



HAL
open science

Effet de confinement de l'eau dans les verres bioactifs : relation structure propriétés

Hassan Khoder

► **To cite this version:**

Hassan Khoder. Effet de confinement de l'eau dans les verres bioactifs : relation structure propriétés. Physique [physics]. Université de Lorraine, 2020. Français. NNT : 2020LORR0106 . tel-02976529

HAL Id: tel-02976529

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-02976529>

Submitted on 23 Oct 2020

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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>



UNIVERSITÉ
DE LORRAINE



Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations

Université de Lorraine, Collegium Sciences et Technologies
Ecole Doctorale C2MP « Chimie - Mécanique - Matériaux - Physique »
Laboratoire de Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations

THÈSE

Pour l'obtention du titre de

**Docteur en Physique
de l'Université de Lorraine**

Présentée par :

Hassan KHODER

**Effet de confinement de l'eau dans les verres bioactifs :
relation structure propriétés**

Soutenance publique prévue le 29 Septembre 2020

Composition du jury

| | | |
|-----------------------|---|--|
| Rapporteurs | Mme Pascale LAUNOIS M. Pierre BORDET | Université Paris-Saclay Institut Néel, CNRS, Grenoble |
| Examineurs | M. Frédéric AFFOUARD Mme. Andreea PASC | Université de Lille Université de Lorraine |
| Directeur de thèse | M. Dominik SCHANIEL | Université de Lorraine |
| Co-directeur de thèse | M. El-Eulmi BENDEIF | Université de Lorraine |
| Invités | M. Sébastien PILLET M. Hervé RINNERT | Université de Lorraine Université de Lorraine |

Université de Lorraine, Laboratoire CRM2, UMR CNRS 7036, Faculté des Sciences et Technologies, Entrée 3B, BP 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy cedex.

Remerciements

Le présent travail n'aurait pu aboutir sans l'aide de nombreuses personnes que je suis ravi de pouvoir remercier dans cette partie.

Tout d'abord, je tiens à remercier le Pr. Dominik SCHANIEL, directeur du laboratoire CRM2 pour m'avoir accueilli au sein du laboratoire pendant la durée de ma thèse. Je tiens à le remercier encore en tant que directeur de thèse pour m'avoir fait confiance et pour la grande liberté dont j'ai bénéficié pendant ces trois années.

Je voudrais exprimer ma profonde gratitude au Dr. El-Eulmi BENDEIF, mon co-directeur de thèse, pour tout le temps qu'il m'a consacré, les conseils qu'il m'a prodigués et la confiance qu'il m'a accordée. Sa grande culture scientifique, sa passion pour la recherche et sa bienveillance m'ont permis d'évoluer dans une atmosphère idéale et d'être plus autonome. Sa disponibilité et ses grandes qualités humaines m'ont permis de mener à bien ce travail.

Je remercie le Pr. Pascale LAUNOIS, Directrice de Recherche CNRS au Laboratoire de Physique des Solides à l'Université Paris-Saclay, et le Pr. Pierre BORDET, Directeur de recherche CNRS à l'Institut Néel de Grenoble, d'avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également le Pr. Frédéric AFFOUARD, le Pr. Andreea PASC et le Pr. Hervé RINNERT d'avoir accepté de participer à ce jury de thèse.

Je remercie également le Dr. Sébastien PILLET pour les discussions que j'ai pu avoir avec lui, ainsi que pour son soutien et son aide qu'il m'a accordé tout au long de ma thèse.

Je m'adresse à tout le personnel du CRM2 pour leur accueil chaleureux et leur comportement exemplaire envers moi. Je m'adresse particulièrement au Madame Anne CLAUSSE-GULIA et Madame Valérie RICHALET qui répondent toujours gentiment à mes demandes et mes questions. Merci à toutes et à tous.

Je remercie le Pr. Mirijam ZOBEL et le Pr. Reinhard NEDER pour leurs aides et le temps qu'ils m'ont consacré pour l'utilisation et les analyses avec le logiciel DISCUS. Je tiens également à remercier Dr. Agnieszka POULAIN et Dr. Erik ELKAIM pour leurs aides et leurs explications durant les mesures synchrotrons à l'ESRF et à SOLEIL.

Je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de différentes façons à la réussite de cette thèse et plus particulièrement mes amis qui étaient toujours là pour moi.

Mes plus profonds remerciements vont à ma famille. Tout au long de mon cursus, ils m'ont toujours soutenu, encouragé et aidé. Ils ont su me donner toutes les chances pour réussir. Qu'ils trouvent, dans la réalisation de ce travail, l'aboutissement de leurs efforts ainsi que l'expression de ma plus affectueuse gratitude.

À tous ces intervenants, je présente mes remerciements, mon respect et ma gratitude.

Publications scientifiques

- **Khoder, H.**, Schaniel, D., Pillet, S. & Bendeif, E.-E., X-ray scattering study of water confined in bioactive glasses: experimental and simulated pair distribution function, *Acta Cryst.* (2020). A76, <https://doi.org/10.1107/S2053273320007834>.
- Rjiba, A., **Khoder, H.**, Gansmüller, A., Jelassi, J., Bouguet-Bonnet, S., Gardiennet, C., Bendeif, E.E., & Dorbez-Sridi, R., Differential scanning calorimetry and NMR study of water confined in a mesoporous bioactive glass, *The Journal of Physical Chemistry C*. 2020, (Soumis).

Participation à des conférences et des écoles de formation

- **Khoder, H.**, Bendeif, E-E. & Schaniel, D. – Structural study of water confined in bioactive glasses using experimental and simulated pair distribution function – *Séminaire de l'école doctorale C2MP*, Nancy (France), 19 mars 2020.
- **Khoder, H.**, Bendeif, E-E. & Schaniel, D. – Études expérimentales et théoriques des liquides physiologiques confinés – Conférence, *Colloque, Rayons X et Matière*, Nancy (France), 19-22 novembre 2019.
- **Khoder, H.**, Bendeif, E-E. & Schaniel, D. – Study of the confinement effect of water in bioactive glasses using atomic Pair Distribution Function (PDF) and Differential Scanning Calorimetry (DSC) – Conférence, *32nd European Crystallographic Meeting: ECM32*, Vienne (Autriche), 18-23 août 2019.
- Summer School on Mathematical Crystallography, Nancy (France), 3-7 juin 2019.
- Bendeif, E-E., **Khoder, H.**, Gansmuller, A., Schaniel, D., Pillet, S., Fournier, B. & Dorbez-Sridi, R. – Structural study of functional nanomaterials by combining Insitu X-ray total scattering and NMR spectroscopy – *Joint meeting of the Pan African Conference on Crystallography - PCCr2 and The African Light Source - AfLS2*, Accra (Ghana), 28 janvier-2 février 2019.
- **Khoder, H.**, Bendeif, E-E, Gansmüller, A, Gardiennet, C, Bonnet, S, Dorbez-Sridi, R, Schaniel, D, & Pillet, S. – Effet de confinement des liquides physiologiques dans les verres bioactifs : relation structure-propriétés – Poster, *Congrès de l'Association Française de Cristallographie*, Lyon (France), 10-13 juillet 2018.

Expérience d'enseignement

- *Chargé d'enseignement à l'école polytechnique de Nancy, TP thermodynamique 2^{ème} année spécialité, Energie, Mécanique, Matériaux, Environnement*, Nancy (France), 2018-2020.

SOMMAIRE

| | |
|--|-----------|
| INTRODUCTION GENERALE | 1 |
| I. Chapitre I | |
| Etude bibliographique | 9 |
| I.1 Biomatériaux | 9 |
| I.1.1 Historique et définition | 9 |
| I.1.2 Types de biomatériaux | 10 |
| I.1.3 Biomatériaux de comblement osseux | 11 |
| I.2 Les céramiques phosphocalciques | 13 |
| I.3 Verres bioactifs..... | 14 |
| I.3.1 Développement et applications..... | 14 |
| I.3.2 Conditions et critères de sélection | 15 |
| I.3.2.1 Biocompatibilité | 16 |
| I.3.2.2 Bioactivité..... | 16 |
| I.3.3 Méthodes de synthèse | 18 |
| I.3.3.1 La méthode de synthèse par fusion | 18 |
| I.3.3.2 La méthode de synthèse par voie sol-gel..... | 20 |
| I.4 Les verres bioactifs et les nanomatériaux poreux..... | 20 |
| I.4.1 Silices mésoporeuses | 21 |
| I.4.2 Propriétés texturales des silices mésoporeuses | 22 |
| I.4.2.1 Surface spécifique et porosité..... | 22 |
| I.4.2.2 Morphologie des particules..... | 22 |
| I.4.2.3 Chimie de surface..... | 23 |
| I.4.2.4 Stabilité de la silice à l'hydrolyse..... | 23 |
| I.5 Effet de confinement sur les propriétés des nanomatériaux | 23 |
| I.5.1 Effet de confinement de l'eau dans des silices mésoporeuses..... | 24 |
| Bibliographie | 27 |
| II. Chapitre II | |
| Méthodes de caractérisation | 41 |
| II.1 La calorimétrie différentielle à balayage : DSC | 41 |
| II.2 La diffusion des rayons X aux Petits Angles (SAXS) | 42 |
| II.3 La diffusion totale des rayons X | 44 |
| II.3.1 Intensité cohérente diffusée..... | 45 |
| II.3.2 Fonction de structure totale de diffusion : $S(Q)$ | 46 |
| II.3.3 La fonction de distribution de paires, PDF..... | 49 |
| II.3.4 Effet de la résolution de Q | 50 |
| II.3.5 Résolution instrumentale | 53 |
| II.3.6 Sources laboratoires | 56 |
| II.3.6.1 Les géométries de mesures..... | 57 |
| II.3.7 Mesures synchrotrons | 59 |
| II.3.7.1 Les configurations expérimentales | 61 |
| II.3.7.1.1 Mesures sur la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL | 61 |
| II.3.7.1.2 Mesures sur la ligne de lumière ID31 à l'ESRF..... | 63 |
| II.3.7.2 Intégration des données avec Python Fast Azimuthal Integration: PyFAI | 64 |
| II.3.8 Calcul de la PDF expérimentale avec le logiciel PDFgetX2..... | 69 |
| Bibliographie | 71 |
| III. Chapitre III | |
| Approche de simulation empirique..... | 75 |
| III.1 Empirical Potential Structure Refinement : EPSR..... | 75 |

| | |
|--|------------|
| III.2 La méthode Monte Carlo | 76 |
| III.3 Energie potentielle du système..... | 78 |
| III.4 Le Potentiel de référence..... | 80 |
| III.5 Le Potentiel empirique | 81 |
| III.6 La distribution uniforme des atomes | 83 |
| III.7 Exemples d'applications d'EPSR | 84 |
| Bibliographie | 87 |
| IV. Chapitre IV | |
| Analyses des propriétés thermiques de l'eau confinée | 91 |
| IV.1 Caractéristiques des échantillons..... | 91 |
| IV.2 Propriétés de l'eau massique | 94 |
| IV.3 Propriétés de l'eau confinée dans des silices mésoporeuses | 95 |
| IV.3.1 Cas du SBA-15 | 95 |
| IV.3.2 Cas du MCM-41 | 98 |
| IV.4 Propriétés de l'eau confinée dans les verres bioactifs | 100 |
| IV.5 Déconvolution de la fusion | 102 |
| IV.5.1 Effet de la vitesse de balayage sur le processus de la fusion..... | 102 |
| IV.5.2 Corrélation entre la congélation et la fusion | 103 |
| IV.6 Cinétiques de transitions | 105 |
| IV.7 Effet de la taille de pores sur les températures de transitions | 109 |
| Bibliographie | 112 |
| V. Chapitre V | |
| Etude des propriétés structurales de l'eau confinée..... | 117 |
| V.1 Propriétés structurales de l'eau massique..... | 117 |
| V.1.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 119 |
| V.2 Analyses structurales de l'eau confinée dans les verres bioactifs | 119 |
| V.2.1 Cas du bioverre microfluidique : 92S6M..... | 120 |
| V.2.1.1 Mesures sur la ligne de lumière CRISTAL | 120 |
| V.2.1.1.1 Fonction de distribution de paires à température ambiante..... | 122 |
| V.2.1.1.2 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 126 |
| V.2.1.2 Mesures sur la ligne de lumière ID31..... | 127 |
| V.2.1.2.1 Fonction de distribution de paires à température ambiante..... | 128 |
| V.2.1.2.2 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 130 |
| V.2.2 Cas du bioverre solgel : 92S6S | 131 |
| V.2.2.1 Mesures sur la ligne de lumière ID31..... | 131 |
| V.2.2.1.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 133 |
| V.3 Simulation empirique de l'eau confinée dans les verres bioactifs..... | 135 |
| V.3.1 Cas du bioverre microfluidique : 92S6M..... | 135 |
| V.3.1.1 Caractéristiques du 92S6M | 135 |
| V.3.1.2 Modélisation du 92S6M sec | 137 |
| V.3.1.3 Modélisation du 92S6M avec de l'eau confinée | 139 |
| V.3.1.4 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -Si..... | 142 |
| V.3.1.5 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -O _w | 142 |

| | | |
|---------------------------------|--|------------|
| V.3.2 | Cas du bioverre solgel : 92S6S | 144 |
| V.3.2.1 | Caractéristiques du 92S6S..... | 145 |
| V.3.2.2 | Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -Si..... | 146 |
| V.3.2.3 | Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -O _w | 146 |
| V.4 | Analyses structurales de l'eau confinée dans le MCM-41 | 147 |
| V.4.1 | Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 149 |
| V.5 | Simulation empirique de l'eau confinée dans le MCM-41..... | 152 |
| V.5.1 | Modélisations du MCM-41 | 152 |
| V.5.2 | Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -Si | 154 |
| V.5.3 | Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -O _w | 155 |
| V.6 | Profil de la densité de l'eau confinée dans les pores | 156 |
| V.6.1 | Cas du MCM-41 | 156 |
| V.6.2 | Cas des verres bioactifs..... | 158 |
| V.7 | Conclusions | 160 |
| Bibliographie | | 162 |
| CONCLUSION GENERALE..... | | 167 |
| ANNEXE A | Données cristallographiques du Silicium de NIST | 170 |
| ANNEXE B | Fonction de modification | 171 |
| ANNEXE C | Longueurs de corrélations et valeurs de Q_{max} utilisées | 172 |
| ANNEXE D | Protocole de synthèse des verres bioactifs | 173 |
| Abstract..... | | 175 |
| Résumé | | 176 |

Liste des figures

| | |
|---|----|
| Figure I-1: Etapes du processus de bioactivité des verres bioactifs [25]. | 17 |
| Figure I-2: Diagramme ternaire de Hench: Limite de bioactivité pour le système Na ₂ O-CaO-SiO ₂ (6% P ₂ O ₅). | 19 |
| Figure II-1: A gauche : Schéma explicatif du principe de la DSC. A droite : Figure du Calorimètre Mettler Toledo DSC1 du laboratoire CRM2. | 42 |
| Figure II-2: Figure illustrant la distribution hexagonale des pores du MCM-41 simulée avec EPSR. | 43 |
| Figure II-3: Diffractomètre à poudres (X'pert PRO PANalytical) en mode réflexion. | 43 |
| Figure II-4: Intensité de diffusion cohérente de l'échantillon 92S6M mesurée par diffusion totale des rayons X. | 46 |
| Figure II-5: Fonction de structure totale de diffusion pour l'échantillon 92S6M. | 48 |
| Figure II-6: Facteur de structure total réduit correspondant à S(Q) présentée dans la Figure II-5, pour l'échantillon 92S6M. | 49 |
| Figure II-7: Fonction de distribution de paires, G(r), pour l'échantillon 92S6M, calculée par transformée de Fourier de F(Q) (Figure II-6). La ligne pointillée représente la ligne de base ayant une pente de $-4\pi r \rho_0$. | 50 |
| Figure II-8: Analyse PDF expérimentale d'une nanoparticule d'Or d'un diamètre de 4 nm [6]. | 51 |
| Figure II-9: Effet de Q _{max} sur la résolution radiale des PDFs expérimentales. | 52 |
| Figure II-10: Effet de l'application de la fonction de modification proposée par Lorch sur la transformée de Fourier du facteur de structure réduit F(Q) illustré dans la Figure II-6. | 53 |
| Figure II-11: A gauche : La PDF expérimentale du Silicium de NIST dans l'intervalle de r [0-30Å]. A droite: Résultats du fit de la PDF expérimentale obtenue à partir des données CRM2 : en bleu la PDF expérimentale, en rouge la PDF calculée et en vert la différence. | 57 |
| Figure II-12: Diffractomètre à poudres (X'pert PRO PANalytical) du laboratoire CRM2, en mode transmission. | 58 |
| Figure II-13: Schéma du synchrotron Soleil qui illustre les différentes parties d'un synchrotron de troisième génération. | 59 |

| | |
|--|----|
| Figure II-14: Digramme de diffusion mesuré sur l'échantillon de référence (LaB ₆). | 62 |
| Figure II-15: Diffractomètre 2-cercles de la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL avec zoom sur l'échantillon. | 63 |
| Figure II-16: Diffractomètre de la ligne de lumière ID31 à ESRF avec zoom sur l'échantillon. | 63 |
| Figure II-17: Interface graphique utilisée pour le processus d'intégration avec PyFAI. | 65 |
| Figure II-18: Image de diffusion de l'échantillon de référence CeO ₂ avec la configuration expérimentale. | 65 |
| Figure II-19: Image de diffusion avec le masque utilisé pour les mesures de diffusion sur ID31. | 66 |
| Figure II-20: Anneaux de Debye-Scherrer définis avec les différents groupes de pics sélectionnés. | 67 |
| Figure II-21: Intensité diffusée par le calibrant CeO ₂ obtenue avec pyFAI. | 68 |
| Figure II-22: Interface graphique du programme PDFgetX2. | 69 |
| Figure III-1: Exemple d'illustration pour le logiciel EPSR. | 75 |
| Figure III-2: Calcul de π par la méthode Monte Carlo | 77 |
| Figure III-3: La distribution spatiale de la densité du benzène liquide calculée avec EPSR dans l'intervalle 4,85 – 7,90 Å de la molécule centrale. Les images à gauche correspondent au liquide confiné et celles à droite sont associées au liquide non confiné. a, b et c représentent les différentes orientations par rapport à la molécule centrale [21]. | 85 |
| Figure III-4: Représentation du profil de la densité $\rho(r)$ le long de la direction radiale du pore. La position $r=0$ indique le centre du pore [23]. | 86 |
| Figure IV-1: Micrographes MEB des verres bioactifs: 92S6S et 92S6M. | 92 |
| Figure IV-2: Mesures aux petits angles des échantillons, SBA-15 (en haut à gauche), MCM-41 (en haut à droite), 92S6M et 92S6S (en bas). | 93 |
| Figure IV-3: Mesures calorimétriques par DSC pour l'eau massique. | 94 |
| Figure IV-4: Mesures DSC pour l'eau confinée dans le SBA-15 avec différents taux de remplissage des pores. | 95 |

| | |
|--|-----|
| Figure IV-5: Illustration du processus de diffusion de l'eau confinée dans le SBA-15 en fonction du taux de remplissage des pores [13]. | 97 |
| Figure IV-6: Illustration de la formation des différentes espèces d'eau confinée dans le SBA-15 en fonction du taux de remplissage des pores. Les atomes d'oxygène du réseau de silice sont enlevés pour plus de clarté. | 97 |
| Figure IV-7: Mesures DSC pour l'eau confinée dans le MCM-41 avec différents taux de remplissage des pores. | 98 |
| Figure IV-8: Illustration du processus de diffusion de l'eau confinée dans le MCM-41 en fonction du taux de remplissage des pores [13]. | 99 |
| Figure IV-9: Mesures DSC pour l'eau confinée avec différents taux de remplissage des pores dans: le 92S6M (A gauche) et le 92S6S (A droite). | 100 |
| Figure IV-10: Mesures DSC pour le 33%SBA-15 avec une vitesse de balayage de 1 K/min. | 103 |
| Figure IV-11: Mesures DSC pour le 33%SBA-15 (A gauche) et le 40%MCM-41 (A droite) avec différents cycles de températures. | 104 |
| Figure IV-12: Mesures DSC pour le 40%92S6M avec différents cycles de températures. | 105 |
| Figure IV-13: A gauche, mesures DSC pour le 57%SBA-15 avec des isothermes de 30 min sur 4 différentes températures. A droite, la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes. | 106 |
| Figure IV-14: A gauche, mesures DSC pour le 60%MCM-41 avec des isothermes de 30 min sur 4 différentes températures. A droite, la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes. | 107 |
| Figure IV-15: A gauche, mesures DSC pour l'échantillon 50%92S6M avec des isothermes de 30 min sur différentes températures. A droite, la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes. | 108 |
| Figure IV-16: Variation des températures de transitions en fonction des rayons moyens des pores. | 110 |
| Figure IV-17: Dépression de la température de fusion ΔT_f de l'eau confinée en fonction des rayons moyens des pores. Les valeurs obtenues avec les équations de Gibbs-Thomson et Gibbs-Thomson modifiée sont ainsi présentées. | 111 |
| Figure V-1: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau massique : à gauche, 290 K, et à droite, 200 K. Ces mesures ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL. | 118 |

Figure V-2: A gauche : Fonctions de distribution de paires, PDF, de l'eau massique en fonction de la température. A droite : Schéma représentatif de l'arrangement tétraédrique de l'eau massique montrant les distances O_w-O_w entre les premiers et deuxièmes voisins.119

Figure V-3: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans: 30%92S6M (en bas); 60%92S6M (au milieu) et 100%92S6M (en haut). Pour chaque échantillon, trois températures sont présentées: 290, 253 et 200 K. L'insert montre les positions des pics principaux autour de $Q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.....121

Figure V-4: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M avec trois taux de remplissage de pores : 30%, 60% et 100%. La PDF de l'eau massique est présentée à titre de comparaison. Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.122

Figure V-5: Schéma illustrant l'effet de confinement des molécules d'eau avec un faible taux de remplissage de pores sur leur arrangement tétraédrique. Les traits rouges représentent les interactions $O_w-H...O_w$ et les lignes rouges illustrent les interactions non hydrogène ($O_w...O_w$)123

Figure V-6: Représentation des mécanismes de remplissage de pores des deux échantillons. A gauche : le 92S6M (remplissage radial), à droite : le MCM-41 (remplissage axial).....124

Figure V-7: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M en fonction de la température: 100% (en haut à gauche); 60% (en haut à droite) et 30% (en bas). Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.126

Figure V-8: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans: 30%92S6M (en bas); 60%92S6M (au milieu) et 100%92S6M (en haut). Pour chaque échantillon, trois températures sont présentées: 290, 253 et 200 K. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne ID31 à ESRF.128

Figure V-9: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M avec trois taux de remplissage de pores : 30%, 60% et 100%. La PDF de l'eau massique est présentée à titre de comparaison. Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne ID31 à l'ESRF.....129

Figure V-10: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M en fonction de la température: 100% (en haut à gauche); 60% (en haut à droite) et 30% (en bas). Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne ID31 à l'ESRF.....131

Figure V-11: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans: 30%92S6S (en bas); et 100%92S6S (en haut). Pour chaque échantillon, trois températures sont présentées: 290, 253 et 200 K. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à

celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne ID31 à ESRF.
.....132

Figure V-12: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le solgel en fonction de la température: 100% (à gauche), et 30% (à droite). Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne ID31 à l'ESRF.....134

Figure V-13: En haut: Schéma illustrant la structure de la silice avant et après la décoration de pores avec les groupes OH, Ca et P. En bas: Fonctions de distribution de paires totales, $G(r)$, pour l'échantillon sec : En noir: la PDF expérimentale. En rouge: la PDF simulée sans tenir compte des groupes OH, Ca et P. En bleu: la PDF simulée en tenant compte des groupes OH, Ca et P.137

Figure V-14: Figures représentant la structure simulée de différents cylindres d'eau confinée: A Gauche: eau interfaciale (couche 4 Å); Au milieu: eau intermédiaire (couche 7 Å); A droite: eau centrée. Les atomes d'oxygène ont été retirés de la silice pour plus de clarté.140

Figure V-15: A gauche: facteurs de structure totaux réduits, $F(Q)$. A droite: fonctions de distribution de paires totales, $G(r)$, pour l'échantillon 92S6M sec et avec de l'eau confinée. Expérimental (en noir) vs simulé avec EPSR (en rouge).141

Figure V-16: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans 92S6M avec les trois taux de remplissage (30%, 60% et 100%) calculées à partir de la transformée de Fourier sinus du facteur de structure différentiel simulé. Les d-PDF expérimentales sont ainsi présentées à titre de comparaison.141

Figure V-17: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-Si calculées par EPSR pour 30%92S6M, 60%92S6M et 100%92S6M.142

Figure V-18: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w calculées par EPSR pour l'eau située dans les différentes régions du pore. Eau interfaciale pour 30%92S6M (en haut à gauche). Eau interfaciale + eau intermédiaire pour 60%92S6M (en haut à droite). Eau interfaciale + eau intermédiaire + eau centrée pour 100%92S6M (en bas).143

Figure V-19: En rouge : Fonction de distribution de paires différentielle, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6S calculée à partir de la transformée de Fourier sinus du facteur de structure obtenu par soustraction de celui de l'échantillon sec de celui de l'échantillon hydraté. En noir : d-PDF expérimentale.145

Figure V-20: Fonction de distribution partielle de paires O_w-Si calculée par EPSR pour 100%92S6S.....146

Figure V-21: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w calculées par EPSR pour l'eau située dans les différentes régions de pore de l'échantillon 100%92S6S.147

| | |
|--|-----|
| Figure V-22: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans 62% MCM à différentes températures, 290, 253, et 200 K. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL..... | 148 |
| Figure V-23: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, $G(r)$ de l'eau confinée dans le MCM-41 avec un taux de 62%, en fonction de la température. | 150 |
| Figure V-24: Schéma illustrant les organisations structurales de l'eau confinée avec un taux de 60% dans les échantillons, 92S6 et MCM-41. En vert, un arrangement tétraédrique distordu (Avec des liaisons non-hydrogène). En bleu, l'arrangement tétraédrique de l'eau intermédiaire. | 151 |
| Figure V-25: A droite, figure représentant la structure simulée du MCM-41 avec 62% d'eau confinée. Les atomes d'oxygène ont été retirés de la silice pour plus de clarté. A gauche, un schéma montrant le mécanisme de la diffusion axiale de l'eau dans le pore. | 153 |
| Figure V-26: A gauche: facteurs de structure totaux réduits $F(Q)$. A droite: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, pour l'eau confinée dans le 62% MCM-41. Expérimentaux (en noir) vs simulés (en rouge). | 153 |
| Figure V-27: Fonction de distribution partielle de paires O_w-Si entre les molécules d'eau interfaciales et la silice à la surface de pores, calculée par EPSR. | 155 |
| Figure V-28: Fonction de distribution partielle de paires O_w-O_w calculée par EPSR pour l'eau confinée dans le 62% MCM-41. | 155 |
| Figure V-29: Profils de densité de l'eau confinée dans le MCM-41 en fonction de la distance du centre de pore et à différentes températures. | 157 |
| Figure V-30: Schémas illustrant la structure des molécules d'eau confinées dans le MCM-41 à 290 K (en haut) et à 200 K (en bas). | 158 |
| Figure V-31: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w de l'eau interfaciale dans le 92S6M (en noir) et le 92S6S (en rouge). | 159 |
| Figure V-32: Profils de densité de l'eau confinée dans le 92S6M (à gauche) et le 92S6S (à droite) en fonction de la distance du centre de pore et à différentes températures. | 159 |
| Figure C-1 :PDFs différentielles de l'eau confinée dans le 92S6M à 200 K, avec différents taux de remplissage de pores, dans la plage de r [0, 60 Å]. Plus le taux de remplissage de pores augmente, plus la longueur de corrélation augmente. | 172 |

Liste des tableaux

| | |
|---|-----|
| Tableau IV-1: Les propriétés texturales: S_{BET} , V_p et d_p des échantillons utilisés..... | 91 |
| Tableau IV-2: Températures des isothermes effectués suite aux différents intervalles de températures mesurés..... | 106 |
| Tableau IV-3: Températures de congélation et de fusion des échantillons mesurés avec les rayons moyens des pores correspondants. T_{fb} est la température de fusion de l'eau massique. | 109 |
| Tableau V-1: Distances de corrélations de paires O_w-O_w et O_w-Si de l'eau confinée dans le 92S6M..... | 127 |
| Tableau V-2: Composition atomique utilisée dans la boîte de simulation. | 138 |
| Tableau V-3: Paramètres du potentiel Lennard-Jones et les charges utilisés pour l'échantillon 92S6M et pour l'eau confinée..... | 138 |
| Tableau C-1: Valeurs de Q_{max} utilisées pour les calculs des PDFs différentielles de l'eau confinée dans les différents échantillons étudiés. La valeur de Q_{min} utilisée est $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ pour tous les échantillons. | 172 |

Liste des abréviations

DSC : Differential Scanning Calorimetry

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

EPSR : Empirical potential structure refinement

PDF : Pair Distribution Function (Fonction de distribution de paires)

d-PDF : Fonction de distribution de paires différentielle

G(r) : Fonction de distribution totale de paires réduite

g(r) : Fonction de distribution partielle de paires

92S6M: Bioverre microfluidique

92S6S : Bioverre solgel

x%92S6M, x%92S6S : Echantillon avec un taux de remplissage volumique de pores de x%

MCM-41 : Mobil Composition of Matter No. 41

SBA-15 : Santa Barbara Amorphous type material

INTRODUCTION GENERALE

Les verres bioactifs de comblement et de remplacement osseux découverts par Hench dans les années 1970 [1], représentent une des grandes avancées thérapeutiques. L'intérêt de ces biomatériaux réside dans le fait qu'au contact avec les milieux physiologiques et/ou tissus vivants, ils développent rapidement une couche d'*hydroxyapatite carbonatée HAC* en surface [2]–[4]. Cette couche est susceptible de combler les pertes osseuses en se liant avec les tissus receveurs grâce à la porosité interne de ces matériaux. De nombreux travaux de recherches ont été consacrés à ces biomatériaux pour leurs applications potentielles dans le domaine médical telles que : le comblement de défauts osseux, les revêtements prothétiques en chirurgie orthopédique, maxillo-faciale et dentaire et la vectorisation des principes actifs de médicaments permettant l'amélioration de la détection précoce et le traitement de nombreuses pathologies. La réalisation de ces applications nécessite la maîtrise et le contrôle de nombreuses propriétés : la porosité, la surface spécifique, la stabilité, la biocompatibilité, etc. Dans ce contexte, plusieurs approches d'élaboration et de caractérisation ont été développées afin d'améliorer et de mieux contrôler la réactivité et la biocompatibilité de ces biomatériaux. Pour une bioactivité optimale, il a été proposé que la proportion de silice (SiO_2) doit être entre 40 et 60% avec une proportion significative des modificateurs Na_2O et CaO et un rapport molaire $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5 > 5$. La présence du calcium et du phosphore dans la composition des verres bioactifs a un effet positif sur la bioactivité. Le calcium affecte le réseau de la silice en remplaçant les liaisons Si-O-Si par Si-nbO (nbO: nonbridging Oxygen) [5], et par conséquent les liaisons entre les atomes de nbO et les cations calcium Ca^{2+} se forment. Ces liaisons sont nécessaires pour la stabilité du verre et la neutralité de charge du système. D'un autre côté, le phosphore forme des liaisons Si-O-P. Il a été démontré que dans les verres synthétisés par voie sol-gel, le phosphore ralentit la réactivité initiale, mais accélère le taux de formation de l'hydroxyapatite HCA [6]. D'autres études ont montré que le phosphore a deux effets secondaires affectant la bioactivité. Ces effets sont dépendants de la fraction de P_2O_5 utilisée. Pour les faibles fractions de P_2O_5 (<10%) l'effet est positif et conduit à une meilleure bioactivité, alors que pour une fraction substantielle de P_2O_5 l'effet est négatif et contribue à la réduction de la bioactivité [7]. Cet effet a été expliqué par Lusvardi et ses collaborateurs [8], qui ont montré que la formation de nombreuses liaisons

Si-O-P élimine le Ca et le Na du réseau de silicate de verres bioactifs et réduit par conséquent la bioactivité. En revanche, il a été démontré dans d'autres études [9], [10] que la formation de la couche d'*HAC* ne nécessite pas la présence du calcium ni du phosphore dans la structure des bioverres et que la présence des groupes hydroxyles à la surface de la silice (Si-OH) représente le facteur essentiel pour une bioactivité optimale. Ces résultats montrent que la plupart des processus d'élaboration sont focalisés sur l'étude des matériaux hôtes et sont principalement basés sur des approches d'essai-erreur. Il est donc crucial d'étudier les interactions de ces biomatériaux avec leur environnement et notamment les liquides physiologiques.

Les études menées sur les effets de confinement sur les propriétés physiques et structurales des liquides encapsulés dans des matériaux poreux ont montré la complexité de ce domaine de recherche. Les démarches utilisées ainsi que les résultats obtenus dépendent de plusieurs facteurs comme la nature chimique des nanomatériaux et leurs propriétés texturales, les propriétés structurales des nanomatériaux hôtes ainsi que les interactions avec les liquides confinés. Il est important de souligner que l'analyse et la compréhension des propriétés structurales des liquides confinés dans des nanomatériaux amorphes est un réel défi du point de vue fondamental et méthodologique et plus particulièrement pour des études utilisant les rayons X. Plusieurs études expérimentales et théoriques ont été conduites pour apporter plus de clarification et une meilleure compréhension des différentes propriétés des liquides confinés. Pour l'étude des propriétés structurales de l'eau confinée, il a été montré qu'on peut distinguer principalement deux types : l'eau libre et l'eau liée. Les travaux pionniers de Soper sur l'analyse de la distribution de la densité de l'eau confinée ont conduit à l'identification de trois régions distinctes [11], [12]: l'eau au centre des pores avec des propriétés assez proches de celles de l'eau liquide non confinée, l'eau intermédiaire et l'eau interfaciale caractérisées par une organisation structurale distordue. La présence de ces trois « phases » a été également observée à partir des analyses thermiques complémentaires par DSC [13]. Ces études ont montré que les transitions de phases des espèces confinées sont dépendantes de la taille des pores. Les études effectuées par relaxométrie et par RMN [14] ont révélé que le comportement dynamique de l'eau confinée est dépendant des interactions avec la surface des pores.

Mais l'interprétation controversée des résultats obtenus suscite à ce jour beaucoup de débat et de nombreuses questions sur la dynamique, les mécanismes de formation et d'interaction des différentes espèces confinées demeurent ouvertes.

Dans ce contexte, l'objectif de ce travail de thèse est d'étudier l'effet de confinement sur les propriétés structurales des liquides physiologiques véhiculés à travers des verres bioactifs. Nous nous intéressons précisément à l'effet de confinement de l'eau qui représente le

composant principal des liquides physiologiques. Notre démarche consiste à coupler plusieurs techniques expérimentales avec les simulations numériques.

Nous avons entamé nos investigations par l'étude de l'effet de confinement de l'eau dans deux silices mésoporeuses de référence à savoir le SBA-15 et le MCM-41. L'analyse du comportement structural de l'eau confinée dans des systèmes similaires a fait l'objet de plusieurs études [15], [16] et représente une avancée intéressante dans de nombreux domaines tel que la géologie, la chimie des sols ainsi qu'aux industries pharmaceutiques. Elle permet également de comprendre l'activité et les mécanismes d'interaction de l'eau dans les milieux biologiques. Ensuite, nous avons utilisé deux échantillons de verres bioactifs à savoir un échantillon préparé en suivant une synthèse via la technique sol-gel (*92S6S*) et un deuxième échantillon qui en plus fait appel à une procédure de microfluidique (*92S6M*). Ces échantillons possèdent la même composition chimique (92% SiO₂, 6% CaO et 2% P₂O₅). En revanche, ils ont des géométries de microparticules différentes, i.e. le bioverre (*92S6S*) est formé par des microparticules sous forme d'amas, alors que le *92S6M* se présente sous forme de microparticules sphériques de taille uniforme [17].

Pour étudier les propriétés structurales des différentes espèces de l'eau confinée, nous avons effectué des mesures de diffusion totale des rayons X en fonction de la température, [290 K – 200 K]. Nous avons couplé les mesures de diffusion totale avec les analyses de la fonction de distribution de paires, PDF. Afin d'atteindre notre objectif, des mesures en haute résolution étaient requises. Pour cela, nous avons effectué des mesures synchrotron de diffusion totale des rayons X sur deux lignes de lumière : ID31 à l'ESRF et CRISTAL à SOLEIL. Les résultats de ces mesures nous offrent une meilleure compréhension de l'effet de confinement sur l'organisation structurale de l'eau, et confirment les résultats de nos analyses thermiques par DSC.

Finalement, nous avons complété nos investigations expérimentales par des simulations numériques basées sur la méthode Monte Carlo en utilisant le code EPSR [18]. Le principe consiste à affiner le potentiel de référence des atomes et des molécules du système avec un potentiel empirique basé sur les données expérimentales de diffusion totale des rayons X. A partir de ces simulations, nous avons pu effectuer une analyse structurale détaillée sur les différentes organisations structurales observées dans les analyses de la PDF expérimentale, et apparentes dans les mesures DSC.

Ce manuscrit est composé d'une introduction, de cinq chapitres et d'une conclusion générale. Dans le premier chapitre nous exposons une synthèse bibliographique sur les biomatériaux et plus particulièrement sur les verres bioactifs. Nous présentons également le lien entre les verres

bioactifs et les nanomatériaux poreux ainsi qu'un rappel sur l'effet de confinement des liquides dans les matériaux mésoporeux.

Nous évoquons dans le second chapitre les différentes méthodologies expérimentales utilisées dans le cadre de ce travail avec une description de l'intérêt des mesures synchrotron de diffusion totale des rayons X par rapport aux mesures laboratoire. L'aspect théorique de calcul de la fonction de distribution de paires est présenté. Nous décrivons également les aspects pratiques d'intégrations des données et le principe de calcul des PDFs expérimentales.

Le principe de l'approche des simulations numériques par EPSR « *Empirical Potential Structure Refinement* » sera présenté dans le troisième chapitre.

Dans le quatrième chapitre, nous présentons les résultats des analyses calorimétriques de l'eau confinée dans les différents échantillons utilisés.

Le cinquième chapitre est articulé en deux grandes parties. Dans la première partie, nous présentons les résultats et les discussions des mesures de diffusion totale des rayons X couplées aux analyses PDF sur l'eau confinée. Dans la deuxième partie, nous décrivons l'approche de simulation utilisée pour modéliser nos échantillons, et nous présentons également les résultats des analyses des fonctions de distribution partielles de paires. En complément, nous discuterons la distribution de la densité de l'eau confinée en fonction de la température.

Finalement, une conclusion générale sur les principaux résultats obtenus est présentée avec les perspectives de ce travail.

Bibliographie

- [1] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, et T. K. Greenlee, « Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 5, n° 6, p. 117-141, nov. 1971, doi: 10.1002/jbm.820050611.
- [2] Y. Ebisawa, T. Kokubo, K. Ohura, et T. Yamamuro, « Bioactivity of CaO.SiO₂-based glasses:in vitro evaluation », *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, vol. 1, no 4, p. 239-244, nov. 1990, doi: 10.1007/BF00701083.
- [3] S. Fujibayashi, « A comparative study between in vivo bone ingrowth and in vitro apatite formation on Na₂O–CaO–SiO₂ glasses », *Biomaterials*, vol. 24, n° 8, p. 1349-1356, avr. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00511-2.
- [4] L. L. Hench, « Bioceramics: From Concept to Clinic », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, n° 7, p. 1487-1510, juill. 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [5] A. Tilocca, « Structural models of bioactive glasses from molecular dynamics simulations », *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 465, n° 2104, p. 1003-1027, avr. 2009, doi: 10.1098/rspa.2008.0462.
- [6] A. J. Salinas, A. I. Martin, et M. Vallet-Regí, « Bioactivity of three CaO-P₂O₅-SiO₂ sol-gel glasses: CaO-P₂O₅-SiO₂ Sol-Gel Glasses », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 61, n° 4, p. 524-532, sept. 2002, doi: 10.1002/jbm.10229.
- [7] A. Tilocca, A. N. Cormack, et N. H. de Leeuw, « The Structure of Bioactive Silicate Glasses: New Insight from Molecular Dynamics Simulations », *Chemistry of Materials*, vol. 19, n° 1, p. 95-103, janv. 2007, doi: 10.1021/cm061631g.
- [8] G. Lusvardi *et al.*, « Elucidation of the Structural Role of Fluorine in Potentially Bioactive Glasses by Experimental and Computational Investigation », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 112, n° 40, p. 12730-12739, oct. 2008, doi: 10.1021/jp803031z.
- [9] K. Ohura *et al.*, « Bone-bonding ability of P₂O₅-Free CaO · SiO₂ glasses: BONE-BONDING OF P₂O₅-Free CaO·SiO₂ GLASSES », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, n° 3, p. 357-365, mars 1991, doi: 10.1002/jbm.820250307.
- [10] T. Kokubo, H.-M. Kim, et M. Kawashita, « Novel bioactive materials with different mechanical properties », *Biomaterials*, vol. 24, n° 13, p. 2161-2175, juin 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00044-9.
- [11] A. K. Soper, « Radical re-appraisal of water structure in hydrophilic confinement », *Chemical Physics Letters*, vol. 590, p. 1-15, déc. 2013, doi: 10.1016/j.cplett.2013.10.075.
- [12] A. K. Soper, « Density profile of water confined in cylindrical pores in MCM-41 silica », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n° 6, p. 064107, févr. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/6/064107.
- [13] A. Schreiber, I. Ketelsen, et G. H. Findenegg, « Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 7, p. 1185-1195, 2001, doi: 10.1039/b010086m.

- [14] J. Walia *et al.*, « Temperature and hydration dependence of proton MAS NMR spectra in MCM-41: Model based on motion induced chemical shift averaging », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 49-50, p. 26-32, févr. 2013, doi: 10.1016/j.ssnmr.2012.11.003.
- [15] S. Kittaka, S. Takahara, H. Matsumoto, Y. Wada, T. J. Satoh, et T. Yamaguchi, « Low temperature phase properties of water confined in mesoporous silica MCM-41: Thermodynamic and neutron scattering study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 138, n° 20, p. 204714, mai 2013, doi: 10.1063/1.4807593.
- [16] S. Jähnert, F. Vaca Chávez, G. E. Schaumann, A. Schreiber, M. Schönhoff, et G. H. Findenegg, « Melting and freezing of water in cylindrical silica nanopores », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 10, n° 39, p. 6039, 2008, doi: 10.1039/b809438c.
- [17] N. Bchellaoui, Z. Hayat, M. Mami, R. Dorbez-Sridi, et A. I. El Abed, « Microfluidic-assisted Formation of Highly Monodisperse and Mesoporous Silica Soft Microcapsules », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16554-4.
- [18] A. K. Soper, « Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure », *Chemical Physics*, vol. 202, n° 2-3, p. 295-306, janv. 1996, doi: 10.1016/0301-0104(95)00357-6.

Chapitre I

Etude bibliographique

| | |
|--|-----------|
| Chapitre I | |
| Etude bibliographique | 9 |
| I.1 Biomatériaux..... | 9 |
| I.1.1 Historique et définition..... | 9 |
| I.1.2 Types de biomatériaux | 10 |
| I.1.3 Biomatériaux de comblement osseux | 11 |
| I.2 Les céramiques phosphocalciques | 13 |
| I.3 Verres bioactifs..... | 14 |
| I.3.1 Développement et applications..... | 14 |
| I.3.2 Conditions et critères de sélection | 15 |
| I.3.2.1 Biocompatibilité | 16 |
| I.3.2.2 Bioactivité..... | 16 |
| I.3.3 Méthodes de synthèse | 18 |
| I.3.3.1 La méthode de synthèse par fusion | 18 |
| I.3.3.2 La méthode de synthèse par voie sol-gel..... | 20 |
| I.4 Les verres bioactifs et les nanomatériaux poreux..... | 20 |
| I.4.1 Silices mésoporeuses | 21 |
| I.4.2 Propriétés texturales des silices mésoporeuses | 22 |
| I.4.2.1 Surface spécifique et porosité..... | 22 |
| I.4.2.2 Morphologie des particules..... | 22 |
| I.4.2.3 Chimie de surface..... | 23 |
| I.4.2.4 Stabilité de la silice à l'hydrolyse..... | 23 |
| I.5 Effet de confinement sur les propriétés des nanomatériaux | 23 |
| I.5.1 Effet de confinement de l'eau dans des silices mésoporeuses..... | 24 |
| Bibliographie | 27 |

Chapitre I

Etude bibliographique

I.1 Biomatériaux

I.1.1 Historique et définition

La souffrance de déficiences fonctionnelles graves, les victimes d'accidents ainsi que la difficulté d'adaptation de l'homme avec le handicap, ont conduit au développement des biomatériaux. L'objectif principal de ce développement est la fabrication de dispositifs d'assistance corporelle capables de remplacer les fonctions des organes que le corps n'est plus capable d'assurer.

Il est difficile de donner une définition totalement satisfaisante des biomatériaux, étant donné qu'ils regroupent un grand nombre de systèmes ayant différentes natures et une grande variété d'applications telles qu'en chirurgie cardiaque, en ophtalmologie, en chirurgie orthopédique, maxillo-faciale ou dentaire. Ces matériaux se définissent par l'usage auquel ils sont destinés et par leur nature. Durant la première conférence de consensus de la société européenne des biomatériaux réunie à Chester en 1986, ils ont défini un biomatériau comme « *un matériau non vivant utilisé dans un dispositif médical et conçu pour interagir avec des systèmes biologiques* » (**1st Biomaterials Consensus Conference, 1986, Chester, UK**). Cependant, une nouvelle définition a été considérée suite à la seconde conférence du consensus en 1991 « *il s'agit d'un matériau inerte destiné à interagir avec des systèmes biologiques (organes, tissus ...), et/ou des fluides biologiques pour évaluer, traiter, augmenter ou remplacer un tissu, un organe ou une fonction quelconque du corps humain* ». (**2nd Biomaterials Consensus Conference, 1992, Chester, UK**). Cette nouvelle définition a été rectifiée lors du 'National Institutes of Health Consensus Conference' afin de prendre en considération et de mieux clarifier deux points fondamentaux : *i*) la réaction de l'hôte et *ii*) la durée de service. Une définition plus précise a été ainsi proposée :

« Un biomatériau est un matériau d'origine naturelle ou synthétique, utilisé seul ou combiné avec un principe actif, comme partie intégrante d'un dispositif, pour le traitement, l'accroissement ou le remplacement de tissus ou organes, sans causer de dommage aigu ou chronique à son hôte, tout en assurant son efficacité biologique et/ou physique prévue, pendant sa durée de service *in vivo* ».

L'utilisation des implants pour le remplacement des tissus humains affectés a été appliquée depuis longtemps. Citons quelques cas emblématiques comme le remplacement de l'os par des disques de métaux précieux suite à une trépanation [1]. Notons de même que les civilisations pré-Incas au Pérou, ont réalisé ces cranioplasties 4000 ans avant notre ère. Nous pouvons citer d'autres exemples dans ce domaine ; le chirurgien indien Shusruta a décrit vers le V^{ème} siècle avant J.C., une variété d'instruments chirurgicaux en acier émoussés et tranchants, et a validé notamment l'utilisation des sutures en fil de coton, poil de cheval ou fibre de chanvre [2]. Au VII^{ème} siècle, des coquilles de mollusques bivalves, retrouvées au Honduras, ont été utilisées comme des prothèses dentaires [3]. En France, un implant dentaire en fer forgé datant du II^{ème} siècle a été trouvé [4].

La plupart des implants effectués avant 1950 avaient une faible probabilité de succès principalement du fait de la mauvaise compréhension de la biocompatibilité et de la stérilisation [5]. Une deuxième génération de biomatériaux caractérisée par des propriétés mécaniques et des propriétés physico-chimiques intéressantes et compatibles avec le site d'implantation a été lancée au début du XXI^{ème} siècle. Ces matériaux sont utilisés comme biomatériau de comblement osseux, ils doivent en conséquence être caractérisés par une excellente biocompatibilité qui représente l'acceptation tissulaire de l'implant par l'organisme [6].

Les biomatériaux peuvent être des métaux, des céramiques, des polymères et des composites. Selon leurs compositions, ils présentent des propriétés particulières. Par exemple, les métaux ont de bonnes propriétés mécaniques et une dureté élevée, alors que les céramiques offrent généralement une résistance élevée à l'usure et à la corrosion, même si elles sont dures (*résistance à la pénétration*) et fragiles (*résilience : capacité à absorber l'énergie d'un choc*).

I.1.2 Types de biomatériaux

Le domaine des biomatériaux est assez vaste et rassemble de nombreux produits, d'origines naturelles ou synthétiques, ayant en commun l'absence d'effet nocif pour l'organisme. Pour pouvoir être intégrés et perdurer dans l'organisme vivant, les biomatériaux implantés doivent

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

répondre à un certain nombre de critères : *biotolérance*, *biofonctionnalité* et *biocompatibilité*. En se basant sur les interactions avec le corps humain, différents types de matériaux peuvent être distingués [7]:

Les matériaux bioinertes : Pas des substances toxiques libérées par ces matériaux, ce qui permet aux tissus environnants de rester sains. En revanche, ils ne contribuent pas non plus aux interactions localisées aux interfaces.

Les matériaux biocompatibles : ces matériaux interagissent avec le milieu biologique en libérant des produits d'interaction avec des quantités non toxiques. Ces produits, peuvent également affecter positivement la croissance cellulaire.

Les matériaux bioincompatibles : ces matériaux interagissent eux aussi avec le milieu vivant, par contre les produits libérés sont toxiques.

Les matériaux bioactifs : en plus de leur biocompatibilité, ces matériaux possèdent un caractère bioactif car ils ont la capacité de former des liaisons avec les tissus vivants qui donnent lieu à des interfaces plus stables par rapport aux autres biomatériaux [8].

I.1.3 Biomatériaux de comblement osseux

Les biomatériaux peuvent être classés en deux grandes catégories : biomatériaux d'origine non biologique (métaux, céramiques, polymères de synthèse) et biomatériaux d'origine biologique (végétale ou animale). Ils possèdent différentes applications et sont utilisés en tant que substituts osseux ou comme revêtements prothétiques. Chaque action exercée par ces matériaux est caractérisée par une nature et des propriétés différentes. Ces matériaux regroupent donc une grande diversité qui se décline en quatre catégories suivant leurs natures : Biomatériaux métalliques, biomatériaux polymères, biomatériaux naturels, et biomatériaux céramiques [9].

Avec le vieillissement de la population, les biomatériaux de comblement osseux représentent un enjeu social considérable au niveau international (plus de 5 % de la population est porteuse d'un biomatériau implanté). La demande mondiale est en pleine croissance vu l'augmentation de la durée de vie moyenne de l'homme d'une part, et l'accroissement du nombre de patients demandeurs d'une reconstruction osseuse chirurgicale d'autre part. Ainsi, l'élaboration de biomatériaux avec une durée de vie plus importante est une nécessité absolue (plus de 75 % des prothèses ont une durée de vie de 15 ans seulement) [10]. Les matériaux supplétifs du tissu osseux doivent également avoir une surface d'adhésion propice pour les ostéoblastes qui sont les cellules formatrices de ce tissu afin qu'ils puissent élaborer un tissu de néoformation qui

comble ou remplace l'os manquant. Dans ce contexte, différentes approches sont utilisées dans des processus spécifiques de traitement et de fonctionnalisation de surface de ces biomatériaux. On peut citer à titre d'exemple : les dépôts électrolytiques, l'implantation ionique, l'émaillage, les dépôts en phase vapeur et les procédés sol-gel, ... etc [11]. Les effets de ces méthodes de revêtement sur l'architecture poreuse et les propriétés de ces matériaux sont également étudiés [12]. Pour leurs applications médicales (ex : *chirurgie orthopédique et maxillo-faciale*), ces matériaux de substitution et de comblement osseux doivent également présenter des propriétés d'ostéoconduction, d'ostéoinduction ou d'ostéof ormation.

Ostéoinduction : Capacité de stimulation des cellules souches pluripotentes pour développer la matrice osseuse. C'est le processus par lequel l'ostéogenèse (Série de réactions physiologiques contribuant à la croissance de la matrice osseuse) est induite [13].

Ostéof ormation: Phénomène correspondant à la formation de la matrice osseuse par des cellules ostéof ormatriques.

Ostéoconduction : Propriété passive d'un matériau à la formation des cellules osseuses sur une surface ostéoconductive qui permet la croissance osseuse à la surface, dans les pores ou les canaux d'un matériau [13]. Wilson et Hench ont suggéré que l'ostéoconduction est le processus par lequel l'os est dirigé de manière à se conformer à la surface d'un matériau, alors que Glantz a souligné que cette définition de la conduction osseuse est restreinte, car la définition originale n'a qu'un faible rapport avec les biomatériaux [14].

De nombreux mécanismes d'interactions (chimique, biologique, mécanique) ont lieu entre ces biomatériaux et les milieux vivants. Il est donc crucial de comprendre les mécanismes d'interaction entre ces différents types de matériaux et les tissus organiques. Ces mécanismes résultent des processus de bioactivité caractérisée par une succession de réactions physico-chimiques (dissolution, précipitation) à l'interface implant/tissu receveur. Une autre caractéristique importante est la biorésorption. Elle consiste à la biodégradation du matériau au profit d'un remplacement progressif par les tissus osseux suivant les processus d'ostéoconduction et/ou d'ostéoinduction.

Afin de mieux répondre à un réel besoin socio-économique ainsi qu'aux nouvelles exigences du domaine biomédical et plus particulièrement à la reconstruction osseuse, un changement de paradigme est nécessaire. Ce changement est basé sur la régénération des tissus au lieu du remplacement tissulaire. Autrement dit, l'accent sera mis sur la réparation des tissus. Un tel passage nécessite une meilleure compréhension des processus biologiques ainsi que l'optimisation des approches d'élaboration et fonctionnalisation des nouveaux nanomatériaux.

D'où l'intérêt de l'étude et du développement de nouveaux biomatériaux de comblement osseux comme les céramiques phosphocalciques et les verres bioactifs.

1.2 Les céramiques phosphocalciques

Les céramiques à base de phosphate de calcium possèdent des propriétés bioactives permettant leur intégration avec les tissus vivants et la formation des liaisons intimes avec l'os, ils ont ainsi une composition chimique proche de celle du minéral osseux, d'où leur application pour le comblement osseux. L'hydroxyapatite (HA) ainsi que le phosphate tricalcique sont des matériaux appartenant à la famille des céramiques phosphocalciques, et ayant un profil biologique attractif.

Beaucoup de chercheurs se sont concentrés sur l'étude de la structure minérale des os et des dents, suite à la découverte de la présence du phosphate de calcium dans les os par Scheele en 1771 [15]. En effet, pendant le XIX^{ème} siècle, des études ont montré que les composants majeurs de la phase minérale de l'os sont de l'HA [15]. En raison de sa structure et sa composition chimique très similaires à celles des composants minéraux des os [16], sa grande stabilité et sa biocompatibilité en environnement biologique [17], l'HA est considéré comme le biomatériau cristallin le plus important. Il possède une formule chimique $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ avec un rapport Ca/P de 1.67.

L'utilisation de l'HA comme implant possède plusieurs intérêts qui sont résumés par l'absence de toxicité locale et systémique, l'absence de réaction inflammatoire, ainsi que l'absence d'interposition fibreuse entre l'implant et l'os [18]. Cependant, ces matériaux possèdent une bioactivité limitée, ce qui cause une résorbabilité faible pour une ostéointégration rapide de l'implant. Les défauts structuraux les plus importants de l'HA sont la substitution partielle des groupes OH par des groupes carbonates, et la carence en calcium. En revanche, sa structure lui confère une capacité pour faciliter des réactions d'échange ionique avec les fluides, comme la substitution du calcium par des ions tels que le sodium Na^+ , le potassium K^+ , le magnésium Mg^{2+} , ou la substitution des groupes OH par des ions fluorures ou chlorures (F^- et Cl^-) [19]. Plusieurs études ont été concentrées ces dernières années sur la substitution ionique entre l'HA et des groupements silicates ou carbonates. En effet, il a été montré que l'intégration du silicium dans la structure de l'apatite favorise la bioactivité [20], ainsi qu'il améliore la formation osseuse et la calcination [21]. En plus, l'incorporation des ions carbonates dans la structure apatite, donne lieu à une composition chimique plus proche de celle de l'os avec une résorbabilité plus efficace [22].

Les céramiques phosphocalciques tels que l'hydroxyapatite représentent donc des matériaux efficaces pour le remplacement des tissus durs résorbables lorsque seule une faible résistance mécanique est requise, comme dans le cas de la mâchoire ou de la tête [23].

I.3 Verres bioactifs

I.3.1 Développement et applications

Les verres bioactifs ont été introduits par le Professeur Larry Hench dans les années 70, ils ont été considérés comme premiers matériaux réputés bioactifs [24]. Avant leur découverte, les biomatériaux devaient être avant tout bioinertes afin d'éviter le déclenchement d'une réponse inflammatoire. Cependant, suite à leur implantation, une encapsulation fibreuse se développe et est à l'origine des liaisons instables avec les tissus vivants. La défaillance principale des matériaux bioinertes provient du fait de relâchement des implants et de la dégradation des tissus au fil du temps. Par ailleurs, la variation de l'élasticité entre le tissu et le matériau de l'implant entraîne une résorption et une défaillance de l'os [25]. Hench a résolu ce problème en découvrant le verre bioactif de composition 45S5 formé par 45% SiO₂, 24.5% CaO, 24.5% Na₂O et 6% P₂O₅, en pourcentage massique. La silice et le phosphate sont les formateurs de réseau du verre et sont responsables de la création des polyèdres liés entre eux. Peu d'applications sont accessibles pour les formateurs de réseau seuls, la plupart des verres se font en additionnant d'autres éléments dans la matrice appelés modificateurs du réseau, tels que le sodium et le calcium.

Le verre 45S5 découvert par Hench est obtenu par trempage d'un mélange de précurseurs d'oxyde (SiO₂, Na₂CO₃, CaCO₃ et Na₃PO₄) préalablement fondu à des températures élevées, suivi par un broyage et un tamisage pour produire la taille de particules souhaitée. L'intégration de modificateurs du réseau, ouvre le réseau de la silice en brisant des liaisons Si-O-Si [26], [27]. En effet, cela réduit la température de fusion du mélange initial, mais les températures supérieures à 1300°C restent toujours requises, ce qui augmente les coûts de traitement.

Suite aux travaux pionniers de Hench, une nouvelle voie de synthèse des verres bioactifs nommée « sol-gel » a été introduite pour la première fois par Li et al. en 1991 [28]. Cette voie nécessite des températures de traitement beaucoup plus faibles (inférieures à 600°C) sans besoin du sodium pour réduire la température de fusion. Suite à cette découverte, des verres bioactifs sol-gel ont été synthétisés avec des compositions ternaires SiO₂: CaO: P₂O₅ et binaires

SiO₂: CaO, contenant entre 60 et 90% de SiO₂ [29]–[31]. En plus de la réduction de température de synthèse, la technique sol-gel offre également une plage de bioactivité plus large que celle des verres dérivés par fusion. Les compositions de ces derniers ayant plus de 60% de SiO₂ ne sont pas bioactives, alors que cette limite est décalée à 90% pour les verres dérivés sol-gel. Cependant, Ogino et al. [32], ont montré que pour les verres contenant plus de 60% de SiO₂, la vitesse de dissolution est plus lente par rapport aux autres compositions, cela entraîne une capacité de formation d'HA plus faible.

La bioactivité de ces matériaux a été étudiée et validée par différentes techniques en identifiant le mécanisme de formation de l'hydroxyapatite dans la composition de la surface des verres, mesurée initialement par spectroscopie électronique Auger [33]. Ces mesures ont été ensuite confirmées par un grand nombre d'investigations, allant des spectroscopies photoélectroniques vibrationnelles et de rayons X pour caractériser les changements dynamiques qui ont lieu à la surface de l'échantillon exposé à une solution physiologique [32], [34], [35], aux techniques de spectroscopie d'émission optique pour analyser et suivre l'évolution de la composition de la solution de contact [36], [37], à la microscopie électronique à balayage et à transmission pour étudier la morphologie et la composition des particules de l'échantillon après immersion dans les fluides corporels [38], [39]. En effet, le facteur principal qui détermine la capacité des liaisons osseuses de ces verres bioactifs est la formation d'HA. En conséquence, beaucoup des études ont été concentrées sur les étapes initiales conduisant à sa cristallisation [40]. Il a été démontré que la formation de la couche d'HA ne nécessite pas la présence du calcium ni du phosphore dans la structure des verres, d'où la mise en évidence de l'importance de la silice hydratée à la surface pour attirer et diriger le dépôt de phosphate de calcium provenant de la solution [41], [42]. Cette hypothèse a été confirmée par Kokubo et al. [42], qui ont considéré que les groupes hydroxyles à la surface de la silice (Si-OH) représentent les facteurs essentiels pour la formation d'HA.

