement observées pour le matériau de référence en volume. Nous illustrons ce type d'approche par l'étude d'un fluide modèle, le benzène. Il s'agit d'une molécule globulaire, symétrique et possédant peu de degrés de liberté internes. Ceci limite extrêmement la probabilité de maintenir le système à l'état liquide en dessous du point de fusion, dans un état métastable appelé liquide surfondu. De fait, le benzène en volume cristallise généralement au court du refroidissement quelques degrés en dessous de son point de fusion (278.6 K). Par ailleurs, il est impossible expérimentalement d'atteindre des vitesses de refroidissement suffisamment élevées pour le tremper en phase vitreuse à très basse température.

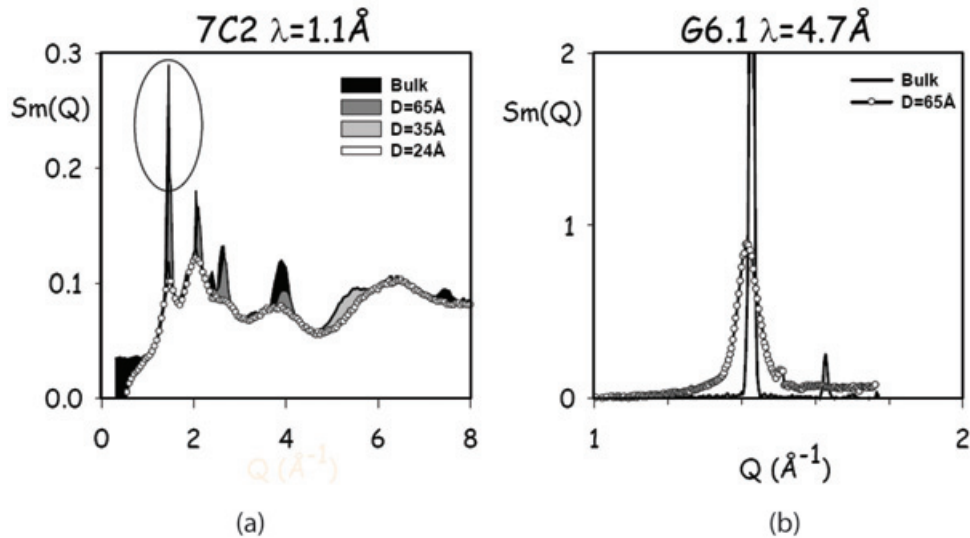


Figure 9. (a) Facteur de structure statique de benzène à 70 K en volume et confiné dans des pores de taille décroissante. A cette température, la structure de la phase observée évolue graduellement d'une forme cristallisée pour le système en volume, à une forme totalement amorphe confinée dans les pores de plus petit diamètre. (b) Agrandissement de la région spectrale du premier pic de Bragg de la phase cristalline à l'aide d'un spectromètre haute résolution, montrant un élargissement en confinement du à l'extension finie des longueurs de corrélation (d'après la réf. 14).

La Figure 9(a) montre le facteur de structure statique du benzène en volume et confiné dans des pores cylindriques de SBA-15 et MCM-41 d'un diamètre allant de 6.5 nm à 2.4 nm, à la température de 70 K. Le facteur de structure de la phase en volume présente des pics de Bragg clairement identifiés et attribuables à la phase cristalline stable du benzène.¹⁴ Le facteur de structure du benzène confiné dans des pores de 65 Å présente les mêmes pics de Bragg que le benzène massif. Cependant, la mesure avec un spectromètre de plus haute résolution (cf. Figure 9(b)) montre que ces pics de Bragg ne sont pas infiniment fins, traduisant le fait que l'ordre cristallin n'est maintenu que sur des distances faibles (de l'ordre de quelques mailles cristallines). Cette coupure des longueurs de corrélation peut être vu comme un effet direct de taille finie, induit par le confinement. Ce même spectre présente aussi des composantes beaucoup plus larges, qui sont caractéristiques d'une phase désordonnée. Ceci traduit la nature défectueuse de l'ordre cristallin, notamment à proximité de l'interface des nanocristallites formés dans les pores.