I.3.2 Conditions et critères de sélection

Les verres bioactifs de comblement et de remplacement osseux représentent une des grandes avancées thérapeutiques de ces quarante dernières années. Ces matériaux sont de plus en plus étudiés du fait de leur utilisation fréquente en chirurgie orthopédique et en chirurgie réparatrice. Ils possèdent des propriétés intéressantes qui sont à l'origine de leurs applications.

I.3.2.1 Biocompatibilité

Une large gamme de matériaux peut être utilisée comme biomatériaux. Cependant, pour leur utilisation comme implant, une condition nécessaire doit être prise en compte. Il s'agit de la biocompatibilité. Suite aux réactions ayant lieu à l'interface avec le milieu vivant, ces matériaux ne doivent pas introduire de toxicité, ni par eux-mêmes ni par leurs produits de dégradation ou de relargage afin d'éviter le déclenchement des réactions inflammatoires. Une première définition pour la biocompatibilité a été annoncée en 1987:

« *la capacité d'un matériau à être utilisé avec une réponse appropriée de l'hôte dans une application spécifique* » [43]. Cette définition met en évidence l'aspect relatif de la biocompatibilité supposant qu'une réaction de l'hôte aura lieu. En 1998, une définition plus complète a été proposée, elle définit la biocompatibilité comme : « *l'ensemble des interrelations entre le matériau et le milieu environnant, et leurs conséquences biologiques locales ou générales, immédiates ou différées, réversibles ou définitives* » [44].

I.3.2.2 Bioactivité

En plus de la biocompatibilité, le processus de la bioactivité de ces matériaux a été exploré à l'origine par Hench pour le bioverre 45S5 (Figure I-1) [25]. Ce processus se développe en onze étapes comme nous le décrivons dans le paragraphe suivant.

Placés au contact de milieux physiologiques et/ou tissus vivants, ces matériaux bioactifs engendrent une série de réactions physico-chimiques à l'interface matériau/tissus-osseux. Ces réactions (*cinq premières étapes*) conduisent à la formation d'une couche de phosphate de calcium (*l'hydroxyapatite carbonatée HAC*) [23], [45], [46]. L'évolution de cette couche vers une structure similaire à celle de la phase minérale de l'os (*durant les six étapes suivantes*) conduit à la formation d'une liaison entre l'HAC et l'os. Outre sa similitude avec la phase minérale de l'os, l'intérêt de cette couche d'HA réside dans le fait qu'elle peut servir de site de minéralisation pour les cellules osseuses favorisant ainsi des fortes interactions entre le verre bioactif et les tissus hôtes.

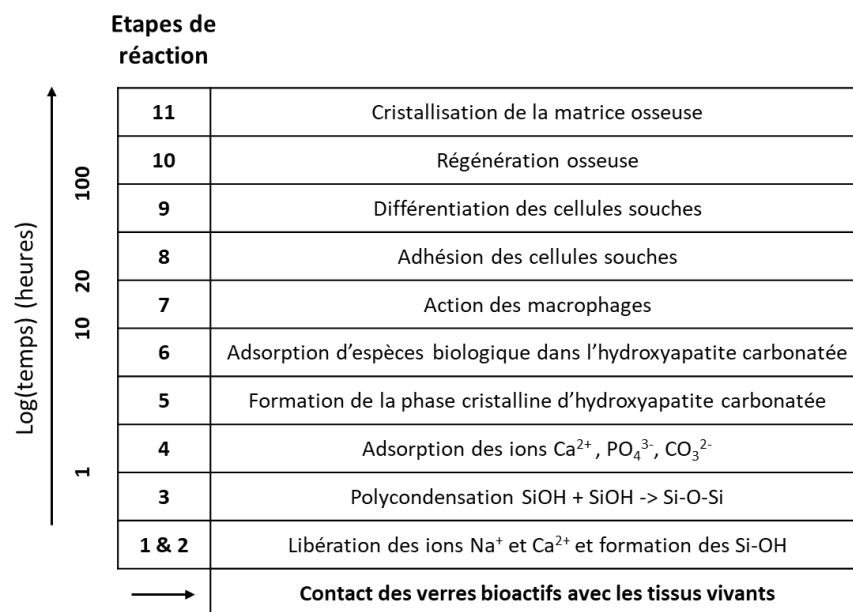


Figure I-1: Etapes du processus de bioactivité des verres bioactifs [25].

Il est important de noter que la plupart des études menées par la suite sur différents verres bioactifs ont corroboré également ce mécanisme. Les processus de bioactivité et de réactivité de ces nanomatériaux sont donc étroitement liés à la vitesse de formation de cette couche d'apatite d'une part, et aux interactions implant-milieu physiologiques d'autre part. Cependant, les mécanismes physico-chimiques menant à la formation de cette couche d'apatite et les paramètres pouvant les affecter sont complexes et ont fait l'objet de nombreux travaux de recherches. Dans ce contexte, plusieurs approches d'élaboration et de caractérisation ont été développées afin d'améliorer et de mieux contrôler la réactivité et la biocompatibilité de ces biomatériaux [47]–[49]. En revanche, ces approches sont principalement focalisées sur l'étude des matériaux hôtes et sont basées sur des approches d'essai-erreur. Il est donc crucial d'étudier les interactions de ces biomatériaux avec leur environnement et notamment les liquides physiologiques afin de comprendre les différents mécanismes mis en jeu et d'obtenir un meilleur contrôle de leurs propriétés. Parmi les propriétés macroscopiques requises pour ces matériaux de substitution, on peut citer : la porosité, l'état de surface, les propriétés mécaniques ou la biorésorption.

Le contrôle des caractéristiques morphologiques de ces nanomatériaux dépend fortement de la méthode de synthèse.

I.3.3 Méthodes de synthèse

Les verres bioactifs ont été synthétisés à l'origine par voie de fusion il y a 50 ans [24]. Ensuite, une technique alternative de synthèse par voie sol-gel a été introduite pour la préparation des verres bioactifs au début des années 1990 [28]. L'application de cette méthode de synthèse a conduit à une large gamme de compositions et à des conditions de synthèse plus simples [50]. Dans cette partie nous présentons une brève description des deux voies de synthèses de verres bioactifs.

I.3.3.1 La méthode de synthèse par fusion

La voie classique d'élaboration des verres bioactifs est basée sur un processus de fusion d'un mélange d'oxydes précurseurs (formateurs et modificateurs de réseau) à haute température (souvent comprises entre 800 °C et 1600 °C), suivie d'une trempe à température ambiante. Ce traitement à hautes températures dans des creusets en platine ainsi que les multiples étapes de manipulation augmentent considérablement les coûts de production d'une part, et d'autre part il rend difficile l'obtention d'une très grande pureté exigée pour une bioactivité optimale. De plus, il y a une limitation compositionnelle imposée aux verres bioactifs élaborés par ces processus conventionnels [51].

Le premier verre découvert par Hench, 45S5 est un verre quaternaire $\text{SiO}_2\text{-CaO-Na}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ avec une faible quantité de P_2O_5 (6% : pourcentage massique). Ce bioverre de référence appelé également « Bioglass® 45S5 » a été synthétisé selon le processus de fusion. Il possède d'intéressantes caractéristiques telles que : biocompatibilité, ostéoconduction, ostéoinduction et biorésorption. Pour se distinguer des verres non bioactifs, Hench a mis en évidence trois conditions de compositions essentielles à la bioactivité [9], [52]:

- La proportion de la silice (formateur du réseau) doit être entre 40 et 60%. Une augmentation de la quantité de SiO_2 risque d'empêcher la formation de la couche riche en phosphate de calcium à cause de la réduction de taux des échanges ioniques.
- Une proportion importante de modificateurs Na_2O et CaO est recommandée
- Un rapport molaire $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ supérieur à 5.

Hench a montré que la composition des espèces affecte la bioactivité de ces matériaux. Ainsi, il a déterminé la limite de la bioactivité par rapport à la composition chimique (*massique*) de

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

ces matériaux. Les résultats obtenus sont regroupés dans le diagramme ci-dessous (Figure I-2) [53].

Notons que les pourcentages massiques des oxydes indiqués sur les sommets du triangle augmentent quand on se rapproche du sommet.

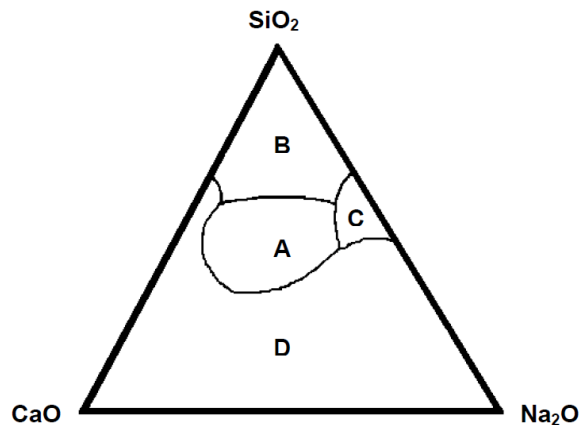


Figure I-2: Diagramme ternaire de Hench: Limite de bioactivité pour le système Na_2O - CaO - SiO_2 (6% P_2O_5).

Il est possible de distinguer quatre zones représentant des bioverres avec des propriétés différentes sur ce diagramme. Les verres dont les compositions appartiennent à la zone **A** possèdent une propriété bioactive permettant la formation des liaisons à l'interface verre/os en moins de 30 jours. La zone **B** correspond aux verres inertes composés de plus de 60% SiO_2 , ayant une réactivité trop basse et ne formant pas de lien à l'interface. Les verres de la zone **C** sont biorésorbables ayant une réactivité trop forte et ne forment pas de lien avec l'os. Finalement, les compositions appartenant au domaine **D** ne forment pas des verres.

L'analyse de ce diagramme met en évidence que le mécanisme de fixation, la réactivité, les liaisons ioniques ainsi que la vitesse de formation de la couche cristalline d'hydroxyapatite diffèrent suivant la composition. A cet égard, une définition permettant la quantification et la classification de la bioactivité a été établie en fonction du domaine d'application :

- **In vitro** : lorsque la moitié de la surface sera couverte d'hydroxyapatite carbonatée HAC cristallisée.
- **In vivo** : lorsque la moitié de la surface de l'implant sera liée au milieu hôte.

Le niveau de bioactivité d'un matériau suivant Hench est inversement proportionnel au temps au bout duquel plus de 50% de son interface est lié aux tissus : $t_{0,5bb}$ [jours]. Il est calculé en utilisant la formule suivante [23]:

$$I_B = \frac{100}{t_{0,5bb}}$$

I_B : Indice de bioactivité et bb signifie bone bonding.

I.3.3.2 La méthode de synthèse par voie sol-gel

Le procédé sol-gel est utilisé pour s'affranchir des contraintes de synthèse citées précédemment. Il a ouvert de nombreuses perspectives pour les applications des verres bioactifs. Cette approche repose sur l'utilisation d'alcoxyde métallique, afin d'introduire des germes dans le réseau vitreux. La préformation du réseau par le procédé sol-gel permet de réduire de façon significative les températures de synthèses des bioverres, par rapport à celles utilisées dans la méthode classique d'élaboration par fusion. Cette approche permet également le contrôle et la modulation de la composition du matériau en silicium, calcium, sodium et phosphore [54], [55].

Ainsi, contrairement au procédé par fusion, le procédé sol-gel permet d'obtenir une large gamme de matériaux avec une grande pureté, homogénéité et production de formes diverses susceptibles d'influer sur la bioactivité. De plus, il est bien établi que les verres sol-gel ont une plus grande capacité à induire la formation d'hydroxyapatite que les verres dérivés fusion [56]. Les différences majeures entre les verres sol-gel et les verres dérivés fusion sont que les verres sol-gel possèdent : *i.* une surface spécifique plus élevée; *ii.* un volume de pores plus grand; et *iii.* une plus grande concentration de groupes silanols (Si-OH) sur la surface. Toutes ces propriétés chimiques de surface et propriétés texturales induisent un meilleur comportement bioactif pour le verre sol-gel que celui dérivé fusion.

I.4 Les verres bioactifs et les nanomatériaux poreux

Les verres bioactifs étudiés dans ce travail de thèse sont des matériaux mésoporeux destinés à interagir avec les fluides physiologiques composés essentiellement d'eau. Il est donc évident et primordial d'étudier et de bien comprendre la dynamique de l'eau confinée dans ces matériaux. Dans ce contexte, de nombreux travaux sur l'étude de la dynamique de l'eau confinée dans les silices mésoporeuses ont été effectués [57]–[60].

I.4.1 Silices mésoporeuses

Les matériaux poreux ont été fréquemment étudiés les trois dernières décennies vu leurs potentielles applications dans de nombreux domaines. Ils possèdent des caractéristiques différentes, et se différencient suivant la taille de pores qui les constituent. La répartition de ces matériaux suivant la taille de pores a été faite par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC). Ils ont considéré les matériaux dont les diamètres de pores inférieurs à 2 nm comme des *microporeux*. Pour les pores avec des diamètres supérieurs à 50 nm, on parle de matériaux *macroporeux*, et dans le cas où $2 < d_p < 50$ nm, les matériaux sont appelés *mésoporeux* [61]. Ces derniers sont de plus en plus utilisés à cause de leurs propriétés intéressantes telles que : grande surface spécifique, taille et distribution de pores contrôlable, un volume poreux élevé ainsi que des architectures de réseaux modulables. Ces matériaux présentent également une forte stabilité vis à vis des contraintes externes, la dégradation et le stress mécanique. Toutes ces propriétés leur confèrent des applications considérables dans les domaines de la catalyse, des lasers, des capteurs, etc. [62]–[67]. En plus, ces matériaux se sont révélés être d'excellents candidats pour deux applications biomédicales : la vectorisation des médicaments [68]–[70] et la régénération des tissus osseux [71]–[73]. La vectorisation des médicaments repose sur la livraison d'un agent actif comme des molécules thérapeutiques vers des sites cibles. Les matériaux mésoporeux non toxiques et biodégradables permettent l'encapsulation de ces agents actifs jusqu'à atteindre la zone cible (tissu ou organe malade). Cette manipulation évite la disposition directe des médicaments dans l'organisme en améliorant à la fois le diagnostic et le traitement. Le chargement avec ces agents actifs peut être effectué de différentes manières. Dans la majorité des cas, un procédé suite à la synthèse est requis. Ce procédé est basé sur l'imprégnation des nanoparticules dans une solution où l'agent thérapeutique est solubilisé [74]–[76]. Cependant, dans d'autres cas, le chargement se fait immédiatement lors de la synthèse par encapsulation directe (synthèse et piégeage en une seule étape) [77]. De même, les agents thérapeutiques peuvent être piégés dans les pores par adsorption [78], [79], ou par liaison covalente [79]. Ces applications ont fait de ces matériaux une cible pour les chercheurs afin de comprendre leurs propriétés structurales. D'où l'intérêt d'étudier l'effet du confinement dans leurs pores soit sur les propriétés de ces matériaux, soit sur les propriétés des espèces confinées, agents actifs, liquides, ...

Il est important de noter que l'efficacité des matériaux mésoporeux dans les applications biomédicales peut être affectée par plusieurs facteurs. On peut citer à titre d'exemple : l'efficacité du ciblage vers les sites visés et/ou la capacité d'adsorption et du relargage des

médicaments. Leur structure poreuse ayant une surface spécifique élevée permet la fixation de différents groupes fonctionnels qui favorise le ciblage sur un site particulier [80]. En plus, chimiquement, les silices mésoporeuses possèdent une surface active favorisant la modulation des propriétés de surface pour contrôler la charge et la libération des médicaments [81], [82]. En effet, différents types de fonctionnalisations de surface peuvent être effectués suivant les conditions requises par les molécules à charger, i.e. hydrophobe – hydrophile ou bien chargé positif – négatif.

I.4.2 Propriétés texturales des silices mésoporeuses

I.4.2.1 Surface spécifique et porosité

La capacité qualitative de piégeage de médicaments par les matériaux mésoporeux dépend essentiellement de leurs propriétés texturales (surface spécifique, volume de pore et diamètre de pore). En ce qui concerne la surface spécifique, plus elle est grande, plus les sites d'adsorption sont nombreux ce qui augmente le nombre de molécules adsorbées [83]. En plus, il faut une taille seuil pour le diamètre de pore pour qu'il y ait adsorption. Le diamètre de pore doit être plus grand que la taille de la molécule à confiner. D'où la nécessité des pores larges pour la vectorisation des agents actifs de grande taille (Protéines, ADN, ...) [84].

Il faut noter également, que la libération des médicaments après arrivés aux sites cibles dépend forcément de la taille des pores. De nombreuses études ont montré que plus les pores sont ajustés à la taille des agents piégés, plus le phénomène de relargage sera difficile, par conséquent, la cinétique de relargage sera ralentie [69], [85]–[87].

I.4.2.2 Morphologie des particules

En plus de la surface spécifique et de la porosité, la morphologie des matériaux poreux peut également affecter l'adsorption et le relargage des médicaments. Il a été annoncé que les matériaux de forme sphérique offrent une capacité d'adsorption plus élevée par rapport aux particules sous forme de bâtonnets [88] et celles ayant d'autres formes régulières [89].

La connectivité entre les pores est liée proportionnellement avec l'efficacité de piégeage ainsi que la cinétique et le mécanisme de relargage. En effet, plus les pores sont connectés entre eux, plus les sites d'adsorption et de diffusion lors du piégeage et du relargage sont nombreux. D'où la différence d'efficacité entre le MCM-48 ayant une structure cubique poreuse tridimensionnelle avec un réseau unique de canaux interconnectés et le MCM-41 ayant une structure hexagonale bidimensionnelle. Par conséquent, l'efficacité de la vectorisation des

molécules ainsi que la vitesse de diffusion dans le MCM-48 sont plus élevées par rapport à celles du MCM-41 [90]. Néanmoins, des études ont suggéré que la cinétique du relargage des molécules est indépendante des caractéristiques structurales des matériaux mésoporeux [91], [92].

I.4.2.3 Chimie de surface

La surface des matériaux mésoporeux purs est caractérisée par la présence des groupes silanols. Les groupements fonctionnels des molécules thérapeutiques vont interagir avec ces silanols de surface ce qui favorise leur adsorption à la surface et promeut par la suite leur piégeage. Les sites d'adsorption peuvent être multipliés par fonctionnalisation de la surface interne de matériaux mésoporeux avec des groupements organiques fonctionnels tels que, les amines [93]–[95], les alkyles [96], les phosphonates [97]–[99], etc. Le choix du groupement organique dépend des propriétés des agents thérapeutiques à livrer, il est choisi de manière à optimiser les interactions entre la surface des matériaux mésoporeux et les molécules piégées. Les amines par exemples, sont plus performantes dans le cas des molécules ayant une charge négative dans les conditions d'imprégnation [99]. Par contre, pour les molécules chargées positivement, le greffage des groupements carboxyles est plus efficace [98].

I.4.2.4 Stabilité de la silice à l'hydrolyse

Avant atteindre le site cible, les matériaux mésoporeux passent à travers l'organisme. La stabilité chimique de ces matériaux est donc nécessaire pour un relargage efficace. Ensuite, une fois que les médicaments se diffusent, une dégradation de la silice suivie par leur élimination rapide de l'organisme sont souhaitées. Différents facteurs affectent la dissolution de la silice amorphe en milieu aqueux comme la température, le PH, la surface spécifique, etc. La dépolymérisation qui aura lieu lors de la dissolution, se fait par des procédés d'hydratation, d'hydrolyse et d'échanges ioniques [100], [101].

I.5 Effet de confinement sur les propriétés des nanomatériaux

L'effet du confinement sur la structure des liquides physiologiques (notamment l'eau) a été beaucoup étudié. Les propriétés structurales et dynamiques des liquides confinés dans les matériaux mésoporeux diffèrent par rapport au liquide massique même pour des températures et des potentiels chimiques équivalents [102]–[105]. Cela est dû non seulement au confinement géométrique et aux interactions avec le substrat, mais également aux propriétés structurales des

matériaux dans lesquels le liquide est confiné, et surtout la taille des pores, qui affecte principalement l'organisation et l'arrangement structurelle des liquides confinés.

I.5.1 Effet de confinement de l'eau dans des silices mésoporeuses

L'eau est le composé le plus simple constitué de deux atomes très réactifs: un atome d'hydrogène et un atome d'oxygène. Cependant, en raison des liaisons hydrogène entre les molécules d'eau, celles-ci présentent des propriétés complexes, donnant lieu à des comportements physico-chimiques dépendants de diverses conditions [106],[107], [108].

Au cours des trois dernières décennies, plusieurs travaux de recherche ont conduit au développement de silices mésoporeuses de tailles différentes et de formes de pores uniformes telles que le MCM-41 [109] et le SBA-15 [110]. En effet, ces résultats étaient à l'origine de nombreuses études dont l'objectif est de comprendre l'effet de confinement sur les propriétés de l'eau confinée dans les pores de ces matériaux [111]–[115].

L'étude du comportement structural de l'eau confinée dans de tels systèmes représente une avancée intéressante pour de nombreux domaines scientifiques et technologiques, allant de la géologie et de la chimie des sols aux industries pharmaceutiques. Ces travaux permettent également une meilleure compréhension de l'activité de l'eau dans les cellules biologiques. Pour cette raison, des efforts remarquables ont été consacrés à l'étude de l'effet de confinement de l'eau dans les silices mésoporeuses en utilisant différentes techniques expérimentales, telles que, la DSC [116]–[118], la DRX [119]–[121], la RMN [122]–[124], ainsi que la diffusion de neutron [125]–[127]. D'autres travaux se sont focalisés sur les techniques de simulation [60], [128]. La plupart des études ont été effectuées sur de l'eau confinée dans des pores cylindriques en fonction de la teneur en eau, et ont montré que l'organisation structurelle de l'eau est affectée par le confinement suivant les propriétés du matériau hôte.

Toutes les études effectuées montrent que les molécules d'eau confinées peuvent être classées en deux catégories : Des molécules d'eau libres, et des molécules liées (en interactions avec la surface des pores). Le confinement de l'eau dans les silices mésoporeuses engendre deux effets : **i.** un effet de confinement, lié aux propriétés de surface, morphologies de pores et structures de ces matériaux hôtes, **ii.** un effet d'interface lié aux interactions des molécules d'eau avec la surface interne de la silice.

Afin d'étudier l'effet de confinement sur les propriétés thermodynamiques de l'eau, beaucoup des mesures calorimétriques (DSC) ont été effectuées sur l'eau confinée dans différentes matrices mésoporeuses et avec différents taux de remplissage de pores. Les observations

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

trouvées montrent l'existence de deux types d'eau dans les pores : l'eau gelable et l'eau non gelable, avec une épaisseur de la couche non gelable estimée à 0,4 – 0,8 nm. L'eau gelable subit des transitions exothermiques correspondantes à la congélation, et une transition endothermique correspondante à la fusion. Les résultats montrent que ces transitions se font à des températures inférieures à celles de l'eau massique, ce qui a été expliqué par Scherer et attribué au retard de la nucléation dans l'eau pure [129]. L'apparition de plusieurs pics exothermiques dans le processus de refroidissement a été expliquée par l'existence de 2 ou 3 organisations structurales différentes pour l'eau confinée dans les pores [116], [130]–[133].

En plus, dans d'autres études [113], [114], les auteurs ont étudié l'effet de la taille de pores sur les transitions de l'eau confinée et ont montré que plus la taille de pores augmente, plus les températures de transition augmentent. En outre, pour des pores plus petits ($d_p < 4$ nm), les deux transitions (exothermique et endothermique) se font quasiment à la même température [134].

Pour étudier le comportement dynamique de l'eau confinée, de nombreuses équipes de recherche ont utilisé la relaxométrie RMN. Il est bien connu que les interactions d'une molécule d'eau avec son environnement se reflètent dans les déplacements chimiques des protons. Ainsi, nous pourrions obtenir des informations pertinentes sur la géométrie intermoléculaire et sur la géométrie locale des liaisons hydrogène [135]. En effet, le déplacement atomique ainsi que les interactions des molécules d'eau avec les groupes hydroxyles à la surface de pores peuvent être détectés par le changement de la position et la forme de bandes dans les spectres. Cela permet de suivre l'effet de confinement sur la structure du réseau de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau. Trébosc et al. [57] ont utilisé la RMN pour caractériser les différentes couches d'eau au voisinage de la surface de pores. Walia et al. [58] se sont servis des mesures RMN pour comprendre le mécanisme d'interactions entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles à la surface des pores. Grünberg et al. [136] ont étudié le mécanisme de remplissage de l'eau dans les pores. Ils ont montré que pour des pores avec des diamètres > 4 nm, la diffusion de l'eau se fait par un remplissage radial de la surface vers le centre des pores, alors que pour des pores étroits, < 4 nm, l'eau se diffuse avec un remplissage axial suivant la direction des axes centraux des pores.

Les diffusions des rayons X et de neutrons représentent également des techniques de choix pour l'étude de l'effet de confinement. Elles permettent d'étudier les propriétés structurales de l'eau confinée dans les pores par une analyse complémentaire de la fonction de distribution de paires (*PDF : Pair distribution Function*). En effet, les observations préliminaires montrent

que le réseau d'hydrogène de molécules d'eau confinées est distordu par rapport à l'eau massique [137]–[140]. Cette distorsion est dépendante du taux de remplissage de pores, i.e. plus la quantité de l'eau dans les pores augmente, moins la distorsion est prononcée. Les résultats de ces études montrent également que l'eau interfaciale – en contact avec la paroi de pores – est plus distordue, due probablement aux interactions avec la silice. Notons que Bellissent-Funel et al. [113], [141] ont négligé les interactions des molécules l'eau avec la silice, cependant, Soper et al. [142] ont signalé que ces interactions ne doivent pas être négligées suite à l'analyse de la fonction de distribution de paires calculée à partir des mesures de diffusion de neutrons. Smirnov et al. [137] ont étudié l'effet de confinement de l'eau dans le MCM-41 par DRX en fonction de la température. Les résultats montrent que l'eau confinée avec des faibles taux présente une indépendance à la température. En plus, il a été démontré par une étude de diffusion de neutrons que la nature de l'eau gelée dans les pores dépend de la taille de pores, i.e. dans les pores étroits, l'eau se cristallise sous forme cubique Ic cependant la forme hexagonale Ih a été observée pour des pores larges [105].

Finalement, afin de confronter les hypothèses expérimentales, et d'aller plus loin dans l'étude de l'effet de confinement, des techniques de simulations ont été utilisées. Ces études sont basées sur la construction de la structure de la silice et de l'eau confinée, et le calcul de la fonction de distribution de paires. En effet, Lee et al. [59] ont étudié par dynamique moléculaire la structure de l'eau confinée dans des surfaces hydrophiles et hydrophobes, et ont montré l'existence de fortes liaisons hydrogène entre les molécules d'eau interfaciales et les groupes hydroxyles à la surface de la silice. Rovere et al. [60] ont montré par dynamique moléculaire, que la structure de l'eau interfaciale est plus distordue que celle de l'eau interne, et ils ont attribué ces distorsions aux interactions des molécules d'eau avec la silice.

Toutes les études effectuées montrent qu'il existe deux types d'eau confinée, l'eau libre et l'eau liée, et leurs températures de transition de congélation et de fusion sont plus basses par rapport à celles de l'état massique. En effet, malgré les avancées réalisées sur la compréhension de l'effet de confinement, il reste cependant de nombreuses questions ambiguës à résoudre, notamment l'effet des interactions des molécules d'eau sur la structure de l'eau interfaciale, ainsi que les propriétés structurales de différentes organisations d'eau confinée.

Bibliographie

- [1] F. G. Barker, « Repairing Holes in the Head: A History of Cranioplasty », *Neurosurgery*, vol. 41, n° 4, p. 999-999, oct. 1997, doi: 10.1097/00006123-199710000-00067.
- [2] W. S. Pietrzak, « Musculoskeletal and Wound Treatment Through the Ages: A Brief Historical Tour », in *Musculoskeletal Tissue Regeneration*, W. S. Pietrzak, Éd. Totowa, NJ: Humana Press, 2008, p. 3-17.
- [3] A. Bobbio, « The first endosseous alloplastic implant in the history of man », *Bull Hist Dent*, vol. 20, n° 1, p. 1-6, juin 1972.
- [4] E. Crubzy, P. Murail, L. Girard, et J.-P. Bernadou, « False teeth of the Roman world », *Nature*, vol. 391, n° 6662, p. 29-29, janv. 1998, doi: 10.1038/34067.
- [5] « A History of Biomaterials », in *Biomaterials Science*, Elsevier, 2013, p. xli-liii.
- [6] L. L. Hench, « (ii) The challenge of orthopaedic materials », *Current Orthopaedics*, vol. 14, n° 1, p. 7-15, janv. 2000, doi: 10.1054/cuor.1999.0074.
- [7] R. Schmidt, L. Künzi, et R. Schmidt, *Comportement des matériaux dans les milieux biologiques: applications en médecine et biotechnologie*, 1. éd. Lausanne: Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, 1999.
- [8] W. Cao et L. L. Hench, « Bioactive materials », *Ceramics International*, vol. 22, n° 6, p. 493-507, janv. 1996, doi: 10.1016/0272-8842(95)00126-3.
- [9] M. Arioua, « ELABORATION ET CARACTERISATION D'UN SUBSTITUT OSSEUX POREUX A BASE DE VERRE BIOACTIF », p. 115.
- [10] J. R. Jones et L. L. Hench, « Biomedical materials for new millennium: perspective on the future », *Materials Science and Technology*, vol. 17, n° 8, p. 891-900, août 2001, doi: 10.1179/026708301101510762.
- [11] F. Gaudière, « Développement de revêtements bioactifs pour les biomatériaux : Modulation des comportements cellulaires en fonction du microenvironnement physico-chimique et mécanique », 2013, doi: 10.13140/RG.2.1.2376.0487.
- [12] S. Beauvais, « Etude de l'influence de la porosité sur les propriétés électriques de dépôts réalisés par projection plasma », p. 240.
- [13] T. Albrektsson et C. Johansson, « Osteoinduction, osteoconduction and osseointegration », p. 6.
- [14] L. G. Donaruma, « Definitions in biomaterials, D. F. Williams, Ed., Elsevier, Amsterdam, 1987, 72 pp. », *Journal of Polymer Science: Polymer Letters Edition*, vol. 26, n° 9, p. 414-414, août 1988, doi: 10.1002/pol.1988.140260910.
- [15] N. Letaïef Ounalli, « Investigation après immersion dans un liquide physiologique synthétique, de l'interface de verres bioactifs à porosité contrôlée : influence des paramètres de synthèse sur les propriétés physico-chimiques et biologiques », 2014.
- [16] M. Becke-Goehring, « Phosphorus and its Compounds, Bd. 1: Chemistry, von J. R. Van Wazer. Interscience Publishers, New York-London 1958. 1. Aufl., XIII, 954 S., geb. \$ 27.50 », *Angewandte Chemie*, vol. 73, n° 15, p. 552-552, août 1961, doi: 10.1002/ange.19610731513.

- [17] J. A. D'Antonio, W. N. Capello, et W. L. Jaffe, « Hydroxylapatite-coated hip implants. Multicenter three-year clinical and roentgenographic results », *Clin. Orthop. Relat. Res.*, n° 285, p. 102-115, déc. 1992.
- [18] M. Jarcho, « Biomaterial aspects of calcium phosphates. Properties and applications », *Dent. Clin. North Am.*, vol. 30, n° 1, p. 25-47, janv. 1986.
- [19] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi, et A. Barroug, « Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 27, n° 2, p. 198-205, mars 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.05.015.
- [20] H. M. da Silva *et al.*, « Surface transformation of silicon-doped hydroxyapatite immersed in culture medium under dynamic and static conditions », *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, vol. 75, n° 1, p. 349-355, janv. 2010, doi: 10.1016/j.colsurfb.2009.09.009.
- [21] E. M. Carlisle, « Silicon: A Possible Factor in Bone Calcification », *Science*, vol. 167, n° 3916, p. 279-280, janv. 1970, doi: 10.1126/science.167.3916.279.
- [22] M.-M. Germaini, « Elaboration de céramiques phosphocalciques pour l'ingénierie tissulaire osseuse: étude de l'influence des propriétés physico-chimiques des matériaux sur le comportement biologique in vitro », p. 284.
- [23] L. L. Hench, « Bioceramics: From Concept to Clinic », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 74, n° 7, p. 1487-1510, juill. 1991, doi: 10.1111/j.1151-2916.1991.tb07132.x.
- [24] L. L. Hench, R. J. Splinter, W. C. Allen, et T. K. Greenlee, « Bonding mechanisms at the interface of ceramic prosthetic materials », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 5, n° 6, p. 117-141, nov. 1971, doi: 10.1002/jbm.820050611.
- [25] L. L. Hench, « Chronology of Bioactive Glass Development and Clinical Applications », *NJGC*, vol. 03, n° 02, p. 67-73, 2013, doi: 10.4236/njgc.2013.32011.
- [26] G. N. Greaves, « EXAFS and the structure of glass », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 71, n° 1-3, p. 203-217, mai 1985, doi: 10.1016/0022-3093(85)90289-3.
- [27] G. N. Greaves et S. Sen, « Inorganic glasses, glass-forming liquids and amorphizing solids », *Advances in Physics*, vol. 56, n° 1, p. 1-166, janv. 2007, doi: 10.1080/00018730601147426.
- [28] R. Li, A. E. Clark, et L. L. Hench, « An investigation of bioactive glass powders by sol-gel processing », *Journal of Applied Biomaterials*, vol. 2, n° 4, p. 231-239, 1991, doi: 10.1002/jab.770020403.
- [29] M. M. Pereira, A. E. Clark, et L. L. Hench, « Calcium phosphate formation on sol-gel-derived bioactive glasses in vitro », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 28, n° 6, p. 693-698, juin 1994, doi: 10.1002/jbm.820280606.
- [30] A. Martínez, I. Izquierdo-Barba, et M. Vallet-Regí, « Bioactivity of a CaO-SiO₂ Binary Glasses System », *Chemistry of Materials*, vol. 12, n° 10, p. 3080-3088, oct. 2000, doi: 10.1021/cm001107o.
- [31] F. Balas, D. Arcos, J. Pérez-Pariente, et M. Vallet-Regí, « Textural properties of SiO₂ · CaO · P₂O₅ glasses prepared by the sol-gel method », *Journal of Materials Research*, vol. 16, n° 5, p. 1345-1348, mai 2001, doi: 10.1557/JMR.2001.0187.

- [32] M. Ogino, F. Ohuchi, et L. L. Hench, « Compositional dependence of the formation of calcium phosphate films on bioglass », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 14, n° 1, p. 55-64, janv. 1980, doi: 10.1002/jbm.820140107.
- [33] A. E. Clark, C. G. Pantano, et L. L. Hench, « Auger Spectroscopic Analysis of Bioglass Corrosion Films », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 59, n° 1-2, p. 37-39, janv. 1976, doi: 10.1111/j.1151-2916.1976.tb09382.x.
- [34] O. Peitl, E. Dutra Zanotto, et L. L. Hench, « Highly bioactive P₂O₅–Na₂O–CaO–SiO₂ glass-ceramics », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 292, n° 1-3, p. 115-126, nov. 2001, doi: 10.1016/S0022-3093(01)00822-5.
- [35] M. Cerruti, D. Greenspan, et K. Powers, « Effect of pH and ionic strength on the reactivity of Bioglass® 45S5 », *Biomaterials*, vol. 26, n° 14, p. 1665-1674, mai 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.07.009.
- [36] P. Sepulveda, J. R. Jones, et L. L. Hench, « In vitro dissolution of melt-derived 45S5 and sol-gel derived 58S bioactive glasses », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 61, n° 2, p. 301-311, août 2002, doi: 10.1002/jbm.10207.
- [37] D. Arcos, D. C. Greenspan, et M. Vallet-Regí, « A new quantitative method to evaluate the *in vitro* bioactivity of melt and sol-gel-derived silicate glasses: Bioactivity of Silicate Glasses », *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, vol. 65A, n° 3, p. 344-351, juin 2003, doi: 10.1002/jbm.a.10503.
- [38] T. Kokubo, « Surface chemistry of bioactive glass-ceramics », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 120, n° 1-3, p. 138-151, avr. 1990, doi: 10.1016/0022-3093(90)90199-V.
- [39] S. Padilla, J. Román, A. Carenas, et M. Vallet-Regí, « The influence of the phosphorus content on the bioactivity of sol–gel glass ceramics », *Biomaterials*, vol. 26, n° 5, p. 475-483, févr. 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.054.
- [40] A. Tilocca, « Structural models of bioactive glasses from molecular dynamics simulations », *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 465, n° 2104, p. 1003-1027, avr. 2009, doi: 10.1098/rspa.2008.0462.
- [41] K. Ohura *et al.*, « Bone-bonding ability of P₂O₅-Free CaO · SiO₂ glasses: BONE-BONDING OF P₂O₅-Free CaO□SiO₂ GLASSES », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, n° 3, p. 357-365, mars 1991, doi: 10.1002/jbm.820250307.
- [42] T. Kokubo, H.-M. Kim, et M. Kawashita, « Novel bioactive materials with different mechanical properties », *Biomaterials*, vol. 24, n° 13, p. 2161-2175, juin 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(03)00044-9.
- [43] H. Ltd, « Tissue-biomaterial interactions », p. 25.
- [44] P. Exbrayat, « La biocompatibilité des matériaux dentaires », p. 177-202, 1998.
- [45] Y. Ebisawa et T. Kokubo, « Bioactivity of CaO · SiO₂-based glasses: in vitro evaluation », p. 6.
- [46] S. Fujibayashi, « A comparative study between in vivo bone ingrowth and in vitro apatite formation on Na₂O–CaO–SiO₂ glasses », *Biomaterials*, vol. 24, n° 8, p. 1349-1356, avr. 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00511-2.

- [47] E. Leonova *et al.*, « Multinuclear Solid-State NMR Studies of Ordered Mesoporous Bioactive Glasses », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 112, n° 14, p. 5552-5562, avr. 2008, doi: 10.1021/jp7107973.
- [48] G. Malavasi, L. Menabue, M. C. Menziani, A. Pedone, A. J. Salinas, et M. Vallet-Regí, « New insights into the bioactivity of SiO₂-CaO and SiO₂-CaO-P₂O₅ sol-gel glasses by molecular dynamics simulations », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 67, n° 1, p. 208-219, juill. 2013, doi: 10.1007/s10971-011-2453-4.
- [49] D. Arcos et M. Vallet-Regí, « Sol-gel silica-based biomaterials and bone tissue regeneration », *Acta Biomaterialia*, vol. 6, n° 8, p. 2874-2888, août 2010, doi: 10.1016/j.actbio.2010.02.012.
- [50] T. Peltola *et al.*, « Calcium phosphate formation on porous sol-gel-derived SiO₂ and CaO-P₂O₅-SiO₂ substrates in vitro », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 44, n° 1, p. 12-21, janv. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1097-4636(199901)44:1<12::AID-JBM2>3.0.CO;2-E.
- [51] J. P. Nayak et J. Bera, « Effect of sintering temperature on mechanical behaviour and bioactivity of sol-gel synthesized bioglass-ceramics using rice husk ash as a silica source », *Applied Surface Science*, vol. 257, n° 2, p. 458-462, nov. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.07.011.
- [52] J. E. Lemons, « Handbook of bioactive ceramics. vol. 1, bioactive glasses and glass-ceramics and vol. 2, calcium phosphate and hydroxylapatite ceramics. T. Yamamuro L. Hench J. Wilson CRC Press, Boca Raton, FL, 1990. », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 25, n° 7, p. 903-904, juill. 1991, doi: 10.1002/jbm.820250709.
- [53] L. L. Hench, « Life and death: the ultimate phase transformation », *Thermochimica Acta*, vol. 280-281, p. 1-13, juill. 1996, doi: 10.1016/0040-6031(95)02632-0.
- [54] P. Sepulveda, J. R. Jones, et L. L. Hench, « Bioactive sol-gel foams for tissue repair », *Journal of Biomedical Materials Research*, vol. 59, n° 2, p. 340-348, févr. 2002, doi: 10.1002/jbm.1250.
- [55] F.-Z. Mezahi, A. L.-Giro, H. Oudadesse, et A. Harabi, « Reactivity kinetics of 52S4 glass in the quaternary system SiO₂-CaO-Na₂O-P₂O₅: Influence of the synthesis process: Melting versus sol-gel », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 361, p. 111-118, févr. 2013, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2012.10.013.
- [56] J. Ma, C. Z. Chen, D. G. Wang, et J. Z. Shi, « Textural and structural studies of sol-gel derived SiO₂-CaO-P₂O₅-MgO glasses by substitution of MgO for CaO », *Materials Science and Engineering: C*, vol. 30, n° 6, p. 886-890, juill. 2010, doi: 10.1016/j.msec.2010.04.005.
- [57] J. Trébosc, J. W. Wiench, S. Huh, V. S.-Y. Lin, et M. Pruski, « Solid-State NMR Study of MCM-41-type Mesoporous Silica Nanoparticles », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 127, n° 9, p. 3057-3068, mars 2005, doi: 10.1021/ja043567e.
- [58] J. Walia *et al.*, « Temperature and hydration dependence of proton MAS NMR spectra in MCM-41: Model based on motion induced chemical shift averaging », *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 49-50, p. 26-32, févr. 2013, doi: 10.1016/j.ssnmr.2012.11.003.

- [59] S. H. Lee et P. J. Rossky, « A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces—a molecular dynamics simulation study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, n° 4, p. 3334-3345, févr. 1994, doi: 10.1063/1.466425.
- [60] M. Rovere, M. A. Ricci, D. Vellati, et F. Bruni, « A molecular dynamics simulation of water confined in a cylindrical SiO₂ pore », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, n° 23, p. 9859-9867, juin 1998, doi: 10.1063/1.476424.
- [61] L. B. McCusker, F. Liebau, et G. Engelhardt, « Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts(IUPAC Recommendations 2001) », *Pure and Applied Chemistry*, vol. 73, n° 2, p. 381-394, janv. 2001, doi: 10.1351/pac200173020381.
- [62] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, et M. S. Wong, « Synthesis and Applications of Supramolecular-Templated Mesoporous Materials », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 38, n° 1-2, p. 56-77, janv. 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-3773(19990115)38:1/2<56::AID-ANIE56>3.0.CO;2-E.
- [63] C. J. Brinker, « Porous inorganic materials », p. 8.
- [64] A. Sayari, « Catalysis by Crystalline Mesoporous Molecular Sieves ». 1995.
- [65] H. Yang, A. Kuperman, N. Coombs, S. Mamiche-Afara, et G. A. Ozin, « Synthesis of oriented films of mesoporous silica on mica », *Nature*, vol. 379, n° 6567, p. 703-705, févr. 1996, doi: 10.1038/379703a0.
- [66] M. E. Davis, « Ordered porous materials for emerging applications », *Nature*, vol. 417, n° 6891, p. 813-821, juin 2002, doi: 10.1038/nature00785.
- [67] A. Stein, « Advances in Microporous and Mesoporous Solids—Highlights of Recent Progress », *Advanced Materials*, vol. 15, n° 10, p. 763-775, mai 2003, doi: 10.1002/adma.200300007.
- [68] J. Salonen *et al.*, « Mesoporous silicon microparticles for oral drug delivery: Loading and release of five model drugs », *Journal of Controlled Release*, vol. 108, n° 2-3, p. 362-374, nov. 2005, doi: 10.1016/j.jconrel.2005.08.017.
- [69] I. Izquierdo-Barba, Á. Martínez, A. L. Doadrio, J. Pérez-Pariente, et M. Vallet-Regí, « Release evaluation of drugs from ordered three-dimensional silica structures », *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, vol. 26, n° 5, p. 365-373, déc. 2005, doi: 10.1016/j.ejps.2005.06.009.
- [70] Q. Yang *et al.*, « pH-Responsive Carrier System Based on Carboxylic Acid Modified Mesoporous Silica and Polyelectrolyte for Drug Delivery », *Chemistry of Materials*, vol. 17, n° 24, p. 5999-6003, nov. 2005, doi: 10.1021/cm051198v.
- [71] M. Vallet-Regí, I. Izquierdo-Barba, A. Rámila, J. Pérez-Pariente, F. Babonneau, et J. M. González-Calbet, « Phosphorous-doped MCM-41 as bioactive material », *Solid State Sciences*, vol. 7, n° 2, p. 233-237, févr. 2005, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2004.10.038.
- [72] X. Yan, C. Yu, X. Zhou, J. Tang, et D. Zhao, « Highly Ordered Mesoporous Bioactive Glasses with Superior In Vitro Bone-Forming Bioactivities », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 43, n° 44, p. 5980-5984, nov. 2004, doi: 10.1002/anie.200460598.

- [73] X. X. Yan *et al.*, « Mesoporous bioactive glasses. I. Synthesis and structural characterization », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 351, n° 40-42, p. 3209-3217, oct. 2005, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2005.08.024.
- [74] J. Lu *et al.*, « Mesoporous Silica Nanoparticles for Cancer Therapy: Energy-Dependent Cellular Uptake and Delivery of Paclitaxel to Cancer Cells », *NanoBiotechnology*, vol. 3, n° 2, p. 89-95, mai 2007, doi: 10.1007/s12030-008-9003-3.
- [75] J. Lu, E. Choi, F. Tamanoi, et J. I. Zink, « Light-Activated Nanoimpeller-Controlled Drug Release in Cancer Cells », *Small*, vol. 4, n° 4, p. 421-426, mars 2008, doi: 10.1002/sml.200700903.
- [76] J. Lu, M. Liong, J. I. Zink, et F. Tamanoi, « Mesoporous Silica Nanoparticles as a Delivery System for Hydrophobic Anticancer Drugs », *Small*, vol. 3, n° 8, p. 1341-1346, août 2007, doi: 10.1002/sml.200700005.
- [77] Q. He *et al.*, « One-pot self-assembly of mesoporous silica nanoparticle-based pH-responsive anti-cancer nano drug delivery system », *Journal of Materials Chemistry*, vol. 21, n° 39, p. 15190, 2011, doi: 10.1039/c1jm13598h.
- [78] L. Pasqua, S. Cundari, C. Ceresa, et G. Cavaletti, « Recent Development, Applications, and Perspectives of Mesoporous Silica Particles in Medicine and Biotechnology », *Current Medicinal Chemistry*, vol. 16, n° 23, p. 3054-3063, août 2009, doi: 10.2174/092986709788803079.
- [79] C. Tourné-Péteilh *et al.*, « Synthesis and characterisation of ibuprofen-anchored MCM-41 silica and silica gel », *New J. Chem.*, vol. 27, n° 10, p. 1415-1418, 2003, doi: 10.1039/B307046H.
- [80] Yu. A. Shchipunov, Yu. V. Burtseva, T. Yu. Karpenko, N. M. Shevchenko, et T. N. Zvyagintseva, « Highly efficient immobilization of endo-1,3- β -d-glucanases (laminarinases) from marine mollusks in novel hybrid polysaccharide-silica nanocomposites with regulated composition », *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, vol. 40, n° 1-2, p. 16-23, mai 2006, doi: 10.1016/j.molcatb.2006.02.002.
- [81] H. Chen *et al.*, « Label-Free Luminescent Mesoporous Silica Nanoparticles for Imaging and Drug Delivery », *Theranostics*, vol. 3, n° 9, p. 650-657, 2013, doi: 10.7150/thno.6668.
- [82] J. Xie, S. Lee, et X. Chen, « Nanoparticle-based theranostic agents », *Advanced Drug Delivery Reviews*, vol. 62, n° 11, p. 1064-1079, août 2010, doi: 10.1016/j.addr.2010.07.009.
- [83] M. Vallet-Regí, F. Balas, et D. Arcos, « Mesoporous Materials for Drug Delivery », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 46, n° 40, p. 7548-7558, oct. 2007, doi: 10.1002/anie.200604488.
- [84] Q. Gao, Y. Xu, D. Wu, Y. Sun, et X. Li, « pH-Responsive Drug Release from Polymer-Coated Mesoporous Silica Spheres », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, n° 29, p. 12753-12758, juill. 2009, doi: 10.1021/jp9043978.
- [85] Y. Gao *et al.*, « Controlled Intracellular Release of Doxorubicin in Multidrug-Resistant Cancer Cells by Tuning the Shell-Pore Sizes of Mesoporous Silica Nanoparticles », *ACS Nano*, vol. 5, n° 12, p. 9788-9798, déc. 2011, doi: 10.1021/nn2033105.

- [86] J. Andersson, J. Rosenholm, S. Areva, et M. Lindén, « Influences of Material Characteristics on Ibuprofen Drug Loading and Release Profiles from Ordered Micro- and Mesoporous Silica Matrices », *Chemistry of Materials*, vol. 16, n° 21, p. 4160-4167, oct. 2004, doi: 10.1021/cm0401490.
- [87] B. G. Trewyn, I. I. Slowing, S. Giri, H.-T. Chen, et V. S.-Y. Lin, « Synthesis and Functionalization of a Mesoporous Silica Nanoparticle Based on the Sol–Gel Process and Applications in Controlled Release », *Accounts of Chemical Research*, vol. 40, n° 9, p. 846-853, sept. 2007, doi: 10.1021/ar600032u.
- [88] F. Qu *et al.*, « Controlled release of Captopril by regulating the pore size and morphology of ordered mesoporous silica », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 92, n° 1-3, p. 1-9, juin 2006, doi: 10.1016/j.micromeso.2005.12.004.
- [89] M. Manzano, M. Colilla, et M. Vallet-Regí, « Drug delivery from ordered mesoporous matrices », *Expert Opinion on Drug Delivery*, vol. 6, n° 12, p. 1383-1400, déc. 2009, doi: 10.1517/17425240903304024.
- [90] P. L. Abbaraju *et al.*, « Floating tablets from mesoporous silica nanoparticles », *J. Mater. Chem. B*, vol. 2, n° 47, p. 8298-8302, 2014, doi: 10.1039/C4TB01337A.
- [91] A. Popat *et al.*, « Adsorption and release of biocides with mesoporous silica nanoparticles », *Nanoscale*, vol. 4, n° 3, p. 970-975, 2012, doi: 10.1039/C2NR11691J.
- [92] I. Izquierdo-Barba *et al.*, « Influence of mesoporous structure type on the controlled delivery of drugs: release of ibuprofen from MCM-48, SBA-15 and functionalized SBA-15 », *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 50, n° 3, p. 421-429, juin 2009, doi: 10.1007/s10971-009-1932-3.
- [93] W. Zeng, X.-F. Qian, Y.-B. Zhang, J. Yin, et Z.-K. Zhu, « Organic modified mesoporous MCM-41 through solvothermal process as drug delivery system », *Materials Research Bulletin*, vol. 40, n° 5, p. 766-772, mai 2005, doi: 10.1016/j.materresbull.2005.02.011.
- [94] T. P. B. Nguyen, J.-W. Lee, W. G. Shim, et H. Moon, « Synthesis of functionalized SBA-15 with ordered large pore size and its adsorption properties of BSA », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 110, n° 2-3, p. 560-569, avr. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.06.054.
- [95] A. Nieto, F. Balas, M. Colilla, M. Manzano, et M. Vallet-Regí, « Functionalization degree of SBA-15 as key factor to modulate sodium alendronate dosage », *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 116, n° 1-3, p. 4-13, déc. 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2008.03.025.
- [96] Q. Tang, Y. Xu, D. Wu, et Y. Sun, « Hydrophobicity-controlled Drug Delivery System from Organic Modified Mesoporous Silica », *Chemistry Letters*, vol. 35, n° 5, p. 474-475, mai 2006, doi: 10.1246/cl.2006.474.
- [97] T. Xia *et al.*, « Polyethyleneimine Coating Enhances the Cellular Uptake of Mesoporous Silica Nanoparticles and Allows Safe Delivery of siRNA and DNA Constructs », *ACS Nano*, vol. 3, n° 10, p. 3273-3286, oct. 2009, doi: 10.1021/nn900918w.
- [98] H. Meng *et al.*, « Engineered Design of Mesoporous Silica Nanoparticles to Deliver Doxorubicin and P-Glycoprotein siRNA to Overcome Drug Resistance in a Cancer

- Cell Line », *ACS Nano*, vol. 4, n° 8, p. 4539-4550, août 2010, doi: 10.1021/nn100690m.
- [99] M. Liong *et al.*, « Multifunctional Inorganic Nanoparticles for Imaging, Targeting, and Drug Delivery », *ACS Nano*, vol. 2, n° 5, p. 889-896, mai 2008, doi: 10.1021/nn800072t.
- [100] H. Yamada, C. Urata, Y. Aoyama, S. Osada, Y. Yamauchi, et K. Kuroda, « Preparation of Colloidal Mesoporous Silica Nanoparticles with Different Diameters and Their Unique Degradation Behavior in Static Aqueous Systems », *Chemistry of Materials*, vol. 24, n° 8, p. 1462-1471, avr. 2012, doi: 10.1021/cm3001688.
- [101] L. T. Zhuravlev, « The surface chemistry of amorphous silica. Zhuravlev model », *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 173, n° 1-3, p. 1-38, nov. 2000, doi: 10.1016/S0927-7757(00)00556-2.
- [102] A. Giaya et R. W. Thompson, « Water confined in cylindrical micropores », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 117, n° 7, p. 3464-3475, août 2002, doi: 10.1063/1.1494419.
- [103] I. Brovchenko, A. Geiger, et A. Oleinikova, « Water in nanopores. I. Coexistence curves from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 120, n° 4, p. 1958-1972, janv. 2004, doi: 10.1063/1.1631919.
- [104] T. M. Truskett, P. G. Debenedetti, et S. Torquato, « Thermodynamic implications of confinement for a waterlike fluid », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 114, n° 5, p. 2401-2418, févr. 2001, doi: 10.1063/1.1336569.
- [105] P. Gallo, M. A. Ricci, et M. Rovere, « Layer analysis of the structure of water confined in vycor glass », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, n° 1, p. 342, 2002, doi: 10.1063/1.1423662.
- [106] D. S. Eisenberg et W. Kauzmann, *The structure and properties of water*. Oxford : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 2005.
- [107] M. Chaplin, *Water structure and science*. 2010.
- [108] S. Kittaka, Y. Ueda, F. Fujisaki, T. Iiyama, et T. Yamaguchi, « Mechanism of freezing of water in contact with mesoporous silicas MCM-41, SBA-15 and SBA-16: role of boundary water of pore outlets in freezing », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 13, n° 38, p. 17222, 2011, doi: 10.1039/c1cp21458f.
- [109] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, et J. S. Beck, « Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism », *Nature*, vol. 359, n° 6397, p. 710-712, oct. 1992, doi: 10.1038/359710a0.
- [110] D. Zhao, « Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores », *Science*, vol. 279, n° 5350, p. 548-552, janv. 1998, doi: 10.1126/science.279.5350.548.
- [111] T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita, Y. Masuda, et T. Yamaguchi, « Thermal Property, Structure, and Dynamics of Supercooled Water in Porous Silica by Calorimetry, Neutron Scattering, and NMR Relaxation », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 29, p. 5730-5739, juill. 1997, doi: 10.1021/jp9631238.
- [112] D. C. Steytler, « Neutron Diffraction Study of Cubic Ice Nucleation in a Porous Silica Network », p. 2.

- [113] M. -C. Bellissent-Funel, J. Lal, et L. Bosio, « Structural study of water confined in porous glass by neutron scattering », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n° 5, p. 4246-4252, mars 1993, doi: 10.1063/1.465031.
- [114] A. Bogdan, M. Kulmala, et N. Avramenko, « Reduction of Enthalpy of Fusion and Anomalies during Phase Transitions in Finely Divided Water », *Physical Review Letters*, vol. 81, n° 5, p. 1042-1045, août 1998, doi: 10.1103/PhysRevLett.81.1042.
- [115] E. Tombari, G. Salvetti, C. Ferrari, et G. P. Johari, « Thermodynamic functions of water and ice confined to 2nm radius pores », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 122, n° 10, p. 104712, mars 2005, doi: 10.1063/1.1862244.
- [116] A. Schreiber, I. Ketelsen, et G. H. Findenegg, « Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 7, p. 1185-1195, 2001, doi: 10.1039/b010086m.
- [117] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, et T. Yamaguchi, « Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, MCM-41 and SBA-15 », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n° 27, p. 3223, 2006, doi: 10.1039/b518365k.
- [118] S. Kittaka, K. Sou, T. Yamaguchi, et K. Tozaki, « Thermodynamic and FTIR studies of supercooled water confined to exterior and interior of mesoporous MCM-41 », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 11, n° 38, p. 8538, 2009, doi: 10.1039/b905258e.
- [119] K. Morishige et K. Kawano, « Freezing and melting of water in a single cylindrical pore: The pore-size dependence of freezing and melting behavior », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 110, n° 10, p. 4867-4872, mars 1999, doi: 10.1063/1.478372.
- [120] K. Morishige et H. Iwasaki, « X-ray Study of Freezing and Melting of Water Confined within SBA-15 », *Langmuir*, vol. 19, n° 7, p. 2808-2811, avr. 2003, doi: 10.1021/la0208474.
- [121] K. Morishige, H. Yasunaga, R. Denoyel, et V. Wernert, « Pore-Blocking-Controlled Freezing of Water in Cagelike Pores of KIT-5 », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, n° 26, p. 9488-9495, juill. 2007, doi: 10.1021/jp072022e.
- [122] J. B. W. Webber, J. C. Dore, J. H. Strange, R. Anderson, et B. Tohidi, « Plastic ice in confined geometry: the evidence from neutron diffraction and NMR relaxation », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, n° 41, p. 415117, oct. 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/41/415117.
- [123] D. Akporiaye, E. W. Hansen, R. Schmidt, et M. Stocker, « Water-Saturated Mesoporous MCM-41 Systems Characterized by ¹H NMR », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 98, n° 7, p. 1926-1928, févr. 1994, doi: 10.1021/j100058a034.
- [124] E. W. Hansen, R. Schmidt, M. Sticker, et D. Akporiaye, « Water-Saturated Mesoporous MCM-41 Systems Characterized by ¹H NMR Spin-Lattice Relaxation Times », p. 7.
- [125] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, et P. Fouquet, « Thermodynamic, structural, and dynamic properties of supercooled water confined in mesoporous MCM-41 studied with calorimetric, neutron diffraction, and neutron spin echo measurements », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, n° 5, p. 054702, août 2008, doi: 10.1063/1.2961029.

- [126] S. Takahara *et al.*, « Neutron Scattering Study on Dynamics of Water Molecules in MCM-41 », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, n° 28, p. 5814-5819, juill. 1999, doi: 10.1021/jp984136j.
- [127] A. Faraone, L. Liu, C.-Y. Mou, C.-W. Yen, et S.-H. Chen, « Fragile-to-strong liquid transition in deeply supercooled confined water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 121, n° 22, p. 10843, 2004, doi: 10.1063/1.1832595.
- [128] P. I. Ravikovitch, S. C. O. Domhnaill, A. V. Neimark, F. Schueth, et K. K. Unger, « Capillary Hysteresis in Nanopores: Theoretical and Experimental Studies of Nitrogen Adsorption on MCM-41 », *Langmuir*, vol. 11, n° 12, p. 4765-4772, déc. 1995, doi: 10.1021/la00012a030.
- [129] G. W. Scherer, « Freezing gels », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 155, n° 1, p. 1-25, mars 1993, doi: 10.1016/0022-3093(93)90467-C.
- [130] G. K. Rennie et J. Clifford, « Melting of ice in porous solids », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 73, n° 0, p. 680, 1977, doi: 10.1039/f19777300680.
- [131] K. Ishikiriya et M. Todoki, « Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry », *Thermochimica Acta*, vol. 256, n° 2, p. 213-226, juin 1995, doi: 10.1016/0040-6031(94)02174-M.
- [132] R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stoecker, D. Akporiaye, et O. H. Ellestad, « Pore Size Determination of MCM-51 Mesoporous Materials by means of ¹H NMR Spectroscopy, N₂ adsorption, and HREM. A Preliminary Study », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, n° 14, p. 4049-4056, avr. 1995, doi: 10.1021/ja00119a021.
- [133] E. W. Hansen, H. C. Gran, et E. J. Sellevold, « Heat of Fusion and Surface Tension of Solids Confined in Porous Materials Derived from a Combined Use of NMR and Calorimetry », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 35, p. 7027-7032, août 1997, doi: 10.1021/jp9710594.
- [134] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, et A. Schreiber, « Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores », *ChemPhysChem*, vol. 9, n° 18, p. 2651-2659, déc. 2008, doi: 10.1002/cphc.200800616.
- [135] K. Modig, B. G. Pfrommer, et B. Halle, « Temperature-Dependent Hydrogen-Bond Geometry in Liquid Water », *Physical Review Letters*, vol. 90, n° 7, févr. 2003, doi: 10.1103/PhysRevLett.90.075502.
- [136] B. Grünberg *et al.*, « Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹H Solid-State NMR », *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, n° 22, p. 5689-5696, nov. 2004, doi: 10.1002/chem.200400351.
- [137] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, et Y. Kuroda, « X-ray Diffraction Study of Water Confined in Mesoporous MCM-41 Materials over a Temperature Range of 223-298 K », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 23, p. 5498-5504, mars 2000, doi: 10.1021/jp994326+.
- [138] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, et H. Wakita, « Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid x-ray diffractometry using an imaging plate detector », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 11, p. 9830-9836, déc. 1994, doi: 10.1063/1.467948.