Des études complémentaires, montrent la coexistence de régions nanométriques cristallisées avec des régions amorphes, vitrifiées à cette température, et principalement localisées à l'interface avec le pore.¹⁴ À mesure que l'on diminue la taille des pores et augmente le rapport surface sur volume, la contribution de la partie désordonnée augmente et les longueurs de corrélation de l'ordre cristallin diminuent. Ceci peut être analysé en détails sur la Figure 9(a), qui illustre le passage progressif du spectre d'une phase cristalline à celui d'une phase totalement amorphe pour les pores les plus petits de 2.4 nm. Le suivi en température des facteurs de structure permet de construire un diagramme de phase température-taille de pore, présenté sur la Figure 10. La perturbation de l'ordre cristallin à longue portée et les phénomènes d'interface décalent considérablement les températures de transition (fusion et cristallisation). Pour les plus petites tailles de pores pour lesquelles l'ordre cristallin n'est pas observé, il est possible de maintenir le benzène en phase liquide à très basse température. Au cours du refroidissement, l'augmentation dramatique de la viscosité du liquide conduit finalement à un gel cinétique et à l'observation d'une transition vitreuse, jamais observée en volume pour un système moléculaire aussi simple. D'autres études similaires ont montré que le confinement pouvait aussi induire la formation de phases cristallines différentes de la phase la plus stable en volume, comme la forme cubique de la glace.¹⁵

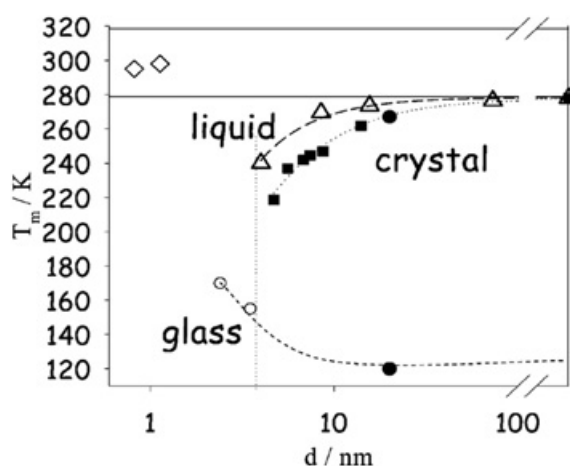


Figure 10. Diagramme de phase du benzène confiné en fonction du diamètre des pores. L'évolution du point de fusion est représentée pour trois types de matériaux, conduisant à des topologies de confinement et des interactions interfaciales différentes (cf. la réf. 14 pour les détails). Sous fort confinement, il est aussi possible de vitrifier le benzène (ligne pointillée), ce qui est exclu pour un échantillon massif.

3.2 Structure d'un liquide confiné : effets de volume exclus

La description de la structure de liquides moléculaires à partir de l'intensité recueillie par une mesure de diffusion de neutrons s'appuie sur le formalisme établi depuis de nombreuses années qui est le suivant :¹⁶ le facteur de structure de N_{Liq} molécules d'un liquide donné est défini par

$$S_M(q) = \frac{1}{N_{\text{Liq}} \widehat{b}_{\text{Liq}}^2} \left\langle \sum_i^{\text{Liq}} \sum_j^{\text{Liq}} b_i b_j \exp(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right\rangle_{\theta, \varphi} \quad (4)$$

où \widehat{b}_{Liq} est la somme des longueurs de diffusion cohérente des atomes constituant une molécule. Les parenthèses $\langle \rangle_{\theta, \varphi}$ signifient que cette grandeur est une somme de l'intensité cohérente issue de tout couple d'atomes moyennée sur l'ensemble des angles du vecteur transfert de moment \mathbf{q} exprimé en coordonnées sphériques. Dans le cas d'un liquide moléculaire, le facteur de structure est habituellement séparé en un facteur de forme intramoléculaire $f_1(q)$ et une contribution intermoléculaire $D_M(q)$, avec $S_M(q) = f_1(q) + D_M(q)$. Le facteur de forme peut être calculé pour une géométrie moléculaire donnée, moyenné sur toutes les conformations et degrés de liberté intramoléculaires possibles. Ceci permet de relier le facteur de structure à la fonction de corrélation de paire intermoléculaire $g_L(r)$ qui décrit les corrélation spatiales (ordre à courte portée) dans le liquide dans l'espace réel.

$$S_M(q) = f_1(q) + \frac{4\pi}{q} \rho_M \int (g_L(r) - 1) r \sin(qr) dr \quad (5)$$

où ρ_M est la densité moléculaire du liquide i.e. N_{Liq}/V . Ces fonctions sont présentées sur la Figure 11 dans le cas du benzène liquide à température ambiante.

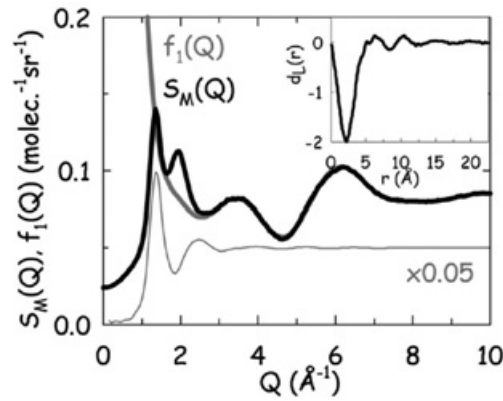


Figure 11. Facteur de structure expérimental (trait noir) et facteur de forme intramoléculaire $f_1(q)$ expérimental (trait gris foncé) du benzène liquide en volume à 293 K. Le facteur de structure entre centres de masse des molécules obtenu par simulation moléculaire a été ajouté (trait gris fin). Insert : Fonction de distribution radiale intermoléculaire $d_L(r) = r^2(g_L(r) - 1)$ obtenue par transformée de Fourier des données expérimentales.

Dans le cas d'un liquide confiné dans une matrice mésoporeuse, l'intensité diffusée provient cette fois-ci de trois types d'interférences (cf. Figure 12).⁹

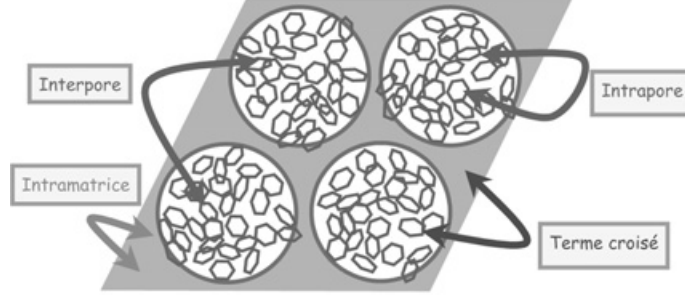


Figure 12. Représentation schématique des différentes corrélations contribuant à l'intensité mesurée par diffusion de neutrons pour un liquide confiné (hexagones) dans une matrice poreuse (ici de type MCM-41). Le terme intra-matrice correspond aux interférences de neutrons diffusés par des atomes de la structure poreuse. Il est expérimentalement soustrait à partir du spectre de la matrice vide. Les corrélations intermoléculaires sont de deux types : entre deux molécules confinées dans un même pore ou confinées dans deux pores indépendants. Le terme croisé reflète les corrélations entre le liquide et la matrice poreuse.

Un terme provient de l'interférence de neutrons avec les atomes des molécules du liquide. Pour une structure poreuse présentant des pores non connectés (type MCM-41), on peut être amené à distinguer dans ce premier terme la partie provenant de molécules d'un même pore et celle de deux pores distincts. Un second terme provient de l'interférence de neutrons avec les atomes de la silice poreuse. Un troisième terme, appelé terme croisé, correspond à l'interférence de neutrons diffusés par un atome du liquide et un atome de la silice. Par analogie au liquide pur, on définit alors trois facteurs de structures partiels :

$$S_M^{\text{Liq}}(q) = \frac{1}{N_{\text{Liq}} \widehat{b}_{\text{Liq}}^2} \sum_i^{\text{Liq}} \sum_j^{\text{Liq}} b_i b_j \langle \exp(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle_{\theta, \varphi} \quad (6)$$

$$S_M^{\text{SiO}_2}(q) = \frac{1}{N_{\text{SiO}_2} \widehat{b}_{\text{SiO}_2}^2} \sum_i^{\text{SiO}_2} \sum_j^{\text{SiO}_2} b_i b_j \langle \exp(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle_{\theta, \varphi} \quad (7)$$

$$S_M^{\text{Liq-SiO}_2}(q) = \frac{1}{\sqrt{N_{\text{Liq}} N_{\text{SiO}_2}} \widehat{b}_{\text{Liq}} \widehat{b}_{\text{SiO}_2}} \sum_i^{\text{Liq}} \sum_j^{\text{SiO}_2} b_i b_j \langle \exp(\mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{ij}) \rangle_{\theta, \varphi} \quad (8)$$

L'intensité cohérente mesurée expérimentalement pour un échantillon composé de N_{Liq} molécules d'un liquide confiné dans une matrice contenant N_{SiO_2} unités de silice, avec $N = N_{\text{Liq}} + N_{\text{SiO}_2}$ et $X_i = N_i/N$ s'écrit alors :

$$F^{\text{filled}}(q) = X_{\text{Liq}} \widehat{b}_{\text{Liq}}^2 S_M^{\text{Liq}}(q) + X_{\text{SiO}_2} \widehat{b}_{\text{SiO}_2}^2 S_M^{\text{SiO}_2}(q) + 2 \sqrt{X_{\text{Liq}} X_{\text{SiO}_2}} \widehat{b}_{\text{Liq}} \widehat{b}_{\text{SiO}_2} S_M^{\text{SiO}_2-\text{Liq}}(q) \quad (9)$$