- [139] F. Bruni, M. A. Ricci, et A. K. Soper, « Water confined in Vycor glass. I. A neutron diffraction study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 4, p. 1478-1485, juill. 1998, doi: 10.1063/1.476698.
- [140] A. Fouzri, R. Dorbez-Sridi, S. Nasr, et M. Oumezzine, « Water/silica gel interactions, X-ray diffraction study at room and low temperature », *Biomolecular Engineering*, p. 4, 2002.
- [141] M. Bellissent-Funel, R. Sridi-Dorbez, et L. Bosio, « X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 24, p. 10023-10029, juin 1996, doi: 10.1063/1.471728.
- [142] A. K. Soper, F. Bruni, et M. A. Ricci, « Water confined in Vycor glass. II. Excluded volume effects on the radial distribution functions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 4, p. 1486-1494, juill. 1998, doi: 10.1063/1.476699.

Chapitre II

Méthodes de caractérisation

| | |
|--|-----------|
| Chapitre II | |
| Méthodes de caractérisation | 41 |
| II.1 La calorimétrie différentielle à balayage : DSC | 41 |
| II.2 La diffusion des rayons X aux Petits Angles (SAXS) | 42 |
| II.3 La diffusion totale des rayons X | 44 |
| II.3.1 Intensité cohérente diffusée..... | 45 |
| II.3.2 Fonction de structure totale de diffusion : $S(Q)$ | 46 |
| II.3.3 La fonction de distribution de paires, PDF..... | 49 |
| II.3.4 Effet de la résolution de Q | 50 |
| II.3.5 Résolution instrumentale | 53 |
| II.3.6 Sources laboratoires | 56 |
| II.3.6.1 Les géométries de mesures..... | 57 |
| II.3.7 Mesures synchrotrons | 59 |
| II.3.7.1 Les configurations expérimentales | 61 |
| II.3.7.1.1 Mesures sur la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL | 61 |
| II.3.7.1.2 Mesures sur la ligne de lumière ID31 à l'ESRF..... | 63 |
| II.3.7.2 Intégration des données avec Python Fast Azimuthal Integration: PyFAI | 64 |
| II.3.8 Calcul de la PDF expérimentale avec le logiciel PDFgetX2..... | 69 |
| Bibliographie | 71 |

Chapitre II

Méthodes de caractérisation

II.1 La calorimétrie différentielle à balayage : DSC

La calorimétrie différentielle à balayage (en anglais : **Differential Scanning Calorimetry** : DSC) [1], [2], est une technique d'analyse qui donne un accès direct aux différentes propriétés thermodynamiques macroscopiques d'un matériau dans un intervalle de température. Cette technique est basée sur un système différentiel ayant deux cellules, une pour l'échantillon à analyser et l'autre pour un échantillon témoin appelé « *référence* ». Son principe de fonctionnement est le suivant : lors d'une transformation physique telle qu'une transition de phase, une certaine quantité de chaleur est échangée avec l'échantillon pour être maintenue à la même température que celle de la référence. Le sens de cet échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement extérieur dépend de la nature endothermique ou exothermique du processus de transition. En effet, lors d'un processus de fusion, le solide absorbe plus de chaleur pour pouvoir augmenter sa température au même rythme que la référence. Ce processus représente en effet une transition de phase endothermique. De même, l'échantillon peut subir des processus exothermiques, tels que la solidification ou la cristallisation, durant laquelle il y aura une transmission de la chaleur au système de mesure. La différence de flux de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition entre l'échantillon et une référence, peut être mesurée avec le système différentiel. La Figure II-1 ci-dessous, présente : à gauche, un schéma explicatif du principe de la DSC ; à droite, une figure du calorimètre Mettler Toledo DSC1 utilisé dans ce travail de thèse.

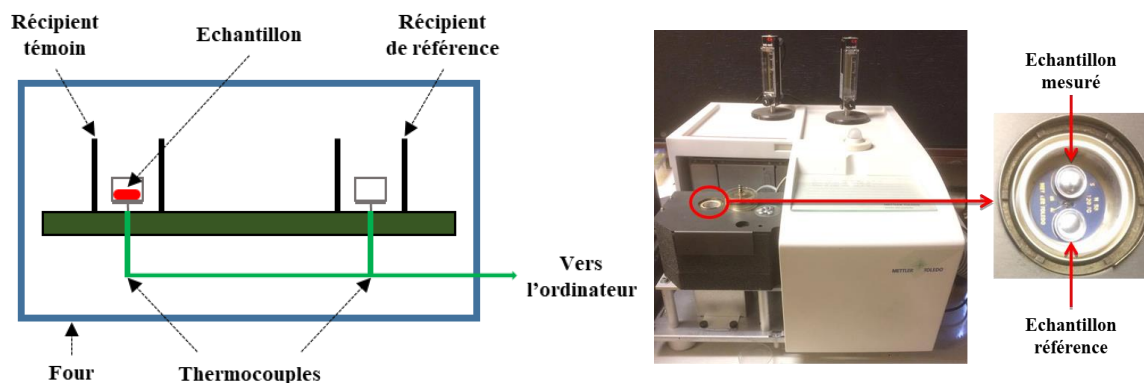


Figure II-1: A gauche : Schéma explicatif du principe de la DSC. A droite : Figure du Calorimètre Mettler Toledo DSC1 du laboratoire CRM2.

Chaque récipient contient un thermocouple permettant de mesurer la différence entre la température de l'échantillon et celle de référence, et la convertit en flux de chaleur.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons effectué des mesures DSC pour étudier les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée dans des matrices mésoporeuses. La calibration du dispositif expérimental a été effectuée par des mesures préliminaires sur différents échantillons de référence dont les températures de transitions sont bien connues (Indium : $T_c = 429,6$ K; ADP ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) : $T_c = 149,1$ K et Hg : $T_c = 234,95$ K). Les mesures ont été réalisées sous un balayage d'azote.

II.2 La diffusion des rayons X aux Petits Angles (SAXS)

La diffraction des rayons X est une approche expérimentale qui permet d'effectuer une analyse structurale d'un matériau cristallin. Elle est basée sur les interactions qui ont lieu entre le faisceau de rayons X et les électrons de l'échantillon à mesurer. Le principe consiste à envoyer un faisceau de rayons X en général monochromatique, ayant une longueur d'onde du même ordre de grandeur que les distances interatomiques, sur un échantillon cristallin et de détecter les intensités des rayons diffractés. Il est important de noter également que dans les expériences de diffraction, nous nous intéressons essentiellement à la diffusion élastique Thomson, c'est-à-dire à la diffusion sans changement d'énergie entre le faisceau incident et le faisceau diffusé. Les calculs se font dans l'approximation cinématique de la diffraction, en considérant le détecteur loin de l'échantillon, avec conservation de l'énergie du faisceau incident et sans diffusion multiple. La condition pour l'observation d'un rayon diffracté suivant un certain angle par rapport au rayon incident est donnée par la loi de Bragg.

Les matériaux mésoporeux organisés, présentent quant à eux un agencement non périodique des atomes. En revanche ces matériaux possèdent une structure globale régulière à l'échelle

METHODES DE CARACTERISATION

mésoscopique (Figure II-2), ce qui permet d'observer des signaux de diffraction aux petits angles.

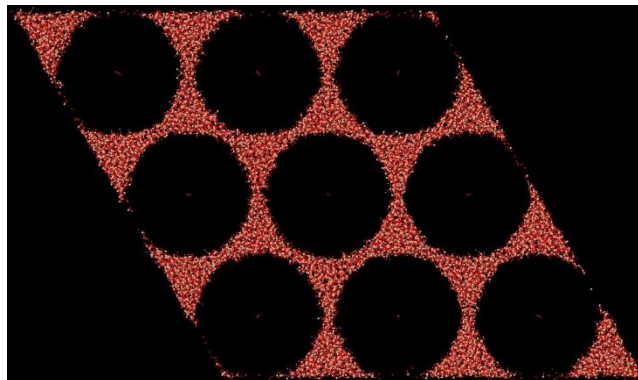


Figure II-2: Figure illustrant la distribution hexagonale des pores du MCM-41 simulée avec EPSR.

La diffraction des rayons X aux petits angles permet donc de mesurer et d'analyser les modulations des intensités des rayons diffractés à des angles extrêmement proches du faisceau direct. De façon générale, toute interface ou structuration suffisamment répétée mettant en jeu des domaines, dans l'échantillon, conduira à l'apparition d'un signal de diffraction aux petits angles. Dans ce travail, les mesures aux petits angles ont été effectuées pour étudier l'organisation spatiale de pores des échantillons utilisés. Elles permettent ainsi de comparer la taille de pores de différents échantillons. La Figure II-3 ci-dessous montre le dispositif du laboratoire CRM2 utilisé avec un zoom sur le porte échantillon.

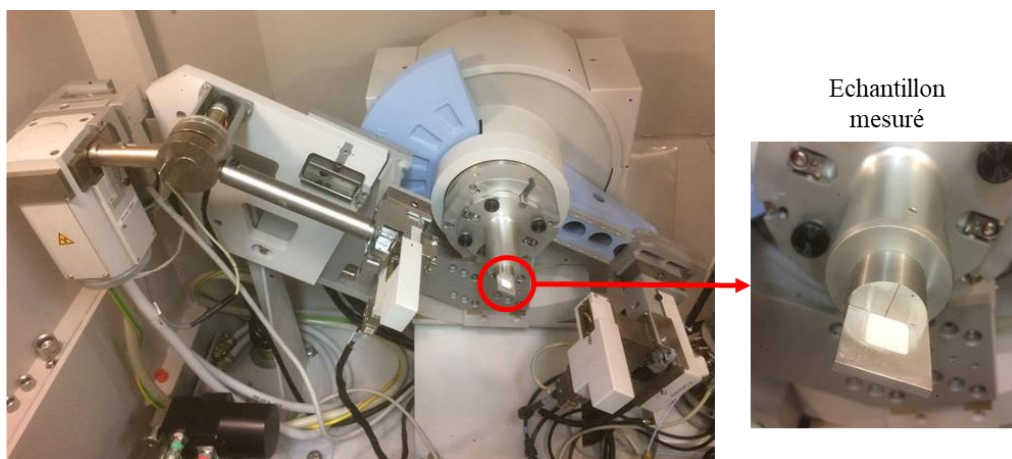


Figure II-3: Diffractomètre à poudres (X'pert PRO PANalytical) en mode réflexion.

Afin de réaliser les mesures aux petits angles, le diffractomètre a été utilisé en mode réflexion avec une source au cuivre de longueur d'onde $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$. Les mesures ont été faites sous une tension de 45 kV et une intensité de 50 mA dans une plage angulaire entre 0 et 6° ($0^\circ < 2\theta < 6^\circ$).

L'indexation des pics observés a été effectuée en utilisant l'expression de la distance interréticulaire $d_{[hk]}$ pour un réseau hexagonal bidimensionnel (Equation II-1):

$$d_{[hk]} = \frac{a}{[(h^2 + k^2 + hk)\frac{4}{3}]^{1/2}} \quad (\text{II-1})$$

Etant donné que le spectre de diffraction présente la variation de l'intensité diffractée (I) en fonction de l'angle de diffraction (2θ), et comme on connaît la position de chaque pic, on peut en déduire la distance interréticulaire $d_{[hk]}$ correspondante à partir de la loi de Bragg (Equation II-2):

$$2. d_{[hk]} \cdot \sin \theta = n. \lambda \quad (\text{II-2})$$

Avec θ : le demi angle de diffraction; λ : la longueur d'onde utilisée et n : nombre entier représentant l'ordre de la diffraction. On peut ainsi déterminer le rapport entre les distances interréticulaires d'un système caractérisé par une distribution hexagonale des pores. Cette relation est donnée par l'expression suivante :

$$d_{[10]} = \sqrt{3}. d_{[11]} = 2. d_{[20]} \quad (\text{II-3})$$

En résumé, dans une expérience de diffraction des rayons X par un échantillon parfaitement cristallin, les pics de Bragg contiennent toute l'information structurale. En revanche dans le cas des matériaux amorphes ou de nanoparticules, la perte de l'aspect périodique à longue portée fait qu'on a peu, voire pas du tout de pics de Bragg. C'est pour cette raison que lors de l'analyse structurale des matériaux ou nanomatériaux peu ou non cristallins, il faut prendre en compte non seulement les pics de Bragg mais tout le signal diffusé par l'échantillon. Cette méthode est basée sur la diffusion totale des rayons X et/ou des neutrons.

II.3 La diffusion totale des rayons X

Dans le cas de la diffraction des rayons X par des matériaux cristallins, les pics de Bragg, représentant les interférences constructives, sont observés à des angles discrets. En revanche dans le cas de la diffusion totale par des nanoparticules ou des systèmes amorphes, l'intensité diffusée est mesurée comme une fonction continue de l'angle de diffusion (θ). Ceci est plus avantageusement exprimé en termes de vecteur de diffusion Q qui est défini comme suit:

$$\vec{Q} = \vec{k}_i - \vec{k}_f$$

Avec : \vec{k}_i ($|\vec{k}_i| = \frac{2\pi}{\lambda_i}$) est le vecteur d'onde incident, et \vec{k}_f ($|\vec{k}_f| = \frac{2\pi}{\lambda_f}$) est le vecteur d'onde diffusé.

METHODES DE CARACTERISATION

Pour la diffusion élastique, $\lambda_i = \lambda_f$, d'où Q est représenté par :

$$Q = |\vec{Q}| = 2k \sin \theta = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (\text{II-4})$$

Où : $k = |\vec{k}_i| = |\vec{k}_f|$; θ : est le demi angle de diffusion ; λ : la longueur d'onde de radiation utilisée.

L'intensité collectée au cours d'une expérience de diffusion totale des rayons X peut s'écrire comme suite :

$$I_T = A.P[I_{coh}(Q) + I_{inc}(Q) + I_{MS}(Q) + I_{BG}(Q)] \quad (\text{II-5})$$

Où : A est le coefficient d'absorption, P est le facteur de polarisation, $I_{inc}(Q)$ est l'intensité de diffusion incohérente, $I_{MS}(Q)$ est l'intensité de diffusion multiple causée par la rediffusion du rayonnement dans l'échantillon, finalement, $I_{BG}(Q)$ désigne l'intensité du bruit de fond produite par l'environnement de l'échantillon.

II.3.1 Intensité cohérente diffusée

La partie de l'intensité totale qui contient l'information structurale est l'intensité de diffusion cohérente $I_{coh}(Q)$. Il est donc nécessaire de corriger l'intensité totale diffusée des différentes contributions expérimentales : (contributions additives ($I_{inc}(Q) + I_{MS}(Q)$), la polarisation, l'absorption...).

Il est important que l'échantillon mesuré soit isotrope pour éviter les problèmes de texture et d'orientation préférentielle. Dans ce cas, l'intensité diffusée dépend uniquement de l'amplitude de Q et pas de sa direction. Elle est décrite par l'équation de diffusion standard [3]:

$$I_{coh}(\vec{Q}) = \sum_{i=j}^N f_i^2 + \sum_{i \neq j}^N f_i f_j e^{iQ[r_i - r_j]} \quad (\text{II-6})$$

Où f désigne le facteur de la diffusion atomique pour des rayons X, dans le cas de la diffusion des neutrons, ce facteur est nommé b (longueur de diffusion).

$r_{ij} = r_i - r_j$, représente la longueur du vecteur interatomique entre les atomes i et j .

Dans le cas d'un échantillon polycristallin isotrope, on peut considérer que les cristallites sont orientées aléatoirement. On aura donc une équiprobabilité de diffusion dans toutes les directions. En effectuant une moyenne des valeurs de \vec{Q} choisis selon la direction de normalisation, on aboutit à l'équation suivante :

$$I_{coh}(\vec{Q}) = \sum_{i=j}^N f_i^2 + \sum_{i \neq j}^N f_i f_j \frac{\sin Q r_{ij}}{Q r_{ij}} \quad (II-7)$$

Cette équation est constituée de deux sommes : la première sur les termes pour lesquels $i=j$, appelée autodiffusion (self-scattering). Ces termes sont indépendants des distances interatomiques. La seconde somme est un produit de deux termes représentant deux sites différents ($i \neq j$) et tient compte à la fois de la position relative de chaque atome mais également de leur environnement, ce terme est appelé terme d'interférences.

La Figure II-4 montre un exemple de l'intensité de diffusion cohérente pour un échantillon de 92S6M calculée à partir des mesures de diffusion totale des rayons X.

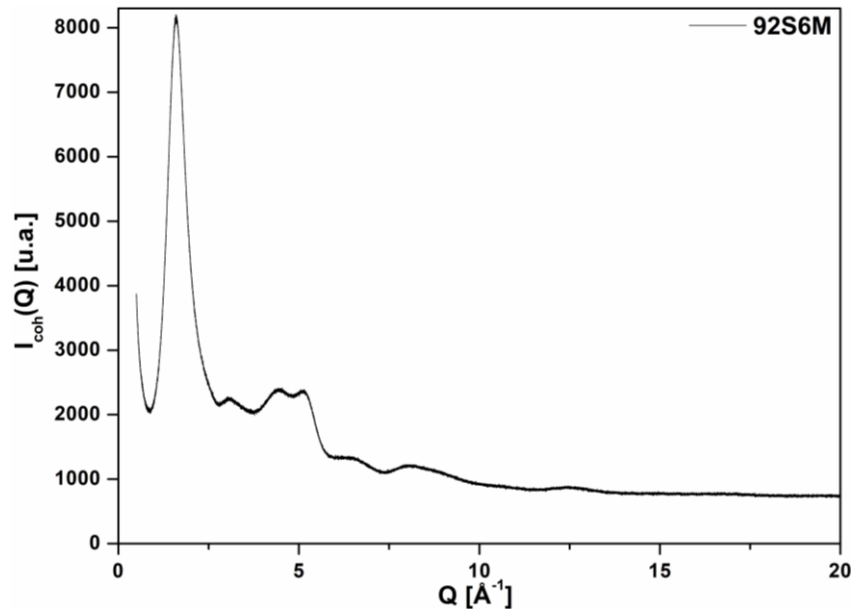


Figure II-4: Intensité de diffusion cohérente de l'échantillon 92S6M mesurée par diffusion totale des rayons X.

II.3.2 Fonction de structure totale de diffusion : S(Q)

Lorsque l'intensité diffusée mesurée $I_{coh}(\vec{Q})$ (Equation II-6) est correctement normalisée en divisant par le nombre total de centres de diffusion N dans l'échantillon, et le carré du facteur de diffusion atomique moyen sur tous les atomes de l'échantillon, $\langle f \rangle^2$, on peut calculer la fonction de structure totale de diffusion S(Q) comme décrit ci-après :

$$I_{coh}(Q) = N \langle f^2 \rangle + \sum_{i \neq j}^N f_i f_j e^{iQ[r_i - r_j]}$$

En divisant par N, on obtient :

$$\frac{I_{coh}(Q)}{N} = \langle f^2 \rangle + \frac{1}{N} \sum_{i \neq j}^N f_i f_j e^{iQ[r_i - r_j]}$$

Ensuite, en divisant par $\langle f \rangle^2$:

$$\frac{I_{coh}(Q)}{N \langle f \rangle^2} = \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} + \frac{1}{N \langle f \rangle^2} \sum_{i \neq j}^N f_i f_j e^{iQ[r_i - r_j]}$$

$$\frac{I_{coh}(Q)}{N \langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} = \frac{1}{N \langle f \rangle^2} \sum_{i \neq j}^N f_i f_j e^{iQ[r_i - r_j]}$$

On définit cette quantité comme $S(Q)-1$, avec $S(Q)$ la fonction de structure totale.

$$S(Q) - 1 = \frac{I_{coh}(Q)}{N \langle f \rangle^2} - \frac{\langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2}$$

$$S(Q) = \frac{I_{coh}(Q) - N(\langle f^2 \rangle - \langle f \rangle^2)}{N \langle f \rangle^2}$$

En définissant :

$$I(Q) = \frac{I_{coh}(Q)}{N}$$

On obtient :

$$S(Q) = \frac{I(Q) - \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2}{\langle f \rangle^2} = 1 + \frac{I(Q) - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \quad (\text{II-8})$$

$S(Q)$ prend en compte à la fois les pics de Bragg et la diffusion diffuse, et est directement liée à l'amplitude de diffusion totale de l'échantillon. On suppose que la diffusion par les poudres est isotrope en raison de l'orientation aléatoire des grains de poudre, et qu'elle dépend seulement de l'amplitude de Q et pas de son orientation.

La Figure II-5 montre un exemple de fonction $S(Q)$ calculée en corrigeant l'intensité diffusée totale de l'échantillon 92S6M. Notons que la fonction $S(Q)$ oscille autour de la valeur moyenne $\langle S(Q) \rangle = 1$, et que l'intensité des pics décroît avec Q . Ceci est dû à deux effets: le premier est physique et tient compte des déplacements atomiques [4], et le second effet provient des paramètres expérimentaux tels que la résolution instrumentale.

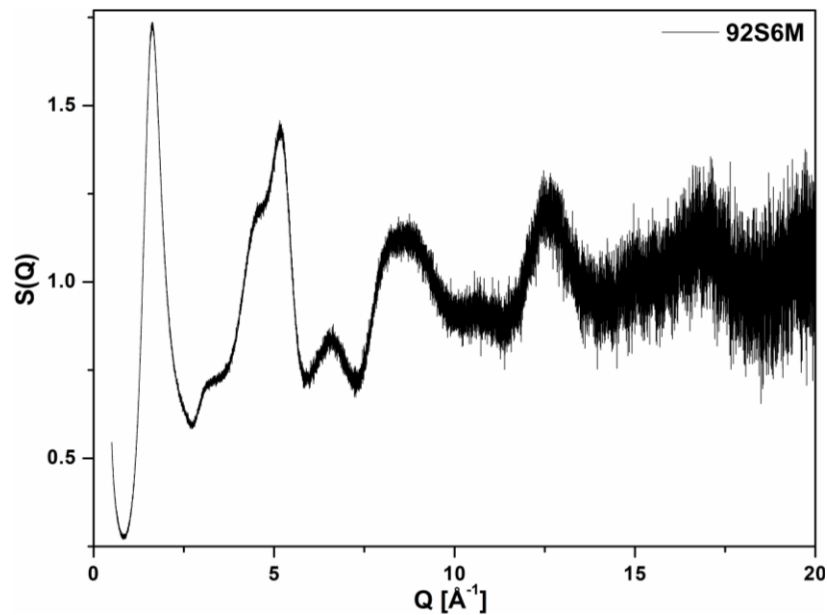


Figure II-5: Fonction de structure totale de diffusion pour l'échantillon 92S6M.

Généralement, les mesures de l'intensité diffusée sont effectuées jusqu'à une valeur de Q élevée - appelée Q_{\max} - avec de bonnes statistiques. Ces mesures sont nécessaires pour obtenir une analyse structurale quantitative précise. Ces données de haute qualité peuvent être obtenues en utilisant des sources synchrotron de rayons X et/ou des sources pulsées à spallation de neutrons fournissant une intensité élevée et une courte longueur d'onde. Plus de détails sur l'utilisation du rayonnement synchrotron sont décrits dans la section II.3.7. Q_{\max} est un paramètre très important dans le traitement des données utilisées dans l'analyse PDF et il n'est pas choisie arbitrairement. Des informations détaillées sur ce paramètre sont présentées dans la section II.3.4. Cependant, il faut être conscient que le bruit peut affecter la qualité des données collectées en particulier pour les valeurs élevées de Q . En effet, le paramètre $\langle f \rangle^2$ (paramètre utilisé dans le processus de normalisation de $I_{\text{coh}}(Q)$) amplifie les oscillations dans le signal car il se rapproche de 0 pour une valeur de Q élevée. Par conséquent, des temps de collecte longs avec un flux de rayons X approprié sont nécessaires pour garantir un bon rapport signal sur bruit.

En pratique, nous utilisons la fonction de structure réduite, $F(Q) = Q[S(Q) - 1]$ au lieu de la fonction de structure totale $S(Q)$. Les informations structurales présentées dans $S(Q)$ et $F(Q)$ sont les mêmes, mais la valeur moyenne de $F(Q)$ oscille autour de zéro et nous observons les caractéristiques de la diffusion diffuse plus clairement que dans $S(Q)$. Ainsi la multiplication par Q permet d'amplifier le signal à hauts angles (grand Q). La Figure II-6 montre le facteur de structure totale réduit de l'échantillon 92S6M, $F(Q)$, calculé à partir de la fonction de structure totale de diffusion, $S(Q)$, $F(Q)=Q[S(Q)-1]$.

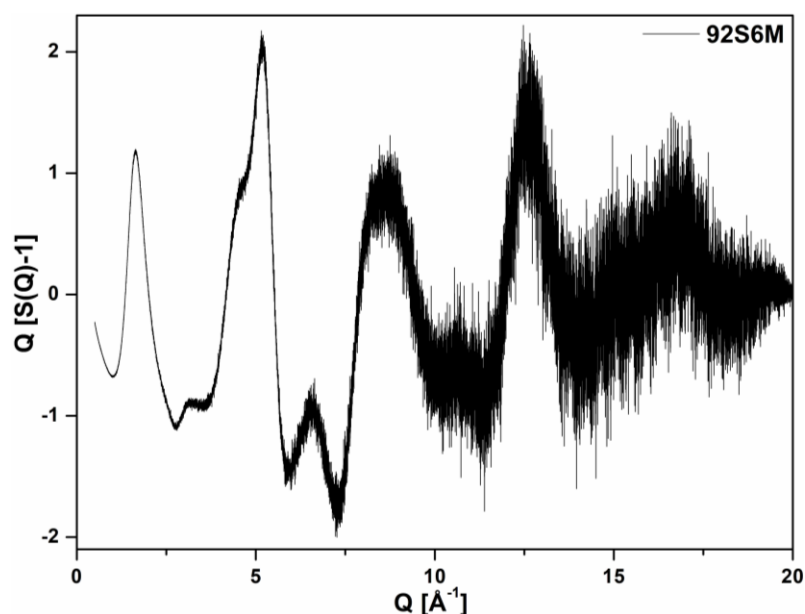


Figure II-6: Facteur de structure total réduit correspondant à $S(Q)$ présentée dans la Figure II-5, pour l'échantillon 92S6M.

II.3.3 La fonction de distribution de paires, PDF

L'examen de l'agencement atomique à partir des données de diffusion totale des rayons X consiste à effectuer la transformée de Fourier sinus du facteur de structure total réduit $F(Q)$ qui produit la fonction de distribution de paires réduite, $G(r)$ (PDF : **P**air **D**istribution **F**unction) [5]. La définition mathématique de la PDF est donnée par la fonction $G(r)$ selon l'équation suivante:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} F(Q) \sin(Qr) dQ \quad (\text{II-9})$$

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q[S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \quad (\text{II-10})$$

$$G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0] = 4\pi r\rho_0(g(r) - 1) \quad (\text{II-11})$$

Où $\rho(r)$ et ρ_0 sont respectivement la densité microscopique et la densité microscopique moyenne, et r est la distance interatomique. $\rho(r) = \rho_0 g(r)$, avec $g(r)$ la fonction de distribution de paires normalisée de sorte que, pour $r \rightarrow \infty$, $g(r) \rightarrow 1$. De plus, pour $r \rightarrow 0$ (inférieur à la distance séparant les deux atomes les plus proches dans le système étudié), $g(r) \rightarrow 0$. Par conséquent, $\rho(r)$ oscille autour, puis asymptote vers, la densité moyenne du matériau, ρ_0 , à grand r , et devient nul pour $r \rightarrow 0$. D'après Equation II-11, on voit que pour $r \rightarrow 0$, $G(r) \rightarrow -4\pi r\rho_0$. En effet, $G(r)$ a une ligne droite de base passant par 0 à faible r , avec une pente de -

$4\pi\rho_0$, proportionnelle à la densité moyenne du matériau. La Figure II-7 montre la fonction de distribution de paires, $G(r)$, calculée par transformée de Fourier du facteur de structure $F(Q)$ (Figure II-6) pour l'échantillon 92S6M sur un intervalle de $[0, 20\text{\AA}]$.

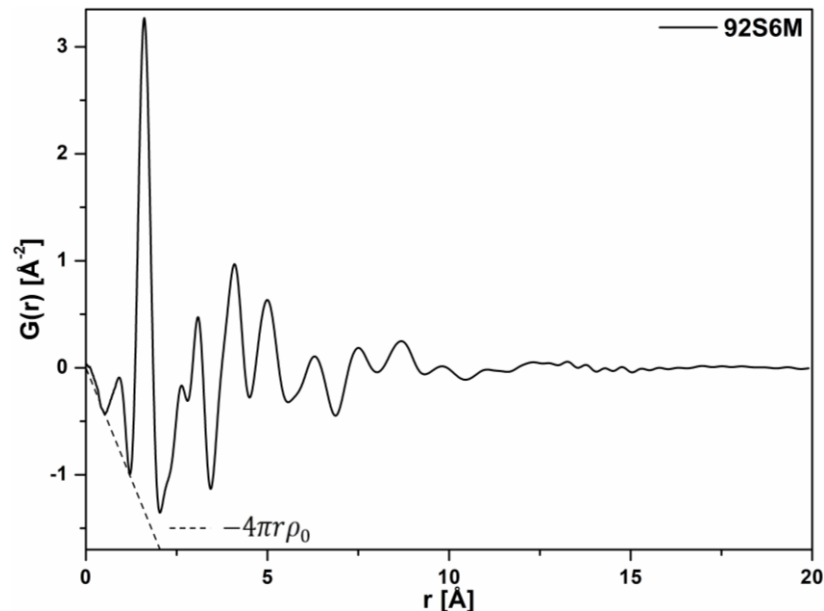


Figure II-7: Fonction de distribution de paires, $G(r)$, pour l'échantillon 92S6M, calculée par transformée de Fourier de $F(Q)$ (Figure II-6). La ligne pointillée représente la ligne de base ayant une pente de $-4\pi r \rho_0$.

Le diagramme PDF représente un histogramme de distribution de distances interatomiques dans le matériau. En d'autres termes la fonction $G(r)$ donne la probabilité de trouver deux atomes séparés par une distance r dans l'échantillon. Etant donné que $G(r)$ est une fonction radiale unidimensionnelle exprimée dans l'espace direct, les positions des pics dans les diagrammes PDF correspondent à des valeurs moyennes des distances interatomiques. Quant aux intensités relatives de ces pics, elles sont proportionnelles au nombre de paires contribuant à cette même distance moyenne. Ainsi en principe, la PDF contient toutes les informations structurales de l'échantillon étudié.

II.3.4 Effet de la résolution de Q

L'amplitude des oscillations dans la fonction $G(r)$, donne une mesure directe de la cohérence structurale de l'échantillon. Par exemple, pour un cristal ayant une cohérence structurale parfaite, les oscillations dans le diagramme PDF s'étendent à l'infini avec une amplitude constante. Cependant, pour un cristal réel, l'amplitude du signal diminue progressivement en raison de la limite de la résolution de la mesure (Q_{\max}). Cela est dû à la cohérence spatiale de la mesure plutôt qu'à la cohérence structurale du cristal. En effet, plus la résolution en Q est

élevée, plus la fonction $G(r)$ s'étend sur une large plage radiale. Pour les échantillons présentant un certain degré de désordre (comme le cas du 92S6M), l'amplitude du signal de la fonction $G(r)$ diminue plus rapidement que la décroissance de la fonction de la résolution instrumentale. La Figure II-8 montre une comparaison entre l'effet de la résolution instrumentale et l'effet de désordre sur l'intensité de la fonction de distribution de paires d'une nanoparticule d'Or.

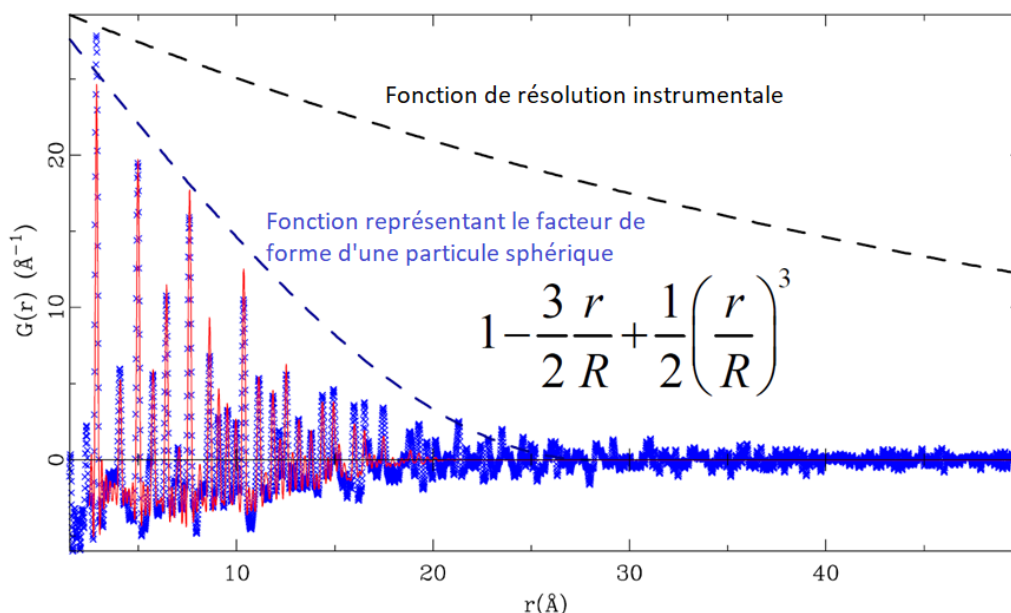


Figure II-8: Analyse PDF expérimentale d'une nanoparticule d'Or d'un diamètre de 4 nm [6].

Il est important de souligner que la fonction $G(r)$ est obtenue à partir d'une transformée de Fourier du facteur de structure réduit sur toutes les valeurs de Q allant de 0 à ∞ (Equation II-10). Cependant, en pratique, ces valeurs ne sont pas accessibles et la PDF est calculée dans l'intervalle $[Q_{min} - Q_{max}]$. Cette limite a des conséquences sur les digrammes PDF qui se traduisent d'une part par des oscillations non physiques, augmentant ainsi les erreurs en particulier dans la région à bas r (voir Figure II-9) et d'autre part, par la réduction de la résolution de la PDF définie par [7]:

$$\Delta r = \frac{\pi}{Q_{max}} \quad (\text{II-12})$$

Plus la valeur de Q_{max} utilisée dans la transformée de Fourier est élevée, moins les ondulations de terminaison sont perceptibles. De même, la partie aux petits angles de l'intensité de diffusion totale, délimitée par Q_{min} , fournit des informations sur les formes et les distributions de la taille des particules. Cette information peut être perdue dans le cas des valeurs limitées à faible Q et conduit à une description structurale biaisée pour les matériaux étudiés. Il est donc primordial

de collecter des données à des valeurs de Q appropriées afin d'extraire des informations structurales les plus pertinentes.

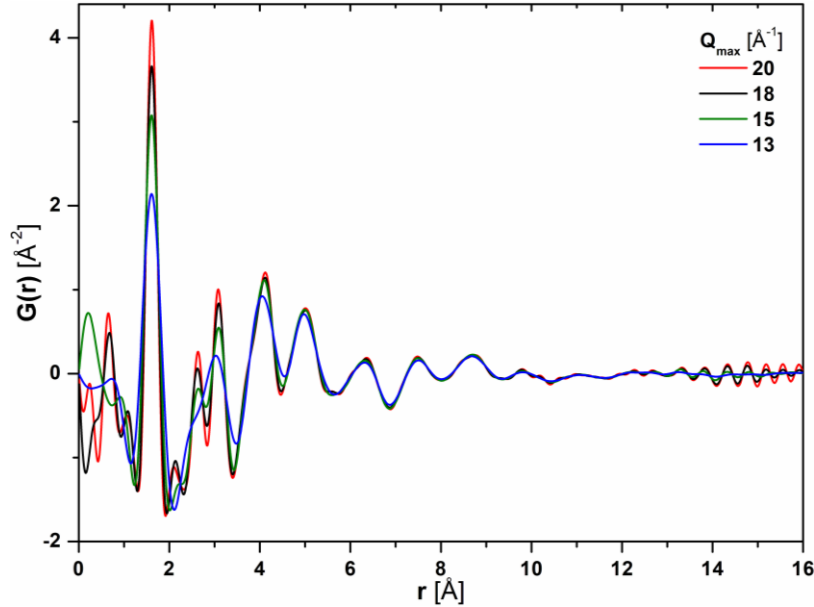


Figure II-9: Effet de Q_{max} sur la résolution radiale des PDFs expérimentales.

Un autre aspect critique qui peut affecter la qualité des données collectées c'est l'augmentation de la quantité de bruit à grand Q . Afin de réduire cet effet, une stratégie de collecte plus appropriée avec un flux plus intense sont nécessaires pour assurer un bon rapport signal sur bruit. Alternativement on peut appliquer des corrections d'ordre mathématique pour réduire les oscillations parasites, par exemple la fonction $M(Q)$ proposée par Lorch en 1969 [8], [9]. Cette fonction de modification consiste à amortir ces oscillations. Par conséquent l'Equation II-10 peut être décrite par l'équation suivante :

$$\begin{aligned}
 G(r) &= \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} M(Q) Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ \\
 &= 4\pi r \gamma(r) [\rho(r) - \rho_0]
 \end{aligned}
 \tag{II-13}$$

Avec : $M(Q)=0$ pour $Q > Q_{max}$ et $M(Q)=1$ pour $Q \leq Q_{max}$. Q_{min} et Q_{max} représentent la plage finie sur laquelle les données expérimentales ont été collectées dans l'espace réciproque. $\gamma(r)$ est une fonction de forme qui est introduite pour gérer les informations structurales manquantes dans la région de diffusion aux petits angles [9]. Plus des détails sur cette fonction sont donnés dans annexe B. Notons que cette fonction a été utilisée pour l'optimisation de tous les diagrammes PDFs discutés dans ce travail. La Figure II-10 montre un exemple de l'application d'une fonction de modification $M(Q)$ utilisée dans la transformée de Fourier du facteur de structure réduit $F(Q)$. Attention tout de même à la réduction de la résolution radiale induite

par les processus de lissage utilisés dans ce type de fonction. Un bon compromis doit être trouvé dans la procédure de réduction de données et le calcul de la fonction $G(r)$.

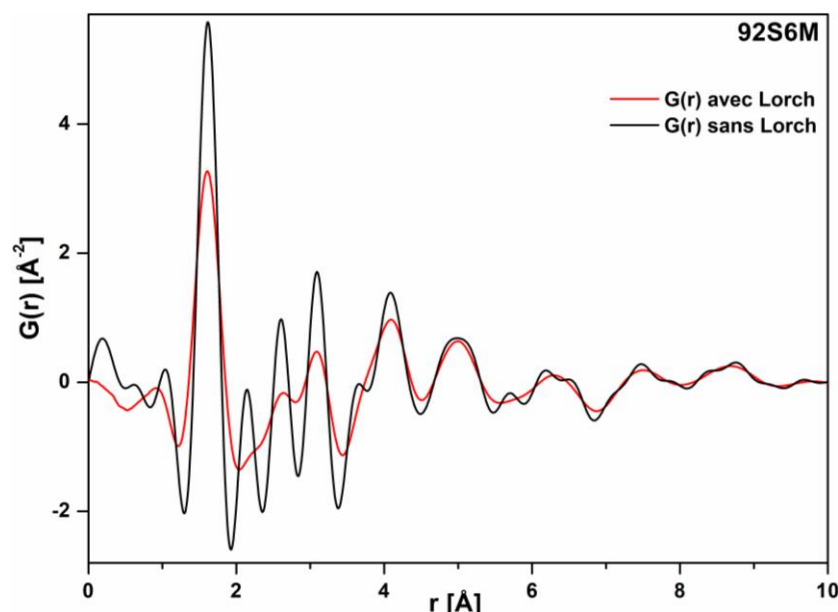


Figure II-10: Effet de l'application de la fonction de modification proposée par Lorch sur la transformée de Fourier du facteur de structure réduit $F(Q)$ illustré dans la Figure II-6.

La relation simple et directe entre la fonction $G(r)$ et l'intensité diffusée lui confère un aspect très pratique pour l'étude des matériaux. Cette approche est adaptée à l'analyse de différents types de composés et plus particulièrement aux matériaux amorphes et nanoparticules. Elle fournit des informations structurales à plusieurs échelles :

- A courte portée : structure moléculaire locale.
- A moyenne et longue portée : analyse des interactions intermoléculaires ainsi que l'écart à la périodicité (distorsion, ...).

II.3.5 Résolution instrumentale

Dans le cas idéal, les mesures expérimentales impliqueraient un diffractomètre qui peut détecter tous les détails de l'intensité cohérente diffusée. Cependant, les équipements réels ont une résolution limitée qui - suivant les échantillons mesurés - peut avoir un effet majeur sur la PDF [10]. L'effet de la résolution instrumentale est équivalent à la multiplication de la PDF par une fonction qui induit la décroissance du signal à des valeurs élevées de r . Contrairement aux matériaux cristallins, l'effet de cet amortissement est beaucoup moins prononcé pour les matériaux amorphes, car ces matériaux sont dominés par un ordre à courte portée de sorte que leur PDF à r élevé est négligeable.

Le diagramme PDF contient la répartition pondérée des longueurs de liaison de chaque paire d'atomes dans un matériau donné. Il peut être calculé à partir d'un modèle structural tridimensionnel en additionnant toutes les distances interatomiques [4] selon l'équation suivante:

$$G_{calc}(r) = \frac{1}{r} \sum_{ij} \left[\frac{f_i f_j}{\langle f \rangle^2} \delta(r - r_{ij}) \right] - 4\pi r \rho_0 \quad (\text{II-14})$$

Ici, f_i et f_j sont les facteurs de diffusion atomique des atomes i et j respectivement, $\langle f \rangle$ est le facteur de diffusion atomique moyen, et ρ_0 est la densité moyenne du matériau étudié.

L'équation II-14 montre que les fonctions $\delta(r-r_{ij})$ sont générées à chaque position r correspondante à une interaction interatomique dans le modèle structural. $G(r)$ est liée donc directement à la structure d'un matériau. Notons que les détails et l'exactitude des informations structurales obtenues dépendent essentiellement de la qualité des données collectées. L'extraction des informations structurales correctes de l'analyse PDF, nécessite la considération de différents paramètres pertinents [$s(r)$, T_{ij} , σ_{ij} et $B(r)$].

Comme nous l'avons précisé précédemment, la PDF expérimentale est obtenue par transformée de Fourier du facteur de structure réduit sur toutes les valeurs de Q mesurées. En pratique, ces valeurs sont limitées par des valeurs finies, Q_{min} et Q_{max} . Cette troncature des données peut être compensée par la multiplication du facteur de structure par une fonction de pas ($S(r)$) coupée à Q_{max} entraînant la convolution de la PDF avec la transformée de Fourier de la fonction de pas. Le modèle sera ainsi calculé pour une gamme en Q finie, par convolution de la fonction $G_{calc}(r)$ (Equation II-14) avec $S(r)$:

$$S(r) = \frac{\sin(Q_{max} \cdot r)}{r} \quad (\text{II-15})$$

Notons que les pics dans un diagramme PDF possèdent une largeur due au déplacement atomique. Cet élargissement peut être traité en utilisant une méthode basée sur la convolution de la fonction $\delta(r - r_{ij})$ de l'équation II-14 avec une fonction gaussien T_{ij} selon l'expression suivante:

$$T_{ij}(r) = \frac{2}{\sqrt{2\pi}\sigma_{ij}} \exp \left[-\frac{(r-r_{ij})^2}{\sigma_{ij}^2(r)} \right] \left[1 + \frac{(r-r_{ij})}{r_{ij}} \right] \quad (\text{II-16})$$

$T_{ij}(r)$ est un produit de deux termes dont le premier est une fonction Gaussienne multipliée par une fonction de modification tenant compte de la moyenne anisotrope [11]. La largeur de la fonction $T_{ij}(r)$ est donnée par le paramètre σ_{ij} qui représente l'écart des atomes i et j par

METHODES DE CARACTERISATION

rapport à leur position moyenne. $\sigma_{ij}(r)$ dépend alors de r et tient en compte les mouvements corrélés [4], [12]. C'est pour cela que les pics à bas r dans les PDFs expérimentales sont moins larges. Ainsi, la largeur à mi-hauteur, σ_{ij} , est modélisée comme une somme de contribution de plusieurs termes comme le montre l'équation suivante:

$$\sigma_{ij} = \sqrt{\sigma'_{ij}{}^2 - \frac{\delta}{r_{ij}^2} - \frac{\gamma}{r_{ij}} + \alpha^2 r_{ij}^2} \quad (\text{II-17})$$

Avec, σ'_{ij} : un paramètre pour décrire l'élargissement dû au déplacement atomique [13]. δ et γ : sont deux paramètres qui déterminent la finesse des pics voisins dans la PDF dû à un mouvement corrélé, autrement dit, la tendance à se déplacer en phase [4], [12]. Notons que les termes $\frac{\delta}{r_{ij}^2}$ et $\frac{\gamma}{r_{ij}}$ sont utilisés pour décrire le comportement à basse et haute température respectivement. Le paramètre α (appelé Q_{broad} dans le programme PDFgui [14]) détermine l'élargissement des pics dû à la résolution instrumentale. En plus, il est possible d'affiner les premiers pics dans le diagramme PDF en dessous d'une certaine valeur de coupure (r_{cut}) en utilisant un facteur (S_{rat}). Étant donné que ces paramètres sont utilisés pour décrire les interactions intramoléculaires, les valeurs du r_{cut} correspondent généralement au diamètre de la molécule étudiée.

En résumé, les PDFs ont été calculées selon Equation II-14 et sont réparties comme une série de fonctions $\delta(r)$ nettes. Ensuite, une gamme expérimentale de Q fini est considérée par convolution de la distribution $\delta(r)$ avec une fonction de pas, $S(r)$ (Equation II-15). Finalement, les déplacements atomiques (Equation II-16) sont pris en compte et se traduisent par un élargissement des largeurs des pics dans les diagrammes PDFs.

La résolution limitée de l'expérience dans l'espace Q entraîne la diminution de l'amplitude des pics dans la PDF avec l'augmentation de r . Ceci peut être modélisé par une fonction d'amortissement gaussienne selon la relation [15] :

$$B(r) = \exp\left[\frac{-\sigma_Q^2 r^2}{2}\right] \quad (\text{II-18})$$

Où, σ_Q (appelé Q_{damp} dans le programme PDFgui) est caractéristique de chaque configuration expérimentale et peut donc être déterminé expérimentalement à l'aide d'une analyse PDF d'un échantillon de référence.

II.3.6 Sources laboratoires

Les mesures de diffusion totale sont accessibles en utilisant plusieurs sources de radiations, soit les synchrotrons, les neutrons ou encore des sources de rayons X de laboratoire. Comme mentionné dans la section II.3.4, la qualité des données collectées dépend fortement de la valeur de Q_{\max} . Plus cette valeur est élevée, plus la résolution dans l'espace réel (résolution radiale) est élevée. Afin d'obtenir une valeur de Q_{\max} élevée, il faut utiliser des rayonnements avec de courte longueur d'onde. Des sources des rayons X de laboratoire sont de plus en plus disponibles telles que l'argent ($\lambda=0,559 \text{ \AA}$) ou le molybdène ($\lambda=0,71073 \text{ \AA}$). Avec ces sources, les données de diffusion peuvent être collectées jusqu'à des valeurs de Q_{\max} de 21 \AA^{-1} (pour l'argent) et 17 \AA^{-1} (pour le molybdène). Ces valeurs de Q_{\max} correspondent à des résolutions radiales de $\Delta r = 0,15 \text{ \AA}$ et $0,18 \text{ \AA}$ respectivement. Cette résolution est fortement réduite lorsqu'on utilise la radiation K_{α} du cuivre, elle est dans ce cas seulement de $0,39 \text{ \AA}$. Ces exemples montrent clairement comment les valeurs de Q_{\max} obtenues avec différentes sources laboratoires disponibles, peuvent affecter la résolution radiale lors de l'analyse PDF.

Il est primordial dans les expériences de diffusion totale d'effectuer des mesures avec une haute précision afin de collecter des données dans une gamme de Q étendue. En général, ces expériences sont basées sur une stratégie de mesure similaire à celle de diffraction de poudre conventionnelle [16], [17]. Cependant, des exigences supplémentaires sont requises pour des mesures PDF avec une haute précision [4], [18]. En effet, les positions des pics de Bragg dans la mesure de diffusion totale des rayons X dépendent du choix de Q et par conséquent une mesure limitée peut affecter la détermination des paramètres de maille. En plus, il faut prendre en considération l'effet du changement de la longueur d'onde sur l'intensité diffusée. A titre d'exemple, pour un passage du molybdène à l'argent le signal diffusé devient progressivement dominé par le bruit à des valeurs élevées de Q , ce qui se traduit par une limitation de la plage angulaire exploitable pour la caractérisation de l'échantillon analysé. Le rapport signal / bruit peut être amélioré en utilisant une stratégie de collecte de données appropriée. Un bon compromis entre la résolution et les intensités diffractées plus élevées doit donc être trouvé pour optimiser les mesures PDF en fonction des caractéristiques de l'échantillon.

La calibration du dispositif expérimental utilisée dans ce travail de thèse (Figure II-12) a été réalisée en utilisant un échantillon de référence de la poudre de silicium standard (NIST SRM 640d, $a = 5,43123(8) \text{ \AA}$). La PDF expérimentale obtenue est représentée sur la Figure II-11. L'affinement de la PDF obtenues a été réalisé avec le programme *PDFGui* [14]. Les résultats

de l'affinement dans la région de r [0 - 30Å] sont ainsi présentés dans la Figure II-11. Le principe consiste à faire un affinement par moindres carrés en calculant l'écart entre la PDF expérimentale (G_{obs}) et la PDF calculée (G_{calc}) à partir du modèle structural du Silicium (Si-NIST) cristallin dont les paramètres sont reportés dans la base de donnée ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

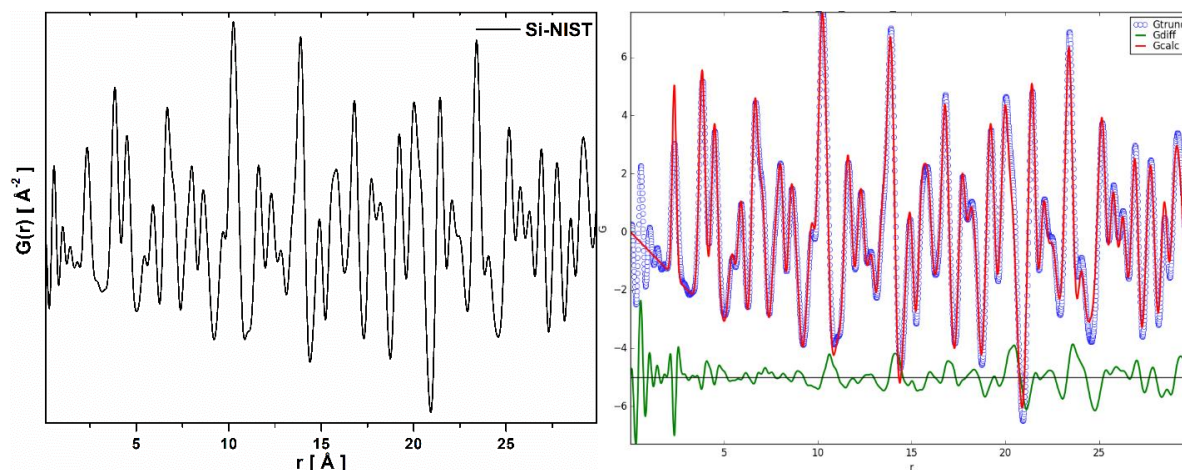


Figure II-11: A gauche : La PDF expérimentale du Silicium de NIST dans l'intervalle de r [0-30Å]. A droite: Résultats du fit de la PDF expérimentale obtenue à partir des données CRM2 : en bleu la PDF expérimentale, en rouge la PDF calculée et en vert la différence.

II.3.6.1 Les géométries de mesures

Les mesures de la diffusion totale peuvent être effectuées avec différentes géométries de diffractomètre à poudre telles qu'une géométrie en mode réflexion symétrique à plaque plate ou une géométrie en transmission. Des informations sur ces montages expérimentaux sont bien détaillées dans la littérature [19]. Le choix entre les deux configurations, en réflexion ou en mode transmission, dépend de l'échantillon étudié. En effet, il est préférable d'utiliser la géométrie de réflexion dans le cas des échantillons absorbants. Cependant, des précautions doivent être considérées lors de la préparation des échantillons dans le cas d'une géométrie en réflexion. A titre d'exemple, les échantillons doivent avoir une épaisseur et une densité uniformes. La surface des matériaux à analyser doit également être la plus plate et la plus lisse possible.

Dans le cas des échantillons transparents et peu absorbants, la géométrie en transmission favorise une diffusion plus importante particulièrement à hauts angles. Cette configuration est plus robuste que celle en mode réflexion pour les erreurs d'alignement, notamment à faibles angles. Pour ces considérations, la géométrie en transmission est souvent utilisée dans des mesures effectuées sur des lignes de lumière ayant une énergie élevée (synchrotrons, ...). Pour

des mesures PDF, il est important de collecter suffisamment de points avec un pas approprié au type de matériaux étudiés (cristallins, amorphes, nanoparticules, ...)

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons effectué des mesures sur des équipements laboratoire ainsi que des mesures synchrotrons.

Les premières expériences de diffusion totale des rayons X ont été réalisées avec le diffractomètre à poudres (X'pert PRO PANalytical) du laboratoire CRM2 en mode transmission (Figure II-12). Ce dispositif est composé d'une source émettant des rayonnements Mo K α de longueur d'onde $\lambda=0,71073$ Å et de miroirs de focalisation. Les données ont été collectées sur une plage angulaire de 2θ entre 2 et 150° correspondant à un vecteur de diffusion maximal Q_{\max} , de 17 Å $^{-1}$ et un Q_{\min} de $0,31$ Å $^{-1}$. Les échantillons ont été préparés dans des capillaires cylindriques de diamètre de 1mm. Les mesures ont été faites sous une tension de 45 kV et une intensité de 50 mA. Afin d'augmenter le rapport signal /bruit notamment à grands angles (grand Q), la stratégie de la mesure consiste à utiliser des temps variables de collecte en fonction de la région angulaire sondée [20]. Ainsi, trois intervalles angulaires ont été définis en doublant chaque fois le temps de mesure : les bas angles : $2^\circ \rightarrow 30^\circ$ (mesurés 2 fois), les moyens angles : $29.5^\circ \rightarrow 90^\circ$ (mesurés 4 fois) et les hauts angles : $89.5^\circ \rightarrow 150^\circ$ (mesurés 8 fois). Afin d'éviter les problèmes d'orientation préférentielle, on fait tourner le capillaire avec une vitesse de rotation constante durant toute l'expérience. Notons que le temps de collecte de données est assez long, 45 heures par échantillon.



Figure II-12: Diffractomètre à poudres (X'pert PRO PANalytical) du laboratoire CRM2, en mode transmission.

En général, des données avec des valeurs de Q_{\max} allant jusqu'à 30 \AA^{-1} sont requises pour des analyses PDF de haute précision. De telles données nécessitent l'utilisation des rayonnements avec des énergies élevées, d'où la nécessité des sources synchrotrons.

II.3.7 Mesures synchrotrons

L'émission des rayonnements synchrotrons par des accélérateurs circulaires a été observée pour la première fois en 1947 par le groupe de recherche General Electric [21], [22]. Depuis sa découverte, le rayonnement synchrotron est considéré comme un outil important pour la caractérisation des différents types de matériaux.

Le rayonnement synchrotron est un rayonnement électromagnétique émis par des particules chargées qui se déplacent à des vitesses relativistes sur une trajectoire déviée. Les électrons sont guidés par des champs magnétiques dans un anneau de stockage après être accélérés par un accélérateur linéaire et un accélérateur synchrotron. L'anneau de stockage est composé d'un certain nombre d'éléments magnétiques qui dirigent les électrons à travers d'aimants de déflexion tout au long de la trajectoire circulaire de l'anneau vers des sections droites. Ces sections contiennent des dispositifs d'insertion pour produire des champs magnétiques alternatifs qui définissent le trajet d'oscillation des électrons.

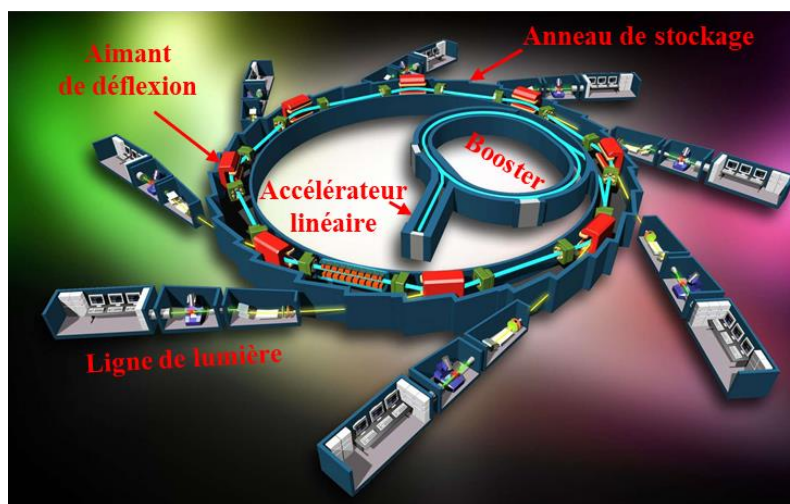


Figure II-13: Schéma du synchrotron Soleil qui illustre les différentes parties d'un synchrotron de troisième génération.

Chaque oscillation entraîne l'émission des rayonnements synchrotrons qui peuvent donc servir comme source de rayons X pour l'expérience. En choisissant le nombre, l'amplitude, la fréquence et la direction des oscillations, le rayonnement peut être adapté à des nombreuses applications différentes. Les sources synchrotrons de rayons X, qui présentent un intérêt pour

la diffraction sur poudres, sont les aimants de déflexion et les dispositifs d'insertion appelés onduleurs, et ayants leur champ magnétique dans la direction verticale, ce qui provoque une déviation des électrons dans le plan horizontal. Le rayonnement est donc polarisé linéairement avec la composante électrique située dans le plan de l'orbite du synchrotron. Les sources synchrotron produisent des flux de rayons X élevés avec des longueurs d'onde accordables. La gamme d'énergie de ces flux dépend de l'énergie de fonctionnement de l'anneau de stockage lui-même ainsi que des caractéristiques de la source de ligne de lumière et de l'optique, si elle possède par exemple un dispositif d'insertion tel qu'un onduleur.

Des énergies nominales (E_{nom}) élevées sont accessibles avec les sources de troisième génération, telles que le Synchrotron français Soleil ($E_{\text{nom}}=2.75$ GeV), l'ESRF (*European Synchrotron Radiation Facility*) à Grenoble ($E_{\text{nom}}=6$ GeV), l'APS (*Advanced Photon Source*) près de Chicago, USA ($E_{\text{nom}}=7$ GeV) et SPRING-8 (*Super Photon Ring-8*) près de Kobe au Japon ($E_{\text{nom}}=8$ GeV). Ces sources présentent une forte brillance et des grands flux de rayons X avec des énergies qui peuvent atteindre 100 KeV permettant ainsi de collecter des données jusqu'à des valeurs de Q_{max} très élevées, i.e. $> 50 \text{ \AA}^{-1}$.

Pour des mesures de diffraction sur poudres et de diffusion totale, l'utilisation des sources de rayons synchrotron présente plusieurs avantages par rapport aux sources de laboratoire. Le rayonnement synchrotron est extrêmement brillant et fortement collimaté dans le sens vertical, permettant la conception d'instruments de mesures avec d'excellentes résolutions angulaires (en 2θ) [17]. Un autre avantage considérable, l'accordabilité de la longueur d'onde. En effet, une valeur optimale de longueur d'onde peut être choisie pour des mesures particulières. Par exemple, la nécessité des courtes longueurs d'onde pour pénétrer à travers des échantillons absorbants, ou bien de s'accorder au seuil d'absorption d'un élément de l'échantillon pour exploiter le phénomène de la diffusion anormale.