Le second terme de l'équation est relié à des corrélations purement matrice-matrice et peut être soustrait grâce au spectre expérimental de la matrice vide $F^{\text{empty}}(q) = \widehat{b}_{\text{SiO}_2}^2 S_M^{\text{SiO}_2}(q)$. On obtient ainsi un facteur de structure $S(q)$, normalisé pour une molécule du liquide :

$$S(q) = \frac{1}{X_{\text{Liq}} \widehat{b}_{\text{Liq}}^2} \left[F^{\text{filled}}(q) - X_{\text{SiO}_2} F^{\text{empty}}(q) \right] \quad (10)$$

$$S(q) = S_M^{\text{Liq}}(q) + 2 \sqrt{\frac{X_{\text{SiO}_2}}{X_{\text{Liq}}}} \frac{\widehat{b}_{\text{SiO}_2}}{\widehat{b}_{\text{Liq}}} S_M^{\text{SiO}_2-\text{Liq}}(q) \quad (11)$$

En introduisant les fonctions de corrélation de paire $g(r)$, $S(q)$ devient :

$$S(q) = f_1(q) + X_{\text{Liq}} \frac{4\pi}{q} \rho \int (g^{\text{Liq}}(r) - 1) r \sin(qr) dr + 2 \frac{\widehat{b}_{\text{SiO}_2} X_{\text{SiO}_2}}{\widehat{b}_{\text{Liq}}} \frac{4\pi}{q} \rho \int (g^{\text{Liq-SiO}_2}(r) - 1) r \sin(qr) dr \quad (12)$$

où $\rho = N/V$ est la densité moléculaire totale du système composite (Liquide + SiO_2) et ρX_{Liq} est la densité moyenne en molécules du liquide considéré dans le volume total de l'échantillon.

Les fonctions de corrélation de paire $g^{\text{Liq}}(r)$ et $g^{\text{Liq-SiO}_2}(r)$ reflètent respectivement la structure du liquide confiné et les corrélations croisées entre les molécules du liquide et la matrice poreuse. Elles sont reliées à la probabilité de trouver un atome d'une molécule du liquide à une distance r d'un atome d'une autre molécule (ou de la silice pour le terme croisé). Pour un liquide massif, cette fonction reflète les corrélations spatiales moléculaires associées à l'ordre local moyen dans le liquide. La Figure 13 montre un exemple typique de fonction de corrélation de paire d'un liquide. Celle-ci est nulle aux petites distances indiquant que deux molécules ne peuvent simultanément occuper la même région de l'espace puis présente quelques maxima reflétant les positions préférentielles des premiers voisins et couronnes successives. Ces corrélations spatiales sont à comparer au système de référence, qu'est le continuum (ou gaz parfait) de même densité, pour lequel la fonction de corrélation de paire est identiquement égale à un. Il est intéressant de noter qu'aux grandes distances, la fonction de corrélation de paire d'un liquide rejoint ce cas limite (tendant asymptotiquement vers un) confirmant qu'un liquide ne présente aucun ordre à longue distance.

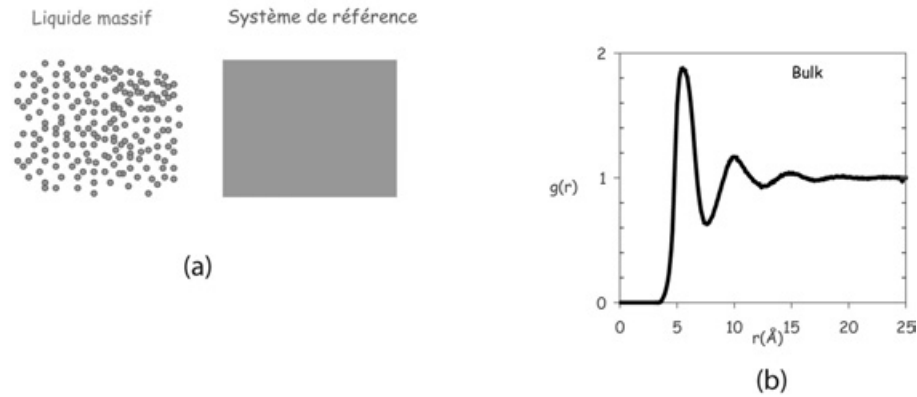


Figure 13. (a) et (b) Représentations schématiques de la distribution instantanée de la densité dans un liquide en volume et dans le système de référence associé, qu'est le gaz parfait ou continuum de même densité. (c) fonctions de corrélation de paire du liquide en volume (trait continu) et du système de référence uniforme (trait pointillé).

En géométrie confinée, cette fonction devient sensible à la fois à la structure locale dans la liquide ('corrélations intermoléculaires intrinsèques') et à la condition imposée sur la densité du liquide qui implique qu'une partie de l'espace est inaccessible.^{9,17} Ce phénomène, appelé 'effet de volume exclu' est illustré sur la Figure 14, pour un cas simple, où l'on a supposé que le même liquide que celui présenté en volume sur la Figure 14 occupe désormais un pore cylindrique de diamètre 24 \AA . Même si l'on suppose, ce qu'a été fait dans cet exemple, que la structure à courte portée du liquide n'est pas du tout modifiée par le confinement, la fonction de corrélation de paire est différente de celle du liquide en volume. En particulier, les corrélations à moyenne portée sont moins représentées, voir tronquées. Afin d'obtenir une

description appropriée de la structure du liquide confiné, il est donc recommandé de distinguer les corrélations intermoléculaires intrinsèques de celles induites par l'effet de volume exclus. Pour estimer la contribution due à l'effet de volume exclus sur la fonction de corrélation de paire, il suffit de considérer le cas du continuum (ou gaz parfait) occupant uniquement le volume poreux accessible au liquide (cf. trait pointillé sur la Figure 14). Ce système est en effet la référence qu'il convient de considérer pour mettre en évidence des corrélations supplémentaires dans un liquide confiné. Cette fonction, notée $g_u^{(pp)}(r)$, pour fonction de corrélation uniforme pore-pore, dépend uniquement de la morphologie du volume poreux et peut être calculée si celle-ci est connue. Dans le cas d'un cylindre, $g_u^{(pp)}(r)$ décroît progressivement vers zéro aux grandes distances. De même que la fonction $g^{\text{Liq}}(r)$ d'un liquide en volume tend vers 1 à grande distance, on voit que le $g^{\text{Liq}}(r)$ d'un liquide confiné rejoint asymptotiquement la fonction de corrélation uniforme $g_u^{(pp)}(r)$ qui correspond au cas limite de référence. Si l'on souhaite comparer la structure locale de liquides confinés dans des pores de taille différente ou bien la comparer avec la structure du liquide en volume, il est donc indispensable de prendre en considération cet effet de volume exclus. Dans le cas simple d'un liquide confiné dans un pore unique, on montre que $g^{\text{Liq}}(r) = \tilde{g}^{\text{Liq}}(r) \times g_u^{(pp)}(r)$. On peut ainsi accéder à la fonction $\tilde{g}^{\text{Liq}}(r)$ qui contient les corrélations intermoléculaires intrinsèques qui pourront être comparées d'un confinement à l'autre. Dans un cas général, il faudra distinguer les corrélations entre molécules d'un même pore et de deux pores déconnectés. En effet, des molécules présentes dans deux pores distincts n'interagissent pas directement et toute corrélation entre leurs positions respectives ne serait que le reflet d'un ordre dans la structure mésoporeuse. L'ordre local intrinsèque au liquide n'intervient que pour des molécules contenues dans une partie connexe de la porosité. Ainsi, on montre que

$$g^{\text{Liq}}(r) = \left((\tilde{g}^{\text{Liq}}(r) - 1) g_u^{(pp)\text{intra}}(r) + g_u^{(pp)}(r) \right) \quad (13)$$

où $g_u^{(pp)\text{intra}}(r)$ et $g_u^{(pp)}(r)$ représentent respectivement les corrélations uniformes pore-pore de la matrice poreuse à l'intérieur d'un même pore et de l'ensemble du volume poreux.⁹