En plus des sources de rayons X, l'utilisation des sources neutrons est considéré comme une technique complémentaire indispensable pour la caractérisation des matériaux par diffusion. Les neutrons pulsés peuvent être produits soit par un processus de spallation basé sur un accélérateur, soit en utilisant un hachoir mécanique à la source d'un réacteur.

Dans la méthode de spallation, des protons frappent une cible faite d'un métal lourd après être accélérés pour des hautes énergies. Suite à une telle forte collision, les protons secouent par spallation certains neutrons des noyaux de l'élément cible. Ce processus produit des neutrons rapides avec une énergie de plusieurs MeV. Ces neutrons seront ralentis par un modérateur,

généralement constitué de l'eau ou de méthane liquide ou de solide organique. Sur une source de spallation de neutrons, il est préférable de collecter les données en utilisant la méthode du temps de vol [23]. Cette méthode permet de superposer plusieurs diffractogrammes avec différentes résolutions, ce qui permet l'utilisation de la totalité du faisceau incident. Les sources de spallation de neutrons sont particulièrement utiles pour les mesures PDF, dû au flux important de neutrons épithermiques sous-modérés qui fournissent des informations importantes à Q élevé qui peut s'étendre jusqu'à $Q_{\max}=100 \text{ \AA}^{-1}$

II.3.7.1 Les configurations expérimentales

Dans ce travail de thèse, les mesures de diffusion totale des rayons X ont été réalisées sur deux lignes de lumière dans deux centres synchrotron; CRISTAL à Soleil, et ID31 à l'ESRF. Les échantillons ont été préparés dans des capillaires en Kapton de diamètre 1 mm. Les signaux indésirables dus à la diffusion de l'air et du capillaire vide ont été mesurés indépendamment dans les mêmes conditions et ont été soustraits des mesures de l'échantillon.

II.3.7.1.1 Mesures sur la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL

CRISTAL est une ligne de lumière du synchrotron SOLEIL. Elle est utilisée dans le domaine des rayons X durs. Les principaux projets de recherche réalisés sur cette ligne sont consacrés à l'étude des propriétés structurales de la matière condensée dans des conditions non ambiantes et à différentes échelles temporelles. La source de la ligne CRISTAL est un onduleur U20 sous vide avec 98 périodes de 20 mm, dans lequel, les électrons oscillent et donnent lieu à un rayonnement synchrotron ayant une gamme d'énergie de 5 à 30 keV.

Les données de diffusion totale des rayons X mesurées sur cette ligne de lumière ont été collectées en utilisant une radiation monochromatique avec une énergie, $E = 28,3988 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,43696 \text{ \AA}$). La Figure II-15 montre le diffractomètre 2-cercles utilisé sur cette ligne. Ce diffractomètre dédié aux mesures haute résolution est équipé d'un détecteur courbe constitué de 9 modules Dectris Mythen II. Il est très important de noter qu'avant les mesures de nos échantillons, nous avons mesuré dans un premier temps un échantillon de référence (LaB_6). Cette mesure nous permet de calibrer la longueur d'onde d'une part et d'autre part d'ajuster les réglages de la ligne de lumière (ouverture de fentes, taille faisceau, flux de photons, ...) et d'optimiser les conditions de mesures (voir Figure II-14).

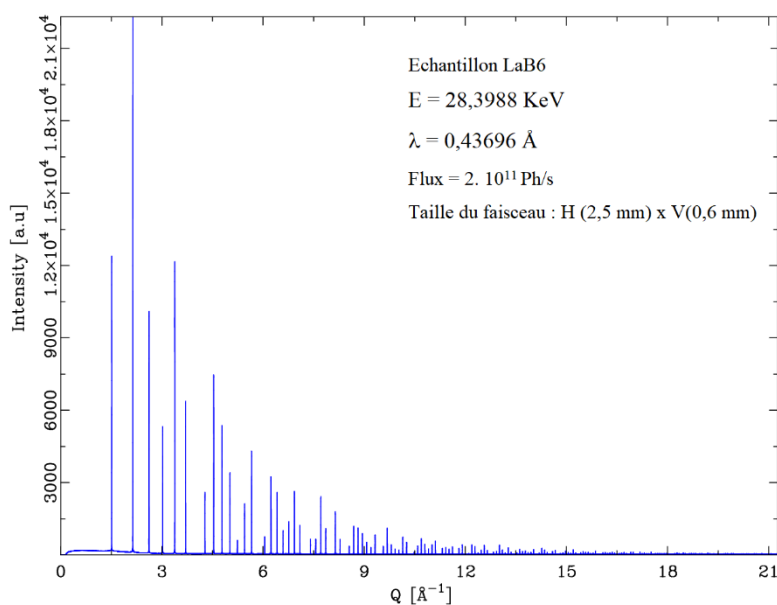


Figure II-14: Diagramme de diffusion mesuré sur l'échantillon de référence (LaB₆).

Les diagrammes de diffusion sont obtenus en moins d'une heure (35 minutes) par balayage angulaire jusqu'à $2\theta = 120^\circ$. La stratégie de mesure consiste à découper le domaine angulaire mesuré (120°) en trois zones. La première zone couvre la région $30^\circ \leq 2\theta \leq 60^\circ$ et la collecte des données a été réalisée avec un pas de 2° et un temps d'exposition de 15 secondes/pas. La seconde zone correspond à la région $60^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$. La mesure de cette région a été effectuée avec un pas de 1° et un temps d'exposition de 15 secondes/pas. Enfin, la troisième et la dernière région s'étale de $80^\circ \leq 2\theta \leq 100^\circ$. Le pas utilisé pour la collecte des données de cette région est de $0,5^\circ$ avec le même temps d'exposition que les zones précédentes (15 secondes/pas). Il est à noter que la position angulaire correspond au détecteur central.

Nous avons effectué des mesures en fonction de la température [295 K- 200 K] en utilisant la même stratégie décrite ci-dessus. Ces mesures ont été réalisées à l'aide d'un cryostat, et ont pour objectif l'analyse structurale des différentes phases observées par l'analyse thermique par DSC.

Le traitement des données expérimentales a été réalisé avec un programme dédié élaboré par les collègues de la ligne CRISTAL. A partir de la positions des modules du détecteur, le programme calcule à chaque pas, l'angle 2θ de chacun des pixels du détecteur. Puis il écrit l'intensité moyenne pour chaque angle 2θ du diagramme tous les 4 millièmes de degré (correspondant au pas de $50\mu\text{m}$ à 720mm) et calcule un écart type associé. La correction de champ plat (*flat field*) ainsi que l'élimination des pixels défectueux fournies par la société Dectris pour chaque module sont utilisées par défaut pendant la collecte et donc les intensités enregistrées sont déjà corrigées.

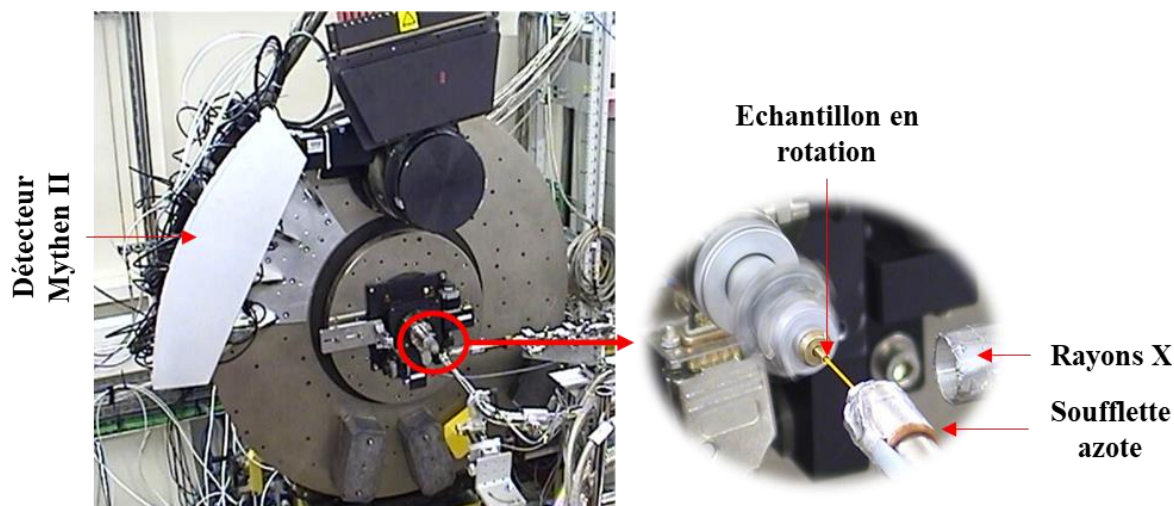


Figure II-15: Diffractomètre 2-cercles de la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL avec zoom sur l'échantillon.

A partir de ces mesures, nous avons pu collecter des données jusqu'à $Q_{\max} = 25 \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur donne lieu à des données PDF avec une résolution radiale de $\Delta r \sim 0,12 \text{ \AA}$.

II.3.7.1.2 Mesures sur la ligne de lumière ID31 à l'ESRF

En complément des mesures réalisées sur la ligne CRISTAL, nous avons effectué des mesures sur la ligne de lumière ID31 du synchrotron ESRF. Cette ligne utilise des rayons X à haute énergie, elle est dédiée aux études d'interface et de traitement des matériaux. ID31 propose une large gamme de techniques de caractérisation par rayons X. On peut citer la réflectivité, la diffraction aux petits et grands angles (en transmission et en réflexion) et des méthodes d'imagerie. La source de la ligne ID31 est un onduleur U20 sous vide avec une période de 14,5 mm. Ainsi, la conception de la ligne donne accès à un rayonnement synchrotron avec une large gamme d'énergie, 21 - 150 keV.

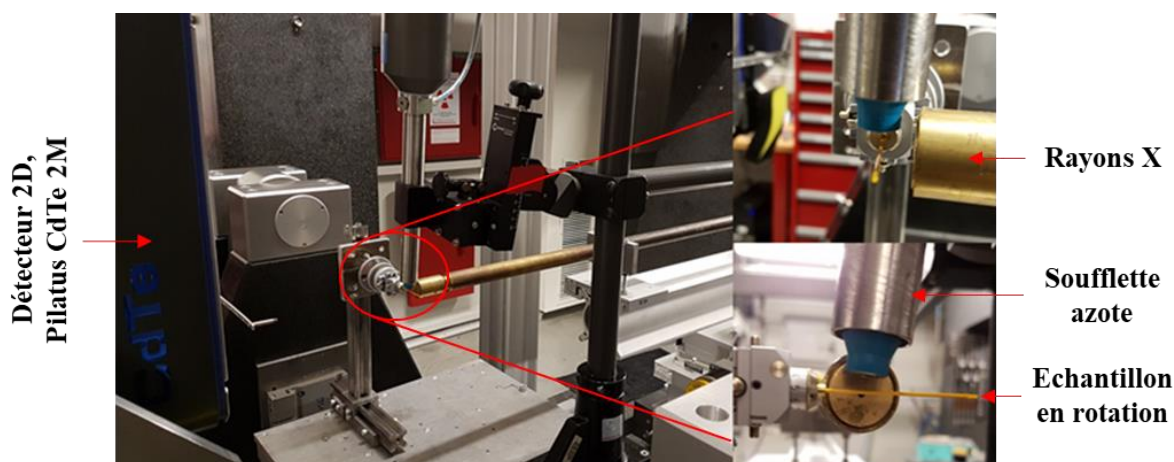


Figure II-16: Diffractomètre de la ligne de lumière ID31 à ESRF avec zoom sur l'échantillon.

Les expériences de diffusion totale des rayons X en fonction de la température, effectuées sur cette ligne de lumière ont été collectées en utilisant une radiation monochromatique avec une énergie, $E = 68,5 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,18099 \text{ \AA}$). Cette configuration permet de collecter des données jusqu'à $Q_{\text{max}} = 32 \text{ \AA}^{-1}$ et correspond à une résolution radiale de $\Delta r \sim 0,1 \text{ \AA}$.

Le détecteur de deuxième génération Pilatus-2M-CdTe (taille de pixel : 172×172 avec un nombre total de 1475×1679) à comptage de photons à haute énergie a été utilisé sur cette ligne. Contrairement aux données collectées sur CRISTAL, les données obtenues sur ID31 sont sous forme d'images bidimensionnelles. L'intégration a été effectuée avec PyFAI [24]. Ce logiciel se présente avec une interface graphique très pratique pour renseigner les différents paramètres de la configuration expérimentale utilisée. Le principe de l'intégration avec PyFAI est décrit dans la section suivante.

II.3.7.2 Intégration des données avec Python Fast Azimuthal Integration: PyFAI

Le logiciel PyFAI est un outil permettant de convertir les images 2D obtenues avec le détecteur Pilatus-2M-CdTe en diffractogrammes utilisables par les différents logiciels de calcul des diagrammes PDF. Cette conversion se fait suivant des étapes successives. La première étape nommée « calibration » consiste à déterminer la configuration et la géométrie de l'expérience (énergie, distance détecteur-échantillon, paramètres du détecteur, ...etc) par la mesure d'un échantillon de référence. Dans le cas de nos mesures nous avons utilisé l'oxyde de cérium CeO_2 .

Lors de cette procédure de calibration, six paramètres sont à déterminer: la distance détecteur-échantillon, 2 coordonnées pour définir le point d'incidence normale, 3 paramètres pour définir l'orientation du détecteur (rotation du détecteur par rapport aux trois axes (directions principales)). Ces informations seront toutes enregistrées dans un fichier "*.poni" qui sera utilisé dans la procédures d'intégration (Figure II-17).

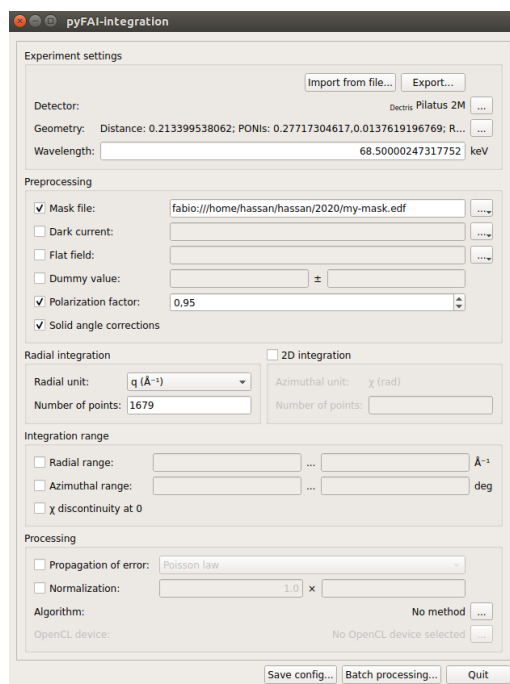


Figure II-17: Interface graphique utilisée pour le processus d'intégration avec PyFAI.

Pour démarrer la procédure de calibration, on a besoin de plusieurs images collectées avec le calibrant CeO_2 , de l'énergie ou la longueur d'onde du faisceau, ainsi que des informations sur le détecteur utilisé (type, taille de pixel, ...). Il est à noter qu'il est possible de moyenner plusieurs images d'un même échantillon afin d'améliorer la statistique. Dans le cadre de notre travail, nous avons moyenné 6 images en une seule comme le montre la Figure II-18.

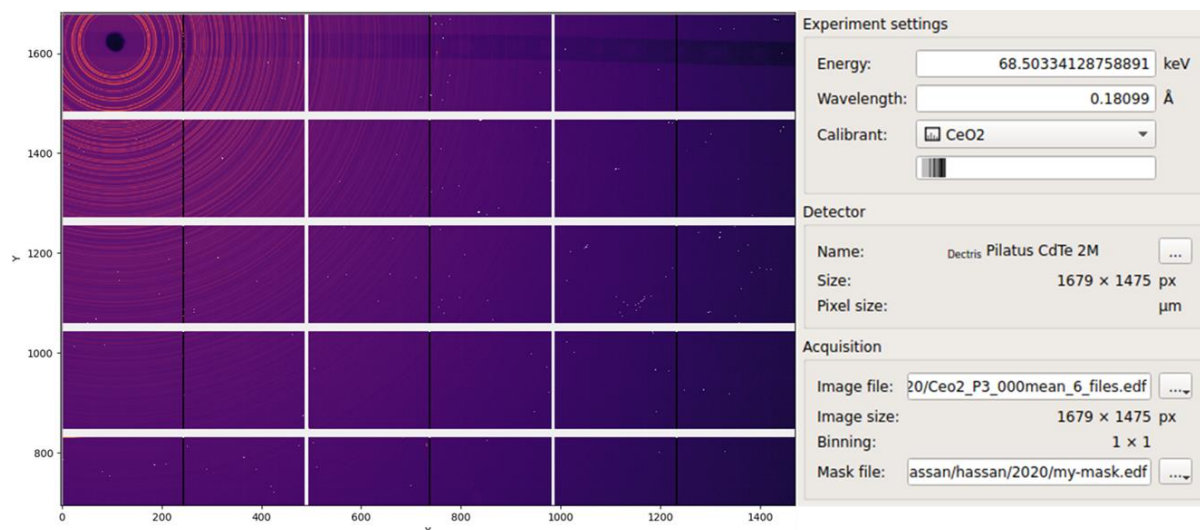


Figure II-18: Image de diffusion de l'échantillon de référence CeO_2 avec la configuration expérimentale.

Comme la plupart des logiciels de traitement d'images de diffraction, PyFAI permet la définition des détecteurs bidimensionnels avec une taille de pixel constante. En revanche cette

approche n'est pas suffisante pour tous les détecteurs, notamment les détecteurs couplés à plusieurs modules comme le détecteur Pilatus-2M-CdTe utilisé dans ce travail. Ce type de détecteur présente des espaces entre les modules et par conséquent il nécessite des masques de données spécifiques. Les détecteurs à couplage optique doivent également être corrigés pour les petits déplacements spatiaux, souvent appelés distorsion géométrique. C'est pourquoi les détecteurs ont besoin des descriptions plus complexes qu'un simple et unique paramètre comme la taille des pixels. La Figure II-18 montre que le détecteur utilisé dans ce travail présente des pixels défectueux (saturés, sans réponse, ...), des écarts entre les modules ainsi que le reflet du « *beamstop* ». Il est donc nécessaire de masquer ces zones afin de ne pas altérer les intensités mesurées. Cette démarche consiste à utiliser des masques appropriés à chaque configuration expérimentale. La Figure II-19 illustre le masque que nous avons utilisé.



Figure II-19: Image de diffusion avec le masque utilisé pour les mesures de diffusion sur ID31.

Ensuite, il faut définir les anneaux de Debye-Scherrer en identifiant un groupe de points appartenant au même anneau. Chaque groupe de points est attribué à un numéro d'anneau et est associé à une valeur d'espacement d , donc une valeur théorique 2θ . La Figure II-20 montre un exemple de groupes de points sélectionnés pour définir les différents anneaux.

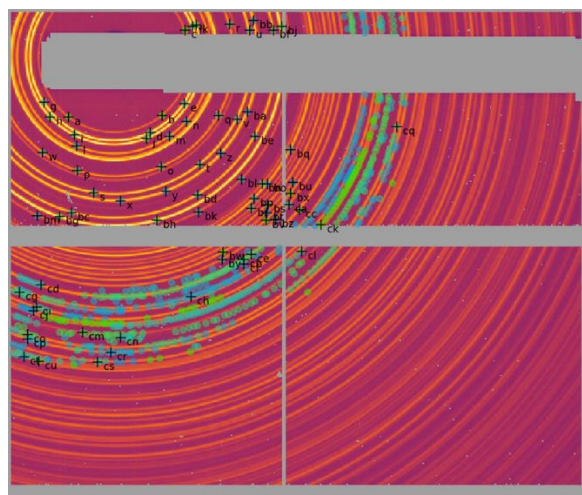


Figure II-20: Anneaux de Debye-Scherrer définis avec les différents groupes de pics sélectionnés.

Un affinement par moindres carrés est ensuite effectué sur la différence entre les positions de points observés et celles attendues pour le calibrant CeO_2 . Ainsi, nous pourrions déterminer les 6 paramètres décrivant la géométrie du détecteur. L'optimisation des paramètres se fait par une programmation séquentielle par moindres carrés (*Sequential Least Squares Programming, implemented in `scipy.optimize.slsqp` from SciPy*). La fonction de coût est la somme du carré de la différence entre les valeurs 2θ attendues et calculées pour les différents points. Il est important de noter que cette somme dépend du nombre de points sélectionnés.

Comme mentionné avant, la géométrie de l'expérience sera définie dans un fichier (*.poni). Elle est représentée par la position du détecteur dans l'espace, en considérant la position de l'échantillon comme origine, plus précisément, la position où le faisceau croise l'axe principal du diffractomètre. La position du détecteur est décrite par 6 paramètres dans l'espace: 3 translations et 3 rotations. Pour les détecteurs fortement inclinés, le centre du faisceau est mal défini. En effet, pyFAI ne le considère pas directement, et une projection orthogonale de l'origine de l'échantillon sur la surface du détecteur appelée PONI (Point Of Normal Incidence) sera considérée.

Pour les détecteurs non planaires, le PONI est défini dans le plan $z = 0$ dans le système de coordonnées du détecteur. Poni1 et Poni2 sont des paramètres de distance, définis en mètres, le long des axes y et x du détecteur respectivement. La distance échantillon-détecteur est ainsi définie permettant l'indépendance entre ces paramètres et la taille de pixels du détecteur.

De même, rot1, rot2 et rot3 sont des paramètres de rotation, exprimés en radians, selon les 3 axes de coordonnées, vertical, horizontal, et suivant la direction du faisceau incident respectivement.

Finalement, la validation de la géométrie est une étape essentielle, les raies correspondantes aux différents anneaux de diffraction attendus pour le calibrant sont superposées avec l'image mesurée. Ces lignes devraient être en très bon accord avec les anneaux mesurés. L'erreur moyenne par point de contrôle ($\delta(2\theta)$ en radian) est analysée et offre ainsi une mesure quantitative de la qualité relative de l'ajustement pour un rapport setup/expérience similaire. Cette étape permet de déterminer la précision de la position du PONI. La Figure II-21 montre l'intensité diffusée en fonction de 2θ pour le calibrant CeO_2 , obtenue après le processus d'intégration des images mesurées par le logiciel PyFAI.

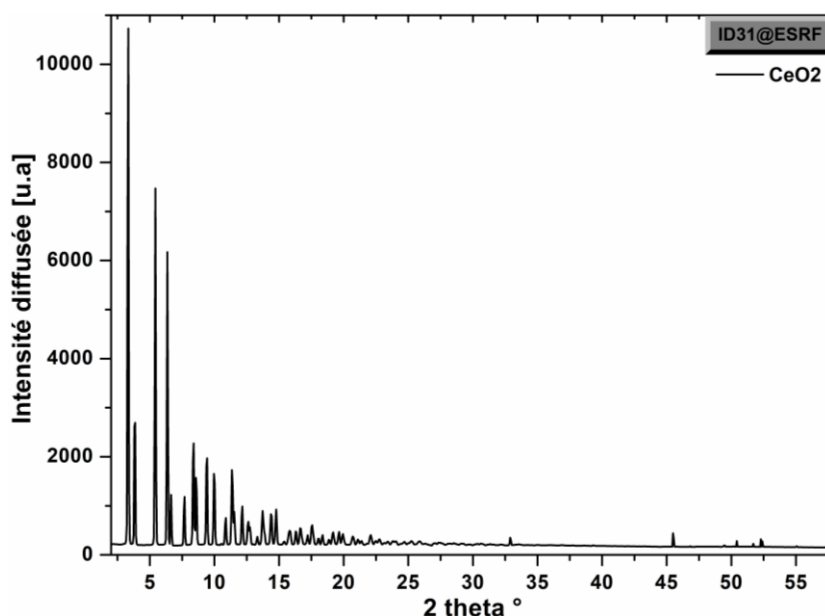


Figure II-21: Intensité diffusée par le calibrant CeO_2 obtenue avec pyFAI.

Après la validation de la procédure de calibration, nous avons intégré l'ensemble des images collectées pour les différents échantillons étudiés dans le cadre de ce travail en utilisant l'interface graphique du logiciel PyFAI. La procédure d'intégration des images collectées consiste à utiliser tous les paramètres décrivant la configuration expérimentale utilisée (fichier *.poni), le masque prédéfini dans la procédure de calibration, le facteur de polarisation, le format ainsi que le nombre de points correspondant au fichier de sortie.

II.3.8 Calcul de la PDF expérimentale avec le logiciel PDFgetX2

Les données collectées lors d'une expérience de diffusion des rayons X sont soumises à divers effets d'instrument et d'échantillon. Ces effets doivent être correctement corrigés afin d'extraire la fonction de structure $S(Q)$. Nous avons donc utilisé le programme PDFgetX2 [10] afin de corriger ces effets et de traiter les données de diffusion obtenues. Dans cette partie nous présentons une brève description de l'utilisation de ce programme avec les différents points de fonctionnement.

Le point de départ du programme PDFgetx2 consiste à définir les données de diffusion $I(Q)$ ou $I(2\theta)$ de l'échantillon et du bruit de fond si présent, ainsi que la configuration expérimentale des mesures (i.e. la longueur d'onde des rayons X utilisés, le facteur de polarisation, ...) (Figure II-22). Dans ce travail de thèse, nous avons considéré le capillaire vide en tant que bruit de fond afin de calculer les fonctions de distribution de paires totales réduites (PDF de l'eau massique et de la silice). Nous avons soustrait la silice sèche afin de calculer les fonctions de distribution de paires différentielles (d-PDF de l'eau confinée).

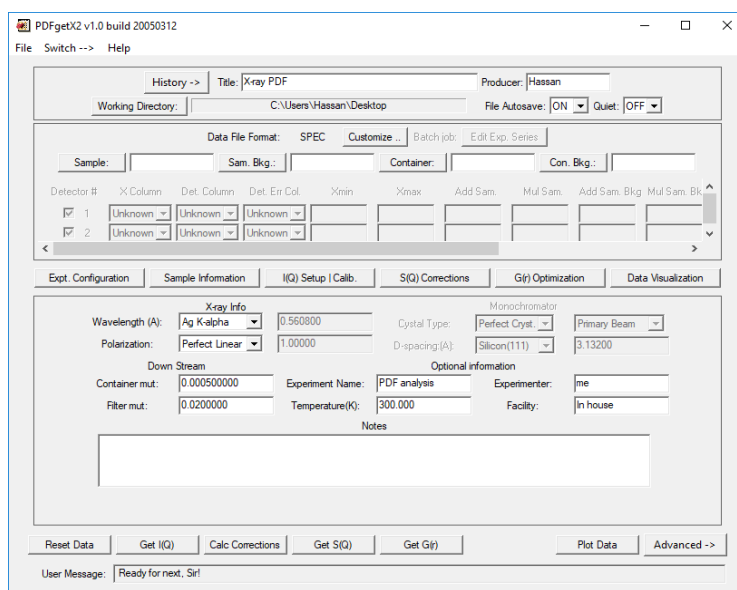


Figure II-22: Interface graphique du programme PDFgetX2.

Ensuite nous avons défini la composition chimique de l'échantillon mesuré (i.e. $2H+O$ pour le calcul de la d-PDF de l'eau confinée) ainsi que la géométrie de cet échantillon. Pour toutes les mesures que nous avons effectuées, les échantillons ont été mesurés dans un capillaire cylindrique avec un diamètre de 1 mm.

Une fois que la configuration expérimentale ainsi que la géométrie de l'échantillon ont été définies, nous avons corrigé l'intensité diffusée afin de calculer la fonction de structure $S(Q)$. Dans cette section, nous avons appliqué les différentes corrections requises, dont l'absorption

de l'échantillon, la polarisation des rayons X, l'intensité Compton indésirable, ainsi que la diffusion multiple. En plus, la normalisation par le facteur de diffusion atomique moyen $\langle f \rangle$, et l'application de la fonction de lissage Lorch se font dans cette section. Notons que d'autres corrections sont accessibles et sont nécessaires uniquement dans des situations particulières.

Le calcul de la fonction de distribution de paires se fait par une transformée de Fourier sinus du facteur de structure $S(Q)$. Pour cela, nous avons défini la plage de cette transformation de Fourier et la plage de r pour la fonction de distribution de paires $G(r)$.

Une fois que les informations requises sont toutes définies, nous avons traité les données en appliquant les corrections définies et en soustrayant la contribution du bruit de fond. Cette étape donne accès aux valeurs de Q_{\min} et Q_{\max} qui doivent être définies avec prudence puisqu'elles sont liées directement à la description structurale des matériaux étudiés. En effet, Il est important de définir un Q_{\max} élevé afin de minimiser les ondulations de terminaison. Cependant, une valeur élevée de Q_{\max} peut être à l'origine des oscillations parasites dues à la troncature de Fourier. De même, Q_{\min} , fournit des informations sur les formes et les distributions de la taille des particules. Les valeurs de Q_{\min} et Q_{\max} utilisées pour les calculs des PDFs de différents échantillons sont présentées dans le Tableau C-1 en annexe C.

Un facteur principal auquel il faut apporter une attention particulière dans le traitement des fonctions de distribution de paires différentielles, c'est le facteur d'échelle de l'échantillon et du bruit de fond. L'ajustement de ce facteur est nécessaire dans le cadre de ce travail surtout pour les échantillons avec un faible taux de remplissage de l'eau dans les pores. En effet, beaucoup des tentatives doivent être essayées afin de soustraire correctement la contribution de la matrice sèche. Il est donc important de trouver un bon compromis entre les valeurs de Q_{\max} et celles des facteurs d'échelle afin de réduire le plus possible la contribution de la matrice sèche et les oscillations non-physiques. Pour chaque essai, il faut suivre la variation de la fonction de structure ainsi que la fonction de distribution de paires résultante. Le résultat final est validé par l'examen des différents aspects des diagrammes PDFs obtenus tels que : les oscillations parasites, les largeurs des pics, l'amortissement de la PDF, ...

A partir de ces analyses, nous pouvons également extraire des informations concernant les longueurs de corrélation des échantillons étudiés, les résultats sont présentés dans la Figure C-1 en annexe C.

Bibliographie

- [1] G. W. H. Höhne, W. Hemminger, et H.-J. Flammersheim, « Types of Differential Scanning Calorimeters », in *Differential Scanning Calorimetry*, Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1996, p. 7-20.
- [2] P. Claudy, *Analyse calorimétrique différentielle: Théorie et applications de la d.s.c.* Paris; Londres: Editions TEC & DOC : Lavoisier, 2005.
- [3] A. Guinier, *X-ray diffraction in crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies.* New York: Dover, 1994.
- [4] I.-K. Jeong, R. H. Heffner, M. J. Graf, et S. J. L. Billinge, « Lattice dynamics and correlated atomic motion from the atomic pair distribution function », *Physical Review B*, vol. 67, n° 10, mars 2003, doi: 10.1103/PhysRevB.67.104301.
- [5] Th. Proffen, S. J. L. Billinge, T. Egami, et D. Louca, « Structural analysis of complex materials using the atomic pair distribution function — a practical guide », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 218, n° 2, janv. 2003, doi: 10.1524/zkri.218.2.132.20664.
- [6] K. Page *et al.*, « Direct observation of the structure of gold nanoparticles by total scattering powder neutron diffraction », *Chemical Physics Letters*, vol. 393, n° 4-6, p. 385-388, août 2004, doi: 10.1016/j.cplett.2004.05.107.
- [7] T. Egami et S. J. L. Billinge, *Underneath the Bragg peaks: structural analysis of complex materials*, Second edition. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [8] E. Lorch, « Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 2, n° 2, p. 229-237, févr. 1969, doi: 10.1088/0022-3719/2/2/305.
- [9] A. K. Soper et E. R. Barney, « On the use of modification functions when Fourier transforming total scattering data », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 45, n° 6, p. 1314-1317, déc. 2012, doi: 10.1107/S002188981203960X.
- [10] X. Qiu, J. W. Thompson, et S. J. L. Billinge, « PDFgetX2 : a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 37, n° 4, p. 678-678, août 2004, doi: 10.1107/S0021889804011744.
- [11] R. B. Neder et T. Proffen, *Diffuse scattering and defect structure simulations: a cook book using the program DISCUS*. Oxford: Oxford University Press, 2008.
- [12] I.-K. Jeong, T. Proffen, F. Mohiuddin-Jacobs, et S. J. L. Billinge, « Measuring Correlated Atomic Motion Using X-ray Diffraction », *The Journal of Physical Chemistry A*, vol. 103, n° 7, p. 921-924, févr. 1999, doi: 10.1021/jp9836978.
- [13] Th. Proffen et S. J. L. Billinge, « PDFFIT , a program for full profile structural refinement of the atomic pair distribution function », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 32, n° 3, p. 572-575, juin 1999, doi: 10.1107/S0021889899003532.
- [14] C. L. Farrow *et al.*, « PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, n° 33, p. 335219, août 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/33/335219.

- [15] B. H. Toby et T. Egami, « Accuracy of pair distribution function analysis applied to crystalline and non-crystalline materials », *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography*, vol. 48, n° 3, p. 336-346, mai 1992, doi: 10.1107/S0108767391011327.
- [16] V. K. Pecharsky et P. Y. Zavalij, *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*, 2. ed. New York, NY: Springer, 2009.
- [17] R. E. Dinnebier et S. J. L. Billinge, Éd., *Powder diffraction: theory and practice*. Cambridge: Royal Society of Chemistry, 2008.
- [18] V. I. Korsunskiy, R. B. Neder, A. Hofmann, S. Dembski, C. Graf, et E. Rühl, « Aspects of the modelling of the radial distribution function for small nanoparticles », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 40, n° 6, p. 975-985, déc. 2007, doi: 10.1107/S0021889807038174.
- [19] H. P. Klug et L. E. Alexander, *X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials*, 2d ed. New York: Wiley, 1974.
- [20] K.-Y. Hsieh, « Étude multi-échelle des changements structuraux et leur influence sur les propriétés optiques de complexes photoactifs encapsulés dans des matrices mésoporeuses », Université de Lorraine, 2013.
- [21] H. C. Pollock, « The discovery of synchrotron radiation », *American Journal of Physics*, vol. 51, n° 3, p. 278-280, mars 1983, doi: 10.1119/1.13289.
- [22] A. Lodini et T. Baudin, *Rayonnement synchrotron, rayons X et neutrons au service des matériaux: analyse des contraintes et des textures*. Les Ulis: EDP Sciences, 2013.
- [23] B. Buras et J. Leciejewicz, « A New Method for Neutron Diffraction Crystal Structure Investigations », *physica status solidi (b)*, vol. 4, n° 2, p. 349-355, 1964, doi: 10.1002/pssb.19640040213.
- [24] J. Kieffer et D. Karkoulis, « PyFAI, a versatile library for azimuthal regrouping », *Journal of Physics: Conference Series*, vol. 425, n° 20, p. 202012, mars 2013, doi: 10.1088/1742-6596/425/20/202012.

Chapitre III

Approche de simulation empirique

| | |
|---|-----------|
| Chapitre III | |
| Approche de simulation empirique..... | 75 |
| III.1 Empirical Potential Structure Refinement : EPSR..... | 75 |
| III.2 La méthode Monte Carlo | 76 |
| III.3 Energie potentielle du système..... | 78 |
| III.4 Le Potentiel de référence..... | 80 |
| III.5 Le Potentiel empirique | 81 |
| III.6 La distribution uniforme des atomes | 83 |
| III.7 Exemples d'applications d'EPSR..... | 84 |
| Bibliographie | 87 |

Chapitre III

Approche de simulation empirique

III.1 Empirical Potential Structure Refinement : EPSR

De nombreuses études théoriques ont été effectuées afin d'étudier l'effet de confinement sur des nanomatériaux (liquides, ...). Ces études sont basées sur la dynamique moléculaire [1], [2], les calculs DFT [3], [4], les simulations Monte Carlo [5] et Monte Carlo inverse [6]. En 1996, une étude basée sur le développement d'une approche de simulation Monte Carlo a été effectuée pour la caractérisation des liquides et des matériaux désordonnés [7]. Cette approche est couplée avec des calculs empiriques basés sur des données de diffraction de rayons X et/ou de neutrons. Elle a une interface appelée *EPSR (Empirical Potential Structure Refinement)* qui a été introduite par Soper [7]–[9] et est aujourd'hui développée par le groupe des matériaux désordonnés de la source de spallation britannique de neutrons (ISIS).

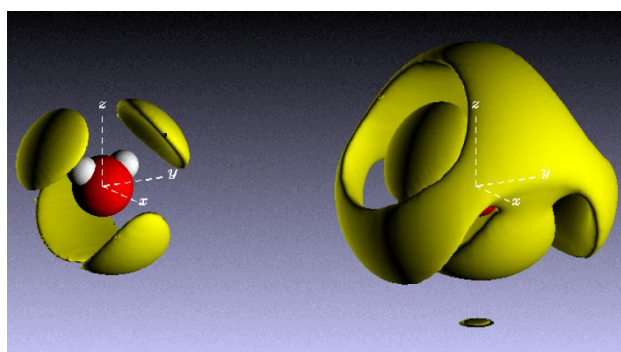


Figure III-1: Exemple d'illustration pour le logiciel EPSR.

EPSR a été développé à partir des simulations Monte Carlo inverse (RMC) [10]. Les premiers travaux avec EPSR ont été effectués sur des systèmes moléculaires et amorphes [11]–[13]. *EPSR* est essentiellement basé sur une simulation Monte Carlo standard qui applique des conditions de minimisation sur l'énergie du système liée aux déplacements atomiques.

La différence majeure entre les deux simulations, RMC et EPSR, est la condition définie pour accepter ou rejeter un mouvement atomique. Dans le cas de RMC, cette condition est basée sur

le terme χ^2 qui définit dans quelle mesure la fonction de distribution partielle de paires simulée $g(r)$, correspond à celle de données $g^D(r)$. En considérant $\varepsilon(r)$ l'erreur supposée sur les données, l'expression de χ^2 est donnée par :

$$\chi^2 = \sum_r \left(\frac{g(r) - g^D(r)}{\varepsilon(r)} \right)^2$$

Cependant, dans le cas de EPSR, le choix sur les mouvements atomiques est basé sur l'énergie du système et non pas sur χ^2 . Ce choix permet de couvrir un espace de phase plus large, et la simulation sera moins susceptible de se bloquer dans une configuration locale.

Il existe trois potentiels principaux dans la méthode EPSR. Un potentiel harmonique intramoléculaire qui est utilisé pour définir et maintenir la géométrie moléculaire. Un potentiel intermoléculaire de référence qui définit le point de départ de la simulation afin d'amener le système dans une configuration réaliste. Une perturbation, appelée potentiel empirique, est ensuite ajoutée au potentiel de référence pour diriger la simulation dans la configuration la plus proche des données expérimentales.

D'autres paramètres qu'il faudra prendre en considération sont ceux des mouvements atomiques (déplacement et rotation). Dans *EPSR*, quatre types de mouvements atomiques peuvent être distingués, à savoir : *(i)* les déplacements atomiques individuels au sein de molécules, *(ii)* translations de molécules, *(iii)* rotations de molécules, *(iv)* rotation de chaînes latérales moléculaires spécifiques. En conséquence, si une molécule n'a qu'un seul atome, seul le deuxième mouvement peut être appliqué.

III.2 La méthode Monte Carlo

La méthode Monte Carlo est une technique fréquemment utilisée en sciences de matériaux pour l'étude des systèmes relativement grands dans un temps de calcul raisonnable. Elle permet le calcul d'une valeur numérique en utilisant des procédés aléatoires, c.à.d. des techniques probabilistes. Elle consiste à générer une série de configurations liées par des mouvements arbitraires exécutés de manière stochastique [14].

Au cœur de toutes les simulations Monte Carlo, il existe des générateurs de nombres aléatoires qui conduisent à la génération de ces configurations. Les nombres fournis par ces générateurs doivent être issus d'une distribution uniforme. En plus, les suites de nombres ne doivent pas être corrélées entre elles. Un exemple simple pour mieux comprendre cette méthode, c'est le

APPROCHE DE SIMULATION EMPIRIQUE

calcul de la valeur de π en se basant sur un quart d'un cercle unitaire inscrit dans un carré (Figure III-2).

Un point P a été placé un grand nombre de fois dans ce carré. Pour chaque tentative, les coordonnées (x, y) de P sont générées par deux nombres aléatoires indépendants choisis à partir d'une distribution uniforme entre 0 et 1. La distance entre chaque point et l'origine est ensuite calculée par la relation : $r = \sqrt{x^2 + y^2}$. Si cette distance est inférieure ou égale à 1, le point appartient au quart du cercle de centre $(0,0)$ et de rayon 1 (zone bleue) et la tentative est comptée. Dans la cas inverse, le point est dans la région orange et l'essai est rejeté. Si on note « n » le nombre des points inscrits à l'intérieur du quart de cercle (zone bleue), et « N » le nombre des tentatives exécutées (nombre de points dans les deux zones, bleue et orange), la valeur de π peut être calculée par l'expression :

$$\frac{n}{N} = \frac{\pi}{4} = \text{Rapport de l'aire du quart du cercle et du carré l'englobant}$$

$$\pi = \frac{4 \times \text{la surface du quart de cercle}}{\text{la surface du carré}} = \frac{4 \times n}{N}$$

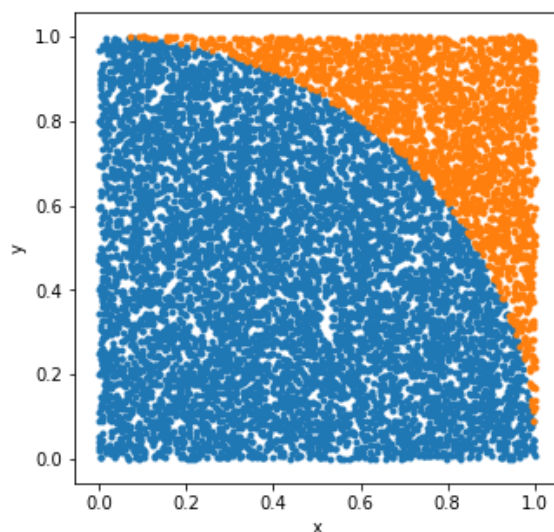


Figure III-2: Calcul de π par la méthode Monte Carlo

Pour un système physique, l'acceptation ou le rejet d'un mouvement (mouvements atomiques) se font le plus souvent suivant les conditions de Metropolis [15]. Suite à un mouvement atomique, si l'écart de l'énergie potentielle du système $\Delta U = U_{\text{après}} - U_{\text{avant}}$ est négatif, le mouvement est accepté. Alors que, si cet écart est positif, le mouvement est accepté avec une probabilité de:

$$\exp\left[-\frac{\Delta U}{kT}\right]$$

k et T représentent respectivement la constante de Boltzmann et la température absolue. Cette procédure simple garantit le fonctionnement du système le long d'une chaîne de Markov et permet l'accès sur un large volume de l'espace de phase disponible [16].

Pour les mouvements intramoléculaires, seul le changement de l'énergie potentielle intramoléculaire, ΔU_{intra} , est utilisé pour accepter ou rejeter le mouvement. Par conséquent, la probabilité d'acceptation d'un mouvement intramoléculaire est basée sur la valeur :

$$\exp [-\Delta U_{intra}]$$

Pour les mouvements des molécules entières, le facteur thermique de Boltzmann habituel est utilisé hors des énergies potentielles intermoléculaires. En principe, de tels mouvements ne devraient pas impliquer le mouvement des atomes au sein de la molécule. Cependant, les erreurs d'approximation peuvent s'accumuler suite à un certain nombre de mouvements, pour cela le potentiel intramoléculaire sera inclus dans le calcul de l'écart de l'énergie totale. Ainsi, la probabilité d'acceptation d'un mouvement dans ce cas est basée sur la valeur :

$$\exp \left[- \left\{ \Delta U_{intra} + \frac{1}{kT} (\Delta U_{Ref} + \Delta U_{Emp}) \right\} \right]$$

Où ΔU_{intra} ne devrait normalement apporter qu'une petite contribution à la différence de l'énergie totale avant et après le mouvement.

III.3 Energie potentielle du système

Dans le cadre de EPSR, le potentiel total du système est composé de deux termes principaux : le potentiel de référence (U_{Ref}), et le potentiel empirique (U_{Ep}).

$$U = U_{Ref} + U_{Ep} \tag{III-1}$$

Les paramètres de U_{Ref} sont affinés tout au long de la simulation. U_{Ref} prend une forme standard (p.ex. Lennard-Jones) formée par des paramètres qui peuvent être extraits de la littérature. En effet, au début de la simulation, c'est U_{Ref} qui est à l'origine de la formation des molécules et la création de la boîte de simulation dans un état proche de la phase du système étudié (à savoir les géométries moléculaires, pas de chevauchement atomique, etc.). Quant au terme U_{Ep} , il permet de guider les mouvements atomiques et moléculaires dans des directions donnant lieu à la représentation la plus proche des données expérimentales.

Ces potentiels sont par définition des potentiels d'interactions de paires [7]. En effet, chaque composant est exprimé en fonction des termes liés à la séparation d'atomes et de molécules individuels. Ainsi les différents types d'atomes sont associés aux potentiels d'interactions

APPROCHE DE SIMULATION EMPIRIQUE

différents, et l'énergie potentielle entre des atomes de types α et β séparés par la distance r est donnée par :

$$U_{\alpha\beta} = U_{\alpha\beta}^{Ref}(r) + U_{\alpha\beta}^{Ep}(r) \quad (\text{III-2})$$

L'énergie potentielle totale du système est donnée par :

$$U = \frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} U_{\alpha(i)\alpha(j)}(r_{ij}) \quad (\text{III-3})$$

avec, r_{ij} : distance entre les atomes i et j . $\alpha(i)$: type de l'atome i . Le facteur $1/2$ évite le double comptage de paires d'atomes.

L'énergie et la pression du système étudié sont calculées dans *EPSR* sous forme de quantités structurales, ce qui permet de savoir si la géométrie du système est raisonnable. Si la pression est extrêmement positive, cela signifie généralement qu'il existe un chevauchement atomique important quelque part dans le système due probablement au choix des paramètres utilisés. Dans le cas inverse, si la pression est fortement négative, cela signifie que le système essaie de s'effondrer sur lui-même, alors il y a beaucoup d'espaces vides dans la structure et une augmentation de la diffusion à faible Q est prévue. Dans notre étude, la pression initiale du système est extrêmement élevée révélant un chevauchement atomique due à la distribution initiale aléatoire des atomes et des molécules. L'affinement de U_{ref} avec des contraintes nécessaires définies, diminue progressivement la pression, ce qui est dû à la relaxation du système.

Le potentiel empirique (*PE*) ne peut pas être calculé pour une valeur de $r > \sim r_{max}$, en effet, l'énergie potentielle ne peut pas être corrigés pour des grandes valeurs de r . En plus, les corrections à des telles distances élevées prennent beaucoup du temps sans vraiment modifier la configuration locale des atomes [17]. En effet, au lieu d'une correction précise à longue distance, la partie non Coulombienne du potentiel de référence est tronquée de manière régulière par une fonction appropriée de la forme [8]:

$$T(r) = \begin{cases} 1 & r < r_{minpt} \\ 0,5 \left[1 + \cos \pi \left(\frac{r - r_{minpt}}{r_{maxpt} - r_{minpt}} \right) \right] & r_{minpt} < r < r_{maxpt} \\ 0 & r > r_{maxpt} \end{cases} \quad (\text{III-4})$$

Où r_{minpt} est le point où la fonction de troncature est inférieure à 1 et r_{maxpt} est le point où elle tombe à 0.

Pour les potentiels de Coulomb, la méthode du « champ moléculaire local » pour la troncature du potentiel de Coulomb proposée par Chen et Weeks [18] est utilisée:

$$T_c(r) = \operatorname{erfc}\left(\frac{r}{\sigma_c}\right) \quad (\text{III-5})$$

Avec σ_c un paramètre de largeur à définir. Typiquement, σ_c représente le diamètre de la molécule la plus grande dans la boîte de simulation. En revanche, dans *EPSR*, pour limiter l'introduction des erreurs significatives, ce paramètre (σ_c) est ajusté à 3,5 Å [18]. Le terme *erfc* représente une fonction d'erreur complémentaire.

III.4 Le Potentiel de référence

Le potentiel de référence répertorié dans *EPSR* est similaire à ceux utilisés dans les simulations par dynamique moléculaire (DM). Par analogie avec la DM, la forme et les paramètres de ce potentiel peuvent être obtenus à partir des champs de force atomique de l'ensemble des composantes (atomes, molécules, ...) du système étudié. Le rôle de ce potentiel est de maintenir les molécules dans des configurations (formes et géométries) physiquement raisonnables. Ainsi, chaque distance intramoléculaire est caractérisée par une distance moyenne, $d_{\alpha\beta}$, et une largeur, $w_{\alpha\beta}$, et la structure intramoléculaire est établie en supposant que les atomes de chaque molécule interagissent à travers un potentiel harmonique. L'énergie intramoléculaire totale du système peut ainsi être présentée par l'expression suivante [13]:

$$U_{intra} = C \sum_i \sum_{\alpha\beta>\alpha} \frac{(r_{\alpha(i)\beta(i)} - d_{\alpha\beta})^2}{2w_{\alpha\beta}^2} \quad (\text{III-6})$$

Avec, $r_{\alpha(i)\beta(i)}$ la distance entre les atomes α et β dans la molécule i ,

$$w_{\alpha\beta}^2 = \frac{d_{\alpha\beta}}{\sqrt{\mu_{\alpha\beta}}} \quad (\text{III-7})$$

Avec $\mu_{\alpha\beta} = \frac{M_\alpha M_\beta}{(M_\alpha + M_\beta)}$ la masse réduite de la paire d'atomes α , β . M_α est la masse de l'atome α en unité de masse atomique. C , est une constante obtenue en comparant les facteurs de structure simulés et expérimentaux pour des grandes valeurs de Q . L'utilisation d'une fonction d'élargissement efficace, $w_{\alpha\beta}$, évite le besoin de spécifier et d'affiner les facteurs individuels de Debye-Waller pour chaque distance intramoléculaire. Bien qu'il s'agisse évidemment d'une approximation, l'attribution de facteurs de Debye-Waller individuels ne peut probablement pas être faite sans ambiguïté pour un liquide s'il existe plusieurs distances intramoléculaires à

affiner. La forme simplifiée choisie introduit toutefois un certain réalisme dans la fonction d'élargissement, à savoir que la largeur est liée à la masse effective de la paire d'atomes impliquée, ainsi que la force de la liaison ($\sim 1/d_{\alpha\beta}$) comme elle le serait dans la molécule réelle. La même valeur de C est utilisée pour toutes les températures, vu que le désordre du point zéro n'est pas fortement dépendant de la température. Les distances intramoléculaires utilisées pour les molécules d'eau sont : $d_{OH} = 0,976 \text{ \AA}$ et $d_{HH} = 1,550 \text{ \AA}$. Aucune dépendance significative de la température n'a été trouvée pour ces distances intramoléculaires [13].

La première étape pour effectuer une simulation dans *EPSR* consiste à construire un ensemble de molécules dont l'organisation structurale reproduit celle obtenue à partir des mesures expérimentales, principalement la diffraction des rayons X et/ou neutrons. Cette étape consiste dans un premier temps à définir les paramètres du potentiel de référence de chaque composant du système étudié. Ce potentiel de référence intermoléculaire est basé sur un potentiel de Lennard-Jones avec les charges effectives de Coulomb suivant la formule ci-dessous:

$$U_{\alpha\beta}(r_{\alpha_i\beta_j}) = 4\epsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{d_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i\beta_j}} \right)^n - \left(\frac{d_{\alpha\beta}}{r_{\alpha_i\beta_j}} \right)^6 \right] + \frac{q_{\alpha}q_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 r_{\alpha_i\beta_j}} \quad (\text{III-8})$$

Les termes α et β représentent les types d'atomes i et j respectivement. Pour N types d'atomes différents il y aura $N(N+1)/2$ paires d'interactions. Lorsque les types des deux atomes sont différents, le paramètre de profondeur de puits, $\epsilon_{\alpha\beta}$ (mesuré en kJ/mole) et le paramètre de plage $d_{\alpha\beta}$ (mesuré en \AA) sont définis par les règles de mélange habituelles de Lorentz-Berthelot en termes de valeurs pour les atomes individuels :

$$\epsilon_{\alpha\beta} = \sqrt{\epsilon_{\alpha}\epsilon_{\beta}} ; d_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(d_{\alpha} + d_{\beta}) \quad (\text{III-9})$$

Il est à noter que potentiel empirique est introduit lorsque la simulation avec le potentiel de référence atteint l'équilibre. C'est-à-dire que les fonctions de distribution et les facteurs de structure calculés deviennent stationnaires et ne changent plus au fur et à mesure que la simulation se poursuit. La procédure consiste à exécuter à nouveau la simulation en utilisant le potentiel de référence plus un potentiel de perturbation, extrait de la différence entre les facteurs de structure expérimentaux et simulés, jusqu'à atteindre un nouvel équilibre.

III.5 Le Potentiel empirique

Le potentiel empirique est basé sur les données expérimentales dans lesquelles il y a peut-être des artefacts associés au bruit statistique, et aux effets de troncature des données de diffraction

et de diffusion. Il est donc important de s'assurer que ce potentiel ne présente que des contributions physiques dans le processus de simulation. En pratique, cet objectif est assez difficile à atteindre et diverses méthodes permettant de générer le potentiel empirique (**PE**) ont été essayées. Parmi ces méthodes, celle qui se représente sous la forme d'une série de fonctions exponentielles de puissance (Poisson) semble avoir le plus de succès:

$$U_{Ep}(r) = KT \sum_i C_i p_{n_i}(r, \sigma_r) \quad (\text{III-10})$$

Avec,

$$p_n(r, \sigma) = \frac{1}{4\pi\rho\sigma^3(n+2)!} \left(\frac{r}{\sigma}\right)^n \exp\left[-\frac{r}{\sigma}\right] \quad (\text{III-11})$$

C_i sont des coefficients réels qui peuvent être positifs ou négatifs, σ_r est une fonction de largeur, et ρ est la densité atomique totale du système simulé. $p_n(r, \sigma)$ est une fonction qui représente un potentiel intermoléculaire, elle a tendance à varier rapidement avec r lorsque les distances sont courtes, et elle évolue légèrement pour des distances plus longues. Pour n élevé, cette fonction se rapproche d'une fonction gaussienne centrée sur $r = n\sigma$

Ces informations sont utilisées pour générer les valeurs de n_i dans l'Equation III-10. Un ensemble de valeurs de rayon, r_i , est sélectionné pour correspondre à la plage probable du potentiel empirique et les valeurs de n_i correspondant à ces rayons sont données par :

$$n_i = \frac{r_i}{\sigma_r} - 3 \quad (\text{III-12})$$

La fonction $p_n(r, \sigma)$ a une transformée de Fourier tridimensionnelle exacte dans l'espace réciproque Q :

$$\begin{aligned} P_n(Q, \sigma) &= 4\pi\rho \int P_n(r) \exp(iQ \cdot r) dr \\ &= \frac{1}{(n+2) (\sqrt{1+Q^2\sigma^2})^{n+4}} \left[2 \cos(n\alpha) + \frac{1-Q^2\sigma^2}{Q\sigma} \sin(n\alpha) \right] \end{aligned} \quad (\text{III-13})$$

Avec $\alpha = \arctan(Q\sigma)$. Par conséquent, dans *EPSR*, les coefficients C_i sont estimés directement à partir des données de diffraction (diffusion) en ajustant une série de la forme :

$$U_{Ep}(Q) = \sum_i C_i P_{n_i}(Q, \sigma_Q) \quad (\text{III-14})$$

aux données dans l'espace Q , puis les coefficients ainsi générés sont utilisés pour produire le potentiel empirique (U_{PE}) via Equation III-10.

Les valeurs de n_i dans Equation III-14 sont générées par une formule analogue à Equation III-12. Cela élimine le besoin d'effectuer une transformée de Fourier numérique des données de diffraction et élimine largement de nombreux problèmes associés au bruit dans les données et les ondulations de troncature.

L'utilisation des fonctions, telles que Equation III-11, aide à réduire le transfert des effets de troncature au potentiel empirique. Un autre degré de lissage dans le potentiel empirique dérivé peut être obtenu en définissant σ_r utilisé dans Equation III-10 comme étant supérieur à σ_Q dans Equation III-14 ($\sigma_r = f \cdot \sigma_Q$), généralement un facteur f de 4 est défini dans la version actuelle du programme [8]. Cela signifie que les valeurs de n_i dans Equation III-14 ne seront pas les mêmes que celles utilisées dans Equation III-10. Donc le programme n'utilise pas une reconstruction exacte des données pour générer le potentiel. L'effet principal de l'utilisation d'un facteur $f > 1$ est d'élargir la fonction reconstruite (Equation III-10) par rapport à ce qu'elle aurait pu être et ainsi de rendre le potentiel empirique plus lisse. Le changement de largeur produit très peu de distorsion perceptible de la fonction résultante. Typiquement l'utilisation de $\sigma_Q = 0,02 \text{ \AA}$ dans l'Equation III-14 donne des résultats satisfaisants, avec $\sigma_r = 0,08 \text{ \AA}$ dans l'Equation III-10 pour la reconstruction. On note que la forme fonctionnelle (Equation III-10) est telle que les gradients (forces) et les dérivés supérieurs du potentiel ont une expression analytique. Notons également qu'il est possible d'utiliser une représentation gaussienne pour le potentiel empirique, au lieu de cette représentation de Poisson. Une gaussienne tridimensionnelle a également une représentation exacte dans l'espace Q et r . Cependant, la largeur des fonctions gaussiennes n'augmente pas avec la distance, ce qui est utile lors de l'affinement de la structure d'un cristal, dans laquelle les corrélations à longue portée ne se désintègrent pas exponentiellement comme elles le font dans le cas des systèmes amorphes comme les liquides ou les verres.

III.6 La distribution uniforme des atomes

Pour un système infini, la fonction de distribution radiale $g(r)$ représente le rapport entre la densité locale des atomes à une distance r d'un atome à l'origine, $\rho(r)$, et la densité moyenne des atomes dans le système, ρ_{moy} , c'est-à-dire $g(r) = \rho(r) / \rho_{\text{moy}}$. Pour le système simulé, les atomes ne procèdent pas à l'infini, mais ils sont définis dans une boîte ayant une taille finie (supposons qu'on a une boîte cubique de côté D), bien qu'ils puissent se déplacer librement dans l'espace de la boîte. La « convention d'image minimale » [19] appliquée pour calculer

l'énergie et les fonctions de distribution radiales, stipulent qu'on est limité sur des distances inférieures à une distance $r_{\max} = 0,5 D$. Alors, on n'aura accès qu'à l'environnement local des atomes individuels et par conséquent nous n'aurons aucune information sur la périodicité à plus longue portée. Ainsi, une sphère de rayon r_{\max} est effectivement dessinée autour de chaque atome lors du calcul de $g(r)$. Cela fonctionne assez bien à condition que D soit choisi suffisamment grand pour que les fluctuations de la densité locale ($\rho(r)$) induites par un atome ou une molécule dans la boîte soient effectivement amorties pour $r > r_{\max}$.

En pratique, dans une telle simulation, le nombre d'atomes situés à une distance r d'un atome donné entre r et $r + \Delta r$ est compté, $N(r)$. Si les atomes sont uniformément répartis dans la boîte de simulation, cette distribution, appelée « distribution uniforme des atomes », serait simplement proportionnelle à r^2 tel que :

$$N_0(r) = 4\pi\rho r^2\Delta r \quad (\text{III-15})$$

Dans ce cas, $g(r) = N(r)/N_0(r)$, est la formule utilisée pour calculer $g(r)$ jusqu'à $r = r_{\max}$ dans *EPSR*.

En principe, il est possible de regarder la distribution des atomes au-delà de cette sphère, $r > r_{\max}$, en incluant effectivement tous les atomes dans la boîte de simulation. Cependant, pour le calcul au-delà de r_{\max} , la distribution uniforme des atomes devient une fonction différente de la distance par rapport à l'atome central, car seule la région à l'intérieur de la boîte de simulation peut être incluse. La distance maximale qui peut être calculée pour une boîte cubique par exemple correspond à $\sqrt{3}r_{\max}$.

En effet, plus la distribution approche des coins de la boîte, plus le nombre d'atomes impliqués diminue. Par conséquent, les statistiques générales pour des valeurs de r élevées sont faibles. Cela peut introduire de grandes oscillations de troncature dans les facteurs de structure calculés. Ainsi, dans *EPSR*, $g(r)$ n'est pas calculé pour la totalité de la boîte. Si une grande distance est requise en raison du type de système étudié, la seule façon est d'utiliser une boîte de simulation plus grande.

III.7 Exemples d'applications d'EPSR

Depuis son développement en 1996, de nombreuses études ont été réalisées avec *EPSR*. Ces études concernent diverses applications et plus particulièrement la caractérisation des systèmes amorphes et des liquides. Dans cette partie nous présentons quelques résultats marquants de l'approche *EPSR*.