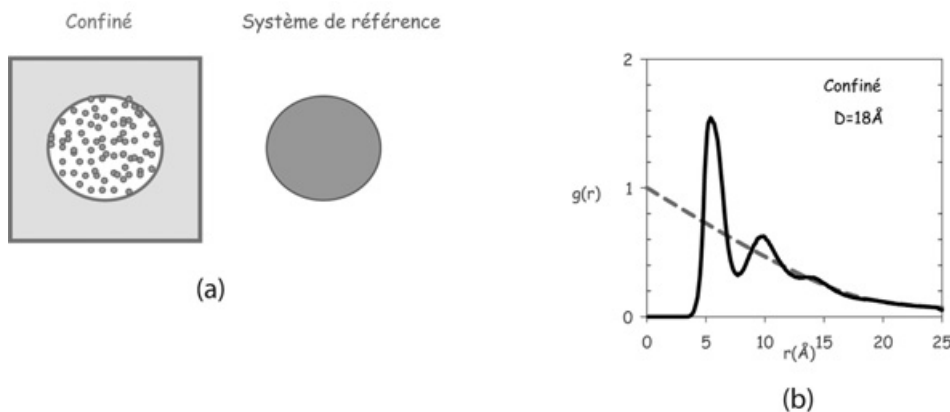


Figure 14. (a) et (b) représentations schématiques de la distribution instantanée de la densité dans un liquide confiné dans un pore et dans le système de référence associé, qu'est le gaz parfait ou continuum de même densité confiné dans ce même pore. (c) fonctions de corrélation de paire du liquide confiné $g^{\text{Liq}}(r) = \tilde{g}^{\text{Liq}}(r) \times g_u^{(pp)}(r)$ (trait continu) et du système de référence uniforme confiné $g_u^{(pp)}(r)$ (trait pointillé).

Par un développement similaire, on montre que le terme associé aux corrélations croisées matrice-liquide est lui aussi sujet à des effets de volume exclus. Ainsi, $g^{\text{Liq-SiO}_2}(r) = g_u^{(pw)}(r) \times \tilde{g}^{\text{Liq-SiO}_2}(r)$.

Dans ce cas, $g^{\text{Liq-SiO}_2}(r)$ représente les corrélations entre des paires d'atomes, un atome de la molécule du liquide et un atome de la matrice poreuse, qui sont contraints d'occuper respectivement une position dans le volume poreux et dans le volume de la matrice poreuse (i.e. son complémentaire). De ce fait, la fonction de corrélation uniforme appropriée $g_u^{(pw)}(r)$ reflète les corrélations entre ces deux parties complémentaires de l'espace. L'indice (pw) signifie 'pore-wall'. Bien que cela puisse apparaître moins intuitif *a priori*, $g_u^{(pw)}(r)$ est calculé comme la fonction de corrélation de paire croisée entre un gaz parfait occupant le volume poreux et un second gaz parfait occupant la partie solide de la matrice poreuse.

En introduisant ces nouvelles quantités, le facteur de structure statique en géométrie confinée devient alors

$$S(q) = f_1(q) + X_{\text{Bz}} \frac{4\pi}{q} \rho \int ((\tilde{g}^{\text{Liq}}(r) - 1) g_u^{(pp)\text{intra}}(r) + g_u^{(pp)}(r) - 1) r \sin(qr) dr \\ + 2 \frac{\widehat{b}_{\text{SiO}_2}}{\widehat{b}_{\text{Liq}}} X_{\text{SiO}_2} \frac{4\pi}{q} \rho \int (\tilde{g}^{\text{Liq-SiO}_2}(r) g_u^{(pw)}(r) - 1) r \sin(qr) dr \quad (14)$$

Les différentes fonctions de corrélation de paire uniforme ne dépendent que de la topologie de la matrice poreuse et pas de ce qui y est confiné. Elles peuvent donc être calculées si la structure du matériau poreux est totalement caractérisée. De ce fait, $\tilde{g}(r)$ peut donc en principe être obtenu à partir de mesures expérimentales de diffusion de neutrons par une procédure de déconvolution.

En pratique, deux problèmes majeurs sont rencontrés : le premier est lié au calcul complet des fonctions de corrélation uniforme. Dans de nombreuses études, les matériaux mésoporeux utilisés (de type Vycor ou « Controlled Porous Glasses ») présentent une porosité complexe sous la forme de cavités interconnectées distribuées en taille et forme. Ainsi, le calcul des fonctions de corrélation uniforme pore-pore et « pore-wall » devra s'appuyer sur un modèle. Par exemple, dans le cas de l'eau confinée dans un verre de Vycor, le volume poreux a été décrit en première approximation comme un réseau désordonné de cavités sphériques.¹⁷ Par ailleurs, la distinction entre molécules d'un même pore ou de deux pores distincts est plus délicate. L'utilisation de géométries poreuses régulières est préférable pour ce type d'étude car elle autorise un calcul direct de ces fonctions. Le second problème provient de l'estimation des termes de corrélations croisées liquide-matrice $\tilde{g}^{\text{Liq-SiO}_2}$, qui se distinguent difficilement par une simple mesure de $S(q)$ de modifications possibles de la structure du liquide confiné (au travers de modifications de $\tilde{g}(r)$). La contribution des corrélations croisées sera plus importante pour des pores de petite taille ou pour des systèmes partiellement remplis (grand rapport surface sur volume) ainsi que pour des molécules interagissant fortement avec la surface et susceptibles par exemple de former des liaisons hydrogènes.^{11,15,17,18}

Nous présentons sur la Figure 15 le facteur de structure expérimental du benzène liquide. Ce système non-polaire présentant des interactions faibles avec la surface des matériaux poreux a été utilisé comme liquide de référence afin d'estimer les effets de volume exclus. Afin de n'estimer que les effets de volume exclus, les contributions des différents termes intervenant dans l'équation (14) ont été calculées dans le cas limite où le confinement ne modifie pas notablement la structure locale du liquide et ne fait pas apparaître de corrélations marquées entre le liquide et la matrice.

Ceci revient à poser $\tilde{g}^{\text{Liq}}(r)$ égal à la fonction de corrélation de paire expérimentale du liquide en volume et $\tilde{g}^{\text{Liq-SiO}_2}$ identiquement égal à un. Les différentes fonctions de corrélation de paire uniforme ont été calculées pour une géométrie modèle (réseau triangulaire de cylindres) qui est accessible expérimentalement grâce aux MCM-41. On voit clairement que, même dans cette hypothèse limite où l'on suppose que le confinement ne change en rien l'ordre intrinsèque du liquide, de fortes modifications du facteur de structure $S(q)$ sont attendues : en particulier aux petites valeurs de q , avec une très forte décroissance jusqu'à des valeurs fortement négatives (ayant une origine similaire aux effets de contraste décrit dans la partie II.1) et surtout dans la région du pic principal du facteur de structure entre 1 et 2 Å⁻¹. Cette région est très importante, car généralement associée à l'ordre local dans le liquide. Dans la Figure 16 sont présentés les facteurs de structures expérimentaux du benzène liquide confiné pour différentes tailles de

pores et ceux calculés avec les hypothèses décrites précédemment. Il apparaît clairement dans cet exemple que l'essentiel des modifications expérimentales du facteur de structure est du aux effets de volume exclus qui masquent d'une part des différences possibles dans la structure locale du liquide confiné et pourraient d'autres part conduire à des interprétations erronées si elles étaient associées à de véritables changements structuraux. De tels changements et l'apparition de corrélations interfaciales peuvent bien entendu être attendus et viendront s'ajouter aux effets de volume exclus. Ceux-ci seront prédominants pour des liquides à liaisons hydrogènes (eau, alcools). Une étude détaillée de la structure locale du

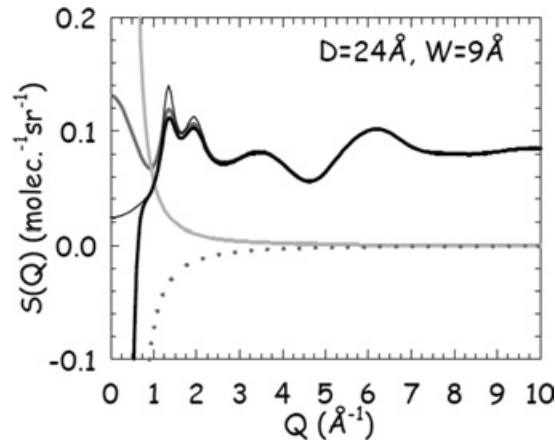


Figure 15. Facteur de structure du benzène liquide à 293 K en volume (trait fin) et différents termes contribuant au facteur de structure du benzène confiné dans un pore cylindrique de 24 Å, calculés à partir du facteur de structure expérimental du liquide en volume et des fonctions de corrélation de paire uniforme d'un réseau triangulaire de cylindres (géométrie type MCM-41). Le facteur de structure composite du liquide confiné $S(Q)$ contenant les corrélations liquide-liquide et liquide-matrice (trait noir) ; le terme liquide-liquide intra-pore (trait gris foncé) ; le terme liquide-liquide inter-pore (trait gris clair) ; le terme croisé liquide-matrice (pointillé) (d'après la réf. 9).