APPROCHE DE SIMULATION EMPIRIQUE

Soper [7] a décrit une procédure pour dériver une fonction d'énergie potentielle empirique utilisée dans les méthodes de simulations pour reproduire des fonctions de distribution partielle de paires. En plus, il a étudié la nature de l'ordre atomique à courte portée dans le B₂O₃ vitreux en développant deux modèles avec différentes compositions. Ce travail a été réalisé en utilisant des données de diffraction de rayons X et neutrons. Les résultats montrent que les deux modèles donnent des profils de diffraction similaires, suggérant que les données de diffraction ne sont pas sensibles au nombre d'anneaux de B₂O₃ présents dans la structure [20]. *Falkowska et al.* [21] ont étudié la structure du benzène confiné dans des matrices de MCM-41 par des simulations EPSR basées sur des mesures de diffusion totale de neutron. Ils ont montré que dans des pores de rayon de 18 Å, quatre couches cylindriques concentriques de molécules confinées peuvent être distinguées. Il a été montré que le nano-confinement du benzène liquide affecte principalement l'orientation et la distribution de la densité autour des molécules confinées en comparaison avec celle d'un liquide non confiné (Figure III-3).

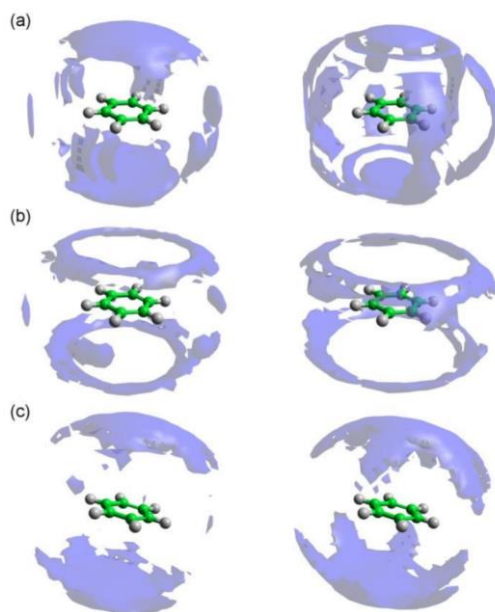


Figure III-3: La distribution spatiale de la densité du benzène liquide calculée avec EPSR dans l'intervalle 4,85 – 7,90 Å de la molécule centrale. Les images à gauche correspondent au liquide confiné et celles à droite sont associées au liquide non confiné. a, b et c représentent les différentes orientations par rapport à la molécule centrale [21].

Une approche similaire a été également utilisée pour étudier le profil de la densité d'absorption de l'azote dans des matrices de MCM-41. Les résultats révèlent l'existence de deux couches d'azote qui se forment à la surface de la silice et montrent que la formation de ces couches dépend de la tension superficielle [22].

Mancinelli et al. [23] ont étudié par diffraction de neutrons combinée avec EPSR, les propriétés structurales de l'eau confinée dans le MCM-41. Cette approche a conduit à la caractérisation

de différentes couches d'eau dans les pores par l'analyse de la fonction de distribution partielle de paires. Ils ont montré qu'une distribution non-homogène de l'eau confinée existe dans les pores (Figure III-4).

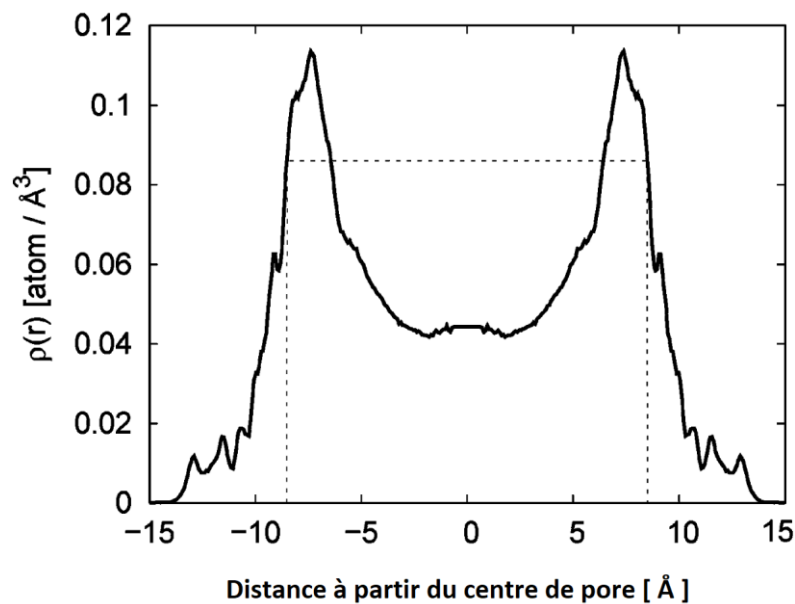


Figure III-4: Représentation du profil de la densité $\rho(r)$ le long de la direction radiale du pore. La position $r=0$ indique le centre du pore [23].

Bowron [24] a décrit un modèle basé sur la technique Monte Carlo pour la caractérisation des verres en utilisant la diffraction de rayons X et/ou neutrons. Ce modèle consiste à faire une analyse structurale détaillée en calculant la fonction de distribution partielle de paires.

Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons utilisé la diffusion totale des rayons X couplée à l'approche EPSR pour mieux comprendre l'effet de confinement sur les propriétés structurales des liquides (eau) confinés dans différentes matrices mésoporeuses. Afin d'atteindre cet objectif, les structures de différents échantillons utilisés ainsi que celle de l'eau confinée ont été modélisées. Ensuite, l'affinement des potentiels de référence et empirique, donne accès aux fonctions de distribution partielle de différentes paires d'atomes, qui à leur tour, clarifient l'effet de confinement sur les différents paramètres structuraux de l'eau confinée.

Bibliographie

- [1] S. H. Lee et P. J. Rossky, « A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces—a molecular dynamics simulation study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, n° 4, p. 3334-3345, févr. 1994, doi: 10.1063/1.466425.
- [2] M. Rovere, M. A. Ricci, D. Vellati, et F. Bruni, « A molecular dynamics simulation of water confined in a cylindrical SiO₂ pore », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, n° 23, p. 9859-9867, juin 1998, doi: 10.1063/1.476424.
- [3] D. Presti, A. Pedone, G. Mancini, C. Duce, M. R. Tiné, et V. Barone, « Insights into structural and dynamical features of water at halloysite interfaces probed by DFT and classical molecular dynamics simulations », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n° 3, p. 2164-2174, 2016, doi: 10.1039/C5CP05920H.
- [4] M. J. Gillan, D. Alfè, et A. Michaelides, « Perspective: How good is DFT for water? », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 144, n° 13, p. 130901, avr. 2016, doi: 10.1063/1.4944633.
- [5] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, et M. L. Klein, « Comparison of simple potential functions for simulating liquid water », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, n° 2, p. 926-935, juill. 1983, doi: 10.1063/1.445869.
- [6] P. Jedlovsky, I. Bakó, et G. Pálinkás, « Reverse Monte Carlo simulation of liquid water », *Chemical Physics Letters*, vol. 221, n° 1-2, p. 183-187, avr. 1994, doi: 10.1016/0009-2614(94)87036-5.
- [7] A. K. Soper, « Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure », *Chemical Physics*, vol. 202, n° 2-3, p. 295-306, janv. 1996, doi: 10.1016/0301-0104(95)00357-6.
- [8] A. K. Soper, « Partial structure factors from disordered materials diffraction data: An approach using empirical potential structure refinement », *Physical Review B*, vol. 72, n° 10, sept. 2005, doi: 10.1103/PhysRevB.72.104204.
- [9] A. K. Soper, « Joint structure refinement of x-ray and neutron diffraction data on disordered materials: application to liquid water », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 19, n° 33, p. 335206, août 2007, doi: 10.1088/0953-8984/19/33/335206.
- [10] D. A. Keen et R. L. McGreevy, « Structural modelling of glasses using reverse Monte Carlo simulation », *Nature*, vol. 344, n° 6265, p. 423-425, mars 1990, doi: 10.1038/344423a0.
- [11] J. L. Finney, D. T. Bowron, et A. K. Soper, « The structure of aqueous solutions of tertiary butanol », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 12, n° 8A, p. A123-A128, févr. 2000, doi: 10.1088/0953-8984/12/8A/313.
- [12] A. K. Soper, « Determination of the orientational pair correlation function of a molecular liquid from diffraction data », *Journal of Molecular Liquids*, vol. 78, n° 3, p. 179-200, oct. 1998, doi: 10.1016/S0167-7322(98)00091-9.
- [13] A. K. Soper, « The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa », *Chemical Physics*, vol. 258, n° 2-3, p. 121-137, août 2000, doi: 10.1016/S0301-0104(00)00179-8.

- [14] P. L. Bonate, « A Brief Introduction to Monte Carlo Simulation »: *Clinical Pharmacokinetics*, vol. 40, n° 1, p. 15-22, 2001, doi: 10.2165/00003088-200140010-00002.
- [15] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller, « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, n° 6, p. 1087-1092, juin 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
- [16] K. C. Chan, C. T. Lenard, et T. M. Mills, « An Introduction to Markov Chains », 2012, doi: 10.13140/2.1.1833.8248.
- [17] I. Nezbeda et J. Kolafa, « Effect of short- and long-range forces on the structure of water: temperature and density dependence », *Molecular Physics*, vol. 97, n° 10, p. 1105-1116, nov. 1999, doi: 10.1080/00268979909482911.
- [18] Y.-G. Chen et J. D. Weeks, « Local molecular field theory for effective attractions between like charged objects in systems with strong Coulomb interactions », *Proceedings of the National Academy of Sciences*, vol. 103, n° 20, p. 7560-7565, mai 2006, doi: 10.1073/pnas.0600282103.
- [19] M. P. Allen et D. J. Tildesley, *Computer simulation of liquids*. Oxford [England] : New York: Clarendon Press ; Oxford University Press, 1987.
- [20] A. K. Soper, « Boroxol rings from diffraction data on vitreous boron trioxide », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 23, n° 36, p. 365402, sept. 2011, doi: 10.1088/0953-8984/23/36/365402.
- [21] M. Falkowska, D. T. Bowron, H. Manyar, T. G. A. Youngs, et C. Hardacre, « Confinement Effects on the Benzene Orientational Structure », *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 57, n° 17, p. 4565-4570, avr. 2018, doi: 10.1002/anie.201713115.
- [22] A. K. Soper et D. T. Bowron, « Density profile of nitrogen in cylindrical pores of MCM-41 », *Chemical Physics Letters*, vol. 683, p. 529-535, sept. 2017, doi: 10.1016/j.cplett.2017.03.060.
- [23] R. Mancinelli *et al.*, « Multiscale Approach to the Structural Study of Water Confined in MCM41 », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n° 50, p. 16169-16177, déc. 2009, doi: 10.1021/jp9062109.
- [24] D. T. Bowron, « Building Monte Carlo Models of Glasses Using Neutron and/or X-ray Diffraction Data », *Procedia Materials Science*, vol. 7, p. 38-52, 2014, doi: 10.1016/j.mspro.2014.10.007.

Chapitre IV

Analyse des propriétés thermiques de l'eau confinée

| | |
|---|------------|
| Chapitre IV | |
| Analyses des propriétés thermiques de l'eau confinée | 91 |
| IV.1 Caractéristiques des échantillons..... | 91 |
| IV.2 Propriétés de l'eau massique | 94 |
| IV.3 Propriétés de l'eau confinée dans des silices mésoporeuses | 95 |
| IV.3.1 Cas du SBA-15 | 95 |
| IV.3.2 Cas du MCM-41 | 98 |
| IV.4 Propriétés de l'eau confinée dans les verres bioactifs | 100 |
| IV.5 Déconvolution de la fusion | 102 |
| IV.5.1 Effet de la vitesse de balayage sur le processus de la fusion..... | 102 |
| IV.5.2 Corrélation entre la congélation et la fusion | 103 |
| IV.6 Cinétiques de transitions | 105 |
| IV.7 Effet de la taille de pores sur les températures de transitions | 109 |
| Bibliographie | 112 |

Chapitre IV

Analyses des propriétés thermiques de l'eau confinée

IV.1 Caractéristiques des échantillons

Afin d'analyser les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée dans les matériaux étudiés dans le cadre de ce travail, nous avons utilisé la Calorimétrie Différentielle à Balayage : DSC. Il est important de noter que tous les échantillons analysés ont été séchés dans un four à 423 K pendant trois jours afin d'éliminer toute l'eau résiduelle. Ensuite, nous avons préparé plusieurs échantillons avec différents taux de remplissage (hydratation) volumique. La procédure d'hydratation consiste à rajouter une quantité adéquate d'eau (V_{H_2O}) à une masse donnée d'échantillon sec selon le taux de remplissage souhaité. Etant donné que les propriétés texturales des différentes matrices mésoporeuses étudiées sont connues (Tableau IV-1), le taux de remplissage volumique est défini selon la formule:

$$\%Vol = \frac{V_{H_2O}}{V_{pores}}$$

Avec V_{H_2O} et V_{pores} représentent respectivement le volume d'eau ajoutée et le volume poreux. Une fois la poudre (matrice mésoporeuse) mise en contact avec l'eau, le mélange (poudre + eau) sera stocké dans des creusets scellés pendant 48h à température ambiante avant de réaliser les mesures DSC. Ce temps de stockage est nécessaire pour garantir une diffusion homogène de l'eau dans les pores.

Tableau IV-1: Les propriétés texturales: S_{BET} , V_p et d_p des échantillons utilisés.

| Echantillon | S_{BET} (m ² /g) | V_p (cm ³ /g) | d_p (nm) |
|---------------|-------------------------------|----------------------------|------------|
| MCM-41 | 1000 | 0,98 | 2,7 |
| 92S6M | 514 | 0,76 | 5,9 |
| 92S6S | 376 | 0,66 | 5,7 |
| SBA-15 | 1002 | 1,5 | 9,5 |

Dans un premier temps, deux échantillons de silices mésoporeuses (SBA-15 et MCM-41) ayant des diamètres de pores différents ont été utilisés. Les mesures de ces deux échantillons sont utilisées comme références pour les verres bioactifs. Notons que ces échantillons ont été procurés chez les fournisseurs de Sigma-Aldrich, France. Le choix de ces matrices mésoporeuses a été fait sur la base de leur morphologie (distribution de pores) très similaire de celle des verres bioactifs étudiés dans ce travail. En effet, le SBA-15 et le MCM-41, sont très bien connus dans la littérature, ainsi nous pourrions valider nos mesures et discuter nos résultats en comparaison avec les travaux publiés. Un autre aspect intéressant quant au choix de ces deux matrices concerne leurs diamètres de pores. Tandis que le SBA-15 possède des pores avec un diamètre moyen de 9,5 nm, donc plus larges que ceux des verres bioactifs, le MCM-41 est caractérisé par des pores plus étroits de diamètre moyen de 2,7 nm. Cette diversité de diamètres de pores nous permet d'étudier également l'effet de la taille de pores sur l'organisation structurale de l'eau confinée.

Ensuite, nous avons effectué des mesures sur les échantillons des verres bioactifs: solgel, 92S6S, et microfluidique, 92S6M. Ces produits nous ont été fournis par l'équipe de Pr. Rachida Dorbez-Sridi du Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux de l'université de Monastir. Les protocoles d'élaboration de ces matériaux sont présentés en annexe D. Ces deux bioverres possèdent la même composition chimique, 92S6, (92% SiO₂, 6% CaO et 2% P₂O₅), et sont synthétisés par la voie sol-gel. Une étape supplémentaire peut être appliquée, elle consiste à confiner les réactions de condensation dans des microgouttelettes de taille mono-disperse grâce à l'utilisation de la microfluidique en gouttes. Cette étape a été ajoutée durant la synthèse du verre 92S6M [1]. Elle se traduit par une différence dans la géométrie des microparticules qui forme ces deux bioverres, i.e. le verre 92S6S est formé par des microparticules sous forme d'amas, alors que le verre 92S6M est formé par des microparticules sphériques (voir Figure IV-1).

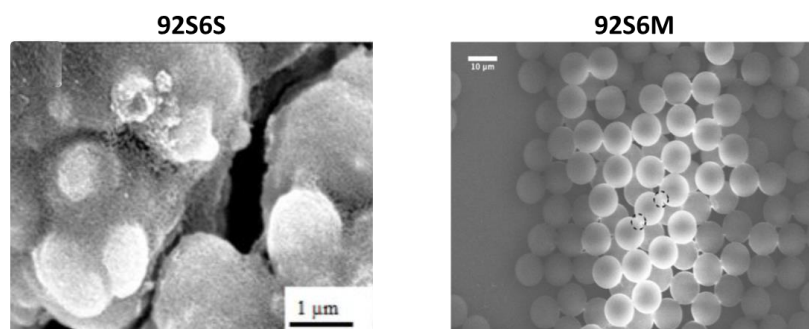


Figure IV-1: Micrographes MEB des verres bioactifs: 92S6S et 92S6M [1].

ANALYSES DES PROPRIETES THERMIQUES DE L'EAU CONFINEE

Les caractéristiques de ces deux bioverres ont été obtenues à partir des mesures BET (Brunauer, Emmett et Teller) [2]. Les valeurs de la surface spécifique (S_{BET}), du volume poreux (V_p) ainsi que le diamètre moyen de pores (d_p) sont regroupés dans le Tableau IV-1. Les résultats obtenus montrent que le verre 92S6M possède une surface spécifique 27% plus grande que celle du verre 92S6S, un volume de pores 13% plus grand et un diamètre moyen de pores légèrement supérieur à celui du verre 92S6S.

Nous avons accompli dans un premier temps des mesures aux petits angles, sur les différents échantillons utilisés afin d'étudier la distribution spatiale des pores. Les détails de ces mesures sont décrits dans la section II.2. La Figure IV-2 présente les résultats obtenus pour les deux bioverres le 92S6M, et le 92S6S, ainsi que pour les deux échantillons de référence le SBA-15 et le MCM-41. Les spectres montrent l'intensité diffusée (I) en fonction de l'angle de diffraction (2θ).

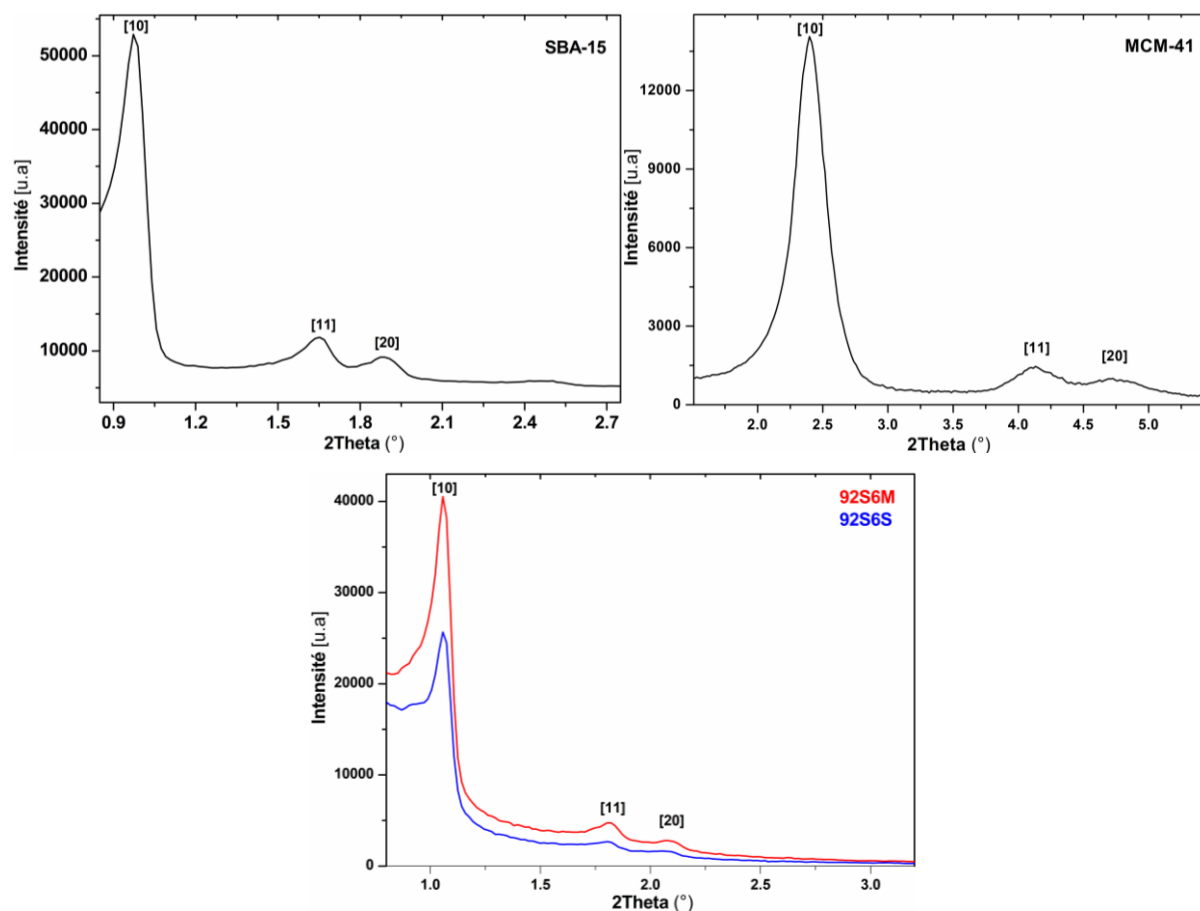


Figure IV-2: Mesures aux petits angles des échantillons, SBA-15 (en haut à gauche), MCM-41 (en haut à droite), 92S6M et 92S6S (en bas).

Nous observons que les diffractogrammes des quatre échantillons, montrent trois pics correspondant aux trois raies [10], [11] et [20] d'un réseau hexagonal. L'analyse de ces résultats montre que ces échantillons présentent une distribution hexagonale de pores.

L'ensemble des mesures calorimétriques par DSC ont été effectuées selon le même procédure correspondant à un cycle de refroidissement puis un cycle du chauffage dans un intervalle de température allant de 298 K à 173K et une vitesse de balayage de 5 K/min.

IV.2 Propriétés de l'eau massique

Dans un premier temps, une mesure calorimétrique de l'eau massique a été effectuée dans le même intervalle de température mais avec une vitesse de balayage de 3 K/min. Cette mesure servira comme référence et permettra de mieux comprendre l'effet de confinement en comparant les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée avec celles de l'état massique. Les résultats obtenus sont montrés dans la Figure IV-3.

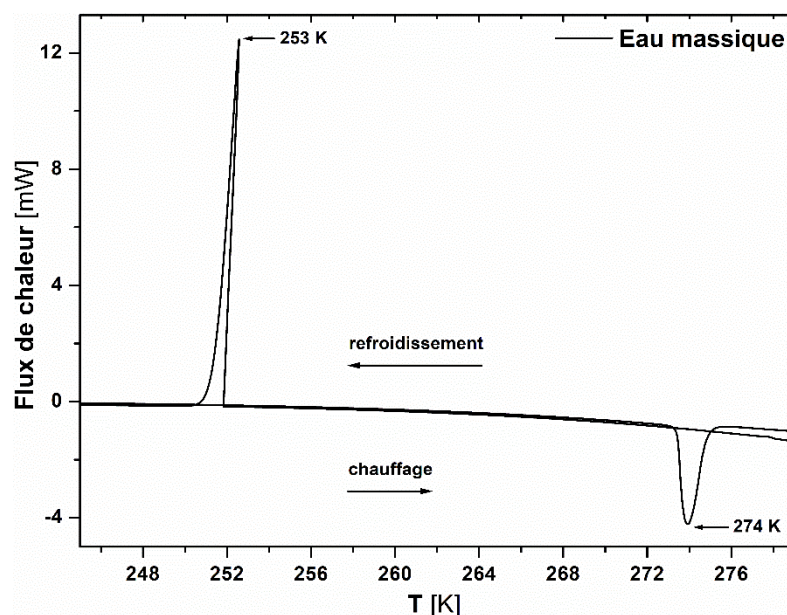


Figure IV-3: Mesures calorimétriques par DSC pour l'eau massique.

Le thermogramme montre deux pics : un pic exothermique qui apparait dans le cycle de refroidissement à 253 K correspondant à la cristallisation de l'eau, et un pic endothermique qui apparait dans le cycle de chauffage à 274 K correspondant à la fusion de la glace. Notons que ces résultats sont en bon accord avec la littérature [3].

IV.3 Propriétés de l'eau confinée dans des silices mésoporeuses

Après l'analyse des transitions de phase de l'eau massique, nous avons utilisé les matrices mésoporeuses, SBA-15 et MCM-41 avec différents taux de remplissage (% Vol) - afin d'étudier l'effet de confinement sur les propriétés thermodynamiques de l'eau.

IV.3.1 Cas du SBA-15

Différents taux de remplissage ont été mesurés pour le SBA-15. Les graphiques présentés dans la Figure IV-4 montrent les résultats obtenus pour les différents taux de remplissage (13, 20, 33, et 57%).

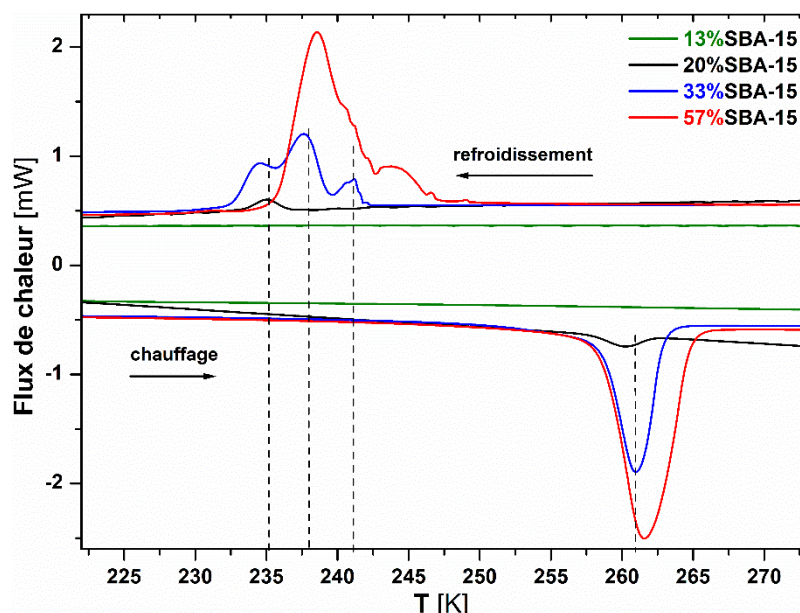


Figure IV-4: Mesures DSC pour l'eau confinée dans le SBA-15 avec différents taux de remplissage des pores.

Nous observons dans un premier temps que les processus de congélation et de fusion sont totalement différents par rapport à ceux observés pour l'eau massique. Cette différence se traduit d'une part par des températures de transition plus basses due à un retard de la nucléation pure de l'eau [4], et d'autre part par un mécanisme de congélation avec plusieurs étapes. Il est important de noter que cet aspect est très bien connu dans la littérature. La diminution de la température de fusion avec la réduction de la taille des pores des matériaux hôtes est décrite par l'équation de Gibbs-Thomson [5]. Nous présentons cet aspect en détail dans la section IV.7. Nous remarquons également que pour tous les taux de remplissage de pores, les pics exothermiques se produisent à des températures plus basses que celle du pic endothermique correspondant à la fusion. Ce phénomène a été également observé dans d'autres études sur le

confinement de l'eau dans des matrices mésoporeuses [6]. Ensuite, nous constatons que le comportement thermique ainsi que les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée sont dépendants du taux de remplissage de pores. En effet, pour un taux de remplissage faible, 13%, aucune signature correspondant à une transition de phase n'a été observée pour l'eau confinée. Ceci peut être due à: **i.** le signal est trop faible pour qu'il soit détecté par la DSC même avec différentes vitesses de balayage (de 10 K/min à 0,5 K/min); **ii.** l'eau confinée avec une très faible quantité ne subit pas de transitions de phase. Il a été déjà rapporté dans la littérature que les 2-3 premières couches d'eau confinée dans les pores ne gèlent jamais [6]–[8]. En revanche, un taux de 20% était suffisant pour qu'une transition de phase soit détectée par DSC. Nous remarquons l'apparition d'un pic exothermique de faible intensité à 235 K dans le cycle de refroidissement suivi par un pic endothermique à 260 K dans le cycle de chauffage. En augmentant le taux de remplissage à 33%, nous observons une augmentation de l'intensité du pic à 235 K avec un léger décalage vers une température plus basse. Cette transition est accompagnée par l'apparition de deux pics supplémentaires à 237,5 et 241 K. Pour un taux de remplissage élevé, de 57%, le pic situé à 235 K est décalé vers une température plus basse, à 231 K. Nous constatons également une augmentation importante de l'intensité du pic à 237,5 K avec un élargissement qui s'étale jusqu'au 3^{ème} pic situé à 241 K. En plus, un épaulement supplémentaire apparaît à 244 K.

Contrairement à la congélation, la température de fusion est moins sensible à la variation du taux de remplissage des pores. En effet, durant le processus du chauffage, nous observons un seul pic endothermique qui apparaît autour de 261 K. L'intensité et la largeur de ce pic augmentent avec l'augmentation du taux de remplissage. Ces résultats sont cohérents avec les résultats des mesures DSC de l'eau confinée dans d'autres échantillons de SBA-15 [6].

Ces résultats nous permettent de comprendre le mécanisme de remplissage de pores ainsi que les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée dans les pores du SBA-15. En effet, l'eau se structure sous trois formes ayant des propriétés thermodynamiques différentes qui se traduisent par des températures de transition différentes. Rennie et ses collègues [9] ont étudié la fusion de la glace dans les pores et ont conclu que l'eau confinée localisée à une distance >1 nm de la surface de pores, présente les mêmes propriétés que l'eau massique. Cependant, il a été montré dans d'autres études [10], [11], que l'eau confinée dans des matrices mésoporeuses présente des propriétés différentes par rapport à l'eau massique même lorsque le taux de remplissage des pores est élevé.

Le processus de la diffusion de l'eau dans des matrices mésoporeuses (SBA-15 et MCM-41) a été étudié par Grünberg et ses collaborateurs [12] ont montré que le processus de diffusion dans le SBA-15 se fait radialement de la surface vers le centre des pores (Figure IV-5).

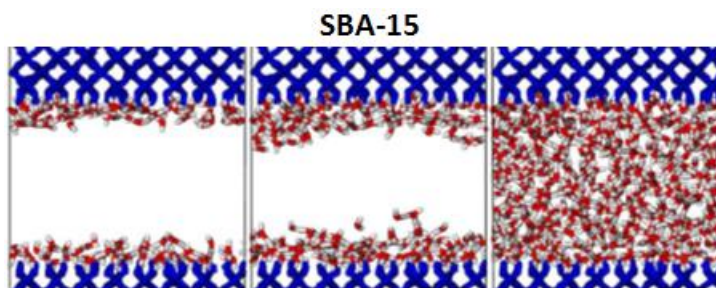


Figure IV-5: Illustration du processus de diffusion de l'eau confinée dans le SBA-15 en fonction du taux de remplissage des pores [13].

En effet, lors du processus de diffusion dans les pores, les molécules d'eau ajoutées interagissent dans un premier temps avec les groupes hydroxyles localisés à la surface des pores. L'ensemble de ces molécules d'eau, forment la couche interfaciale dont le signal thermique est représenté par le pic à 234 K. Nous pouvons ainsi, en se référant à la littérature, associer ce pic à une légère réorganisation structurale des molécules d'eau constituant cette couche interfaciale. Ensuite l'augmentation du taux de remplissage (33%) conduit à la couverture de la couche interfaciale. Les molécules d'eau appartenant à ces couches supplémentaires et qui possèdent des propriétés thermodynamiques différentes interagissent avec l'eau interfaciale. Ces molécules d'eau subissent une transition liquide-solide correspondant au pic situé à 237 K. Finalement, l'augmentation de la quantité d'eau dans les pores (57%) se traduit par la formation de couches supplémentaires dans la région centrale des pores (Figure IV-6).

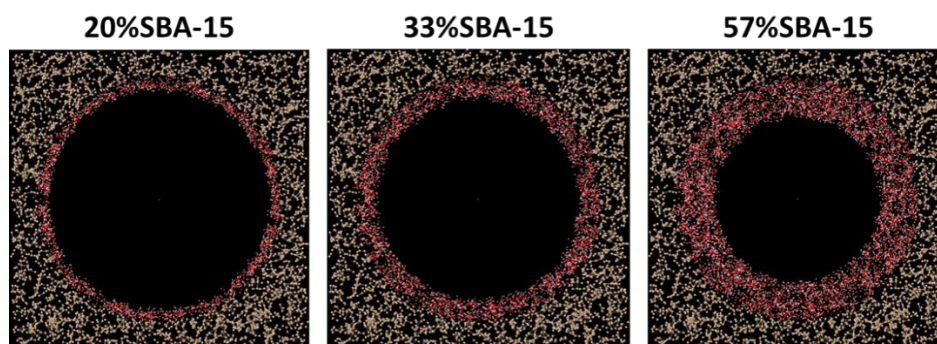


Figure IV-6: Illustration de la formation des différentes espèces d'eau confinée dans le SBA-15 en fonction du taux de remplissage des pores. Les atomes d'oxygène du réseau de silice sont enlevés pour plus de clarté.

Il est important de signaler que les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée dans la région interne des pores sont plus proches aux propriétés de l'eau massique que celle confinée dans la région interfaciale. La signature DSC correspondante se présente sous forme d'un pic exothermique à une température plus élevée, 245 K. Ainsi, on peut déduire que plus les molécules d'eau sont loin de la surface de pores, plus leurs propriétés thermodynamiques seront proches de celles de l'eau massique.

IV.3.2 Cas du MCM-41

Après avoir étudié les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée dans le SBA-15 ayant des pores larges ($d_p = 9,5$ nm), nous avons effectué des mesures DSC sur des échantillons de MCM-41 ayant des pores avec un diamètre plus petit ($d_p = 2,7$ nm) avec différents taux de remplissage de pores (10, 20, 40, et 60%). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV-7.

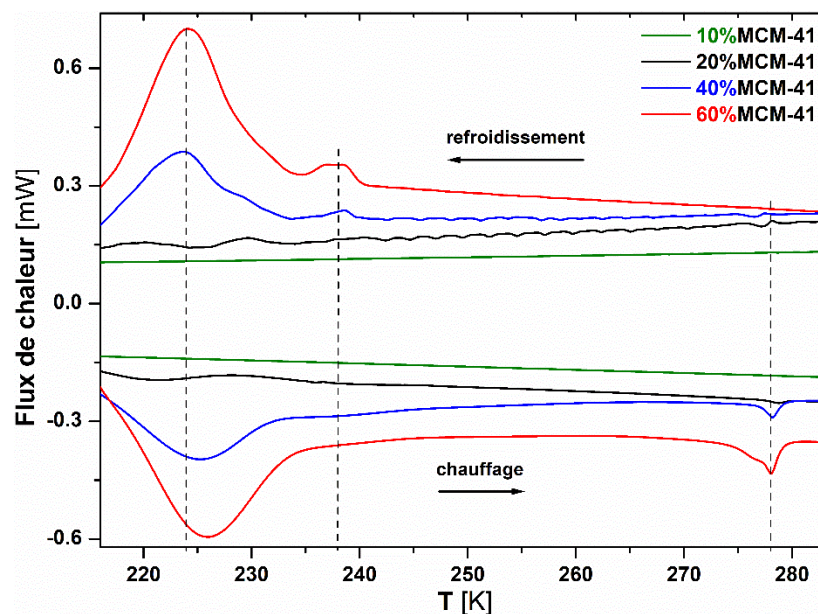


Figure IV-7: Mesures DSC pour l'eau confinée dans le MCM-41 avec différents taux de remplissage des pores.

Ces résultats montrent clairement comment la réduction de la taille des pores affecte les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée. Nous observons une différence significative entre le signal thermique de l'eau confinée dans le SBA-15 et celui de l'eau confinée dans le MCM-41. Cette différence se traduit d'une part par un abaissement significatif des températures des transitions (congélation et fusion) avec une hystérèse entre la congélation et la fusion de seulement 1 K pour le MCM-41, alors que l'hystérèse observée pour le SBA-15 est de 24 K, et d'autre part, par la réduction de nombres des pics observés dans le processus de

refroidissement. De même que pour le SBA-15, nous n'observons aucune signature pour un taux de remplissage de 10%, alors que pour un taux de 20%, deux pics exothermiques de faibles intensités situés à 221 et 229 K apparaissent dans le processus de refroidissement, suivis par deux pics endothermiques situés à 222 et 278 K lors du chauffage. Nous constatons que le comportement de l'eau confinée n'évolue pas significativement avec l'augmentation du taux de remplissage des pores. En effet, pour les échantillons 40%MCM-41 et 60%MCM-41, les thermogrammes présentent deux pics exothermiques situés à des températures, 224 K et 238 K, supérieures à celles observées pour le 20%MCM-41. Les intensités de ces pics augmentent avec l'augmentation de la teneur en eau sans l'apparition des nouveaux pics. Le processus de chauffage présente la même évolution en fonction de la quantité d'eau dans les pores. Pour les deux échantillons, 40%MCM-41 et 60%MCM-41, on observe une augmentation d'intensité avec un léger décalage du pic endothermique situé à 222 K pour le 20%MCM-41 vers une température supérieure, 225 K. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Schreiber et ses collaborateurs [6], effectués sur l'eau confinée dans des MCM-41 avec différentes tailles des pores. Les auteurs ont montré que les températures de transition dépendent fortement de la taille des pores, et plus les pores sont étroits, plus l'hystérèse entre la température de congélation et celle de fusion est petite.

Ces résultats montrent clairement la différence d'organisation de l'eau confinée dans chacun de ces deux échantillons. En effet, pour le SBA-15 l'eau confinée peut être décrite par trois phases caractérisées par des propriétés thermodynamiques différentes. En revanche, pour le MCM-41 l'eau se structure sous deux formes avec des températures de transitions inférieures à celles observées pour SBA-15. On note également que le mécanisme de remplissage est différent dans les deux matrices mésoporeuses. Cet aspect a été clarifié par Grünberg et ses collaborateurs [12]. Ils ont montré que contrairement au remplissage radial de l'eau dans des pores larges comme ceux du SBA-15, le remplissage de l'eau dans des pores étroits tel est le cas dans le MCM-41 se fait suivant un processus axial suivant la direction des axes centraux des pores (Figure IV-8).

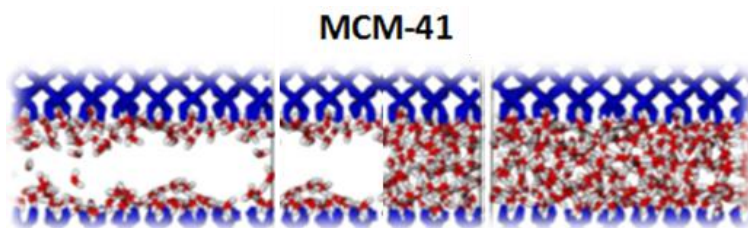


Figure IV-8: Illustration du processus de diffusion de l'eau confinée dans le MCM-41 en fonction du taux de remplissage des pores [13].

IV.4 Propriétés de l'eau confinée dans les verres bioactifs

Nous avons effectué par la suite des mesures sur l'eau confinée dans les deux verres bioactifs (92S6S et 92S6M) avec différents taux de remplissage des pores afin d'étudier l'effet de confinement sur l'organisation et la diffusion de l'eau dans ces nano biomatériaux. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure IV-9.

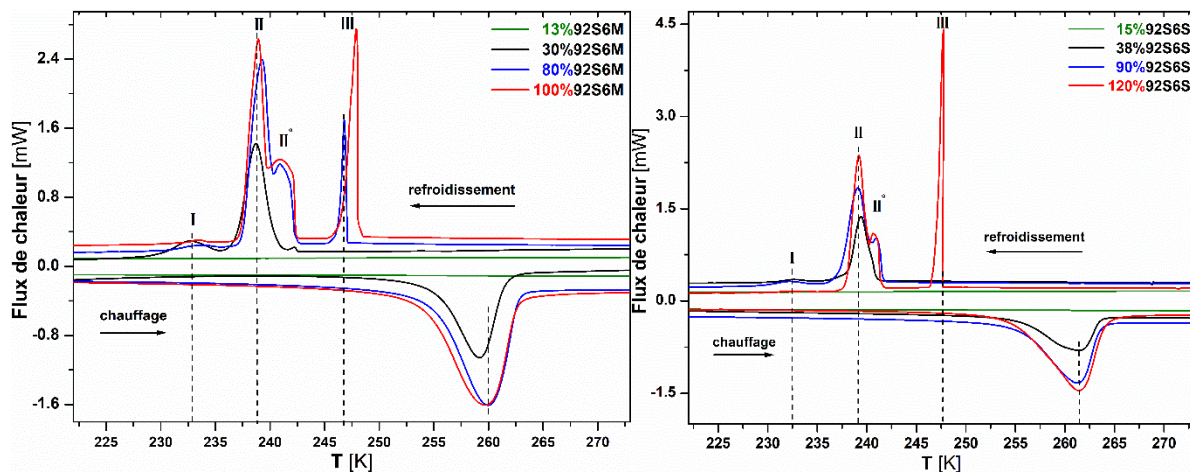


Figure IV-9: Mesures DSC pour l'eau confinée avec différents taux de remplissage des pores dans: le 92S6M (A gauche) et le 92S6S (A droite).

Nous constatons que le comportement thermique des molécules d'eau confinées est très proche dans les deux bioverres. Similairement au comportement observé dans le SBA-15 (Figure IV-4), nous observons un seul pic lors du processus de chauffage, alors que plusieurs pics apparaissent lors du processus de refroidissement. Ces résultats sont en bon accord avec les résultats rapportés dans la littérature [3], [14] sur des échantillons de SBA-15 et MCM-41, et montrent la coexistence de différentes organisations structurales de l'eau confinée.

En effet, pour un faible taux de remplissage, 13%92S6M et 15%92S6S, aucune signature correspondant à une transition de phase ou une réorganisation structurale a été détectée. Cela peut être due à la sensibilité limitée du dispositif expérimental pour mesurer des variations induites par de faibles quantités d'eau confinée. En revanche, pour les échantillons 30%92S6M et 38%92S6S, nous remarquons l'apparition de deux transitions en diminuant la température: la première à 239 K (site **III**) et la seconde à 232.5 K (site **I**). Ces résultats sont cohérents avec des études précédentes sur l'eau confinée dans des silices mésoporeuses [15], [16], [8]. En effet, il a été montré que les couches d'eau interfaciale, en interaction avec la surface des pores, ne gèlent pas [14], [16], [17], d'où l'attribution du site **I** à une subtile réorganisation structurale de l'eau interfaciale. Cette réorganisation structurale est également associée à une variation de la densité des espèces confinées. En effet, Zanotti et ses collègues [18] ont étudié l'effet de

confinement de l'eau par diffraction des neutrons, et ont montré que la distorsion de l'organisation structurale de l'eau interfaciale est induite par le changement brusque de sa densité. Ce changement est corrélé à la modification du réseau des liaisons hydrogène suite aux interactions entre les molécules d'eau interfaciales et la silice.

En augmentant le taux de remplissage des pores, 80%92S6M et 90%92S6S, nous retrouvons les pics correspondants aux sites **I** et **II** aux mêmes températures que celles trouvées pour les 30%92S6M et 38%92S6S. On note qu'une augmentation remarquable des intensités du site **II** est observée. Les thermogrammes des deux bioverres présentent un épaulement à 241 K (site **II***). Cependant, le 80%92S6M présente un pic supplémentaire aigu et intense à 247 K (site **III**) qui n'existe pas pour le 90%92S6S. Ce résultat montre qu'il y a une subtile différence d'organisation de l'eau confinée dans ces deux échantillons. Cette différence se traduit par la formation de la glace « *bulk-like* » dans le 92S6M pour une teneur en eau inférieure à celle du 92S6S. En d'autres termes, la glace se forme plus rapidement dans le 92S6M que dans le 92S6S.

Pour les échantillons avec un excès d'eau (100%92S6M et 120%92S6S), on observe un petit décalage pour le site **III** vers 248 K pour le 92S6M avec une augmentation significative de l'intensité. On remarque également l'apparition d'un pic similaire à la même température pour le 92S6S. L'attribution de ces pics a fait l'objet de plusieurs études. Findenegg et ses collaborateurs [16] ont étudié l'eau confinée dans des séries de MCM-41 et SBA-15. Les auteurs ont attribué les deux pics **I** et **II** à des transitions retardées qui auront lieu à des températures très basse dans le cas d'un remplissage partiel des pores [8], [19]. Dans d'autres études, ces pics ont été attribués à des transitions liquide-liquide [20]. Les deux sites **II** et **II*** possèdent des propriétés thermodynamiques proches. Le site **II*** apparaît après saturation du site **II**, d'où l'association de ces sites à des transitions liquide-solide de l'eau intermédiaire. Le site **III** apparaît à une température élevée (248 K) et indique donc que l'eau confinée associée à ce site présente des propriétés différentes. La signature thermique correspondante est par conséquent attribuée à une transition liquide-solide de l'eau aux centres des pores avec des propriétés thermodynamiques proches de celles de l'eau massique.

Ces résultats nous montrent que l'eau confinée présente différentes organisations structurales dépendantes du taux de remplissage effectué. On peut déduire alors que pour des pores totalement remplis, l'eau existe sous trois formes. Le site **I** correspondant à une légère réorganisation structurale des 2-3 premières couches d'eau interfaciale en contact direct avec les parois des pores. Les sites **II** et **II*** représentant une transition liquide-solide de l'eau intermédiaire dans les pores. Le site **III** correspondant à une transition liquide-solide de l'eau

au centre des pores. Nous avons montré que plus les molécules d'eau sont loin de la surface des pores, plus leurs propriétés thermodynamiques deviennent proches de celles de l'eau massique. Finalement, nous avons pu constater que l'eau confinée dans le 92S6M a plus de tendance à former des propriétés thermiques proches de celles de l'eau massique que l'eau confinée dans le 92S6S.

IV.5 Déconvolution de la fusion

Les résultats précédents montrent la différence significative entre les mécanismes de refroidissement et de chauffage de l'eau confinée. Nous avons clairement montré que le processus de congélation de l'eau confinée est composé de plusieurs phases situées à températures différentes et il est dépendant du taux de remplissage des pores, alors que le processus de fusion est formé par une seule phase indépendante du taux de remplissage des pores.

Dans ce contexte nous avons effectué des mesures DSC complémentaires sur les différents échantillons étudiés. L'objectif de ces mesures consiste à étudier l'effet de la vitesse de balayage sur le mécanisme de la fusion d'une part, et d'analyser les contributions de chaque phase dans le processus de la fusion d'autre part.

IV.5.1 Effet de la vitesse de balayage sur le processus de la fusion

Dans cette partie, nous présentons une mesure DSC de l'eau confinée dans le 33%SBA-15 avec une vitesse de balayage de 1 K/min. La Figure IV-10 montre les résultats obtenus.

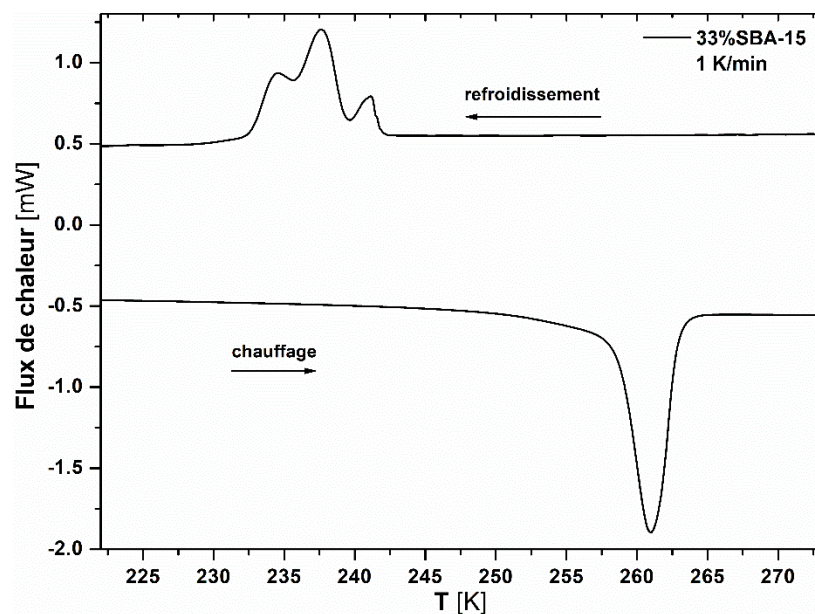


Figure IV-10: Mesures DSC pour le 33%SBA-15 avec une vitesse de balayage de 1 K/min.

Ces résultats montrent que la vitesse de balayage n'a aucun effet sur le processus de la fusion. Le cycle de chauffage montre un seul pic qui apparaît à la même température que celle observée avec une vitesse de balayage de 5 K/min. Ainsi, nous pouvons en déduire que le mécanisme de la fusion n'est pas corrélé à la vitesse de chauffage.

IV.5.2 Corrélation entre la congélation et la fusion

Afin de continuer nos investigations sur la différence entre les mécanismes de la congélation et de la fusion, des mesures DSC avec différents cycles de température ont été faites sur différents échantillons mesurés précédemment. La Figure IV-11 montre les résultats pour le 33%SBA-15 et le 40%MCM-41. Dans un premier temps, nous avons réalisé un cycle complet (refroidissement et chauffage) de 298 à 173 K, ensuite, d'autres cycles avec différentes plages de températures ont été effectués.

Pour le SBA-15 (Figure IV-11 à gauche), le cycle complet montre trois pics situés à 234, 237 et 241 K. Les différents cycles mesurés ont été définis par rapport aux températures de ces trois pics. Pour le premier cycle, nous avons arrêté la température à **244 K** juste avant la première transition. Ensuite, pour le second cycle, la température est interrompue au milieu de la première transition (**241 K**). Finalement, pour le troisième cycle et le quatrième cycle, la température est arrêtée juste après la première et la deuxième transition à **239 K** et **236 K** respectivement.

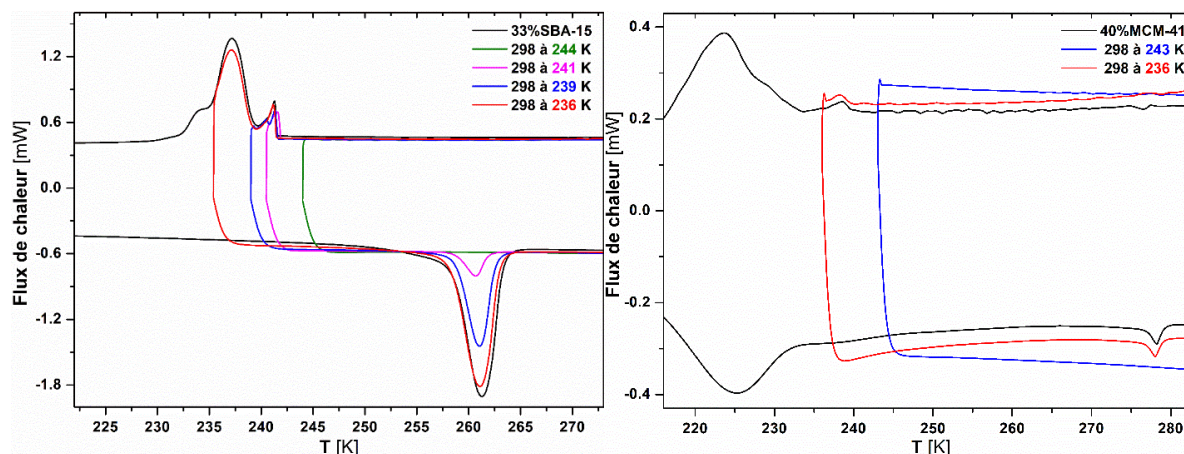


Figure IV-11: Mesures DSC pour le 33%SBA-15 (A gauche) et le 40%MCM-41 (A droite) avec différents cycles de températures.

Les résultats montrent que lors de premier cycle, aucun échange de chaleur a eu lieu. Pour le second cycle, on voit l'apparition d'un petit pic exothermique dans le processus de refroidissement, suivi par un pic endothermique de faible intensité dans le processus de chauffage. En élargissant la plage de température de refroidissement vers **239 K (cycle 3)** puis **235 K (cycle 4)**, on remarque l'augmentation progressive de l'intensité du pic de la fusion situé à 261 K.

Pour le MCM-41 (Figure IV-11 à droite), deux mesures ont été effectuées avec deux cycles de températures différents. Le premier cycle consiste à arrêter le refroidissement à **243 K** avant la première transition. Pour le deuxième cycle nous avons interrompu le refroidissement sur une température intermédiaire entre les deux transitions, à **236 K**.

Nous n'observons aucune signature pour le premier cycle, notamment le pic endothermique à 278 K n'a pas été détecté. Cependant, pour le second cycle, où la température s'arrêtait entre les deux transitions exothermiques, à **236 K**, le pic endothermique situé à 278 K a été observé. Par conséquent, on peut confirmer l'attribution de ce pic à la fusion de l'eau gelée à 238 K. Ainsi on considère que le pic endothermique situé à 225 K correspond à la fusion de l'eau gelée à 224 K.

Des mesures DSC équivalentes ont été également faites sur un échantillon de 40%92S6M. Les thermogrammes des différents cycles effectués sont présentés dans la Figure IV-12.

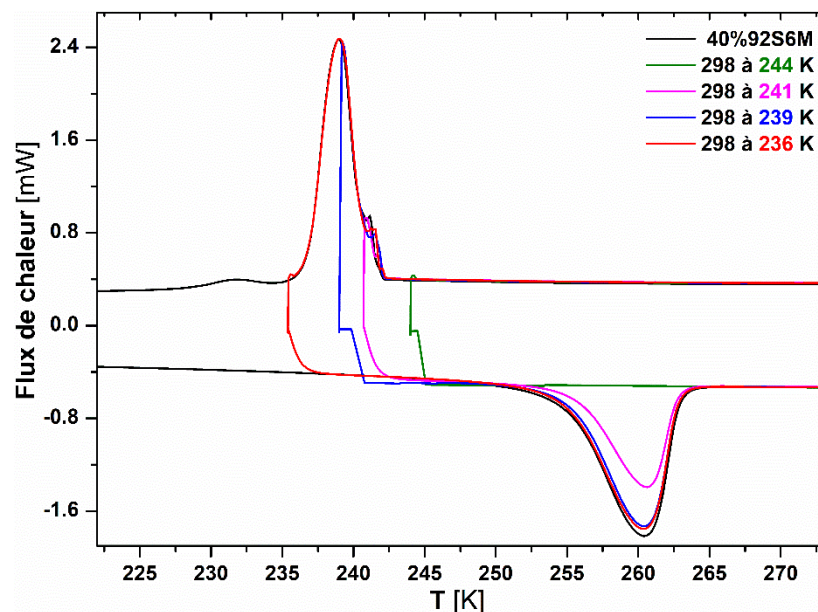


Figure IV-12: Mesures DSC pour le 40%92S6M avec différents cycles de températures.

Durant le premier cycle, dans lequel le refroidissement s'arrête avant le début des transitions (244 K), nous n'observons aucun échange de chaleur. En élargissant la plage de température de refroidissement (241, 239 et 236 K), on remarque l'augmentation progressive d'intensité du pic de fusion à 261 K.

Ces résultats montrent que la fusion est indépendante de la structure des différentes phases formées lors du processus de refroidissement. En effet, quelle que soit la température de congélation de l'eau confinée, la fusion a toujours lieu à la même température. A ce stade d'analyse, on peut en déduire que le processus de la fusion est plus coopératif que celui de la congélation.

IV.6 Cinétiques de transitions

De nombreuses questions demeurent quant au processus de formation des différentes espèces confinées : est-ce que ce processus peut être contrôlé ? est-ce qu'il est coopératif ? quelle est la cinétique des transitions de phases de l'eau confinée dans ces systèmes mésoporeux ?

Afin de répondre à ces questions, nous avons effectué des mesures DSC complémentaires sur les échantillons de 57% SBA-15, 60% MCM-41, et 50% 92S6M. Ces mesures consistent à faire des isothermes de 30 minutes à plusieurs températures. Nous avons déterminé les températures des isothermes à partir des cycles discutés précédemment. Les différentes mesures effectuées sont regroupées dans le Tableau IV-2.

Tableau IV-2: Températures des isothermes effectués suite aux différents intervalles de températures mesurés.

| | 57%SBA-15 | 60%MCM-41 | 50%92S6M | |
|--------------|---------------|---------------|------------------|----------------|
| | | | Refroidissement | Chauffage |
| Intervalle 1 | [298 K-251 K] | [298 K-242 K] | [298 K- 246 K] | [173 K- 243 K] |
| Isotherme 1 | 251 K | 242 K | 246 K | 243 K |
| Intervalle 2 | [251 K-243 K] | [242 K-232 K] | [246 K- 243 K] | [243K- 257 K] |
| Isotherme 2 | 243 K | 232 K | 243 K | 257 K |
| Intervalle 3 | [243 K-239 K] | [232 K-173 K] | [243 K- 240,5 K] | [257 K- 261 K] |
| Isotherme 3 | 239 K | | 240,5 K | 261 K |
| Intervalle 4 | [239 K-233 K] | | [240,5 K- 173 K] | [261K- 264 K] |
| Isotherme 4 | 233 K | | | 264 K |
| Intervalle 5 | [233 K-173 K] | | | [264K- 298 K] |

Le principe de ces mesures consiste à interrompre le scan à la température choisie pour chaque intervalle afin de voir si les transitions suivantes vont se produire ou non. Ainsi nous pourrons analyser la coopérativité du processus de formation des différentes phases. La Figure IV-13 montre les résultats obtenus pour le 57%SBA-15. A gauche nous présentons la variation du flux de chaleur en fonction de la température, et à droite la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes.

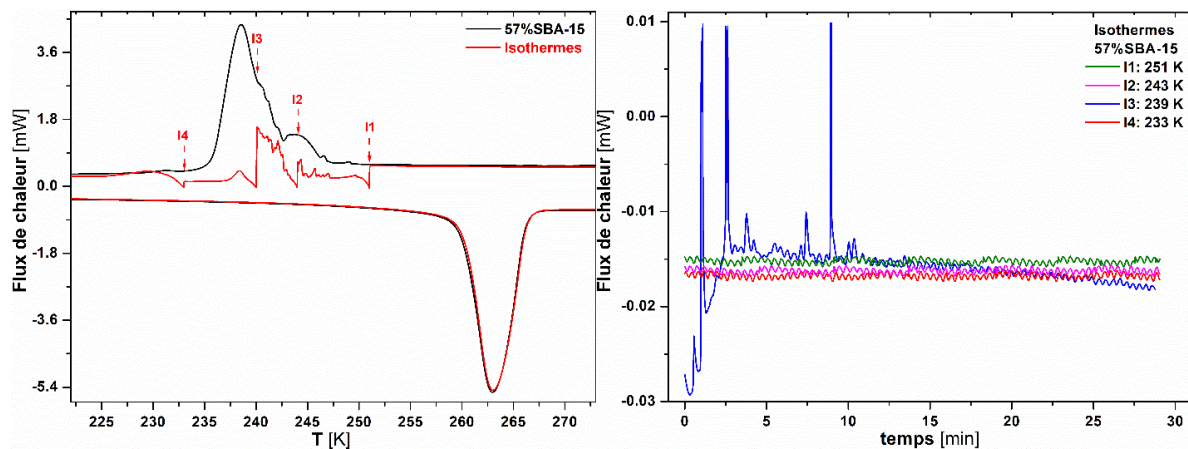


Figure IV-13: A gauche, mesures DSC pour le 57%SBA-15 avec des isothermes de 30 min sur 4 différentes températures. A droite, la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes.

En diminuant la température de l'ambiante à 251 K, aucune transition de phase apparaît dans le thermogramme, comme le montre la Figure IV-13 à gauche. Pour le premier isotherme, à 251 K, la Figure IV-13 à droite montre qu'aucun échange de chaleur a eu lieu pendant cet isotherme. Ces résultats sont attendus puisque la première transition de l'eau confinée dans le 57%SBA-15 se fait à une température plus basse, à 244 K. En diminuant la température à 243 K, le thermogramme de la Figure IV-13 à gauche montre que la transition située à 244 K a eu lieu. Pour le deuxième isotherme, à 243 K, on observe que le processus des transitions s'arrête

pendant les 30 minutes (Figure IV-13 à droite). En diminuant la température à 239 K, on observe la formation de la deuxième transition. Ensuite, lorsqu'on arrête le scan avec un isotherme à 239 K, on remarque que l'énergie du système est suffisante pour que la transition de phase se produise à température constante (Figure IV-13 à droite). En diminuant la température à 233 K et en arrêtant le scan pendant 30 min à cette température, on ne voit aucune transition de phase qui apparait. Finalement, en continuant à diminuer la température jusqu'à 173 K, on observe l'apparition de la transition à 231 K.

Cet aspect a été déjà étudié par Schreiber et ses collaborateurs [6] pour l'eau confinée dans un échantillon de 60% SBA-15. Le refroidissement a été interrompu sur les températures intermédiaires entre les différentes transitions. Les résultats obtenus montrent que les différentes transitions sont indépendantes de la dynamique de refroidissement, elles se font à des températures bien définies.

Nous présentons dans la Figure IV-14 les résultats des mesures effectuées sur le 60% MCM-41. A gauche le flux de chaleur en fonction de la température est présenté, et à droite la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes à 242 et 232 K.

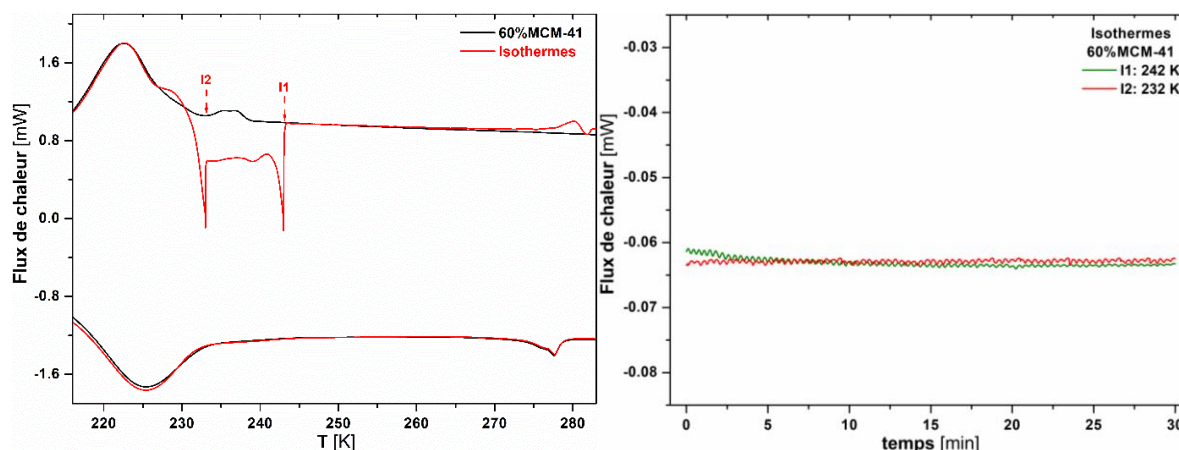


Figure IV-14: A gauche, mesures DSC pour le 60% MCM-41 avec des isothermes de 30 min sur 4 différentes températures. A droite, la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes.

Ces mesures comportent deux isothermes : le premier avant le début des transitions à 242 K, et le second est effectué à une température intermédiaire entre les deux transitions à 232 K. Pour le premier isotherme, 242 K, le thermogramme de la Figure IV-14 à droite montre qu'il n'y a pas des transitions de phase qui ont lieu pendant cet isotherme. En diminuant la température à 232 K, on observe l'apparition de la transition à 235 K. En arrêtant ensuite le scan à 232 K, on observe également qu'aucune transition de phase a lieu. Finalement, en diminuant la température à 173 K, on observe l'apparition de la transition de phase à 223 K.

Pour l'échantillon 50%92S6M, nous avons effectué des isothermes au cours des deux cycles de refroidissement et de chauffage comme illustré dans la Figure IV-15.

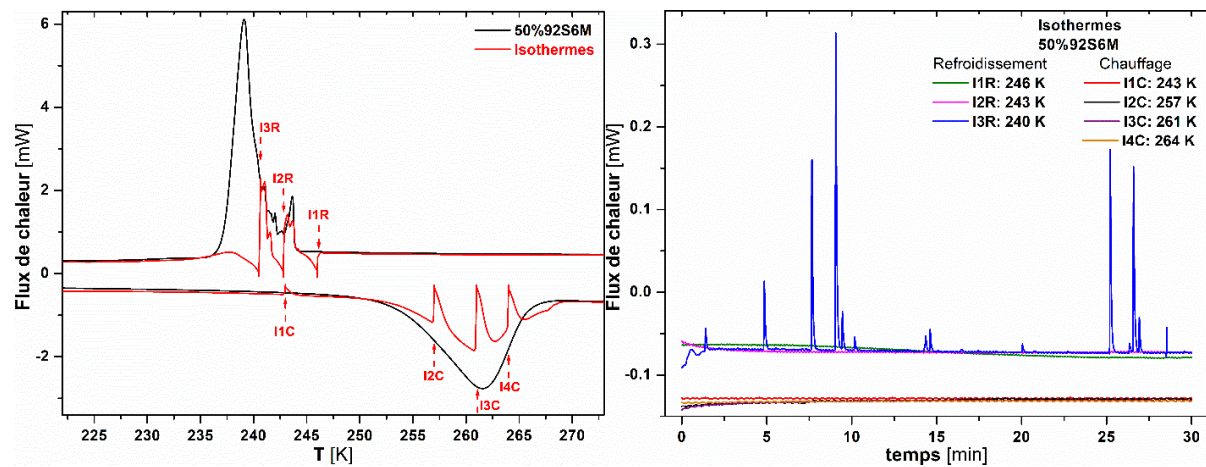


Figure IV-15: A gauche, mesures DSC pour l'échantillon 50%92S6M avec des isothermes de 30 min sur différentes températures. A droite, la variation temporelle du flux de chaleur pendant les isothermes.

En diminuant la température de 298 K à 246 K, aucune transition de phase apparaît dans le thermogramme, comme le montre la Figure IV-15 à gauche. Pour le premier isotherme, à 246 K, la Figure IV-15 à droite montre qu'il n'y a aucune transition de phase qui a eu lieu pendant cet isotherme. En diminuant la température à 243 K le thermogramme de la Figure IV-15 à gauche montre que la transition située à 244 K a eu lieu. Pour le deuxième isotherme, à 243 K, on observe que le processus de transition s'arrête tout au long des 30 minutes (Figure IV-15 à droite). En diminuant la température à 240,5 K, on observe la formation de la deuxième transition. En arrêtant ensuite le scan avec un isotherme à 240,5 K, on remarque que l'énergie du système est suffisante pour que la transition de phase se produise à température constante (Figure IV-15 à droite). En diminuant la température à 173 K on observe l'apparition de la transition à 231 K.

Nous avons ensuite effectué quatre isothermes pendant le processus de chauffage. Comme montre la Figure IV-15 à gauche, à chaque fois on augmente la température après un isotherme, on remarque une reprise de la transition endothermique. Ces résultats sont justifiés par les thermogrammes de la Figure IV-15 à droite qui montrent qu'aucun échange de chaleur a eu lieu pendant les différents isothermes.

En effet, on observe un comportement similaire dans tous les échantillons. Pour le processus de refroidissement, lorsque le scan s'arrête sur une température n'appartenant pas à une transition de phase, la transition de phase située après cette température ne se produit pas pendant cet isotherme. Cependant, lorsqu'il s'arrête à une température appartenant à une

transition, cette transition se produit même à température constante. Ces résultats sont cohérents avec l'étude de Schreiber et ses collaborateurs [6] dans laquelle, les auteurs ont montré que lorsque le processus de refroidissement est interrompu après le début d'une transition, cette transition se poursuit même à température constante.

Alors que pour le chauffage, même lorsque le scan s'arrête à une température appartenant à la transition de phase endothermique, comme le cas du 92S6M (Figure IV-15), le processus de la transition s'arrête. Ensuite, ce processus se poursuit une fois que l'isotherme se termine et la température augmente.

IV.7 Effet de la taille de pores sur les températures de transitions

Nous avons montré à travers nos analyses de l'eau confinée que l'organisation structurale des espèces confinées est dépendante du taux de remplissage ainsi que de la taille de pores dans lesquels elles sont confinées. Afin de mieux comprendre l'effet de la taille de pores sur les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée, nous avons comparé les résultats des quatre échantillons étudiés dans ce travail. Les températures de transition (congélation, site **II** (T_c) et fusion (T_f)) de l'eau dans chaque échantillon sont regroupées dans le Tableau IV-3.

Tableau IV-3: Températures de congélation et de fusion des échantillons mesurés avec les rayons moyens des pores correspondants. T_{fb} est la température de fusion de l'eau massique.

| Echantillon | R_{moy} [nm] | T_c [K] | T_f [K] | $\Delta T = T_f - T_c$ [K] | $\Delta T_f = T_{fb} - T_f$ |
|---------------|----------------|-----------|-----------|----------------------------|-----------------------------|
| MCM-41 | 1,35 | 222 | 223 | 1 | 51 |
| 92S6M | 2,85 | 241 | 261 | 20 | 13 |
| 92S6S | 2,95 | 241 | 262 | 21 | 12 |
| SBA-15 | 4,75 | 244 | 263 | 19 | 11 |

La Figure IV-16 montre la variation de ces températures en fonction du rayon moyen des pores (R_{moy}).

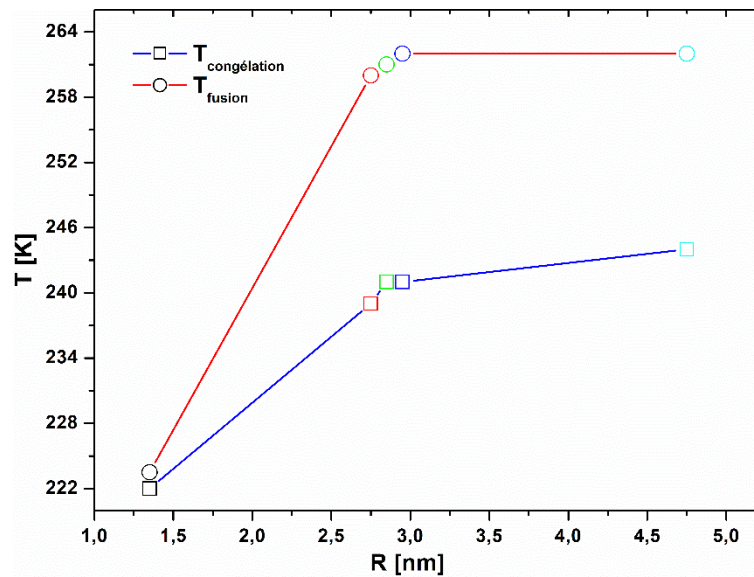


Figure IV-16: Variation des températures de transitions en fonction des rayons moyens des pores.

Comme le montre la Figure IV-16, plus la taille de pore augmente, plus les températures de transition augmentent. On observe également que l’hystérèse entre la température de congélation (T_c) et de la fusion (T_f) diminue en réduisant la taille des pores et elle disparaît pour des pores très étroits. Ces résultats sont cohérents avec des travaux rapportés dans la littérature sur l’eau confinée dans des échantillons du SBA-15 et MCM-41 [14], [16].

Il est bien connu que la température de fusion de l’eau dépend fortement du confinement et de la taille de pores des matériaux hôtes. Cette température peut être représentée par l’équation de Gibbs-Thomson (GT) [5]:

$$\Delta T_f(R) = \frac{K_{GT}}{(R)}$$

Où R est le rayon des pores, K_{GT} , appelé coefficient de Gibbs Thomson, prend des valeurs dépendantes du liquide et des géométries de l’interface selon la formule :

$$K_{GT} = \frac{2T_{fb}\gamma_{sl}v_l}{\Delta_{sl}h}$$

T_{fb} représente la température de transition de l’eau massique, γ_{sl} la tension interfaciale, v_l le volume molaire du liquide et $\Delta_{sl}h$ l’enthalpie molaire de la fusion. Cependant, il a été montré que l’ajout d’un paramètre d’ajustement t au dénominateur de cette équation, donne lieu à des résultats beaucoup plus fiables par rapport aux températures expérimentales [21], [22]. Ce paramètre t représente l’épaisseur de la couche non gelable de l’eau interfaciale. Ces constatations donnent lieu à l’équation de Gibbs-Thomson modifiée :

$$\Delta T_f(R) = \frac{K_{GT}}{(R - t)}$$

Des valeurs de $K_{GT} = 52 \pm 2$ K.nm, et $t = 0,38 \pm 0,06$ nm, ont été définies pour des systèmes équivalents, et donnent lieu à un bon accord avec les températures expérimentales [14].

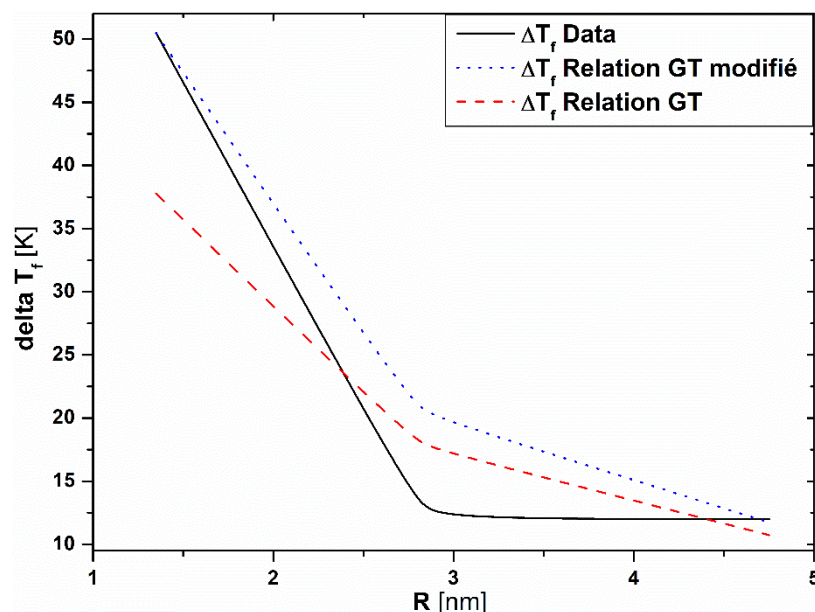


Figure IV-17: Dépression de la température de fusion ΔT_f de l'eau confinée en fonction des rayons moyens des pores. Les valeurs obtenues avec les équations de Gibbs-Thomson et Gibbs-Thomson modifiée sont ainsi présentées.

La Figure IV-17 montre les résultats obtenus pour la diminution de la température de fusion calculée à partir des températures expérimentales et à partir des relations GT et GT modifiée. Les résultats montrent clairement comment l'ajustement du rayon de pores dans la relation de GT modifiée améliore les valeurs obtenues par rapport aux températures expérimentales pour les silices mésoporeuses, SBA-15 et MCM-41. Cependant cette relation ne présente pas un bon accord pour les échantillons des bioverres, 92S6M, 92S6S. Ceci peut être expliqué par la différence des propriétés de la surface (degré d'hydrophilicité) entre les bioverres et les silices mésoporeuses.

Bibliographie

- [1] N. Bchellaoui, Z. Hayat, M. Mami, R. Dorbez-Sridi, et A. I. El Abed, « Microfluidic-assisted Formation of Highly Monodisperse and Mesoporous Silica Soft Microcapsules », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16554-4.
- [2] S. Brunauer, P. H. Emmett, et E. Teller, « Adsorption of Gases in Multimolecular Layers », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 60, n° 2, p. 309-319, févr. 1938, doi: 10.1021/ja01269a023.
- [3] S. Kittaka, S. Ishimaru, M. Kuranishi, T. Matsuda, et T. Yamaguchi, « Enthalpy and interfacial free energy changes of water capillary condensed in mesoporous silica, MCM-41 and SBA-15 », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 8, n° 27, p. 3223, 2006, doi: 10.1039/b518365k.
- [4] G. W. Scherer, « Freezing gels », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 155, n° 1, p. 1-25, mars 1993, doi: 10.1016/0022-3093(93)90467-C.
- [5] W. Thomson, « LX. On the equilibrium of vapour at a curved surface of liquid », *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science*, vol. 42, n° 282, p. 448-452, déc. 1871, doi: 10.1080/14786447108640606.
- [6] A. Schreiber, I. Ketelsen, et G. H. Findenegg, « Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 7, p. 1185-1195, 2001, doi: 10.1039/b010086m.
- [7] K. Ishikiriya et M. Todoki, « Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry », *Thermochimica Acta*, vol. 256, n° 2, p. 213-226, juin 1995, doi: 10.1016/0040-6031(94)02174-M.
- [8] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, et A. Schreiber, « Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores », *ChemPhysChem*, vol. 9, n° 18, p. 2651-2659, déc. 2008, doi: 10.1002/cphc.200800616.
- [9] G. K. Rennie et J. Clifford, « Melting of ice in porous solids », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 73, n° 0, p. 680, 1977, doi: 10.1039/f19777300680.
- [10] W. Drost-Hansen et F. M. Etzler, « Melting of ice in silica pores », *Langmuir*, vol. 5, n° 6, p. 1439-1441, nov. 1989, doi: 10.1021/la00090a035.
- [11] Y. P. Handa, M. Zakrzewski, et C. Fairbridge, « Effect of restricted geometries on the structure and thermodynamic properties of ice », *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 96, n° 21, p. 8594-8599, oct. 1992, doi: 10.1021/j100200a070.
- [12] B. Grünberg *et al.*, « Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹H Solid-State NMR », *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, n° 22, p. 5689-5696, nov. 2004, doi: 10.1002/chem.200400351.
- [13] P. A. Bonnaud, B. Coasne, et R. J.-M. Pellenq, « Molecular simulation of water confined in nanoporous silica », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, n° 28, p. 284110, juill. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/28/284110.
- [14] A. Schreiber, I. Ketelsen, et G. H. Findenegg, « Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 7, p. 1185-1195, 2001, doi: 10.1039/b010086m.

- [15] T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita, Y. Masuda, et T. Yamaguchi, « Thermal Property, Structure, and Dynamics of Supercooled Water in Porous Silica by Calorimetry, Neutron Scattering, and NMR Relaxation », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 29, p. 5730-5739, juill. 1997, doi: 10.1021/jp9631238.
- [16] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, et A. Schreiber, « Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores », *ChemPhysChem*, vol. 9, n° 18, p. 2651-2659, déc. 2008, doi: 10.1002/cphc.200800616.
- [17] K. Ishikiriya, M. Todoki, et K. Motomura, « Pore Size Distribution (PSD) Measurements of Silica Gels by Means of Differential Scanning Calorimetry », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 171, n° 1, p. 92-102, avr. 1995, doi: 10.1006/jcis.1995.1154.
- [18] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, et S.-H. Chen, « Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water », *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 71, n° 1, p. 91-97, juill. 2005, doi: 10.1209/epl/i2004-10529-2.
- [19] D. Wallacher et K. Knorr, « Melting and freezing of Ar in nanopores », *Physical Review B*, vol. 63, n° 10, févr. 2001, doi: 10.1103/PhysRevB.63.104202.
- [20] J.-M. Zanotti, M.-C. Bellissent-Funel, et S.-H. Chen, « Experimental evidence of a liquid-liquid transition in interfacial water », *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 71, n° 1, p. 91-97, juill. 2005, doi: 10.1209/epl/i2004-10529-2.
- [21] R. T. Pearson et W. Derbyshire, « NMR studies of water adsorbed on a number of silica surfaces », *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 46, n° 2, p. 232-248, févr. 1974, doi: 10.1016/0021-9797(74)90007-1.
- [22] R. Schmidt, E. W. Hansen, M. Stoecker, D. Akporiaye, et O. H. Ellestad, « Pore Size Determination of MCM-51 Mesoporous Materials by means of ¹H NMR Spectroscopy, N₂ adsorption, and HREM. A Preliminary Study », *Journal of the American Chemical Society*, vol. 117, n° 14, p. 4049-4056, avr. 1995, doi: 10.1021/ja00119a021.

Chapitre V

Etude des propriétés structurales de l'eau confinée

Chapitre V

| | |
|--|------------|
| Etude des propriétés structurales de l'eau confinée..... | 117 |
| V.1 Propriétés structurales de l'eau massive..... | 117 |
| V.1.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 119 |
| V.2 Analyses structurales de l'eau confinée dans les verres bioactifs | 119 |
| V.2.1 Cas du bioverre microfluidique : 92S6M..... | 120 |
| V.2.1.1 Mesures sur la ligne de lumière CRISTAL | 120 |
| V.2.1.1.1 Fonction de distribution de paires à température ambiante..... | 122 |
| V.2.1.1.2 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 126 |
| V.2.1.2 Mesures sur la ligne de lumière ID31..... | 127 |
| V.2.1.2.1 Fonction de distribution de paires à température ambiante..... | 128 |
| V.2.1.2.2 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 130 |
| V.2.2 Cas du bioverre solgel : 92S6S | 131 |
| V.2.2.1 Mesures sur la ligne de lumière ID31..... | 131 |
| V.2.2.1.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 133 |
| V.3 Simulation empirique de l'eau confinée dans les verres bioactifs..... | 135 |
| V.3.1 Cas du bioverre microfluidique : 92S6M..... | 135 |
| V.3.1.1 Caractéristiques du 92S6M | 135 |
| V.3.1.2 Modélisation du 92S6M sec | 137 |
| V.3.1.3 Modélisation du 92S6M avec de l'eau confinée | 139 |
| V.3.1.4 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -Si..... | 142 |
| V.3.1.5 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -O _w | 142 |
| V.3.2 Cas du bioverre solgel : 92S6S | 144 |
| V.3.2.1 Caractéristiques du 92S6S..... | 145 |
| V.3.2.2 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -Si..... | 146 |
| V.3.2.3 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -O _w | 146 |
| V.4 Analyses structurales de l'eau confinée dans le MCM-41 | 147 |
| V.4.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température | 149 |
| V.5 Simulation empirique de l'eau confinée dans le MCM-41..... | 152 |
| V.5.1 Modélisations du MCM-41 | 152 |
| V.5.2 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -Si | 154 |
| V.5.3 Fonction de distribution partielle de paires (g(r)) O _w -O _w | 155 |
| V.6 Profil de la densité de l'eau confinée dans les pores | 156 |
| V.6.1 Cas du MCM-41 | 156 |
| V.6.2 Cas des verres bioactifs..... | 158 |
| V.7 Conclusions | 160 |
| Bibliographie | 162 |

Chapitre V

Etude des propriétés structurales de l'eau confinée

Après l'étude de l'effet de confinement sur les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée dans les verres bioactifs, microfluidique et solgel, et dans les silices mésoporeuses, MCM-41 et SBA-15, nous avons accompli des mesures synchrotrons complémentaires. Ces mesures de diffusion totale des rayons X ont été effectuées en fonction de la température sur les lignes de lumière : CRISTAL à SOLEIL (Saint-Aubin) et ID31 à ESRF (Grenoble) en utilisant un rayonnement monochromatique avec des énergies de $E = 28,3988 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,43696 \text{ \AA}$) et $E = 68,5 \text{ keV}$ ($\lambda = 0,18099 \text{ \AA}$) respectivement.

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats des analyses de la fonction de distribution de paires calculée à partir des données de diffusion totale des rayons X sur l'eau confinée dans les différents systèmes évoqués précédemment. Nous présentons en complément les résultats des simulations empiriques qui corroborent cette approche expérimentale. Ces simulations ont été effectuées à l'aide du code EPSR, *Empirical Potential Structure Refinement* dont les procédures sont présentées en détails par la suite.

V.1 Propriétés structurales de l'eau massique

Dans un premier temps, des mesures de diffusion totale des rayons X en fonction de la température (allant de l'ambiante à 200 K) couplées aux analyses de la fonction de distribution de paires ont été effectuées sur l'eau massique. Ces mesures ont servi comme des références afin de comparer leurs propriétés structurales avec celles de l'eau confinée. La Figure V-1 montre les intensités diffusées de l'eau massique à 290 K (à gauche) et à 200 K (à droite).

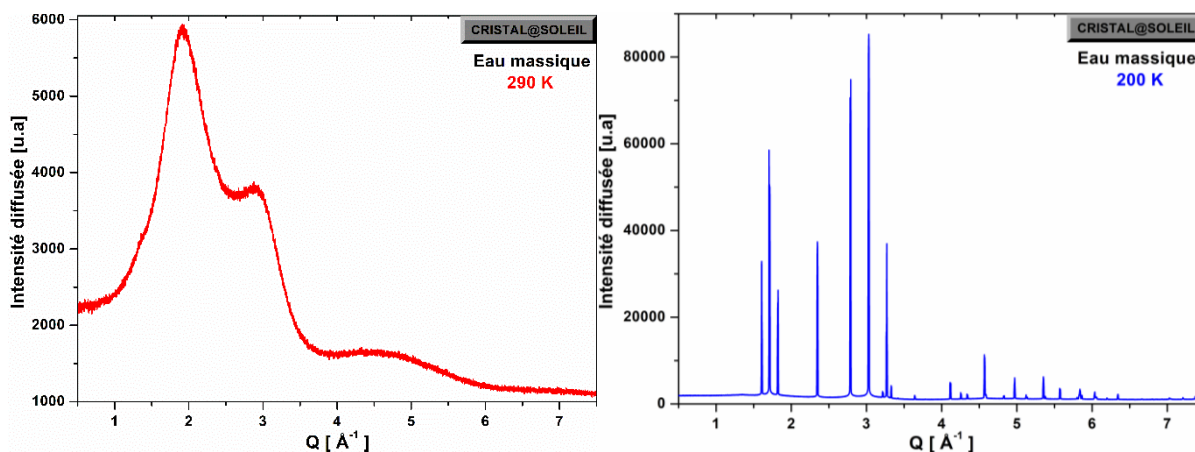


Figure V-1: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau massique : à gauche, 290 K, et à droite, 200 K. Ces mesures ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.

On voit clairement la différence entre les intensités diffusées de l'eau massique à 290, et 200 K. Le spectre de diffusion à 290 K ne montre aucun pic de Bragg, référant la structure amorphe de l'eau massique. Cependant, à basse température, ce spectre montre les différents pics de Bragg caractéristiques de l'eau cristalline, le triplet à $1,6$; $1,7$ et $1,82 \text{ \AA}^{-1}$, ainsi que les pics à $2,35$; $2,79$; $3,03$; $3,21$; $3,27$; $3,33$ et $3,65 \text{ \AA}^{-1}$. Ces résultats sont cohérents avec des travaux sur l'étude de la structure cristalline de l'eau à basse température [1], [2]. En effet, une étude de la structure de l'eau à basse température, [3], révèle que l'intensité diffusée par l'eau cristalline hexagonale présente des pics caractéristiques à $1,6$; $1,7$; $1,82$; $2,35$; $2,8$; $3,03$; $3,23$; $3,29$; $3,35$; $3,65$; $4,12$; $4,27$; $4,35$; $4,58$; $4,6$ et $4,85 \text{ \AA}^{-1}$. Ces observations sont en parfait accord avec nos résultats.

Il est nécessaire de noter que l'eau à l'état solide existe sous deux formes cristallines bien définies à pression ambiante : l'eau cristalline hexagonale stable, (Hexagonal ice, I_h), et l'eau cristalline cubique métastable (cubic ice, I_c) [4] caractérisé par un empilement désordonné [5]. Cet empilement est formé par des séquences cubiques entrelacées avec des séquences hexagonales, et donne lieu à ce qu'on appelle: 'stacking-disordered ice'. Cette glace, I_c , peut être obtenue par dépôt direct de vapeur à basse température [6] ou par relaxation des phases de glace récupérées à haute pression lors du réchauffement à la pression ambiante [7].

Afin d'étudier l'organisation structurale de l'eau massique, les fonctions de distributions de paires obtenues par transformée de Fourier des facteurs de structure correspondants ont été calculées. La Figure V-2 présente les PDFs en fonction de la température.

V.1.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température

Les PDFs de l'eau pour les deux températures 290 et 260 K montrent deux pics principaux à 2,82 et 4,55 Å correspondants aux distances des premiers et deuxièmes voisins O_w-O_w respectivement. On observe que le pic à 4,55 Å est assez large avec un épaulement autour de 4,1 Å. En diminuant la température à 255 K, des évolutions significatives apparaissent dans les PDFs. On constate une augmentation des intensités des pics associés aux corrélations O_w-O_w des premiers et deuxièmes voisins. On note également un décalage du premier pic de la PDF (premiers voisins) vers des distances plus courtes 2,71 Å indiquant ainsi la cristallisation de l'eau. En dehors de l'effet thermique sur les largeurs des pics, le refroidissement en-dessous de 255 K n'a aucun effet significatif sur les PDFs comme le montre la Figure V-2 pour les deux températures 245 et 200K.

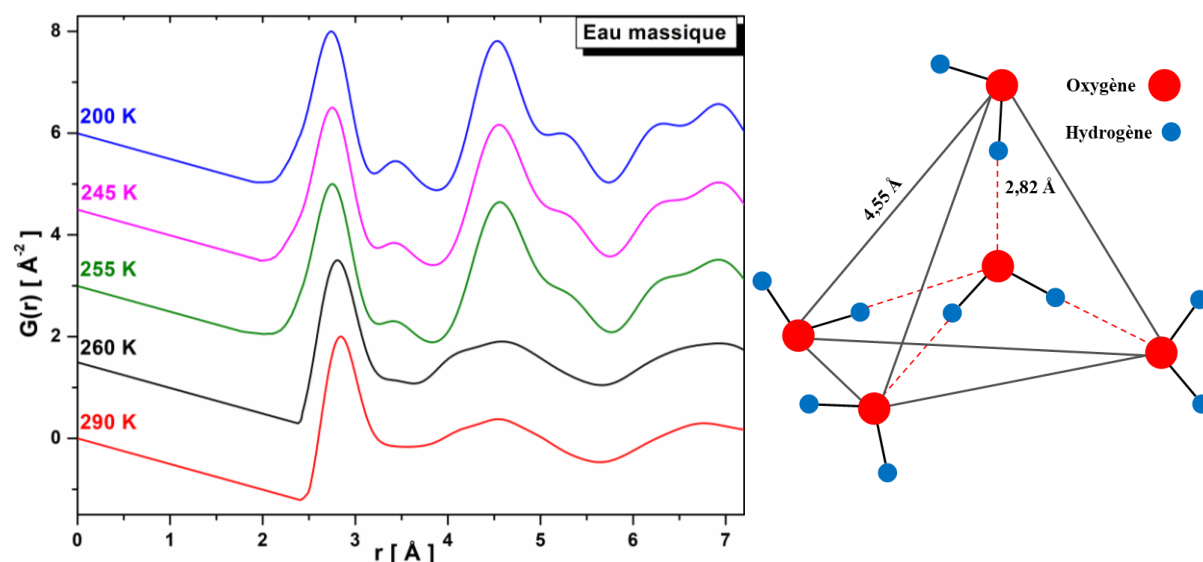


Figure V-2: A gauche : Fonctions de distribution de paires, PDF, de l'eau massique en fonction de la température. A droite : Schéma représentatif de l'arrangement tétraédrique de l'eau massique montrant les distances O_w-O_w entre les premiers et deuxièmes voisins.

Ces résultats sont en bon accord avec la littérature décrivant la structure locale tétraédrique de l'eau massique à température ambiante avec des corrélations de paires caractéristiques situées à 2,85, 4,1 et 4,6 Å [8], [9].

V.2 Analyses structurales de l'eau confinée dans les verres bioactifs

Après l'étude de la structure locale de l'eau massique, nous avons effectué des mesures sur l'eau confinée dans différents échantillons ayant des propriétés texturales différentes. Trois nanomatériaux ont été utilisés pour ces expériences : deux verres bioactifs 92S6M et 92S6S et

un système de référence le MCM-41 avec un diamètre de pore de 2,7 nm. Nous rappelons que les bioverres 92S2M et 92S6S présentent des pores avec des diamètres moyens de 5,9 nm et 5,7 nm respectivement.

V.2.1 Cas du bioverre microfluidique : 92S6M

V.2.1.1 Mesures sur la ligne de lumière CRISTAL

Dans cette partie nous analysons les résultats des mesures effectuées en fonction de la température sur l'eau confinée dans le bioverre 92S6M, avec différents taux de remplissage de pores, 30, 60 et 100%. Ces taux de remplissage ont été choisis sur la base des résultats des analyses thermiques par DSC. La Figure V-3 montre les intensités brutes diffusées à 290, 253, et 200K, avec un focus autour de $Q = 1,7 \text{ \AA}^{-1}$ (agrandissement de la Figure V-3). Les résultats obtenus sont en accord avec des études similaires reportées dans la littérature [10]–[12]. Stefanutti et ses collaborateurs [13] ont étudié par diffusion de neutrons aux petits et aux grands angles l'état de l'eau confinée dans des matrices poreuses de type MCM-41 avec des diamètres de pores de 2,8 et 4,5 nm. Les mesures ont été réalisées dans une plage de température de 290K à 160 K. En analysant le changement des intensités des pics de Bragg observés aux petits angles, les auteurs ont montré la coexistence de l'eau confinée solide (*freezable*) avec une couche d'eau non cristallisable (*non-freezable*). En comparaison, nous observons pour les trois taux de remplissage de pores effectués dans cette étude (Figure V-3) qu'il n'y a aucun changement notable en diminuant la température jusqu'à 253 K. Ces résultats montrent que la quantité de l'eau ajoutée est totalement confinée dans les nanopores de la matrice. En revanche, l'abaissement de la température à 200 K affecte l'intensité du pic principal à $1,6 \text{ \AA}^{-1}$. En effet, l'intensité de ce pic augmente dans les échantillons 30% et 60%92S6M, accompagnée par l'apparition de deux pics de faibles intensités à 2,8 et $3,28 \text{ \AA}^{-1}$ indiquant la cristallisation ou la solidification d'une partie de l'eau confinée.

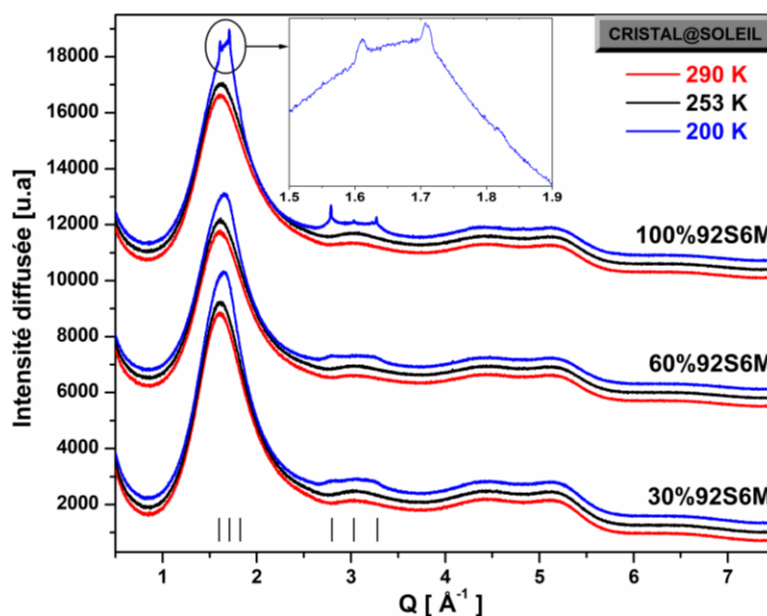


Figure V-3: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans: 30%92S6M (en bas); 60%92S6M (au milieu) et 100%92S6M (en haut). Pour chaque échantillon, trois températures sont présentées: 290, 253 et 200 K. L'insert montre les positions des pics principaux autour de $Q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.

Nous observons un comportement similaire mais plus prononcé dans l'échantillon 100%92S6M. En plus de l'augmentation de l'intensité du pic principal autour de $Q = 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ nous remarquons l'apparition de deux pics étroits à $1,61$ et $1,71 \text{ \AA}^{-1}$, avec un épaulement de faible intensité à $1,82 \text{ \AA}^{-1}$ (agrandissement de la Figure V-3). En plus, trois pics fins caractéristiques de l'eau cristalline hexagonale apparaissent à $2,8$; $3,02$ et $3,28 \text{ \AA}^{-1}$. Ces pics ont été déjà observés dans la littérature [14], pour l'eau confinée dans des MCM-41. Etant donné qu'il a été démontré que la cristallisation de l'eau à l'extérieur de pores a lieu à des températures plus élevées, autour de 260 K [15], nous pouvons conclure que l'apparition de ces pics révèle la cristallisation d'une fraction importante de l'eau confinée. Il est cependant important de noter que l'absence des pics de Bragg caractéristiques de la structure hexagonale, attendus à $Q=2,35$; $3,23$ et $3,35 \text{ \AA}^{-1}$ reflète que la structure cristalline de l'eau confiné est distordue.

Les fonctions de distributions de paires différentielles, d-PDFs, ont été ensuite calculées afin d'étudier la structure locale de l'eau confinée avec les différents taux de remplissage de pores. Ces fonctions ont été calculées par transformé de Fourier du facteur de structure différentiel, obtenu par soustraction du facteur de structure de l'échantillon sec de celui de l'échantillon avec de l'eau confinée. Ce calcul a été effectué avec le programme PDFgetx2 [16].

V.2.1.1.1 Fonction de distribution de paires à température ambiante

La Figure V-4 montre les d-PDFs de l'eau confinée dans le 92S6M avec les différents taux de remplissage de pores : 30%, 60%, et 100% 92S6M. La PDF de l'eau massique est également présentée à titre de comparaison.

Comme le montre la Figure V-4, les distances pour les premiers voisins O_w-O_w ne sont pas affectés par le confinement. Le premier pic à 2,8 Å apparaît dans toutes les d-PDFs, indépendamment du taux de remplissage de pores, mais il est plus large dans le 30% 92S6M. Cela a déjà été observé pour l'eau confinée dans la silice mésoporeuse MCM-41, où il a été montré que pour l'eau confinée avec des faibles taux, la distribution des distances entre premiers voisins est plus large que celle observée avec des taux plus élevés [8]. Cet élargissement s'explique par la présence des interactions entre l'eau confinée interfaciale et la silice à la surface de pores. Puisque le ratio de l'eau interfaciale par rapport à l'eau interne est plus élevé dans le 30% 92S6M, l'élargissement est plus prononcé dans la d-PDF de cet échantillon.

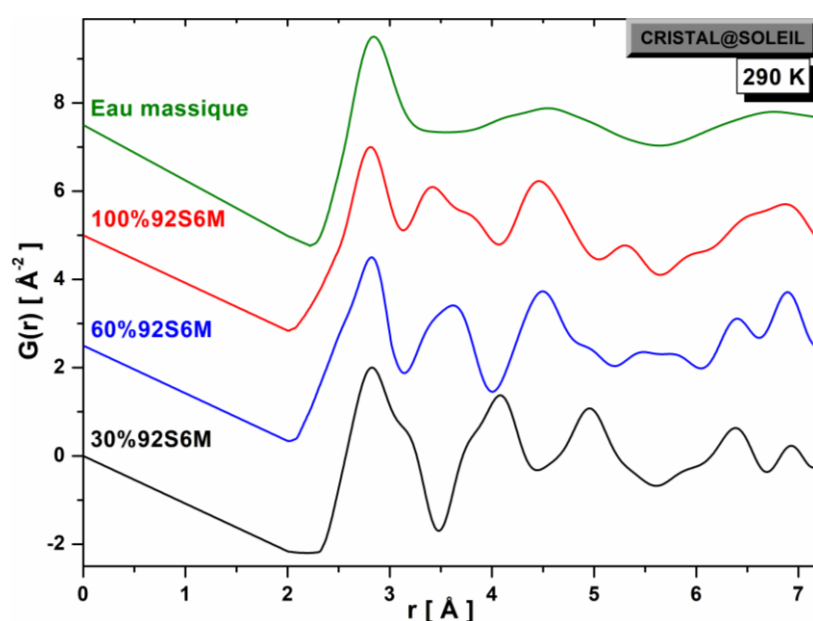


Figure V-4: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M avec trois taux de remplissage de pores : 30%, 60% et 100%. La PDF de l'eau massique est présentée à titre de comparaison. Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.

La structure locale de l'eau confinée dans le 30% 92S6M présente des différences significatives par rapport à celle de l'eau massique. Les premiers voisins sont localisés à 2,8 Å comme dans la PDF de l'eau massique. En revanche, les seconds voisins situés à 4,55 Å dans la PDF de l'eau massique, sont répartis sur deux sites, à 4 et 4,9 Å pour le 30% 92S6M. Ces résultats

montrent la distorsion de l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène pour le faible remplissage de pores (voir Figure V-5).

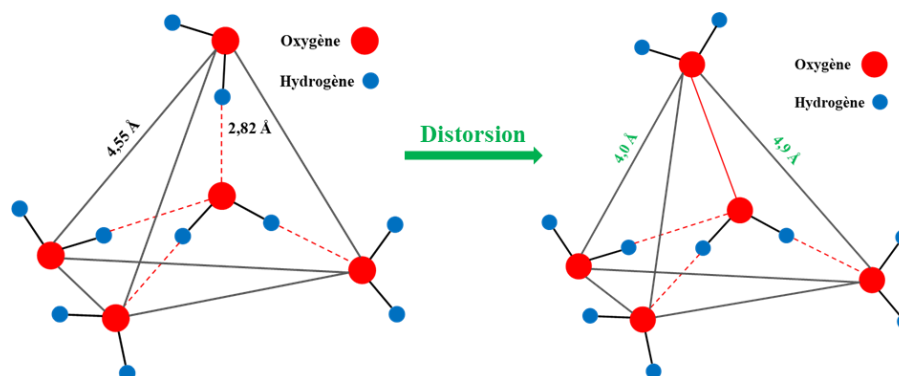


Figure V-5: Schéma illustrant l'effet de confinement des molécules d'eau avec un faible taux de remplissage de pores sur leur arrangement tétraédrique. Les traits rouges représentent les interactions $O_w-H...O_w$ et les lignes rouges illustrent les interactions non hydrogène ($O_w...O_w$)

Ces distorsions sont dues au changement de la structure de l'eau confinée et/ou aux interactions entre les molécules d'eau interfaciales et la silice. Des résultats similaires ont été reportés par Soper et ses collègues [17], qui ont étudié la fonction de distribution de paires de l'eau confinée dans le vycor. Ces PDFs montrent une corrélation de paires O_w-O_w à 4 Å qui devient plus prononcée pour des faibles taux de remplissage de pores. Fouzri et ses collaborateurs [18] ont également étudié la fonction de distribution de paires de l'eau confinée dans du gel de silice hydrophile avec 20%wt, et les d-PDFs obtenues sont en bon accord avec la d-PDF de 30%92S6M.

La d-PDF de l'eau confinée dans le 60%92S6M présente une corrélation de paires localisée à 4,5 Å plus étroite que celle observée dans la PDF de l'eau massique, et elle correspond aux interactions des deuxièmes voisins O_w-O_w . Cette corrélation de paires est accompagnée par un épaulement à 4,9 Å, montrant que la structure locale de l'eau confinée dans 60%92S6M est moins distordue que celle dans 30%92S6M. Ces résultats suggèrent que l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène est présent dans cet échantillon. En augmentant le taux de remplissage de pores à 100%, la d-PDF montre que les seconds voisins sont situés à la même distance que celle de l'eau massique.

Nos observations sont entièrement cohérentes avec des résultats des analyses PDF reportés dans la littérature, sur l'eau confinée dans un gel de silice (surface hydrophile) avec différents taux de remplissage de pores [19]. Les auteurs ont montré que pour une faible teneur en eau, les seconds voisins de l'eau confinée sont répartis sur deux sites, à 3,9 et 4,8 Å. En plus, en augmentant la teneur en eau, les deuxièmes voisins ont été retrouvés à 4,5 Å. Notons également que ces mêmes corrélations de paires ont été observées par des mesures de diffusion des rayons

X sur l'eau confinée, avec une teneur élevée, dans un échantillon du MCM-41 ayant un diamètre de 2,8 nm [8]. Par rapport à nos résultats, cette d-PDF est très similaire à celle de 30%92S6M. On note tout de même quelques petites différences des intensités qui pourraient être expliquées par la différence de la taille de pores entre notre échantillon et le MCM-41. En effet, dans des matrices mésoporeuses avec de petit diamètre de pores tel que le MCM-41, le remplissage de pores se fait axialement dans la direction de l'axe z des pores, tandis que pour des échantillons tels que le 92S6M, il se fait radialement de la surface vers le centre de pores [20] (voir Figure V-6). Ces résultats montrent que la structure de l'eau confinée est plus distordue pour les faibles taux de remplissage de pores. Cet effet est probablement dû aux interactions entre les molécules d'eau formant la couche interfaciale et les groupements silanols de la silice. Takahara et al [21] ont montré à partir des mesures de diffusion quasi-élastique de neutrons (QENS) que l'augmentation des groupes hydroxyles à la surface induit plus de distorsion dans la couche interfaciale de l'eau confinée.

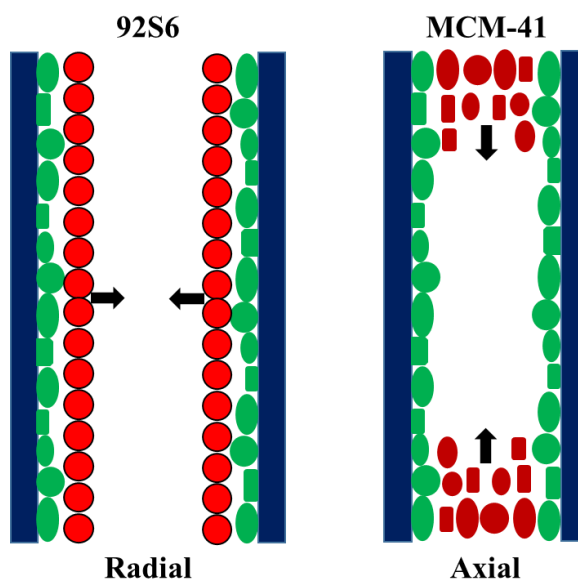


Figure V-6: Représentation des mécanismes de remplissage de pores des deux échantillons. A gauche : le 92S6M (remplissage radial), à droite : le MCM-41 (remplissage axial).

Deux corrélations de paires supplémentaires, localisées à $\sim 3,3$ et $\sim 3,75$ Å, apparaissent dans les d-PDFs de l'eau confinée avec les différents taux de remplissage effectués. Les d-PDFs montrent que la position du pic autour de 3,3 Å change avec le taux de remplissage de pores (3,2 Å pour 30%92S6M, 3,4 Å pour 60%92S6M et 100%92S6M). Cette différence peut être expliquée par le fait que l'organisation structurale des différentes couches d'eau peut être affectée par le taux de remplissage de pores. En effet, il est bien établi que, plus le degré de confinement augmente, plus la structure de l'eau confinée devient distordue par rapport à celle de l'eau massique et plus les interactions $\text{H}_2\text{O-SiO}_2$ affectent à la fois la structure, la dynamique

et les propriétés thermodynamiques de l'eau confinée [22]. Ainsi, l'organisation structurale de l'eau dans les pores est corrélée au nombre de couches d'eau au sein de nanopores de silice. Dans le cas de 30%92S6M, la majorité de l'eau confinée interagit directement avec la paroi de pores de la silice et forme ainsi une couche d'une épaisseur de ~ 4 Å. Cette couche est considérée comme de l'eau interfaciale non gelable (*crystallisable*) [15], [23], [24], et possède une structure déformée. Cependant, la situation est différente dans le cas de 60%92S6M et 100%92S6M. La couche interfaciale est recouverte par d'autres couches, ce qui génère des interactions O_w-O_w supplémentaires qui influencent certainement l'organisation structurale de la première couche interfaciale.

Il est à noter qu'une corrélation de paires similaire a été observée dans la littérature à différentes distances. Il a été montré par exemple, que l'eau confinée dans des MCM-41 (diamètre de pores = 2,8 Å) présente une corrélation de paires à 3,3 Å, qui a été attribuée aux interactions H_2O-H_2O avec des « liaisons non-hydrogène » [8]. En plus, Yamanaka et ses collègues [9] ont également étudié la PDF de l'eau à différentes températures, allant de l'ambiante à 649 K. Ils ont constaté que l'arrangement tétraédrique des molécules d'eau est caractérisé par des corrélations O_w-O_w avec des liaisons hydrogène à 2,85, 4,1 et 4,6 Å, et une corrélation de paires O_w-O_w supplémentaire à 3,4 Å. Cette dernière a été également attribuée aux interactions eau-eau avec des « liaisons non-hydrogène ».

La corrélation à 3,75 Å est située à la même distance pour tous les taux de remplissage de pores. Une corrélation équivalente a été déjà observée dans la d-PDF de l'eau confinée dans le MCM-41 à 3,8 Å, et a été attribuée aux corrélations de paires O_w-Si entre l'eau interfaciale et la silice à la surface de pores [8]. Cette corrélation de paires a été négligée par certains auteurs [25], [26], alors que d'autres [27] affirment qu'elle ne devrait pas être négligée. Compte tenu des discussions controversées dans la littérature sur l'attribution et l'interprétation de ces pics, nous avons effectué des analyses PDF complémentaires en fonction de la température.

V.2.1.1.2 Fonction de distribution de paires en fonction de la température

Afin d'affirmer l'attribution de ces pics, nous avons étudié les propriétés structurales de l'eau confinée en fonction de la température à travers des mesures de diffusion totale des rayons X couplées aux analyses PDFs. La Figure V-7 montre les d-PDFs de l'eau confinée dans 100%92S6M (en haut à gauche), 60%92S6M (en haut à droite), à 290, 253, 243, 233 et 200 K. Les d-PDFs de l'eau confinée dans 30%92S6M (en bas) sont également affichées à 290, 253 et 200 K.

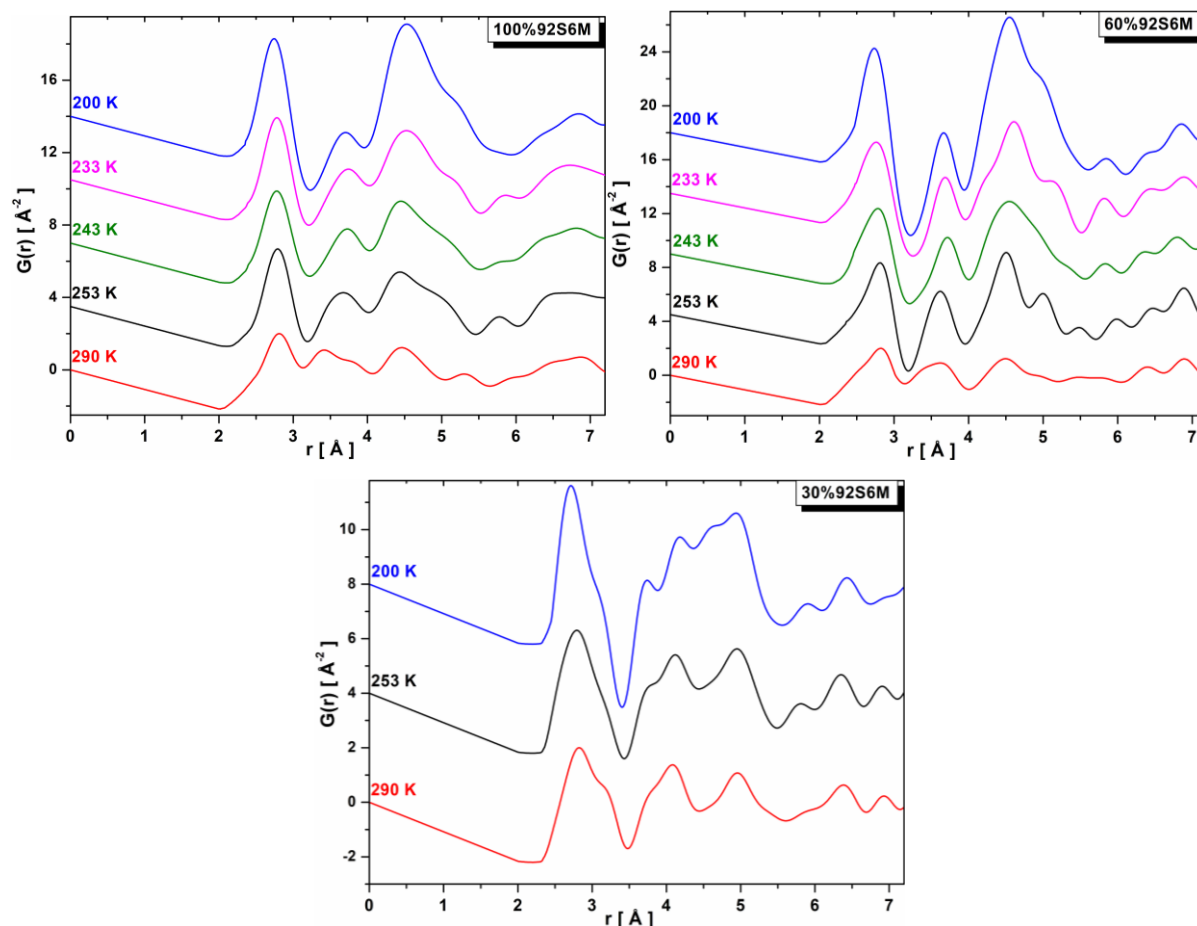


Figure V-7: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M en fonction de la température: 100% (en haut à gauche); 60% (en haut à droite) et 30% (en bas). Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.

Pour l'eau confinée dans le 60%92S6M et le 100%92S6M, les d-PDFs montrent qu'en diminuant la température, les intensités des corrélations de paires des premiers et deuxièmes voisins O_w-O_w à 2,8 et 4,5 \AA respectivement, augmentent, accompagnées d'un décalage des premiers voisins vers des distances plus courtes à 2,74 \AA . Cette constatation a été déjà faite dans la littérature [8] pour l'eau confinée dans le MCM-41. La corrélation de paires située à 3,75 \AA n'est pas affectée par la variation de température comme le montre la Figure V-7. Au contraire, l'intensité du pic à 3,4 \AA diminue progressivement avec la température. Ce pic

disparaît complètement à 200 K, indiquant que le nombre de paires O_w-O_w ayant des « liaisons non-hydrogène » diminue avec la température, et sera compensé par des molécules d'eau (paires O_w-O_w) interconnectées par des liaisons hydrogène. Soper [11], [12] a montré que l'eau confinée dans le MCM-41 adopte une forme de faible densité (LDW) même dans la région centrale des nanopores. L'auteur a également montré que l'eau confinée à 210 K possède un arrangement tétraédrique plus régulier dans le liquide par rapport à l'eau massique.

Pour l'eau confiné dans 30%92S6M, les différentes corrélations de paires présentent moins de dépendance avec la variation de la température par rapport aux échantillons 60%92S6M et 100%92S6M. Ces résultats sont cohérents avec des études précédentes [15], [23], [28]. Il a été reporté dans ces travaux que les deux premières monocouches de l'eau confinée avec une épaisseur de 3-5 Å à la surface de pores sont attribuées à de l'eau interfaciale non gelable (non-cristallisable). Cela peut être expliqué par la forte corrélation, entre les molécules d'eau interfaciales et les groupes hydroxyles, qui a été détectée par une étude basée sur la diffusion de neutrons et la relaxométrie RMN [29].

Tableau V-1: Distances de corrélations de paires O_w-O_w et O_w-Si de l'eau confinée dans le 92S6M.

| | 30%92S6M | | 60%92S6M | | 100%92S6M | |
|-----------------------------|----------|-------|----------|-------|-----------|-------|
| | 290 K | 200 K | 290 K | 200 K | 290 K | 200 K |
| Premiers voisins | 2,83 | 2,74 | 2,83 | 2,74 | 2,83 | 2,74 |
| O_w-O_w | 3,2 | 3,2 | 3,4 | | 3,4 | |
| Seconds voisins | 4,1 | 4,2 | 4,5 | | | |
| O_w-O_w | 4,9 | 4,6 | | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| | | 4,9 | 4,9 | | | |
| O_w-Si | 3,75 | 3,75 | 3,75 | 3,75 | 3,75 | 3,75 |

V.2.1.2 Mesures sur la ligne de lumière ID31

Afin de vérifier la reproductibilité des résultats discutés précédemment, nous avons effectué des mesures synchrotron complémentaires sur la ligne de lumière ID31 à l'ESRF. Ces mesures ont été réalisées sur le même échantillon, 92S6M, avec les mêmes taux de remplissage de pores (30%, 60%, et 100%) et dans une plage de température allant de 290 K à 200 K. La Figure V-8 présente les intensités diffusées de chaque échantillon à trois températures : 290 K, 253 K et 200 K.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus sur la ligne de lumière Cristal, (Figure V-3), on constate que les résultats sont assez similaires pour l'échantillon 30%92S6M. En diminuant la température, aucun changement notable n'a été observé sur les intensités diffusées. En revanche, les intensités diffusées pour les échantillons 60%92S6M et 100%92S6M à 200 K,

présentent différents pics de Bragg correspondants à la structure cristalline hexagonale de l'eau. Il faut noter que l'ensemble des pics de Bragg correspondants à la phase hexagonale de l'eau répertoriés dans la littérature [3] sont présents, sauf les pics situés à $3,23$; $3,35$ et $3,65 \text{ \AA}^{-1}$. L'intensité diffusée de l'échantillon 100%92S6M présente des pics plus intenses par rapport à ceux du 60%92S6M due à l'augmentation de la quantité de l'eau confinée.

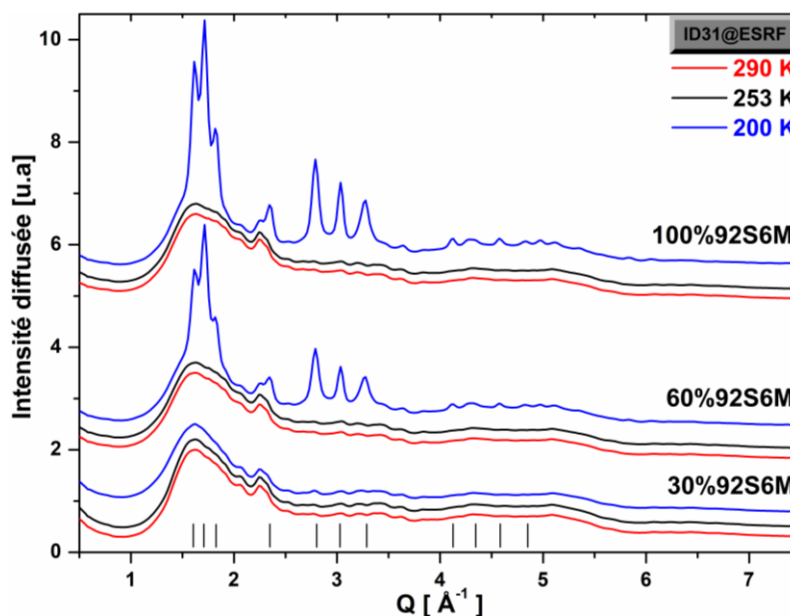


Figure V-8: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans: 30%92S6M (en bas); 60%92S6M (au milieu) et 100%92S6M (en haut). Pour chaque échantillon, trois températures sont présentées: 290, 253 et 200 K. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne ID31 à ESRF.

Nous avons par la suite calculé les diagrammes d-PDFs de ces différents échantillons afin de les comparer avec ceux obtenus à partir des mesures effectuées sur la ligne de lumière CRISTAL à SOLEIL. De même, ces fonctions ont été calculées par transformé de Fourier des facteurs de structure différentiels, obtenus par soustraction du facteur de structure de l'échantillon sec de ceux des échantillons avec de l'eau confinée.

V.2.1.2.1 Fonction de distribution de paires à température ambiante

Avant de discuter les diagrammes d-PDFs en fonction de la température, discutons dans un premier temps l'organisation structurale de l'eau confinée à température ambiante. La Figure V-9 montre les d-PDFs de l'eau confinée avec les trois taux de remplissage à température ambiante. Les résultats sont cohérents avec les données collectées sur CRISTAL. Pour les trois taux de remplissage de pores, les distances pour les premiers voisins ne sont pas affectées par le confinement. Le premier pic apparaît dans toutes les d-PDFs à $2,8 \text{ \AA}$. Ce pic est plus large

pour le faible taux 30%92S6M ce qui est dû, comme nous l'avons discuté précédemment, aux interactions avec la silice à la surface de pores.

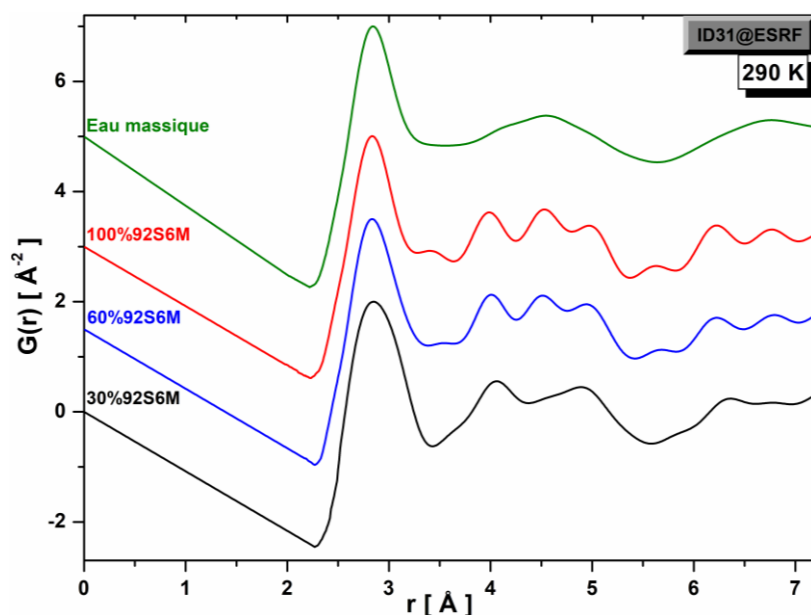


Figure V-9: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M avec trois taux de remplissage de pores : 30%, 60% et 100%. La PDF de l'eau massique est présentée à titre de comparaison. Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne ID31 à l'ESRF.