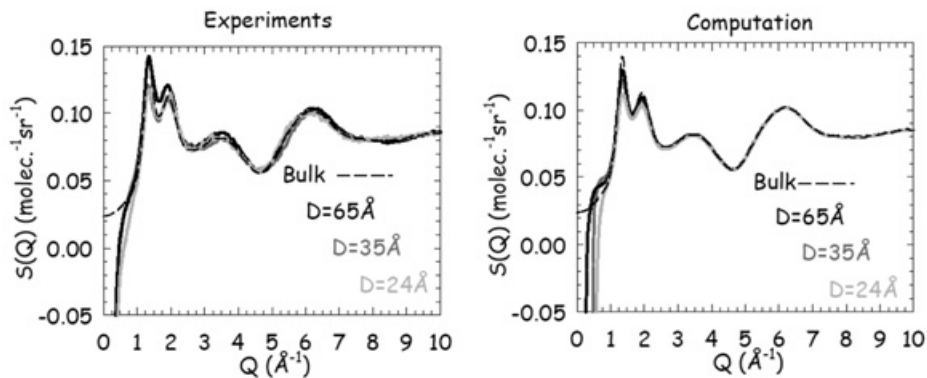


Figure 16. (a) Facteur de structure expérimental du benzène liquide à 293 K (trait fin pointillé). Facteurs de structure composites expérimentaux $S(Q)$ du benzène confiné dans des matrices de diamètre poreux variable (lignes continues). (b) Facteur de structure expérimental du benzène liquide à 293 K (trait fin pointillé). Facteurs de structure composites $S(Q)$ du benzène confiné calculés à partir du facteur de structure expérimental du liquide en volume et en estimant les effets de volume exclus et de termes croisés à partir des fonctions de corrélation de paire uniforme d'une géométrie poreuse de type MCM-41 (lignes continues), (d'après la réf. 9).

liquide confiné bénéficiera grandement dans ce cas du recours à des techniques complémentaires, soit par l'obtention de facteurs de structure partiels par échanges isotopiques, soit par couplage de la diffusion de neutrons à des techniques de simulation moléculaire.^{17,18}

Remerciements

La plupart des exemples utilisés pour illustrer ce cours ont été extraits d'études menées au sein du LCP (Orsay) avec C. Alba-Simionesco et G. Dosseh, au sein du GMCM (Rennes) avec R. Lefort et R. Guégan et en collaboration étroite avec des chercheurs du LLB (Saclay), M-C Bellissent-Funel, I. Mirebeau et L. Noirez.

Les soutiens de Rennes Métropole, la Région Bretagne et du Centre de Compétences C'Nano Nord-Ouest sont particulièrement appréciés.

Références

- [1] Guégan, R., Morineau, D., Loverdo, C., Béziel, W. and Guendouz, M., *Phys. Rev. E* **73**, 011707 (2006).
- [2] Dosseh, G., Brodie-Linder, N., Frick, B., Le Quellec, C., Morineau, D. and Alba-Simionesco, C., *Ann. Chim. Sci. Mat.* **30**, 365 (2004).
- [3] Pellenq, R. J.-M., Rousseau, B. and Levitz, P. E. *Phys. Chem.* **3**, 1207 (2001).
- [4] Morineau, D., Balanzat, E., (unpublished).
- [5] Courtesy of G. Pépy.
- [6] Impéror-Clerc, M., Davidson, P. and Davidson, A., *J. Am. Chem. Soc.* **122**, 11925 (2000).
- [7] Zhao, D., Feng, J., Huo, Q., Melosh, N., Fredrickson, G.H., Chmelka, B.F. and Stucky, G. D., *Science* **279**, 548 (1998).
- [8] Lehmann, V., Stengl, R. and Luigart, A., *Mater. Sci. Eng.* **B69-70**, 11 (2000).
- [9] Morineau, D. and Alba-Simionesco, C., *J. Chem. Phys.* **118**, 9389 (2003).
- [10] Morineau, D., Xia, Y. and Alba-Simionesco, C., *J. Chem. Phys.* **117**, 8966–8972 (2002).
- [11] Morineau, D., Guégan, R., Xia, Y. and Alba-Simionesco, C., *J. Chem. Phys.* **121**, 1466–1473 (2004).
- [12] Crawford, G. P., Zumer, S., *Liquid Crystals in Complex Geometries Formed by Polymer and Porous Networks*, Taylor and Francis, London, (1996).
- [13] Christenson, H. K., *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, R95 (2001).
- [14] Xia, Y., Dosseh, G., Morineau, D. and Alba-Simionesco, C., *J. Phys. Chem. B* **110**, 19735 (2006).
- [15] Bellissent-Funel, M.-C., *J. Phys. : Condens. Matter* **13**, 9165–9177(2001).
- [16] Powles, J. G., *Adv. in Physics* **22**, 1 (1973).
- [17] Bruni, F., Ricci, M. A. and Soper, A. K., *J. Chem. Phys.* **109**, 1478–1485 (1998) ; Soper, A. K., Bruni, F. and Ricci, M. A., *ibid.* **109**, 1486-1494 (1998).
- [18] Guégan, R., Morineau, D. and Alba-Simionesco, C., *Chem. Phys.*, **317**, 236–244 (2005).