La d-PDF de l'eau confinée dans le 30%92S6M, est similaire à celle obtenue avec les mesures effectuées sur CRISTAL. On remarque que les seconds voisins sont distribués sur deux sites à 4 et 4,9 \AA , en revanche le pic localisé à 4,5 \AA pour les taux élevés 60, et 100% est absent pour l'échantillon 30%92S6M.

Les différences entre les d-PDFs obtenues à partir des mesures effectuées sur les deux lignes de lumières ID31 et CRISTAL, peuvent être expliquées soit par la différence de la longueur d'onde utilisée ($\lambda = 0,18099$ \AA sur la ligne ID31 à l'ESRF, et $\lambda = 0,43696$ \AA sur la ligne CRISTAL à SOLEIL), et/ou par l'évolution des échantillons utilisés entre les deux mesures. Il est bien connu que la valeur de la longueur d'onde affecte Q_{\max} et par conséquent la résolution radiale. En effet, comme le montre la Figure V-4, les d-PDFs de l'eau confinée dans les échantillons 60%, et 100%92S6M, calculées à partir des mesures effectuées sur la ligne CRISTAL, présentent un pic large à 4,5 \AA correspondant aux deuxièmes voisins de l'eau confinée. Alors que dans les d-PDFs mesurées sur la ligne ID31, les contributions de différentes corrélations contribuant dans ce pic ont été séparées. On voit également l'apparition du pic situé $\sim 3,3$ \AA , qui a été attribué aux interactions entre les molécules d'eau avec des « liaisons non-hydrogène ». Ce pic apparaît sous forme d'un élargissement des premiers voisins dans la

d-PDF de l'échantillon 30%92S6M, et par l'apparition d'un pic à $\sim 3,4$ Å pour les échantillons 60%92S6M et 100%92S6M.

Pour étudier l'organisation structurale de l'eau confinée en fonction de la température, nous avons analysé les diagrammes d-PDF obtenus pour les différents taux de remplissage (Figure V-10).

V.2.1.2.2 Fonction de distribution de paires en fonction de la température

L'effet de la température sur les d-PDFs de l'eau confinée avec les différents taux de remplissage de pores est cohérent avec ce qui a été déjà observé à partir des mesures effectuées sur la ligne CRISTAL. Pour l'eau confinée dans les échantillons 60%92S6M et 100%92S6M (Figure V-10 en haut), les d-PDFs montrent qu'en diminuant la température, les intensités des corrélations de paires O_w-O_w des premiers et deuxièmes voisins à 2,8 et 4,5 Å augmentent. Cette augmentation d'intensité est accompagnée par un décalage des pics correspondants aux premiers voisins vers des distances plus courtes 2,71 Å. Le pic à 3,75 Å n'est pas fortement affecté par la température. Cependant, l'intensité du pic à 3,4 Å diminue progressivement avec la température. Pour le faible taux de remplissage de pores, 30%92S6M, les différentes corrélations de paires montrent une faible dépendance avec la température.

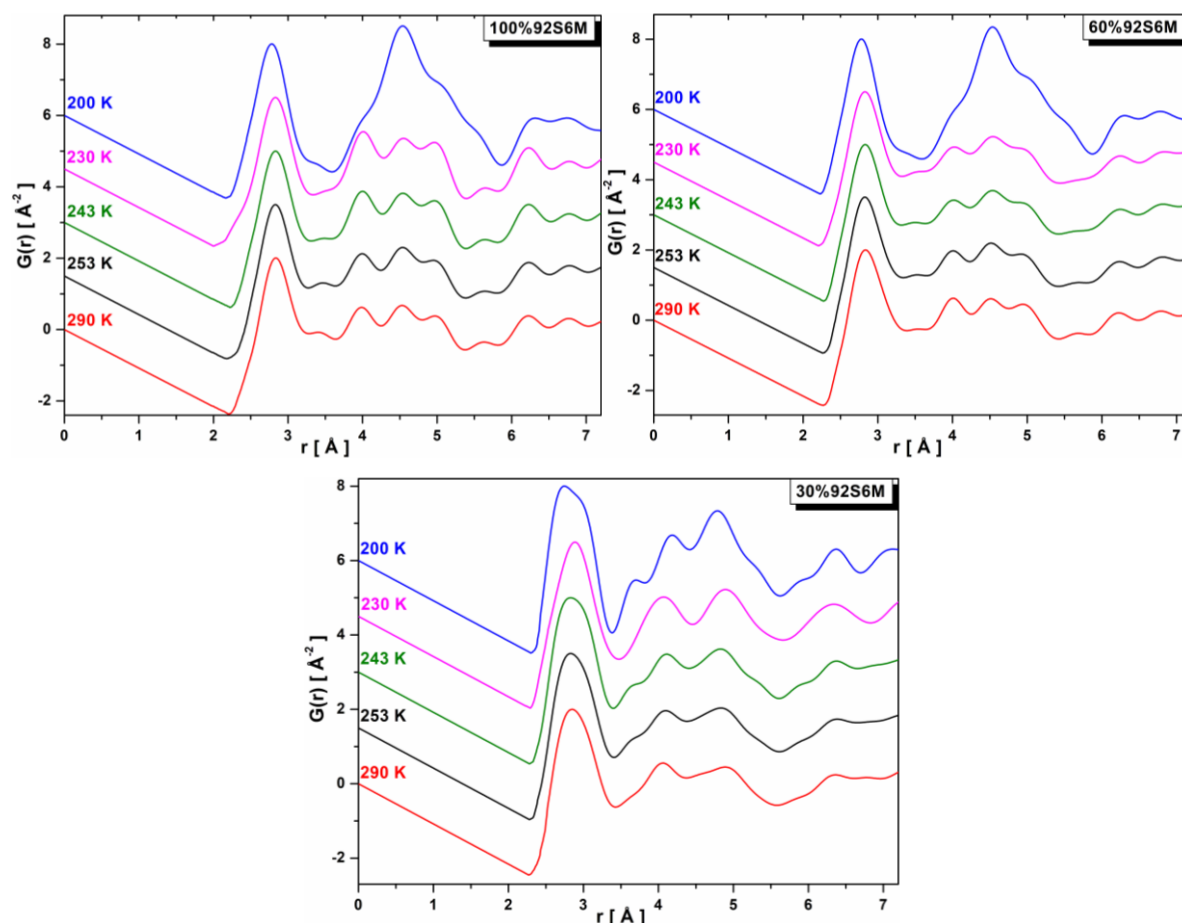


Figure V-10: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6M en fonction de la température: 100% (en haut à gauche); 60% (en haut à droite) et 30% (en bas). Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne ID31 à l'ESRF.

Ces résultats confirment d'une part les résultats obtenus à partir des données collectées sur la ligne CRISTAL, et montrent d'autre part l'adéquation de l'approche utilisée pour calculer les fonctions de distribution de paires différentielles de l'eau confinée dans le verre bioactif 92S6M.

On a clairement vu que les diagrammes d-PDFs de l'eau confinée dans le 92S6M calculés à partir des données de diffusion totale des rayons X sur deux lignes de lumières dans deux synchrotrons différents présentent les mêmes corrélations de paires avec plus de résolution sur la ligne ID31.

V.2.2 Cas du bioverre solgel : 92S6S

V.2.2.1 Mesures sur la ligne de lumière ID31

Suite à l'étude de l'effet de confinement sur les propriétés structurales de l'eau confinée dans le bioverre, 92S6M, nous avons également effectué une étude similaire de l'eau confinée dans le bioverre, 92S6S. Nous rappelons ici que ces deux bioverres possèdent la même composition

chimique, 92S6, (92% SiO₂, 6% CaO et 2% P₂O₅), et sont synthétisés par deux méthodes différentes (voir section IV.1).

Les mesures DSC de l'eau confinée dans ces deux échantillons (section IV.4) montrent un comportement thermique proche, avec une légère différence due aux propriétés texturales différentes de ces deux échantillons. Afin de continuer nos investigations sur l'étude de l'effet de la géométrie des microparticules sur les propriétés structurales de l'eau confinée, des mesures de diffusion totale des rayons X en fonction de la température, couplées aux analyses d-PDFs ont été effectuées sur le verre 92S6S avec deux taux de remplissage de pores, 30%, et 100%. La Figure V-11 présente les intensités diffusées $I(Q)$ des deux échantillons : 30%92S6S, et 100%92S6S à trois températures différentes : 290 K, 253 K et 200 K.

Pour le faible taux de remplissage de pores, 30%92S6S, les intensités diffusées ne présentent aucun pic de Bragg même à basse température montrant qu'aucune cristallisation de l'eau confinée a eu lieu. Cependant, pour le taux de remplissage élevé, 100%92S6S, on voit l'apparition des pics de Bragg à basse température caractéristiques de la structure cristalline hexagonale de l'eau.

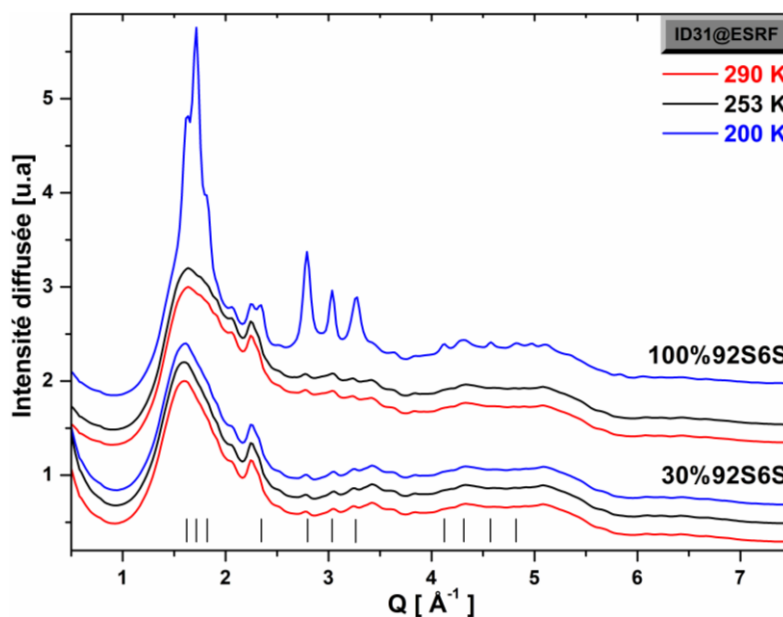


Figure V-11: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans: 30%92S6S (en bas); et 100%92S6S (en haut). Pour chaque échantillon, trois températures sont présentées: 290, 253 et 200 K. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne ID31 à ESRF.

Ces diffractogrammes présentent les mêmes résultats que ceux du bioverre 92S6M (voir Figure V-8). La cristallisation de l'eau confinée apparaît à 200 K uniquement pour le taux de remplissage élevé, 100%, et est caractérisée par différents pics de Bragg caractéristiques de la

structure de l'eau cristalline hexagonale [3] situés à 1,61 ; 1,71 ; 1,82 ; 2,35 ; 2,8 ; 3,03 et 3,28 Å⁻¹ avec une déficience de quelques pics à Q=3,23 ; 3,35 et 3,65 Å⁻¹. Ces résultats montrent que le comportement thermique de l'eau confinée dans ces deux bioverres est très proche, et même avec un taux de remplissage de pores élevé 100%92S6, les propriétés structurales de l'eau confinée présentent une différence significative par rapport à celles de l'eau massique.

V.2.2.1.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température

Nous discuterons dans cette partie les d-PDFs de l'eau confinée dans le 92S6S avec les deux taux de remplissage de pores, 30%, et 100%, sur une plage de température allant de l'ambiante (290 K) à 200 K (Figure V-12). Comme le montre cette figure, les résultats obtenus présentent le même comportement structural de l'eau confinée dans le 92S6M (voir Figure V-10). Pour le faible taux de remplissage de pore (échantillon 30%92S6S), la d-PDF à 290 K est similaire à celle de 30%92S6M et présente une distorsion importante de l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène. En baissant la température de l'ambiante (290 K) à 200 K, aucun effet significatif de la température apparaît sur les d-PDFs. On note un léger déplacement du pic associé aux premiers voisins vers une distance plus courte, à 2,74 Å, sans vraiment affecter l'organisation des seconds voisins. Cela montre qu'un tel taux de remplissage de pores n'est pas suffisant pour déclencher le processus de cristallisation de l'eau confinée.

Cependant, pour un taux de remplissage élevé, 100%92S6S, on retrouve les corrélations de paires correspondantes à l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène, avec des corrélations de paires à 4, et 4,95 Å à 290 K. Cet arrangement a été déjà observé dans l'échantillon 100%92S6M. En comparant ainsi les d-PDFs de ces deux échantillons, 100%92S6S et 100%92S6M, on remarque que le rapport des intensités des pics correspondants aux corrélations O_w-O_w des seconds voisins situés à 4,5 Å d'une part et à 4,0 et 4,95 Å d'autre part, est relativement plus grand dans le cas de 100%92S6M. Cela peut être expliqué par la différence de la taille de pores et le volume poreux qui sont plus élevés pour le 92S6M. Ainsi, nous pourrions confiner une quantité plus élevée de liquide dans les pores et réduire par conséquent les distorsions de la structure de l'eau confinée. En diminuant la température, on observe une évolution similaire à celle observée dans le 100%92S6M, les premiers voisins sont décalés vers une distance de 2,71 Å, plus courte que celle à 290 K (2,8 Å). La corrélation à 3,3 Å décroît progressivement avec la diminution de la température, et une augmentation significative de l'intensité du pic correspondants aux deuxièmes voisins apparaît à 200 K.

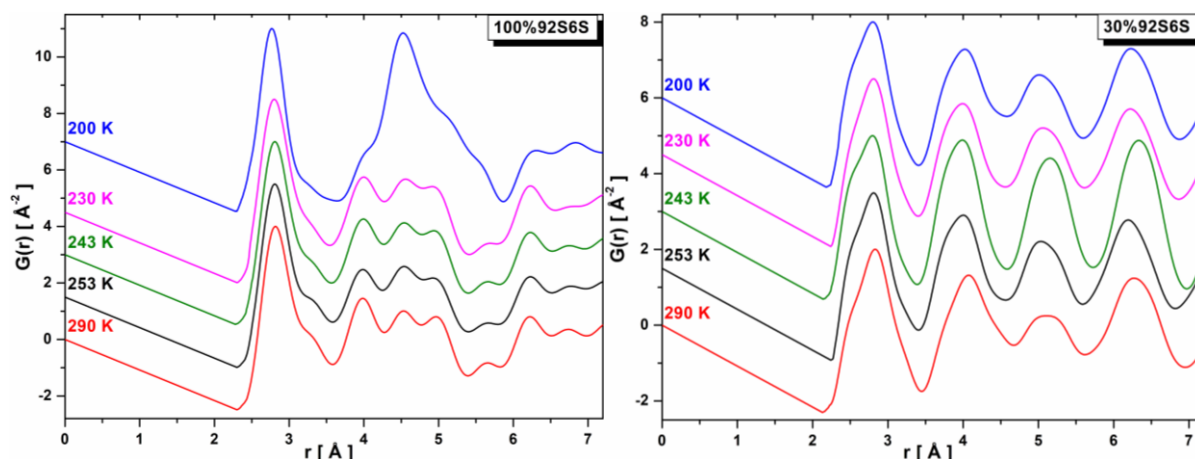


Figure V-12: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans le solgel en fonction de la température: 100% (à gauche), et 30% (à droite). Les intensités diffusées ont été collectées sur la ligne ID31 à l'ESRF.

On remarque qu'à basse température (200 K), le premier pic dans les d-PDFs de 30%92S6S et 30%92S6M, présente un épaulement à $3,2 \text{ Å}$, indiquant une interaction importante entre l'eau confinée interfaciale et la silice à la surface de pores. Ces interactions conduisent à des distorsions de l'arrangement tétraédrique des molécules d'eau. Lee et ses collaborateurs [30] ont montré avec la dynamique moléculaire, qu'une diminution des corrélations de paires O_w-O_w est observée au voisinage du groupe hydroxyle à la surface des pores (Figure V-24). Il a été également mentionné qu'une telle diminution est compensée par les interactions entre l'eau interfaciale et la surface de pores. Étant donné que les propriétés structurales de l'eau confinée changent avec l'augmentation du taux de remplissage de pores, cette corrélation de paires pourrait servir comme un indicateur sur la présence de l'eau non « *gelable* ».

En conclusion, les mesures de diffusion totale des rayons X en fonction de la température et les analyses d-PDFs correspondantes montrent clairement que l'organisation structurale de l'eau confinée dans les pores de ces bioverres (92S6M et 92S6S) est dépendante du taux de remplissage effectué. Ainsi, plus les molécules d'eau sont proches de la surface de pores, plus l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène est déformé. Ces résultats suggèrent que les propriétés structurales de l'eau confinée sont assez proches dans ces deux bioverres avec de subtiles différences. Cependant, les analyses PDF effectuées sur les deux nanomatériaux nous ne permettent pas de discuter en détail ces différences.

V.3 *Simulation empirique de l'eau confinée dans les verres bioactifs*

V.3.1 **Cas du bioverre microfluidique : 92S6M**

Dans cette partie, nous présentons en détails les simulations effectuées pour modéliser les structures de différents échantillons mesurés. Le modèle utilisé a été validé en effectuant des calculs supplémentaires que nous discuterons ci-dessous. De plus, les résultats des différents échantillons sont présentés avec des analyses détaillées de la fonction de distribution partielle de paires. Ces analyses nous permettent d'extraire des informations complémentaires sur les corrélations de paires d'atomes différents.

La description locale des corrélations de paires des atomes à l'échelle atomique peut être obtenue à partir des simulations EPSR. Ainsi, nous pourrions affiner d'avantage les potentiels de paires par rapport aux données expérimentales de diffusion totale des rayons X. A titre d'exemple, une étude basée sur des simulations EPSR a été effectuée afin d'étudier les propriétés structurales de l'eau confinée dans des matrices MCM-41 [31]. Cette étude est basée sur la séparation de différentes contributions de molécules d'eau confinées suivant leur position dans les pores. Les auteurs ont mentionné que chaque échantillon présente des caractéristiques bien distinctes selon la procédure de synthèse. Par conséquent, une boîte de simulation appropriée doit être construite pour chaque échantillon en fonction de sa composition ainsi que ses propriétés texturales. Afin de reproduire au mieux la structure des échantillons mesurés, des informations spécifiques et précises sont requises, telles que, la taille de pores, le volume poreux, la composition chimique, la densité, ...etc.

V.3.1.1 **Caractéristiques du 92S6M**

Pour le bioverre microfluidique utilisé dans ce travail, les propriétés texturales ainsi que la méthode de synthèse sont présentées par Bchellaoui et ses collègues [32]. Ces biomatériaux mésoporeux peuvent être décrits par deux densités suivant la considération ou pas du volume de pores. Ainsi on peut distinguer la densité locale et la densité moyenne. Les informations suivantes ont été utilisées dans les simulations EPSR :

$$V_{pores} = 0,76 \text{ cm}^3/g$$

$V_{SiO_2} = \frac{1}{\rho_{SiO_2}} = 0,45 \text{ cm}^3/g$; où, $\rho_{SiO_2} = 2,2 \text{ g/cm}^3$ est la densité de la silice sans tenir compte des pores (densité locale). Ainsi, le volume global occupé par la silice et les pores devrait être:

$$V = V_{SiO_2} + V_{pores} = 1,21 \text{ cm}^3/g$$

Ce volume correspond à une densité moyenne de:

$$\rho_{grain} = \frac{1}{1,21} = 0,826 \text{ g/cm}^3$$

Dans le modèle de la matrice hôte, nous avons utilisé la densité locale $\rho_l = 2,2 \text{ g/cm}^3$ pour le calcul du nombre d'atomes qu'il faut insérer dans la boîte de simulation. Cette densité correspond à $0,0662 \text{ atomes/\AA}^3$. Pour l'eau confinée, la densité utilisée est de $0,086 \text{ atomes/\AA}^3$ [31].

Le modèle consiste à construire une boîte cuboïde avec un seul pore cylindrique centré à l'intérieur. La taille de la boîte a été définie en conservant le rapport volumique entre l'échantillon et les pores et en utilisant la densité locale expérimentale et le volume des pores comme le montre l'équation suivante :

$$\frac{V_{boite}}{V_{pores}} = \frac{\left(\frac{1}{\rho_l} + V_{pores}\right)}{V_{pores}} = \frac{L^2}{\pi r^2}$$

Avec,

$$V_{boite} = L^2 h \text{ et } V_{pores} = \pi r^2 h$$

Et pour l'échantillon,

$$V_{total} = \frac{1}{\rho_l} + V_{pores}$$

En utilisant ces équations, on calcule la taille de la boîte de simulation, L:

$$L = r \sqrt{\left(\pi \left(1 + \left(\frac{1}{V_{pores} \times \rho_l}\right)\right)\right)}$$

Pour $r = 28 \text{ \AA}$, $\rho_l = 2,2 \text{ g/cm}^3$ et $V_{pores} = 0,76 \text{ cm}^3/\text{g}$, on aura : $L = 63 \text{ \AA}$. La hauteur de la boîte choisie est $h = 42 \text{ \AA}$.

V.3.1.2 Modélisation du 92S6M sec

La première phase d'une simulation EPSR consiste en la construction de la boîte de simulation selon les étapes suivantes : **i.** Des atomes de Si et O ont été ajoutés dans la boîte suivant la densité locale décrite précédemment. **ii.** Un cylindre avec un rayon r bien défini a été introduit au centre de la boîte en retirant les atomes situés à une distance r ($r = \text{rayon de pore}$) de l'axe z du pore. Un rayon r de 28,5 Å a été choisi sur la base de la taille réelle de pores obtenue à partir des isothermes d'adsorption [32]. **iii.** La surface interne du pore a été décorée par des groupes silanols et des atomes de Ca et de P (voir Figure V-13 en haut). La présence des groupes silanols à la surface confère à l'échantillon un caractère hydrophile. L'insertion des groupes OH, Ca, et P dans la structure améliore considérablement l'accord entre les PDFs expérimentales et les diagrammes simulés. (voir Figure V-13 en bas).

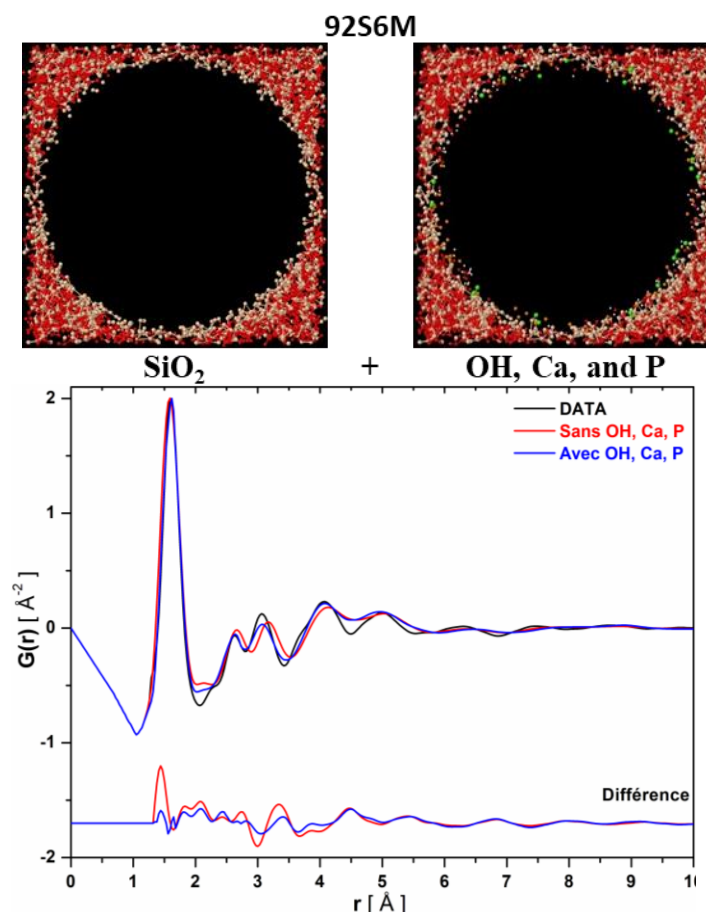


Figure V-13: En haut: Schéma illustrant la structure de la silice avant et après la décoration de pores avec les groupes OH, Ca et P. En bas: Fonctions de distribution de paires totales, $G(r)$, pour l'échantillon sec : En noir: la PDF expérimentale. En rouge: la PDF simulée sans tenir compte des groupes OH, Ca et P. En bleu: la PDF simulée en tenant compte des groupes OH, Ca et P.

Afin de mieux ajuster l'architecture de chaque pore, nous avons calculé la coordination des atomes de silicium et d'oxygène situés à moins de 0,9 Å de la surface de pores. Tout atome

ayant une coordination égale à trois a été nommé *Sil*, et un groupe OH lui a été ajouté à une distance de 1,6 Å. Ensuite, la coordination des atomes d'oxygène situés à moins de 0,9 Å de la surface de pores a été calculée. Tout atome d'oxygène ayant une coordination égale à deux a été appelé « *bonding oxygen* » (*bO*). Dans le cas où la coordination est égale à 1, l'atome sera appelé « *non-bonding oxygen* » (*nbO*). Finalement, le nombre d'atomes de *nbO* à moins de 0,9 Å de la surface de pores a été calculé. Une partie (75%) de ces atomes a été liée aux atomes de phosphore et le reste (25%) a été saturé en incluant des cations Ca^{2+} . Les rapports de Ca et P ont été choisis en fonction de la composition chimique de l'échantillon.

Enfin, la taille de pores a été ajustée de façon à obtenir la meilleure correspondance par rapport au facteur de structure expérimental. Cet ajustement conduit à un rayon optimum de 28 Å. La composition atomique finale de la boîte de simulation est indiquée dans le Tableau V-2.

Tableau V-2: Composition atomique utilisée dans la boîte de simulation.

| Composants | Si | bO | Sil | nbO | H | Ca | P |
|------------|------|------|-----|-----|-----|----|----|
| Nombre | 1280 | 2721 | 103 | 185 | 103 | 21 | 60 |

Une fois la configuration optimale (minimum d'énergie) est obtenue, nous procédant à l'affinement du potentiel de référence d'interaction de paires atomiques (U_{ref}). Les paramètres de U_{Ref} ainsi que les charges utilisées sont présentés dans le Tableau V-3. Pour la silice, les groupes hydroxyles et l'eau confinée les valeurs de sigma (σ) et epsilon (ϵ) ont été choisies en fonction des valeurs reportées dans la littérature [31], [33].

Tableau V-3: Paramètres du potentiel Lennard-Jones et les charges utilisés pour l'échantillon 92S6M et pour l'eau confinée.

| Type d'atome | Epsilon (ϵ) [kJ/mol] | Sigma (σ) [Å] | Charge [e] |
|--------------|---------------------------------|------------------------|------------|
| Si | 0,80 | 0,76 | +4 |
| bO | 0,65 | 3,69 | -2 |
| Sil | 0,80 | 0,76 | +4 |
| nbO | 0,65 | 3,69 | -2 |
| H | 0,00 | 0,0 | +1 |
| P | 0,51 | 2,15 | +2,25 |
| Ca | 0,175 | 2,63 | +2 |
| Ow | 0,65 | 3,166 | -0,8476 |
| Hw | 0,0 | 0,0 | +0,4238 |

Pour le Ca, ces valeurs ont été choisies sur la base d'une étude effectuée pour la construction d'un modèle Monte Carlo pour les verres [34]. Finalement, pour le P, les valeurs utilisées sont similaires à celle reportées par Karakassides et ses collaborateurs [35] pour leur travaux sur l'analyse structurale d'un verre phosphaté binaire à haute teneur en calcium par dynamique moléculaire.

Il est important de noter que les mouvements atomiques et moléculaires dans le système se font le plus souvent suivant les conditions de Metropolis [36]. Suite à un mouvement, si l'écart de l'énergie potentielle du système $\Delta U = U_{\text{après}} - U_{\text{avant}}$ est négatif, ce mouvement est accepté. Alors que, si cet écart est positif, le mouvement est accepté avec une probabilité dépendante du type de mouvement effectué (voir chapitre 0 pour plus de détails).

V.3.1.3 Modélisation du 92S6M avec de l'eau confinée

Après l'obtention des paramètres appropriés décrivant la configuration de l'échantillon sec, nous modélisons les échantillons avec les différents taux de remplissage. Cette étape consiste à déterminer le nombre approprié des molécules d'eau confinées à l'intérieur du pore pour chaque taux de remplissage. A partir des mesures expérimentales effectuées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL présentées dans la partie précédente, trois échantillons avec trois taux de remplissage de pores ont été modélisés : 30%92S6M, 60%92S6M et 100%92S6M. Le nombre des molécules d'eau a été calculé en conservant le rapport volumique entre l'eau confinée et les pores. Ensuite, les contributions des molécules d'eau confinées ont été séparées suivant leurs positions dans le pore. Le pore a été décomposé en couches cylindriques contenant des molécules d'eau et les propriétés structurales de chaque couche ont été étudiées séparément.

Pour l'échantillon 30%92S6M, une couche d'eau cylindrique de 4 Å d'épaisseur a été introduite à la surface du pore (Figure V-14, gauche), en utilisant une densité pour l'eau confinée de 0,086 atomes/Å³. Pour modéliser l'échantillon 60%92S6M, le nombre des molécules d'eau a été dupliqué en maintenant la densité constante. En conséquence, la couche cylindrique introduite dans l'échantillon 30%92S6M a été recouverte par une seconde couche cylindrique de 7 Å d'épaisseur (Figure V-14, milieu). Finalement, pour l'échantillon 100%92S6M, le pore a été totalement rempli par des molécules d'eau en ajoutant un cylindre dans l'espace résiduel au centre du pore (Figure V-14, droite).

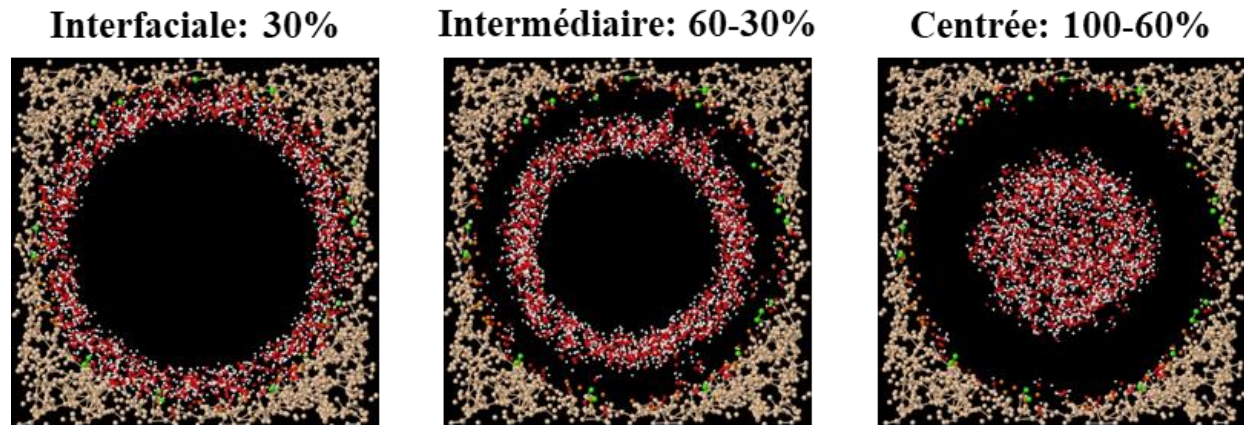


Figure V-14: Figures représentant la structure simulée de différents cylindres d'eau confinée: A Gauche: eau interfaciale (couche 4 Å); Au milieu: eau intermédiaire (couche 7 Å); A droite: eau centrée. Les atomes d'oxygène ont été retirés de la silice pour plus de clarté.

Nous appliquons par la suite la même procédure que celle employée pour l'affinement du modèle du bioverre sec. En d'autres termes, après la minimisation de l'énergie selon les paramètres prédéfinis, nous affinons avec EPSR le potentiel ainsi que la configuration par rapport aux données expérimentales.

La Figure V-15 montre la comparaison du facteur de structure $F(Q)$ (à gauche) et de la fonction de distribution de paires $G(r)$ (à droite) entre les données mesurées et simulées pour les différents échantillons étudiés. Nous observons un très bon accord entre les données expérimentales et simulées. La fonction $G(r)$ montre que les corrélations de paires Si-O et O-O - typiques de la silice amorphe - sont situées à 1,6 et 2,6 Å respectivement. Le $F(Q)$ simulé reproduit les différentes amplitudes des pics des données expérimentales avec de très légers écarts. Soper [12] a mentionné que la sensibilité des modèles EPSR pour l'ajustement des données expérimentales est affectée par le fait que les modèles utilisés dans EPSR considèrent que l'échantillon est parfait alors que des défauts significatifs sont présents dans le matériau réel, ce qui pourrait expliquer des écarts entre le modèle simulé et les données expérimentales.

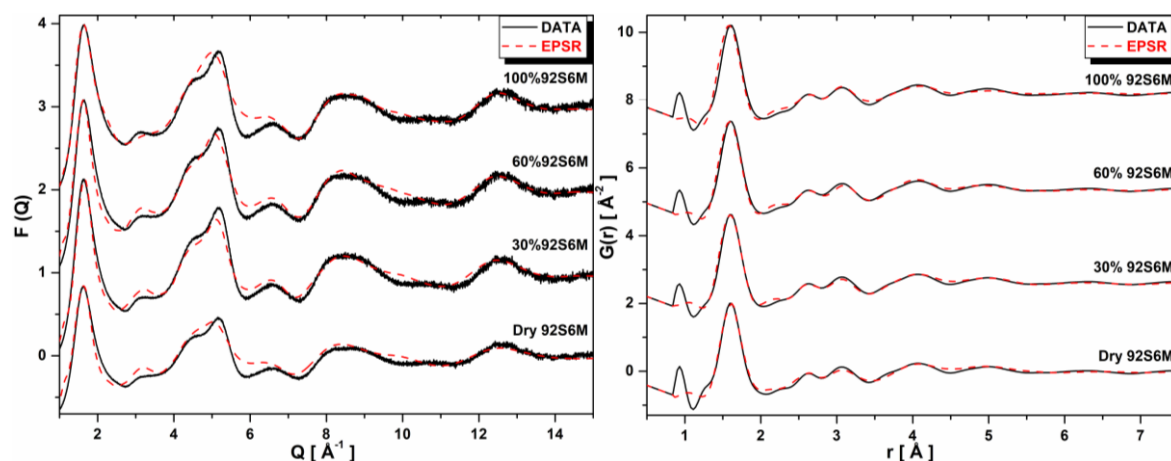


Figure V-15: A gauche: facteurs de structure totaux réduits, $F(Q)$. A droite: fonctions de distribution de paires totales, $G(r)$, pour l'échantillon 92S6M sec et avec de l'eau confinée. Expérimental (en noir) vs simulé avec EPSR (en rouge).

De plus, afin de valider ce modèle, on a effectué une comparaison précise des d-PDFs de l'eau confinée calculées avec les facteurs de structure expérimentaux et simulés. Les d-PDFs simulées ont été calculées avec la même procédure que celle utilisée pour les d-PDFs expérimentales. La Figure V-16 montre une comparaison entre les d-PDFs expérimentales et simulées des trois échantillons modélisés 30%92S6M, 60%92S6M, et 100%92S6M.

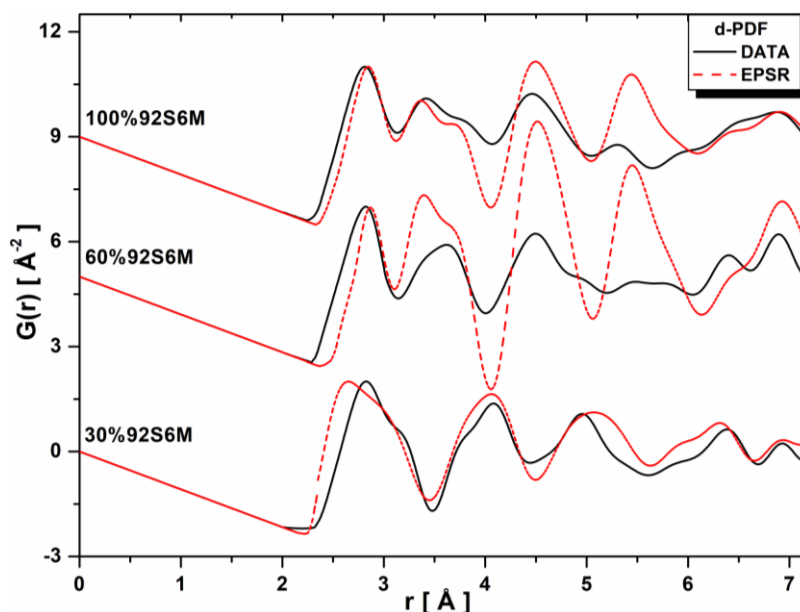


Figure V-16: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, de l'eau confinée dans 92S6M avec les trois taux de remplissage (30%, 60% et 100%) calculées à partir de la transformée de Fourier sinus du facteur de structure différentiel simulé. Les d-PDF expérimentales sont ainsi présentées à titre de comparaison.

En comparant ces résultats, on remarque que les différentes corrélations de paires se retrouvent aux mêmes distances. On constate ainsi le bon accord entre les données simulées et calculées. En effet, ces résultats montrent la fiabilité du modèle que nous avons utilisé dans cette étude.

Par conséquent, on peut procéder au calcul et à l'analyse de la fonction de distribution partielle de paires. Cette approche permet d'effectuer une analyse structurale plus approfondie en étudiant les différentes corrélations de paires dans les matériaux étudiés.

V.3.1.4 Fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) O_w -Si

Le programme EPSR permet le calcul de la distribution entre toutes les paires d'atomes. Par conséquent, nous pourrions calculer la fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) entre l'eau confinée et la silice (notée dans la suite O_w -Si). Les résultats obtenus pour le 92S6M avec les trois taux de remplissage du pore sont présentés sur la Figure V-17.

Pour tous les échantillons, la corrélation de paires O_w -Si se produit à $\sim 3,75$ Å, indiquant que la quantité d'eau ajoutée n'affecte pas significativement cette corrélation.

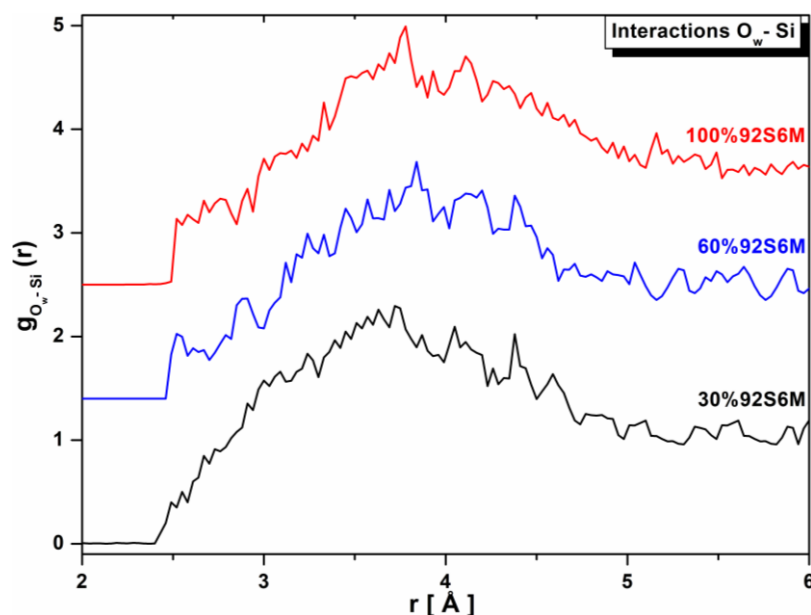


Figure V-17: Fonctions de distribution partielles de paires O_w -Si calculées par EPSR pour 30%92S6M, 60%92S6M et 100%92S6M.

Les d-PDFs expérimentales de l'eau confinée (voir Figure V-4) présentent un pic supplémentaire à $3,75$ Å par rapport à l'eau massique, indépendamment des taux de remplissage de pores. Ainsi, le modèle obtenu par simulation montre que la corrélation de paires O_w -Si contribue dans ce pic à $3,75$ Å. Ce résultat est en parfait accord avec l'attribution des différentes corrélations de paires expérimentales (sections V.2.1.1 et V.2.1.2).

V.3.1.5 Fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) O_w - O_w

Dans ce qui suit, nous nous concentrons sur l'analyse de la corrélation de paires entre les molécules d'eau confinées. La Figure V-18 montre les PDFs partielles, $g(r)$, O_w - O_w de l'eau

confinée dans les différentes régions du pore et avec les différents taux de remplissage de pores simulés.

Pour tous les taux de remplissage effectués, l'eau confinée dans la première couche cylindrique présente des diagrammes $g(r)$ très similaires. Ces digrammes montrent des pics en bon accord avec la d-PDF expérimentale pour l'échantillon 30%92S6M. Les premiers voisins sont localisés comme pour l'eau massique à 2,8 Å, tandis que les seconds voisins sont affectés par la distorsion du réseau tétraédrique. Ils sont répartis sur deux sites localisés à 4,1 et 4,9 Å. Un pic de faible intensité apparaît à 3,3 Å a été attribué par certains auteurs [8], [9] aux corrélations de paires O_w-O_w avec des « liaisons non-hydrogène ».

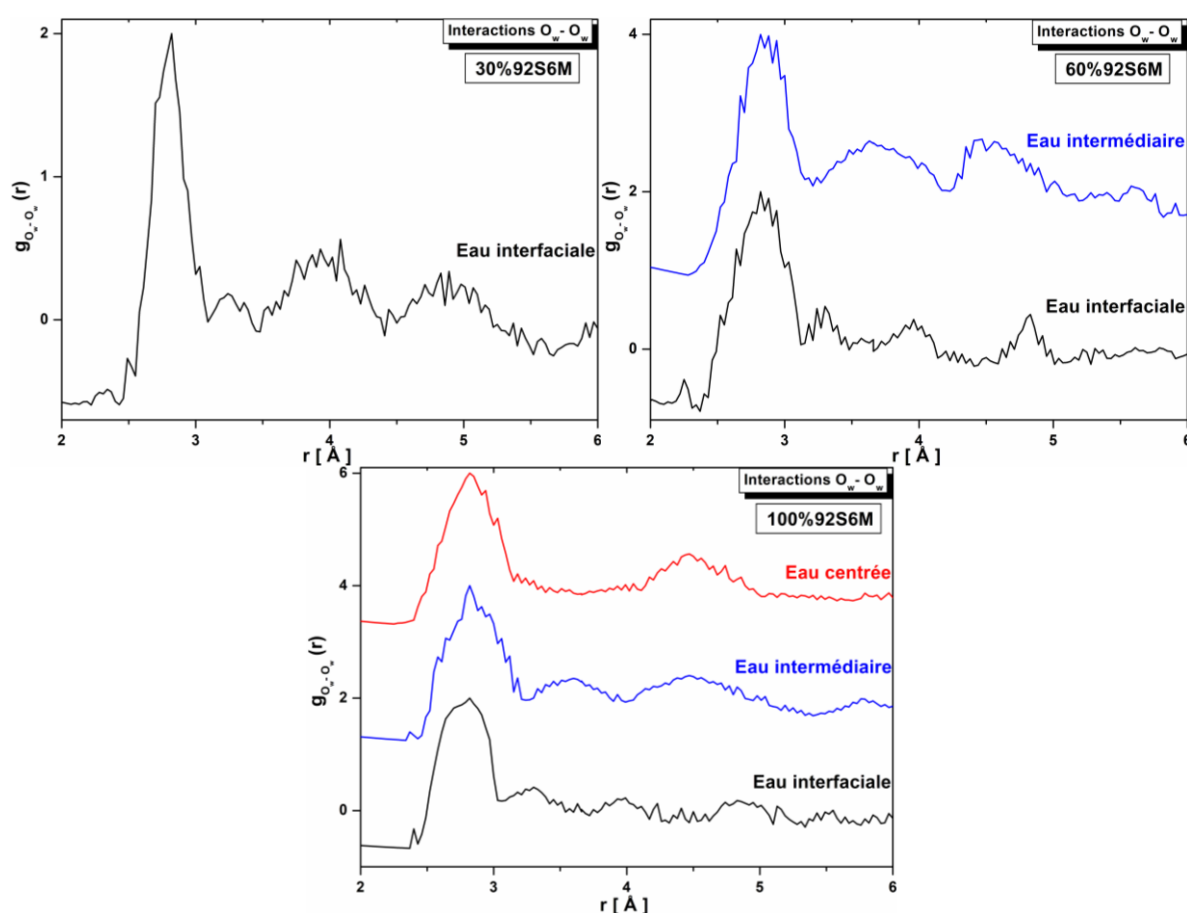


Figure V-18: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w calculées par EPSR pour l'eau située dans les différentes régions du pore. Eau interfaciale pour 30%92S6M (en haut à gauche). Eau interfaciale + eau intermédiaire pour 60%92S6M (en haut à droite). Eau interfaciale + eau intermédiaire + eau centrée pour 100%92S6M (en bas).

Pour les échantillons 60%92S6M et 100%92S6M, les PDFs partielles O_w-O_w de l'eau intermédiaire présentent les mêmes caractéristiques. Contrairement à l'eau interfaciale, deux pics pour les seconds voisins apparaissent à 3,65 et 4,5 Å, et le pic supplémentaire observé à 3,3 Å dans le cas de l'eau interfaciale disparaît. Ces résultats montrent que la corrélation de paires à 3,75 Å trouvée dans les d-PDFs expérimentale (voir Figure V-4) peut contenir une

contribution de O_w-O_w en plus de celle de O_w-Si . Une étude basée sur la dynamique moléculaire a été effectuée sur l'eau confinée dans un pore cylindrique d'un gel de silice ayant une surface hydrophile [37]. Les auteurs ont montré que les interactions entre l'eau et la silice entraînent la distorsion du réseau tétraédrique des liaisons hydrogène. Cette constatation est en accord avec nos résultats. En effet, l'arrangement tétraédrique des molécules d'eau est moins déformé dans l'eau intermédiaire par rapport à l'eau interfaciale, où de fortes interactions existent entre l'eau et la silice hydroxylée à la surface de pores.

Pour l'échantillon 100%92S6M, une région cylindrique remplie par des molécules d'eau a été introduite au centre du pore. L'eau confinée dans cette région présente une PDF assez proche de celle de l'eau massique. Deux pics principaux apparaissent à 2,8 et 4,5 Å sans aucun signe significatif de distorsion. Mancinelli et ses collaborateurs [31] ont étudié les $g(r)$ de l'eau confinée dans des MCM-41 avec EPSR. Ils ont montré que la structure des molécules d'eau interfaciales est fortement déformée par rapport à celle des molécules d'eau centrales. Ces observations sont en bonne cohérence avec nos conclusions.

Ces résultats montrent clairement que l'eau confinée possède une structure non homogène avec l'existence de trois organisations structurales différentes selon leur localisation dans les pores. Plus la distance entre les molécules d'eau et la paroi des pores augmente, plus l'effet des interactions de paires O_w-Si est faible. Ce qui explique l'apparition d'une structure proche de celle de l'eau massique au centre du pore. Ces résultats sont cohérents avec les d-PDFs expérimentales présentées précédemment, dans lesquelles, nous avons montré que l'eau confinée présentent différentes organisations structurales dépendantes du taux de remplissage de pores.

V.3.2 Cas du bioverre solgel : 92S6S

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans la section V.2.2, nous avons effectué des analyses d-PDF expérimentales de l'eau confinée dans deux verres bioactifs (92S6M et 92S6S) avec comme objectif principal d'étudier l'effet de la méthode de synthèse sur les propriétés physiques et structurales de l'eau confinée dans ces nanomatériaux. A partir de ces analyses, nous avons observé un comportement et une organisation structurale assez similaires dans les deux bioverres mais avec de subtiles différences. Cependant, nous n'avons pas discuté en détail ces différences à partir de nos résultats expérimentaux. Dans ce contexte, nous proposons dans cette partie, de déterminer les PDFs partielles à partir des simulations EPSR de l'eau confinée dans le bioverre solgel, 92S6S. Les résultats obtenus seront confrontés à ceux obtenus pour le

bioverre 92S6M. Ainsi, nous pourrions évaluer si notre approche nous permettra d'extraire plus d'information sur les subtiles différences entre les deux biomatériaux. Pour rappel, le verre 92S6S est formé par des microparticules sous forme d'amas alors que le 92S6M est formée par des microparticules sphériques (voir section IV.1IV.4).

V.3.2.1 Caractéristiques du 92S6S

Cette simulation a été effectuée sur un échantillon avec un taux de remplissage de pores de 100%. Nous avons utilisé les mêmes procédures décrites précédemment dans le cas du 92S6M, avec l'ajustement de la taille de pores ainsi que le volume poreux. Il est important de noter que la modélisation avec EPSR est limitée à l'échelle nanométrique. En d'autres termes les différentes formes de microparticules des bioverres ne peuvent pas être prises en compte dans les procédures de simulation. Pour cela une boîte de simulation équivalente à celle du 92S6M a été construite avec un pore cylindrique centré. Les deux échantillons possèdent la même densité locale alors que le volume poreux du 92S6S est plus réduit (-13%) par rapport à celui du 92S6M (0,66, et 0,76 cm³/g respectivement).

Afin de valider nos résultats, la d-PDF simulée a été comparée avec la d-PDF mesurée. Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure V-19.

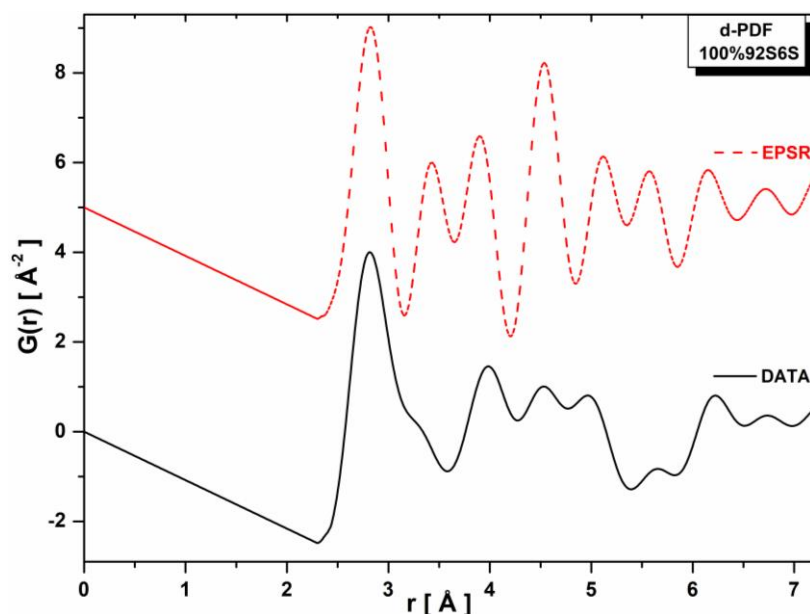


Figure V-19: En rouge : Fonction de distribution de paires différentielle, d-PDF, de l'eau confinée dans le 92S6S calculée à partir de la transformée de Fourier sinus du facteur de structure obtenu par soustraction de celui de l'échantillon sec de celui de l'échantillon hydraté. En noir : d-PDF expérimentale.

En fait, les facteurs de structure expérimentaux utilisés dans EPSR contiennent des contributions anisotropes provenant de la silice, de l'eau confinée et de leurs interactions. Il est

important de noter que la contribution de l'eau est assez faible par rapport à celle de la silice. D'où la difficulté de reproduire parfaitement la d-PDF de l'eau confinée calculée avec les facteurs de structure simulés par rapport à celle obtenue avec les facteurs de structure expérimentaux. Comme le montre la Figure V-19, la d-PDF simulée reproduit toutes les corrélations présentées dans la d-PDF expérimentale avec des intensités différentes. L'apparition de différentes corrélations de paires dans la d-PDF simulée sur les mêmes positions, même avec une différence d'intensité par rapport à la d-PDF mesurée, permet de valider le modèle construit pour cet échantillon.

V.3.2.2 Fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) O_w-Si

Nous avons calculé par la suite la fonction de distribution partielle de paires entre l'eau confinée et la silice pour le taux de remplissage de 100%. Le résultat obtenu est présenté sur la Figure V-20.

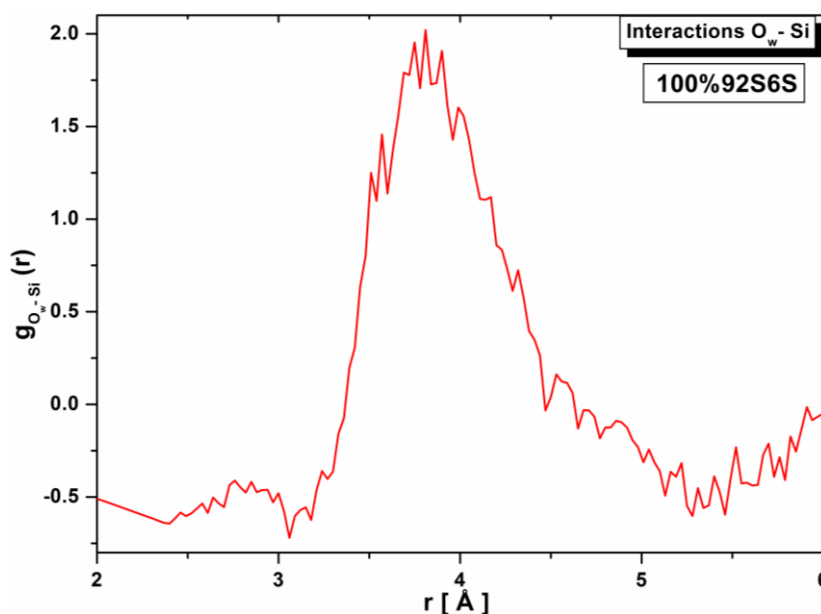


Figure V-20: Fonction de distribution partielle de paires O_w-Si calculée par EPSR pour 100%92S6S.

La corrélation de paires O_w-Si se produit à la même distance que celle observée dans le cas de 92S6M $\sim 3,75$ Å, indiquant que les corrélations entre l'eau interfaciale et la silice est indépendante de la géométrie des microparticules qui forment l'échantillon.

V.3.2.3 Fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) O_w-O_w

La Figure V-21 montre les PDFs partielles O_w-O_w de l'eau confinée dans les différentes régions du pore de l'échantillon 92S6S simulé avec un taux de remplissage de 100%. Comme le montre

cette figure, les molécules d'eau confinées dans les trois régions du pore de 92S6S: interfaciale, intermédiaire, et centrale, présentent des PDFs partielles similaires à celles des molécules d'eau confinées dans le 92S6M.

Ces résultats sont cohérents avec les d-PDFs expérimentales, on retrouve les différentes corrélations sur les mêmes distances. Les contributions de ces corrélations ont été séparées suivant la position des molécules d'eau dans le pore.

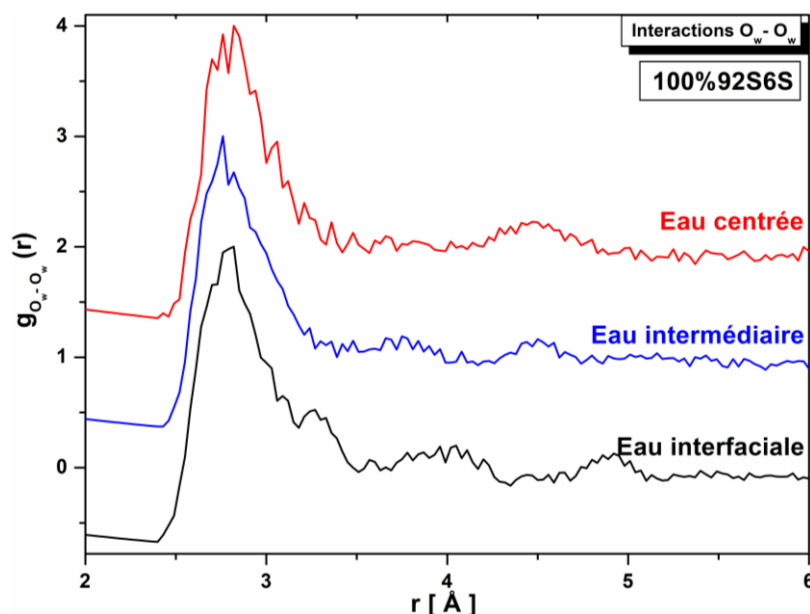


Figure V-21: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w calculées par EPSR pour l'eau située dans les différentes régions de pore de l'échantillon 100%92S6S.

Finalement, suite à ces différentes analyses effectuées, on peut clairement affirmer que l'eau confinée dans les bioverres possède une structure non homogène dépendante de la position des molécules d'eau par rapport à la paroi de pores. En plus, les organisations structurales de l'eau confinée dans les deux bioverres 92S6M, et 92S6S sont les mêmes. Cette constatation est totalement cohérente avec les résultats DSC de l'eau confinée dans ces deux échantillons (Section IV.4) dans lesquels on a montré que les propriétés thermodynamiques macroscopiques sont les mêmes pour les deux échantillons.

V.4 Analyses structurales de l'eau confinée dans le MCM-41

Les propriétés texturales du MCM-41 sont différentes de celles des bioverres utilisés dans ce travail. Ces différences concernent principalement la taille de pores ainsi que les propriétés de la surface. Afin de comparer les propriétés structurales de l'eau confinée dans ces échantillons, nous avons réalisé des mesures de diffusion totale des rayons X sur la ligne de lumière

CRISTAL au synchrotron SOLEIL. Ces mesures ont été conduites sur un échantillon de MCM-41 avec un taux de remplissage de 62%. Les intensités diffusées $I(Q)$, sont présentées dans la Figure V-22 pour trois températures : 290 K, 253 K et 200 K.

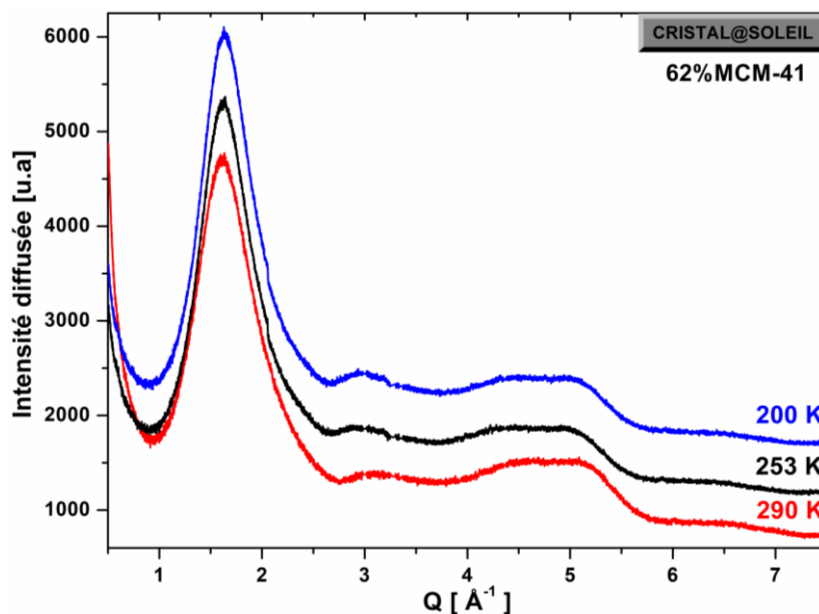


Figure V-22: Intensités diffusées, $I(Q)$ de l'eau confinée dans 62% MCM à différentes températures, 290, 253, et 200 K. Les intensités diffusées à 253 et 200 K sont décalées verticalement par rapport à celle de 290 K pour plus de clarté. Ces mesures ont été collectées sur la ligne CRISTAL à SOLEIL.

Comme le montre la Figure V-22, la diminution de la température n'a aucun effet significatif sur les intensités collectées $I(Q)$. Une légère augmentation de l'intensité accompagnée par une légère diminution de la largeur du premier pic situé $\sim 1,6 \text{ \AA}^{-1}$ a été observée à 200 K sans l'apparition de pics de Bragg correspondants à la cristallisation de l'eau. Les résultats de la DSC sur l'eau confinée dans le MCM-41 (voir section IV.3.2) ont montré une transition de phase exothermique à basse température (223 K). Yoshida et ses collaborateurs [38] ont étudié la structure de l'eau confinée dans des échantillons du MCM-41. Ils ont montré que pour un MCM-41 avec des pores de 2,1 nm de diamètre, l'eau confinée subit une transition haute-basse densité à basse température (229 K). Il a été également montré que l'eau confinée dans le MCM-41 (diamètre de pores $\sim 2 - 2,5 \text{ nm}$) présente une densité réduite autour de 210 K [11], [39]. En analysant alors nos résultats et en se référant à la littérature, on peut dire que l'eau confinée dans le MCM-41 ne présente pas une structure cristalline à basse température comme le montre $I(Q)$. Cela peut être expliqué par : Soit le taux de 62% n'est pas suffisant pour que l'eau confinée se cristallise, et/ou les pores étroits du MCM-41 ne permettent pas la cristallisation de l'eau confinée dedans. Des mesures complémentaires avec plusieurs taux de remplissage sont requises pour cet échantillon afin de mieux comprendre cet aspect. En effet,

l'augmentation de l'intensité ainsi que la diminution de la largeur du premier pic autour de $1,6 \text{ \AA}^{-1}$ peut être une indication d'une transition haute-basse densité pour l'eau confinée à basse température, ce qui est probablement à l'origine de l'apparition d'une transition exothermique dans les mesures DSC.

Ensuite, les d-PDFs de l'eau confinée dans l'échantillon **62%MCM-41** ont été calculées par la transformée de Fourier des facteurs de structure différentiels obtenus par soustraction du facteur de structure de l'échantillon sec.

V.4.1 Fonction de distribution de paires en fonction de la température

La Figure V-23 montre les d-PDFs de l'eau confinée dans 62%MCM-41 en fonction de la température. On remarque que la d-PDF de 62%MCM-41 présente les mêmes corrélations de paires que celles observées dans le bioverre 30%92S6M. Les premiers voisins de l'eau confinée se trouvent à la même distance que celle de l'eau massive, à $2,8 \text{ \AA}$. Ils sont représentés par un pic plus large avec indication des « liaisons non-hydrogène » autour de $3,2 \text{ \AA}$. Tandis que l'arrangement distordu des seconds voisins se traduit par une distribution des corrélations de paires correspondantes sur deux sites situés à $4,1$ et $4,9 \text{ \AA}$. Ces résultats montrent que l'eau confinée au voisinage d'une surface présentant un caractère hydrophile, comme le cas du MCM-41 et 92S6, présente des caractéristiques similaires indépendamment de la taille de pores. Ce comportement a été déjà constaté dans la littérature notamment dans le cas de l'étude de l'eau confinée dans deux matrices, MCM-41 et Vycor, ayant des tailles de pores différentes [40]. Les auteurs ont montré que l'eau interfaciale confinée dans des matrices ayant un caractère hydrophile, présente des propriétés similaires indépendantes de la taille de pores des matériaux.

En plus, la correspondance entre le taux de remplissage élevé dans le MCM-41 (62%) et le taux faible dans le 92S6 (30%) peut être expliquée par la différence du degré de l'hydrophobicité de la surface de pores de ces deux échantillons. En effet, la surface de pores des bioverres contient, en plus des groupes hydroxyles, des atomes de calcium et de phosphore, contrairement à celle du MCM-41 qui ne contient que des groupes hydroxyles. La présence de calcium et de phosphore dans le réseau des verres bioactifs, réduit l'hydrophilicité et par conséquent le nombre de molécules d'eau interagissant avec la surface de la silice. Jelassi et ses collaborateurs [41] ont étudié la structure de l'eau confinée dans deux échantillons ayant de propriétés de surface différentes, hydrophile et hydrophobe. Les d-PDFs correspondantes sont cohérentes avec nos résultats, elles montrent l'apparition des seconds voisins à 4 et $4,8 \text{ \AA}$

dans l'échantillon hydrophile, et à 3,6 et 4,5 Å dans l'échantillon hydrophobe. Contrairement au MCM-41, la d-PDF de l'eau confinée avec un taux de 60% dans les bioverres 92S6 dont la surface de pores possède un degré d'hydrophobicité plus prononcé que le MCM-41, montre que la contribution des seconds voisins est observée à 4,5 Å. Il a été montré ainsi que l'interaction entre les molécules d'eau interfaciale et la silice, provoque la distorsion de l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène [30], [37]. D'où la présence de la distorsion même pour un taux de remplissage plus élevé dans le cas du MCM-41 ayant une surface plus hydrophile, par rapport aux bioverres 92S6, favorisant ainsi les interactions entre les molécules d'eau et la silice.

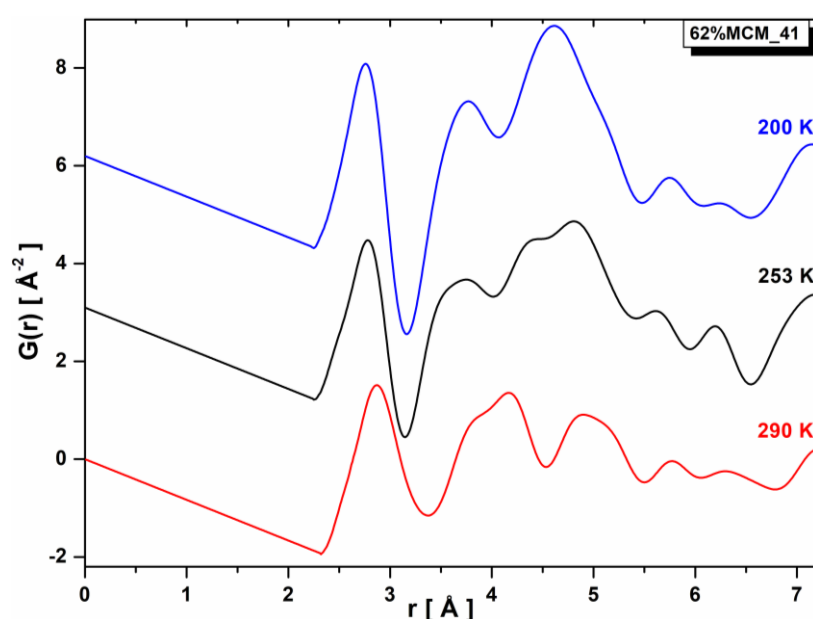


Figure V-23: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, $G(r)$ de l'eau confinée dans le MCM-41 avec un taux de 62%, en fonction de la température.

En regardons de près l'évolution des diagrammes d-PDF en fonction de la température nous constatons que la diminution de la température à 253 K puis à 200 K conduit à une structuration des premiers voisins. Cette réorganisation est accompagnée par un décalage vers une distance plus courte (2,7 Å). La distribution de cette corrélation de paires est plus étroite à basse température, ce qui montre qu'il n'existe plus des molécules d'eau avec des « liaisons non-hydrogène ». Cela a été déjà observé dans les d-PDFs de l'eau confinée dans les deux bioverres 92S6M et 92S6S. En plus, on observe une augmentation progressive des intensités des pics correspondants aux seconds voisins avec un chevauchement à basse température. Ce chevauchement est associé à une corrélation de paires à 4,6 Å, caractéristique du réseau tétraédrique des liaisons hydrogène [8], [9]. Ces résultats sont cohérents avec le travail de Yoshida et ses collègues [38] qui ont montré que l'eau confinée dans le MCM-41 a tendance à

reprendre partiellement l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène à basse température, après avoir subi une transition haute-basse densité. On retrouve ainsi la corrélation qui a été attribuée dans le cas du 92S6M aux interactions entre l'eau interfaciale et la silice (O_w-Si), à la même distance, 3,75 Å. Nous rappelons que cette corrélation est indépendante de la température.

Ces résultats montrent clairement la différence de l'organisation structurale de l'eau confinée dans les bioverres ayant un diamètre de pores de ~6 nm et dans le MCM-41 (2,7 nm). Un taux de remplissage de pores de 60% dans le bioverre 92S6M, donne lieu à deux organisations structurales de l'eau confinée, alors qu'une seule organisation structurale apparaît dans le MCM-41 (Figure V-24).

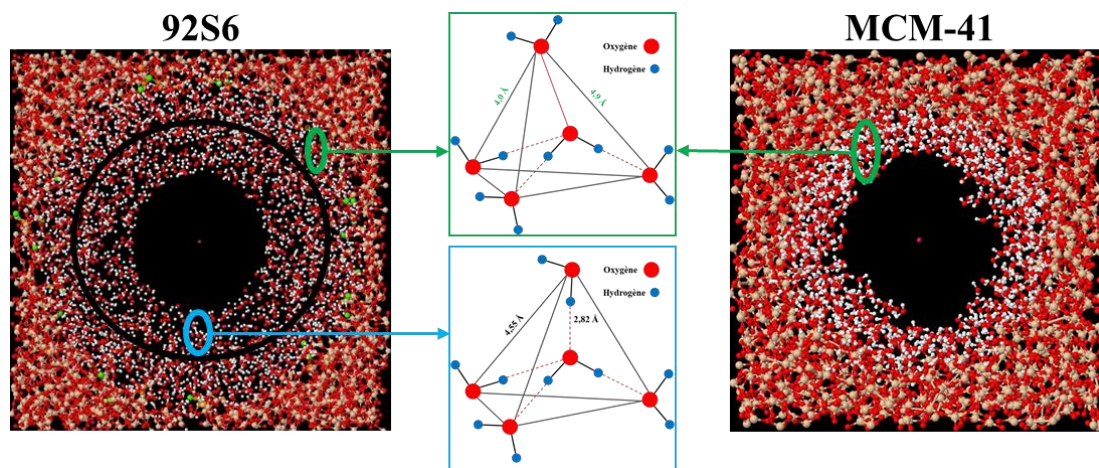


Figure V-24: Schéma illustrant les organisations structurales de l'eau confinée avec un taux de 60% dans les échantillons, 92S6 et MCM-41. En vert, un arrangement tétraédrique distordu (Avec des liaisons non-hydrogène). En bleu, l'arrangement tétraédrique de l'eau intermédiaire.

Ces différences peuvent être expliquées d'une part par la différence de la taille de pores et d'autre part par le degré d'hydrophilicité de la surface de pores qui affectent le réseau tétraédrique des liaisons hydrogène. Ces résultats sont cohérents avec les résultats obtenus avec la DSC, dans lesquels, nous avons montré qu'en diminuant la température, l'eau confinée dans le MCM-41 se gèle sur une seule étape révélant ainsi l'existence d'une seule organisation structurale. Cependant, l'eau confinée dans les bioverres subit plusieurs transitions exothermiques anisotropes. Ces observations ont été clarifiées avec les analyses PDFs qui montrent clairement que l'eau confinée dans des pores larges avec ~6nm de diamètre, présente trois organisations structurales. Alors que l'eau confinée dans des pores étroits avec ~2,7 nm de diamètre se structure sous forme d'une seule organisation structurale. L'effet des interactions de l'eau confinée avec la surface de pores s'étend dans le cas du MCM-41 sur

toutes les régions du pore, et affecte ainsi les propriétés structurales de l'eau confinée dans ces différentes régions.

V.5 Simulation empirique de l'eau confinée dans le MCM-41

Afin de compléter nos investigations expérimentales sur l'effet de confinement de l'eau dans le système modèle MCM-41, nous avons effectué des simulations en utilisant le logiciel EPSR. Il a été montré que la taille de pores affecte le mécanisme de diffusion de l'eau dans les pores [20]. La diffusion se fait suivant deux mécanismes: **i.** Par diffusion radiale de la surface vers le centre de pores, tel est le cas dans les bioverres étudiés dans notre travail. Ce mécanisme concerne généralement les nanomatériaux mésoporeux ayant des pores avec un diamètre $> 4\text{nm}$; **ii.** Par diffusion axiale, suivant la direction des axes centrales 'z' de pores. Ce processus se produit souvent dans les nanomatériaux avec des pores plus étroits ($d < 4\text{nm}$) comme à titre d'exemple des systèmes de type MCM-41.

V.5.1 Modélisations du MCM-41

Dans cette partie, nous décrivons les détails de la modélisation de la structure du MCM-41 suivant les propriétés texturales de l'échantillon. Les paramètres du potentiel de référence de différents éléments chimiques sont les mêmes que ceux utilisés pour les bioverres (voir Tableau V-3). La première étape consiste à calculer le nombre de chaque composant ajouté dans la boîte de simulation. En effet, le MCM-41 possède une densité locale de $2,2\text{ g/cm}^3$ qui correspond à $0,0662\text{ atomes/\AA}^3$, ainsi que des pores avec une taille uniforme de diamètre $d_{\text{pores}} = 2,7\text{ nm}$. L'échantillon est composé de la silice (SiO_2) avec des groupes hydroxyles (OH) sur la surface interne de pores ce qui lui confère un caractère hydrophile. Tout d'abord, on a ajouté des atomes de Si et O dans une boîte suivant la densité locale du MCM-41 qui est $0,0662\text{ atomes/\AA}^3$. Ensuite on a introduit un cylindre avec un rayon r équivalent au rayon du MCM-41 ($2,7\text{ \AA}$) au centre de la boîte. Finalement, on a inséré des groupes hydroxyles $-\text{OH}$ sur la surface interne du pore. Le nombre de groupes hydroxyles (OH) inséré dans la structure a été estimé en suivant la même approche utilisée pour les bioverres. Cependant, étant donné la composition chimique de MCM-41, nous n'avons pas considéré les atomes du calcium et du phosphore. Pour la coordination des atomes de silicium, nous avons utilisé la même démarche que les bioverres 92S6.

Contrairement au remplissage radial de pores des bioverres, un remplissage axial dans le MCM-41 a été considéré. Les molécules d'eau ont été introduites progressivement des pôles

vers le centre de pores. La Figure V-25 montre une coupe longitudinale de la structure modélisée du MCM-41 avec un taux de remplissage de 62% avec un schéma explicatif du mécanisme de remplissage.

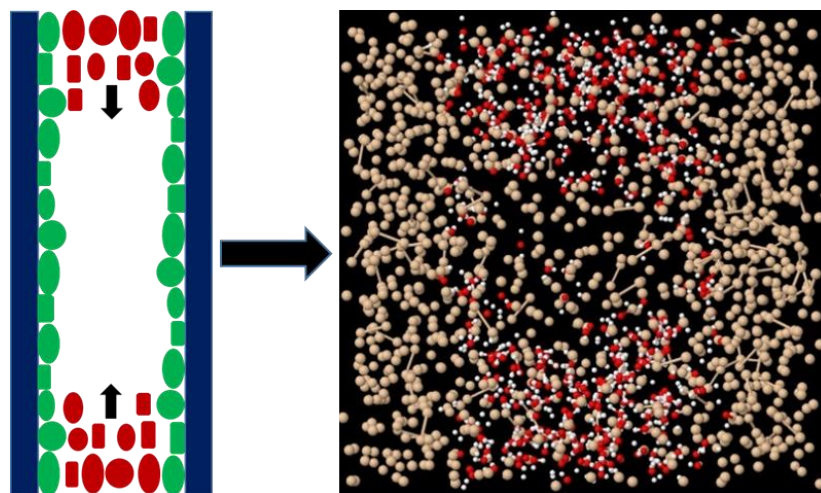


Figure V-25: A droite, figure représentant la structure simulée du MCM-41 avec 62% d'eau confinée. Les atomes d'oxygène ont été retirés de la silice pour plus de clarté. A gauche, un schéma montrant le mécanisme de la diffusion axiale de l'eau dans le pore.

Après l'optimisation du modèle structural en utilisant le facteur de structure expérimental, la fonction de distribution de paires différentielle a été calculée à partir de données simulées afin de valider le modèle utilisé. La Figure V-26 montre la comparaison du facteur de structure $F(Q)$ entre les données mesurées et simulées (à gauche) et la fonction de distribution de paires différentielle d-PDF correspondante (à droite) pour l'échantillon 62%MCM-41. La d-PDF calculée avec les facteurs de structure expérimentaux est ainsi présentée à titre de comparaison.

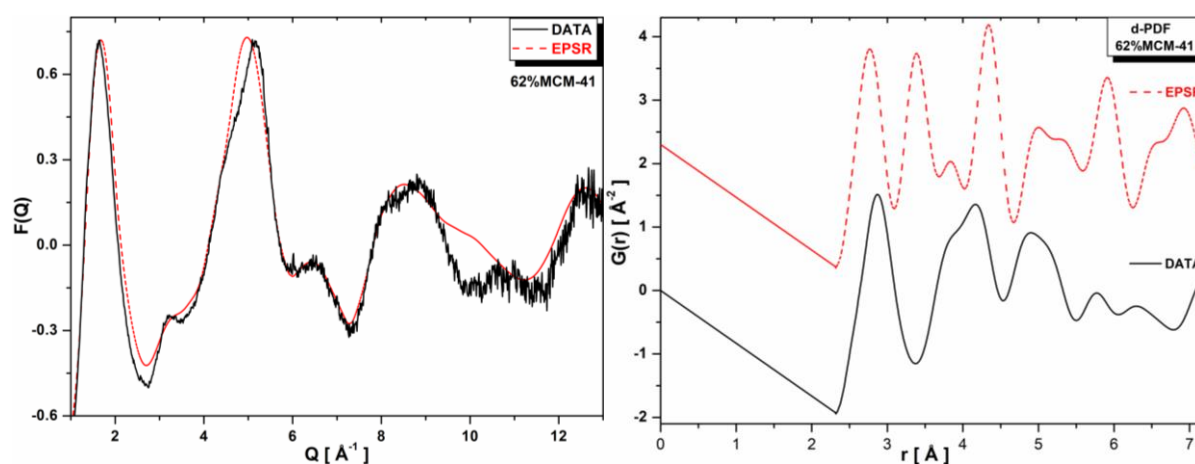


Figure V-26: A gauche: facteurs de structure totaux réduits $F(Q)$. A droite: Fonctions de distribution de paires différentielles, d-PDF, pour l'eau confinée dans le 62%MCM-41. Expérimentaux (en noir) vs simulés (en rouge).

Comme montre cette figure, ces données présentent un bon accord entre elles. Le $F(Q)$ simulé reproduit les différentes amplitudes des pics des données expérimentales avec de très légers écarts. La d-PDF simulée reproduit les différentes corrélations de paires de la d-PDF expérimentale. Nous observons tout de même des différences notables des intensités des pics. Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de cette différence d'intensité : **i.** Les erreurs dus au choix des paramètres utilisés dans la simulation, **ii.** La modélisation d'un seul pore de l'échantillon étudié (limitation logiciel), **iii.** Erreurs dus au facteur d'échelle utilisé pour soustraire la contribution de l'échantillon sec.

V.5.2 Fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) O_w-Si

Après la validation du modèle calculé par EPSR, nous avons déterminé les fonctions de distribution partielles de paires, $g(r)$, afin d'étudier les différentes corrélations caractéristiques de ce système. La Figure V-27 montre la fonction de distribution partielle de paires O_w-Si de l'eau confinée dans 62%MCM-41. Nous observons clairement que ces interactions se font à une distance de $\sim 3,75 \text{ \AA}$. Ainsi nous pourrions expliquer pourquoi ces interactions sont peu sensibles à la variation de la température (voir d-PDF expérimentale : Figure V-23). Par conséquent, on peut affirmer la participation de cette corrélation dans la contribution du pic à $3,75 \text{ \AA}$ de la d-PDF. La position de ce pic est cohérente avec des travaux reportés dans la littérature sur l'eau confinée dans le MCM-41 et le Vycor [8], [40]. On note également que ces interactions se produisent à la même distance que celle trouvée pour l'eau confinée dans les bioverres.

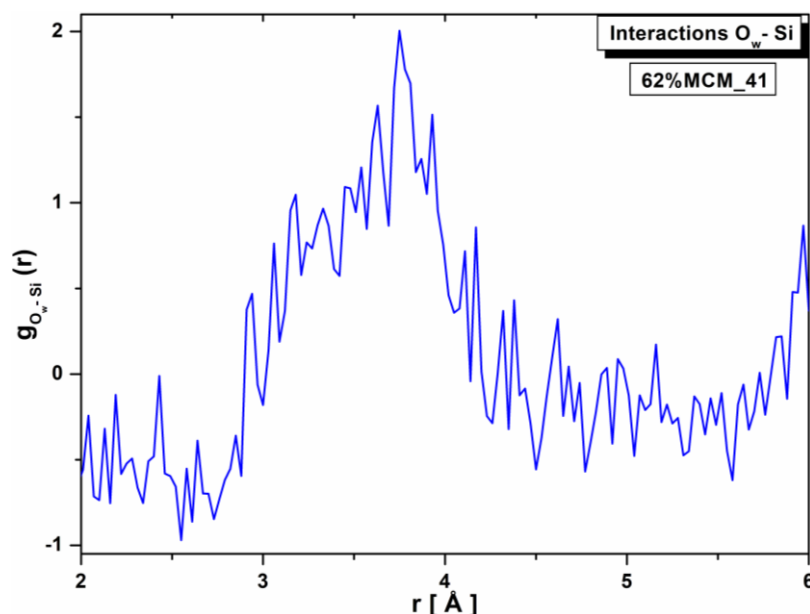


Figure V-27: Fonction de distribution partielle de paires O_w -Si entre les molécules d'eau interfaciales et la silice à la surface de pores, calculée par EPSR.

V.5.3 Fonction de distribution partielle de paires ($g(r)$) O_w - O_w

Nous avons analysé également la fonction de distribution partielle de paires O_w - O_w . Les résultats sont présentés dans la Figure V-28.

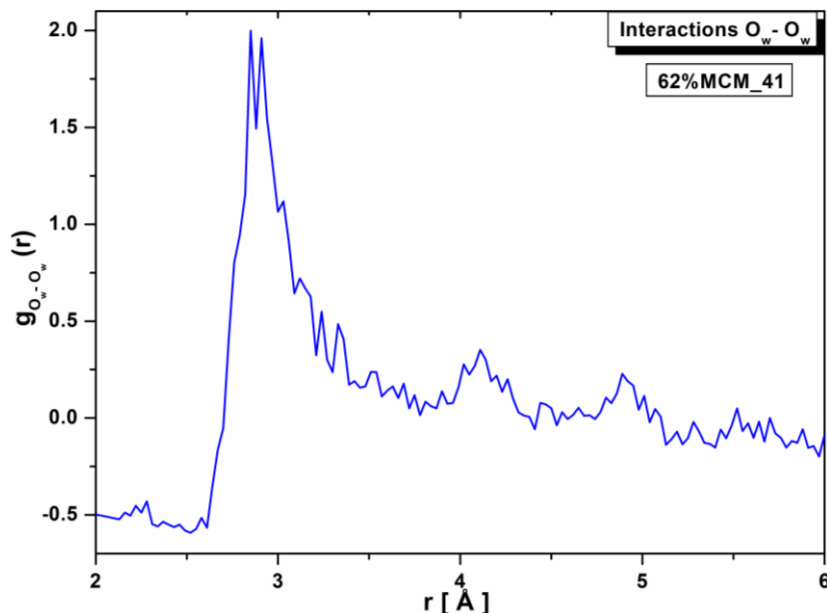


Figure V-28: Fonction de distribution partielle de paires O_w - O_w calculée par EPSR pour l'eau confinée dans le 62%MCM-41.

On remarque que l'organisation structurale de l'eau dans le 62%MCM-41, est assez similaire de celle de l'eau appartenant à la première couche dans les bioverres 92S6. En effet, les distances entre les premiers voisins ne sont pas affectées par le confinement, elles se trouvent

à la même distance que celle de l'eau massique, à 2,8 Å. Cependant, les seconds voisins sont plus distordus comme l'indique les pics situés à 4,1 et 4,9 Å. Ces résultats montrent un comportement différent de l'eau confinée dans le MCM-41 par rapport aux verres bioactifs. En effet, dans le cas des bioverres 92S6 nous avons démontré que pour un tel taux de remplissage, trois phases de l'eau confinée coexistent à l'intérieur des pores. Cependant, dans le cas du MCM-41, nous observons une seule organisation structurale distordue. Cette phase est assez proche à celle de l'eau interfaciale dans les verres bioactifs.

V.6 Profil de la densité de l'eau confinée dans les pores

Afin de continuer nos investigations sur l'effet de confinement sur les propriétés structurales de l'eau, nous avons calculé la densité de l'eau confinée dans les pores des échantillons 92S6M, 92S6S et MCM-41. La densité est représentée sous forme d'un profil en fonction de la distance qui sépare les molécules d'eau du centre de pore. Elle est considérée comme une fonction de distribution radiale entre des atomes virtuels placés tout au long de l'axe principal au centre du pore, et les atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau confinées. Les densités présentées par la suite représentent la somme de la densité des atomes oxygène et celle des atomes hydrogène.

V.6.1 Cas du MCM-41

La Figure V-29 montre le profil de densité de l'eau confinée dans le MCM-41 (système modèle) sur trois températures différentes, 290, 253 et 200 K. Les résultats montrent que la densité de l'eau dans un tel pore présente trois formes principales suivant la position des molécules d'eau confinées par rapport au centre du pore: région du cœur ($r = 0 - 9$ Å), région interfaciale ($r = 9 - 12$ Å), région du chevauchement avec la surface de pore ($r > 12$ Å). A température ambiante, l'eau du cœur présente une densité relativement homogène inférieure à celle de l'eau interfaciale. Au-delà de la couche interfaciale, la densité diminue rapidement après contact entre les molécules d'eau et la silice à la surface de pore.

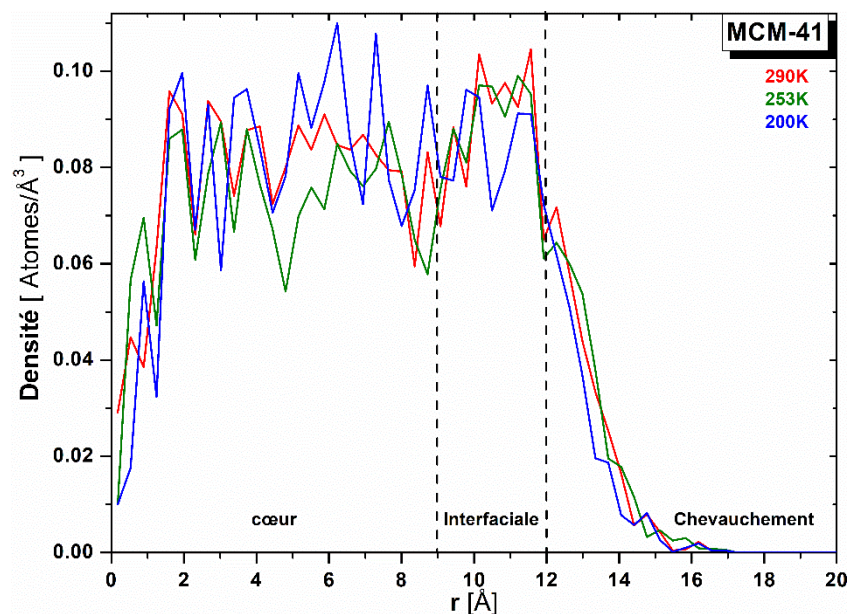


Figure V-29: Profils de densité de l'eau confinée dans le MCM-41 en fonction de la distance du centre de pore et à différentes températures.

Le profil de densité à 253 K présente les mêmes caractéristiques avec une légère diminution de la densité dans la région du cœur. Cependant, à 200K, nous observons clairement qu'il y a une fluctuation significative de la densité dans la région du cœur par rapport à celle à 290 K. En plus, la densité dans la région interfaciale est inférieure à celle de l'ambiante. Ces résultats sont cohérents avec des résultats reportés dans la littérature sur l'eau confinée dans des nanopores ayant une surface hydrophile [12], [40], [42]. Les auteurs ont montré que les interactions entre la silice et l'eau interfaciale confinée conduisent à la distorsion de cette dernière. En plus, Soper a montré l'existence de trois régions de l'eau confinée dans le MCM-41 suivant la densité : l'eau du cœur, l'eau interfaciale et la zone de chevauchement avec les parois de la silice [11]. Il a ainsi montré que la densité de l'eau interfaciale est plus élevée que celle de l'eau du cœur et la densité moyenne diminue avec la température.

Ensuite, afin d'illustrer l'effet de la température sur la fluctuation de la densité de l'eau confinée, nous avons présenté dans la Figure V-30 l'organisation des molécules d'eau confinées dans le MCM-41 à 290 et 200K. La fluctuation de la densité se voit à travers la formation d'inhomogénéités tout au long du pore pour les deux températures, et elle est plus prononcée à basse température, 200K. Ce qui explique la fluctuation de la densité observée à basse température dans la Figure V-29.

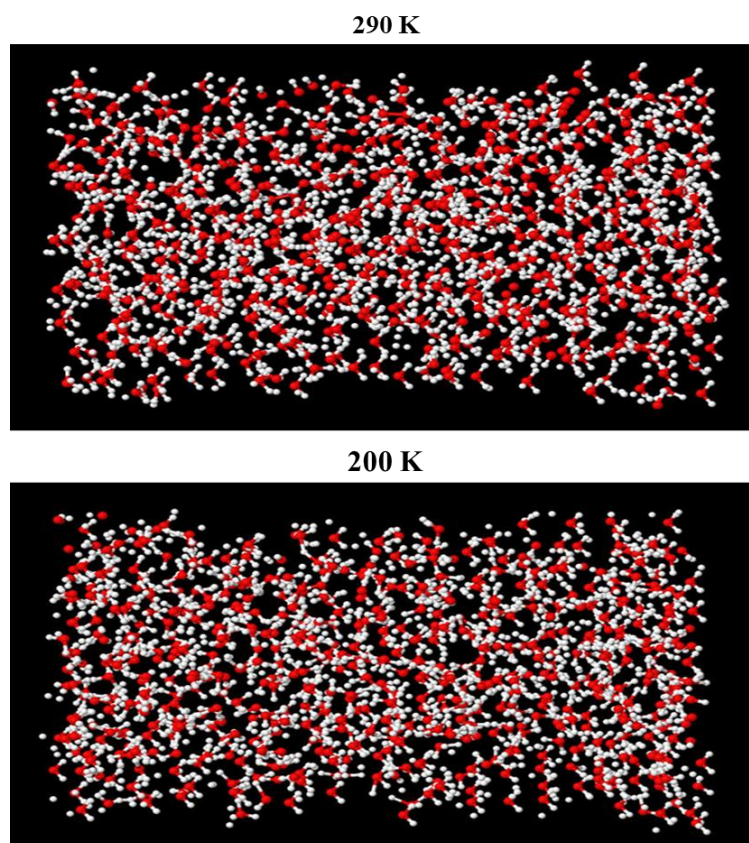


Figure V-30: Schémas illustrant la structure des molécules d'eau confinées dans le MCM-41 à 290 K (en haut) et à 200 K (en bas).

V.6.2 Cas des verres bioactifs

Nous avons montré au début de ce chapitre que les analyses de la fonction de distribution de paires de l'eau confinée dans les deux bioverres montrent de subtiles différences qui nous ne permettent pas d'extraire un effet de la géométrie des microparticules sur les propriétés de l'eau confinée. Nous avons ensuite effectué des simulations en utilisant une approche à partir de laquelle nous avons calculé les fonctions de distribution partielles de paires. Afin de mieux illustrer la différence entre les deux échantillons, 92S6M et 92S6S, nous avons comparé les fonctions de distribution partielles de paires $O_w - O_w$ de l'eau interfaciale confinée dans les deux bioverres (Figure V-31). Les résultats montrent que l'eau interfaciale est plus distordue dans le 92S6S comme le montre la largeur du pic correspondant aux corrélations de paires $O_w - O_w$.

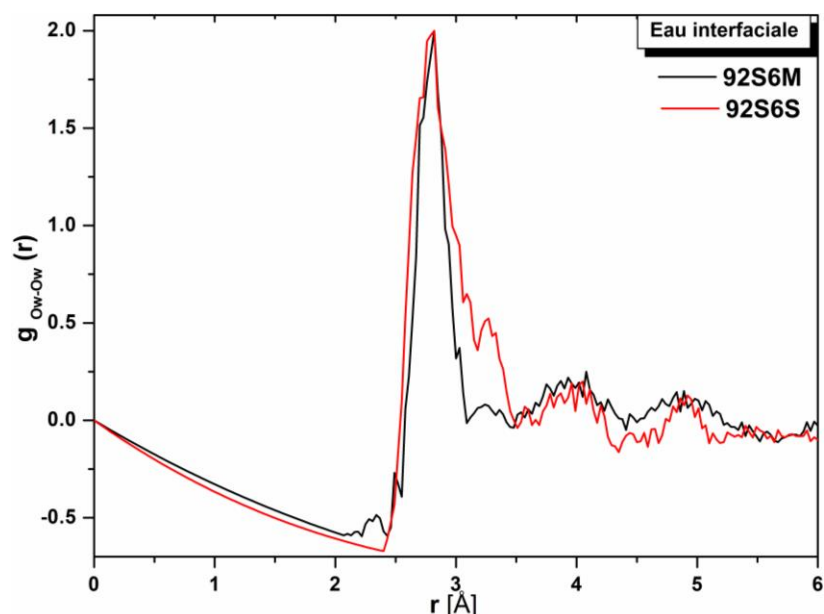


Figure V-31: Fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w de l'eau interfaciale dans le 92S6M (en noir) et le 92S6S (en rouge).

Ensuite, nous avons calculé les profils de densité de l'eau confinée dans ces deux échantillons, 92S6M et 92S6S en fonction de la distance par rapport au centre du pore. Les résultats sont présentés dans la Figure V-32.

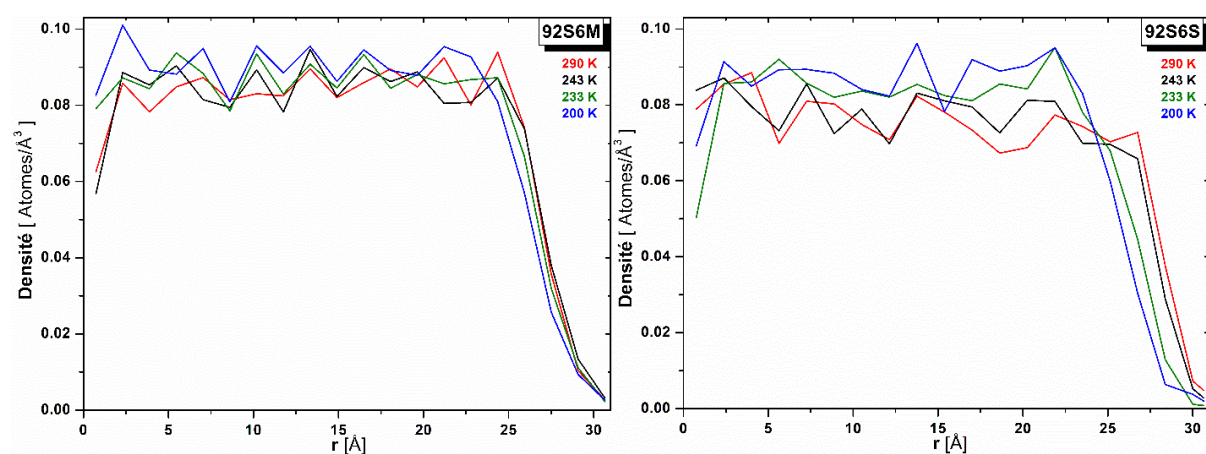


Figure V-32: Profils de densité de l'eau confinée dans le 92S6M (à gauche) et le 92S6S (à droite) en fonction de la distance du centre de pore et à différentes températures.

En comparant ces résultats, nous observons clairement que la fluctuation de la densité est plus prononcée dans le 92S6S. La distribution des molécules d'eau est donc plus homogène dans les pores du 92S6M. Nous pouvons ainsi extraire à partir de ces résultats une propriété sur le comportement de l'eau confinée dans ces deux échantillons. Ces résultats de comparaison des fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w (Figure V-31) et de la fluctuation de densité de l'eau confinée (Figure V-32) dans les deux bioverres sont cohérents avec nos résultats DSC qui montrent que l'eau confinée dans le 92S6M a tendance à former de l'eau avec des propriétés

proches de celles de l'eau massique pour un taux de remplissage plus faible que celui dans le 92S6S. Nous pouvons ainsi valider nos hypothèses que la géométrie des microparticules dans le 92S6M permet une diffusion plus homogène de l'eau que dans le 92S6S.

V.7 Conclusions

Nous avons présenté dans ce chapitre différentes mesures de diffusion totale des rayons X en fonction de la température, avec les fonctions de distributions de paires correspondantes. Ces analyses ont été effectuées sur les deux bioverres, 92S6M et 92S6S, et le MCM-41, avec différents taux de remplissage de pores. Des simulations EPSR sur ces échantillons ont été ainsi présentées afin d'interpréter les différentes corrélations observées dans les PDFs mesurées. Ces interprétations ont été faites en séparant les contributions des molécules d'eau confinées dans les différentes régions du pore. La première observation montre que l'organisation structurale de l'eau confinée dépend fortement des taux de remplissage de pores. L'analyse des corrélations de paires O_w-Si montre que l'eau confinée au voisinage d'une surface présentant un caractère hydrophile, présente des caractéristiques similaires quel que soit la taille de pores. Ces corrélations ont été trouvées pour tous les échantillons étudiés à la même distance $\sim 3,75$ Å.

Nous avons montré que pour les échantillons 60%92S6M, 100% 92S6M, et 100%92S6S, les corrélations de paires O_w-O_w avec des « liaisons non-hydrogène » situées à $\sim 3,4$ Å à température ambiante, disparaissent en diminuant la température. Cependant, pour les échantillons, 30%92S6M, 30%92S6S, et 62%MCM-41, cette corrélation de paires située à $\sim 3,2$ Å montre une faible dépendance avec la température. Cela suggère qu'au voisinage de la surface de pores, les corrélations de paires O_w-Si, affectent l'arrangement des molécules d'eau à basses températures, et empêchent ainsi la cristallisation de l'eau.

En analysant les différents résultats obtenus, nous avons pu identifier les différentes organisations de l'eau confinée dans ces échantillons. Pour les verres bioactifs, ayant de pores larges avec de diamètres ~ 6 nm, la structure de l'eau confinée peut être décrite par trois configurations. Dans la première couche d'environ 4 Å d'épaisseur, appelée 'eau interfaciale', des fortes liaisons avec la silice au voisinage de la surface de pores se forment, et entraînent une déformation de l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène. Cette couche est caractérisée par des corrélations de paires O_w-O_w avec des liaisons hydrogène à $\sim 4,1$ et $\sim 4,9$ Å, et une corrélation de paires O_w-O_w avec des « liaisons non-hydrogène » à 3,2 Å. Dans la deuxième couche située dans la région entre 4 et 11 Å, appelée 'eau intermédiaire', la structure

est moins distordue. Les corrélations O_w-O_w des seconds voisins se trouvent à 4,5 Å comme dans l'eau massive. Cependant, la présence d'une autre corrélation de paires O_w-O_w à 3,65 Å, indique que la structure de l'eau dans cette couche est légèrement distordue. La troisième couche dans la région située à des distances > 11 Å de la paroi des pores, appelée 'eau centrée', ne présente aucun signe de distorsion. Les différentes corrélations de paires O_w-O_w de l'eau massive ont été retrouvées aux mêmes distances. Cependant, les propriétés structurales de l'eau confinée dans le MCM-41, ayant des pores étroits, sont différentes. Les molécules d'eau confinées dans les régions interfaciale et intermédiaire du pore possèdent les mêmes distributions de paires avec une distorsion de l'arrangement tétraédrique équivalente à celle de l'eau interfaciale confinée dans les bioverres. Cette différence d'organisation entre ces échantillons est probablement due à la différence de leurs tailles de pores ($d_p = 2,7$ pour le MCM, et $\sim 5,9$ nm pour les bioverres) et leurs propriétés de surface (le degré d'hydrophilicité de la surface est plus élevé pour le MCM-41).

Finalement, la comparaison des fonctions de distribution partielles de paires O_w-O_w des molécules d'eau interfaciale confinées dans le 92S6M avec celles confinées dans le 92S6S, montre que ces molécules sont plus distordues dans le 92S6S. Cette distorsion explique par conséquent les résultats des analyses des profils de la densité de l'eau confinée dans ces deux échantillons. En effet, nous avons montré que la distribution des molécules d'eau confinées est plus uniforme dans le 92S6M, formé par des microparticules de taille uniforme, que celles dans le 92S6S formé par des microparticules sous forme d'amas.

Bibliographie

- [1] T. C. Hansen, M. M. Koza, P. Lindner, et W. F. Kuhs, « Formation and annealing of cubic ice: II. Kinetic study », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 20, n° 28, p. 285105, juill. 2008, doi: 10.1088/0953-8984/20/28/285105.
- [2] T. L. Malkin, B. J. Murray, C. G. Salzmann, V. Molinero, S. J. Pickering, et T. F. Whale, « Stacking disorder in ice I », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 17, n° 1, p. 60-76, 2015, doi: 10.1039/C4CP02893G.
- [3] D. Mariedahl *et al.*, « X-ray studies of the transformation from high- to low-density amorphous water », *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, vol. 377, n° 2146, p. 20180164, juin 2019, doi: 10.1098/rsta.2018.0164.
- [4] H. König, « Eine kubische Eismodifikation », *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, vol. 105, n° 1-6, p. 279-286, déc. 1943, doi: 10.1524/zkri.1943.105.1.279.
- [5] W. F. Kuhs, D. V. Bliss, et J. L. Finney, « HIGH-RESOLUTION NEUTRON POWDER DIFFRACTION STUDY OF ICE I_c », *Le Journal de Physique Colloques*, vol. 48, n° C1, p. C1-631-C1-636, mars 1987, doi: 10.1051/jphyscol:1987187.
- [6] N. D. Lisgarten et M. Blackman, « The Cubic Form of Ice », *Nature*, vol. 178, n° 4523, p. 39-40, juill. 1956, doi: 10.1038/178039a0.
- [7] J. E. Bertie et S. M. Jacobs, « Far-infrared absorption by ices Ih and Ic at 4.3 °K and the powder diffraction pattern of ice Ic », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 67, n° 6, p. 2445, 1977, doi: 10.1063/1.435218.
- [8] P. Smirnov, T. Yamaguchi, S. Kittaka, S. Takahara, et Y. Kuroda, « X-ray Diffraction Study of Water Confined in Mesoporous MCM-41 Materials over a Temperature Range of 223-298 K », *J. Phys. Chem. B*, vol. 104, n° 23, p. 5498-5504, 2000.
- [9] K. Yamanaka, T. Yamaguchi, et H. Wakita, « Structure of water in the liquid and supercritical states by rapid x-ray diffractometry using an imaging plate detector », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 101, n° 11, p. 9830-9836, déc. 1994, doi: 10.1063/1.467948.
- [10] A. K. Soper, « Structural transformations in amorphous ice and supercooled water and their relevance to the phase diagram of water », *Molecular Physics*, vol. 106, n° 16-18, p. 2053-2076, août 2008, doi: 10.1080/00268970802116146.
- [11] A. K. Soper, « Density profile of water confined in cylindrical pores in MCM-41 silica », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n° 6, p. 064107, févr. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/6/064107.
- [12] A. K. Soper, « Radical re-appraisal of water structure in hydrophilic confinement », *Chemical Physics Letters*, vol. 590, p. 1-15, déc. 2013, doi: 10.1016/j.cplett.2013.10.075.
- [13] E. Stefanutti, L. E. Bove, G. Lelong, M. A. Ricci, A. K. Soper, et F. Bruni, « Ice crystallization observed in highly supercooled confined water », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 21, n° 9, p. 4931-4938, 2019, doi: 10.1039/C8CP07585A.
- [14] W. A. Kamitakahara, A. Faraone, K.-H. Liu, et C.-Y. Mou, « Temperature dependence of structure and density for D₂O confined in MCM-41-S », *Journal of*

- Physics: Condensed Matter*, vol. 24, n° 6, p. 064106, févr. 2012, doi: 10.1088/0953-8984/24/6/064106.
- [15] G. H. Findenegg, S. Jähnert, D. Akcakayiran, et A. Schreiber, « Freezing and Melting of Water Confined in Silica Nanopores », *ChemPhysChem*, vol. 9, n° 18, p. 2651-2659, déc. 2008, doi: 10.1002/cphc.200800616.
- [16] X. Qiu, J. W. Thompson, et S. J. L. Billinge, « PDFgetX2 : a GUI-driven program to obtain the pair distribution function from X-ray powder diffraction data », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 37, n° 4, p. 678-678, août 2004, doi: 10.1107/S0021889804011744.
- [17] F. Bruni, M. A. Ricci, et A. K. Soper, « Water confined in Vycor glass. I. A neutron diffraction study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 4, p. 1478-1485, juill. 1998, doi: 10.1063/1.476698.
- [18] A. Fouzri, R. Dorbez-Sridi, S. Nasr, et M. Oumezzine, « Water–silica gel interactions, X-ray diffraction study at room and low temperature », *Biomolecular Engineering*, vol. 19, n° 2-6, p. 207-210, août 2002, doi: 10.1016/S1389-0344(02)00043-6.
- [19] A. Fouzri, R. Dorbez-Sridi, M. Oumezzine, et A. Missaoui, « Water confined in silica gel at room temperature, X-ray diffraction study », *International Journal of Inorganic Materials*, vol. 3, n° 8, p. 1315-1317, déc. 2001, doi: 10.1016/S1466-6049(01)00148-9.
- [20] B. Grünberg *et al.*, « Hydrogen Bonding of Water Confined in Mesoporous Silica MCM-41 and SBA-15 Studied by ¹ H Solid-State NMR », *Chemistry - A European Journal*, vol. 10, n° 22, p. 5689-5696, nov. 2004, doi: 10.1002/chem.200400351.
- [21] S. Takahara, N. Sumiyama, S. Kittaka, T. Yamaguchi, et M.-C. Bellissent-Funel, « Neutron Scattering Study on Dynamics of Water Molecules in MCM-41. 2. Determination of Translational Diffusion Coefficient », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, n° 22, p. 11231-11239, juin 2005, doi: 10.1021/jp046036l.
- [22] A. Figoli, J. Hoinkis, S. A. Altinkaya, et J. Bundschuh, *Application of nanotechnology in membranes for water treatment*. 2017.
- [23] A. Schreiber, I. Ketelsen, et G. H. Findenegg, « Melting and freezing of water in ordered mesoporous silica materials », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 3, n° 7, p. 1185-1195, 2001, doi: 10.1039/b010086m.
- [24] K. Ishikiriyama et M. Todoki, « Evaluation of water in silica pores using differential scanning calorimetry », *Thermochimica Acta*, vol. 256, n° 2, p. 213-226, juin 1995, doi: 10.1016/0040-6031(94)02174-M.
- [25] M. Bellissent-Funel, R. Sridi-Dorbez, et L. Bosio, « X-ray and neutron scattering studies of the structure of water at a hydrophobic surface », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 104, n° 24, p. 10023-10029, juin 1996, doi: 10.1063/1.471728.
- [26] M. -C. Bellissent-Funel, J. Lal, et L. Bosio, « Structural study of water confined in porous glass by neutron scattering », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 98, n° 5, p. 4246-4252, mars 1993, doi: 10.1063/1.465031.
- [27] A. K. Soper, F. Bruni, et M. A. Ricci, « Water confined in Vycor glass. II. Excluded volume effects on the radial distribution functions », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 109, n° 4, p. 1486-1494, juill. 1998, doi: 10.1063/1.476699.

- [28] G. K. Rennie et J. Clifford, « Melting of ice in porous solids », *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 73, n° 0, p. 680, 1977, doi: 10.1039/f19777300680.
- [29] T. Takamuku, M. Yamagami, H. Wakita, Y. Masuda, et T. Yamaguchi, « Thermal Property, Structure, and Dynamics of Supercooled Water in Porous Silica by Calorimetry, Neutron Scattering, and NMR Relaxation », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, n° 29, p. 5730-5739, juill. 1997, doi: 10.1021/jp9631238.
- [30] S. H. Lee et P. J. Rossky, « A comparison of the structure and dynamics of liquid water at hydrophobic and hydrophilic surfaces—a molecular dynamics simulation study », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 100, n° 4, p. 3334-3345, févr. 1994, doi: 10.1063/1.466425.
- [31] R. Mancinelli *et al.*, « Multiscale Approach to the Structural Study of Water Confined in MCM41 », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 113, n° 50, p. 16169-16177, déc. 2009, doi: 10.1021/jp9062109.
- [32] N. Bchellaoui, Z. Hayat, M. Mami, R. Dorbez-Sridi, et A. I. El Abed, « Microfluidic-assisted Formation of Highly Monodisperse and Mesoporous Silica Soft Microcapsules », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16554-4.
- [33] H. Thompson, A. K. Soper, M. A. Ricci, F. Bruni, et N. T. Skipper, « The Three-Dimensional Structure of Water Confined in Nanoporous Vycor Glass », *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 111, n° 20, p. 5610-5620, mai 2007, doi: 10.1021/jp0677905.
- [34] D. T. Bowron, « Building Monte Carlo Models of Glasses Using Neutron and/or X-ray Diffraction Data », *Procedia Materials Science*, vol. 7, p. 38-52, 2014, doi: 10.1016/j.mspro.2014.10.007.
- [35] M. A. Karakassides, A. Saranti, et I. Koutselas, « Preparation and structural study of binary phosphate glasses with high calcium and/or magnesium content », *Journal of Non-Crystalline Solids*, vol. 347, n° 1-3, p. 69-79, nov. 2004, doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.111.
- [36] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller, « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 21, n° 6, p. 1087-1092, juin 1953, doi: 10.1063/1.1699114.
- [37] M. Rovere, M. A. Ricci, D. Vellati, et F. Bruni, « A molecular dynamics simulation of water confined in a cylindrical SiO₂ pore », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 108, n° 23, p. 9859-9867, juin 1998, doi: 10.1063/1.476424.
- [38] K. Yoshida, T. Yamaguchi, S. Kittaka, M.-C. Bellissent-Funel, et P. Fouquet, « Thermodynamic, structural, and dynamic properties of supercooled water confined in mesoporous MCM-41 studied with calorimetric, neutron diffraction, and neutron spin echo measurements », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 129, n° 5, p. 054702, août 2008, doi: 10.1063/1.2961029.
- [39] R. Mancinelli, F. Bruni, et M. A. Ricci, « Controversial Evidence on the Point of Minimum Density in Deeply Supercooled Confined Water », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 1, n° 8, p. 1277-1282, avr. 2010, doi: 10.1021/jz100236j.

- [40] P. Gallo, M. Rovere, et S.-H. Chen, « Anomalous dynamics of water confined in MCM-41 at different hydrations », *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 22, n° 28, p. 284102, juill. 2010, doi: 10.1088/0953-8984/22/28/284102.
- [41] J. Jelassi *et al.*, « Structural studies of water in hydrophilic and hydrophobic mesoporous silicas: An x-ray and neutron diffraction study at 297 K », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 134, n° 6, p. 064509, févr. 2011, doi: 10.1063/1.3530584.
- [42] P. Gallo, M. A. Ricci, et M. Rovere, « Layer analysis of the structure of water confined in vycor glass », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 116, n° 1, p. 342, 2002, doi: 10.1063/1.1423662.

CONCLUSION GENERALE

Au cours des travaux de recherche entrepris dans le cadre de cette thèse, nous avons mené nos investigations sur l'effet de confinement sur les propriétés thermiques et structurales de l'eau confinée dans des matériaux mésoporeux. L'approche utilisée consiste à combiner différentes techniques expérimentales complémentaires comme la DSC et la diffusion totale des rayons X en fonction de la température couplée à l'analyse de la fonction de distribution de paires (PDF). En complément, les résultats expérimentaux ont été comparés aux modèles obtenus par simulations numériques basées sur la méthode Monte Carlo. Notre démarche a été appliquée à quatre matériaux différents à savoir : deux silices mésoporeuses de référence SBA-15 et MCM-41 et deux verres bioactifs (*92S6S*) et (*92S6M*). Ces bioverres ont la même composition chimique (92% SiO₂, 6% CaO et 2% P₂O₅) mais ont été élaborés selon deux procédés différents.

Avec notre approche multi-techniques nous avons pu mettre en évidence les différentes organisations structurales de l'eau confinée et montrer qu'elles sont dépendantes de la taille des pores et de leur taux de remplissage. En plus nous avons proposé, à partir des simulations numériques, une description structurale détaillée des différentes espèces confinées.

Les analyses des thermogrammes obtenues à partir des mesures calorimétriques par DSC montrent que les transitions de phase de l'eau confinée ont lieu à des températures inférieures à celle de l'eau massique. Ces températures dépendent directement de la taille des pores des matériaux hôtes. En effet, plus la taille des pores augmente, plus les températures de transition augmentent. Ces résultats sont en très bon accord avec la relation de Gibbs-Thomson modifiée décrivant la dépression du point de fusion de l'eau confinée. Pour le MCM-41 avec un diamètre de pore moyen ($d_p = 2,7$ nm), les températures de transitions - exothermique et endothermique - sont très proches ($\Delta T = 1$ K), alors qu'une hystérésis de ~ 20 K a été observée pour le SBA-15 et les bioverres *92S6S* et *92S6M*. Nous avons également montré que l'eau confinée dans les bioverres ($d_p \sim 6$ nm) et dans le SBA-15 ($d_p \sim 9,5$ nm), présente trois organisations différentes (l'eau au centre du pore, l'eau intermédiaire et l'eau interfaciale) contrairement à celle confinée dans le MCM-41 dans laquelle une seule organisation a été observée.

La comparaison des thermogrammes de l'eau confinée dans les deux bioverres, montre que l'eau se structure différemment et indique que la formation de la glace « *bulk-like* » a lieu dans le 92S6M pour une teneur en eau inférieure à celle du 92S6S. En plus, nous avons montré que la température de fusion est indépendante de la structure des différentes phases formées lors du processus de refroidissement. A partir de l'étude des cinétiques des transitions de phases nous avons mis en évidence que contrairement au mécanisme de la fusion, les processus de solidification sont coopératifs.

Les analyses structurales de l'eau confinée dans les échantillons, 92S6M, 92S6S et MCM-41 avec différents taux de remplissage ont été effectuées à partir des mesures synchrotrons de diffusion totale des rayons X en fonction de la température, couplées avec les analyses de la fonction de distribution de paires PDF. A partir de ces analyses, nous avons discuté les différences entre l'organisation structurale de l'eau confinée et de l'eau massique. Ces différences sont fortement dépendantes des taux de remplissage de pores. En complément, nous avons mis en évidence à partir des analyses de la fonction de distribution partielle de paires $O_w - O_w$, que l'eau confinée dans les bioverres peut être décrite, suivant la région du pore dans laquelle elle est confinée, par trois configurations : **i.** l'eau interfaciale en contact direct avec les parois de la silice qui forme une couche de 4 Å d'épaisseur, **ii.** l'eau intermédiaire située dans une couche de 7 Å d'épaisseur qui couvre la couche interfaciale, **iii.** l'eau du cœur située dans la région centrale du pore et présente des propriétés assez proche de celle de l'eau massique non confiné. Nos résultats montrent également que les distorsions observées sont plus prononcées dans la couche interfaciale à cause des interactions fortes entre les molécules d'eau et les groupements hydroxyles localisés à la surface des pores.

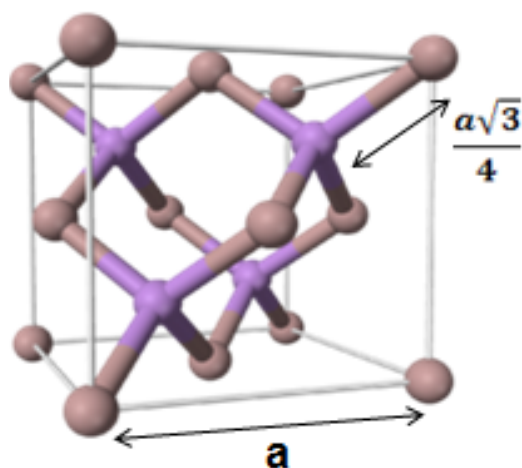
A partir de nos analyses des PDF différentielles (d-PDF) en fonction de la température nous avons montré que l'eau confinée dans les bioverres possède une structure non homogène dépendante de la position des molécules d'eau par rapport à la paroi de pores. En plus, nous avons observé que les propriétés structurales de l'eau confinée sont assez proches dans les deux bioverres 92S6M et 92S6S avec néanmoins de subtiles différences. Cette constatation est totalement cohérente avec les résultats de nos analyses DSC. L'explication de ces différences a été obtenue à partir des simulations numériques par *EPSR* en analysant les fonctions de distribution partielles de paires $O_w - O_w$ dans les couches interfaciales des deux bioverres. Ces analyses ont révélé que les interactions entre les molécules d'eau interfaciale sont plus distordues dans le bioverre 92S6S. Ce résultat a été confirmé à partir de l'étude de la distribution de la densité de l'eau confinée dans ces deux échantillons qui montre que le profil de la densité est plus uniforme dans le bioverre 92S6M.

A partir de l'ensemble des résultats obtenus dans le cadre de ce travail de thèse nous avons montré que l'approche utilisée nous a permis d'extraire d'importantes informations sur les propriétés thermiques et structurales de l'eau confinée dans des nanomatériaux amorphes. Nous avons proposé une description structurale des différentes espèces confinées en corrélation avec le comportement thermique observé à partir des analyses DSC. Nous avons également montré que cette approche est appropriée pour analyser les subtiles différences observées dans les bioverres étudiés et de répondre à la question : quelle est l'impact du processus de synthèse sur les propriétés des bioverres ?

En perspective, nous envisageons de poursuivre nos investigations par l'étude des aspects dynamiques des liquides physiologiques à partir des mesures de relaxométrie et RMN en fonction de la température et couplées aux simulations par dynamique moléculaire. A partir de ces investigations nous pourrions étudier les mécanismes d'interactions entre les liquides physiologiques comme le plasma synthétique (SBF : *Simulated Body Fluid* » et les verres bioactifs. La relaxométrie nous permettra d'étudier d'une part les contributions des interactions intra et intermoléculaires dans les processus de diffusion dans les pores et de comparer d'autre part la dynamique des liquides confinés dans les différentes régions des pores. Quant à la RMN, elle apportera des informations complémentaires sur l'environnement locale des différentes espèces confinées et plus particulièrement pour les faibles quantités des fluides confinés.

ANNEXE A Données cristallographiques du Silicium de NIST

Système cristallin



Cubique :

$$a = b = c = 5.43123(8) \text{ \AA}$$

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

Groupe d'Espace **Fd-3m**

| élément | x | y | z | U ₁₁ | U ₂₂ | U ₃₃ | U ₁₂ | U ₁₃ | U ₂₃ | Occ |
|-----------------|------|------|------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----|
| Si ₁ | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₂ | 0.0 | 0.5 | 0.5 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₃ | 0.5 | 0.5 | 0.0 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₄ | 0.5 | 0.0 | 0.5 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₅ | 0.75 | 0.25 | 0.75 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₆ | 0.25 | 0.25 | 0.25 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₇ | 0.25 | 0.75 | 0.75 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |
| Si ₈ | 0.75 | 0.75 | 0.25 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0123 | 0.0 | 0.0 | 0.0 | 1.0 |

ANNEXE B

Fonction de modification

Afin de réduire les ondulations de terminaison qui se produisent en raison de la plage finie et des statistiques de comptage des données de diffusion, on utilise une fonction de modification, $M(Q)$. Cette fonction consiste à amortir les oscillations parasites. D'où la fonction $G(r)$ peut être décrite par l'équation suivante :

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} M(Q) Q [S(Q) - 1] \sin(Qr) dQ$$

Cette fonction a été proposée à l'origine par Lorch en 1969 [1], et elle permet de mettre la densité d'un point appartenant à l'espace réel ($g(r_i)$) dans une géométrie sphérique mince de rayon Δ_0 centré dans r_i . L'intensité sera ensuite moyennée sur la direction de r_i . Cette définition a donné lieu à :

$$M(Q) = (\sin Q\Delta_0)/(Q\Delta_0),$$

Avec $\Delta_0 = \pi/Q_{max}$.

Ensuite une nouvelle version pour cette fonction a été proposée en 2011 par Soper et Barney [2], [3]. Au lieu de définir $g(r_i)$ par une géométrie sphérique, elle a été étalée uniformément dans les trois dimensions de l'espace sur une sphère solide de rayon Δ_1 et cela donne lieu à :

$$M(Q) = [3/(Q\Delta_1)^3](\sin Q\Delta_1 - Q\Delta_1 \cos Q\Delta_1)$$

Avec $\Delta_1 = 4,4934/Q_{max}$.

- [1] E. Lorch, « Neutron diffraction by germania, silica and radiation-damaged silica glasses », *Journal of Physics C: Solid State Physics*, vol. 2, no 2, p. 229-237, févr. 1969, doi: 10.1088/0022-3719/2/2/305.
- [2] A. K. Soper et E. R. Barney, « Extracting the pair distribution function from white-beam X-ray total scattering data », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 44, no 4, p. 714-726, août 2011, doi: 10.1107/S0021889811021455.
- [3] A. K. Soper et E. R. Barney, « On the use of modification functions when Fourier transforming total scattering data », *Journal of Applied Crystallography*, vol. 45, no 6, p. 1314-1317, déc. 2012, doi: 10.1107/S002188981203960X.

ANNEXE C Longueurs de corrélations et valeurs de Q_{\max} utilisées

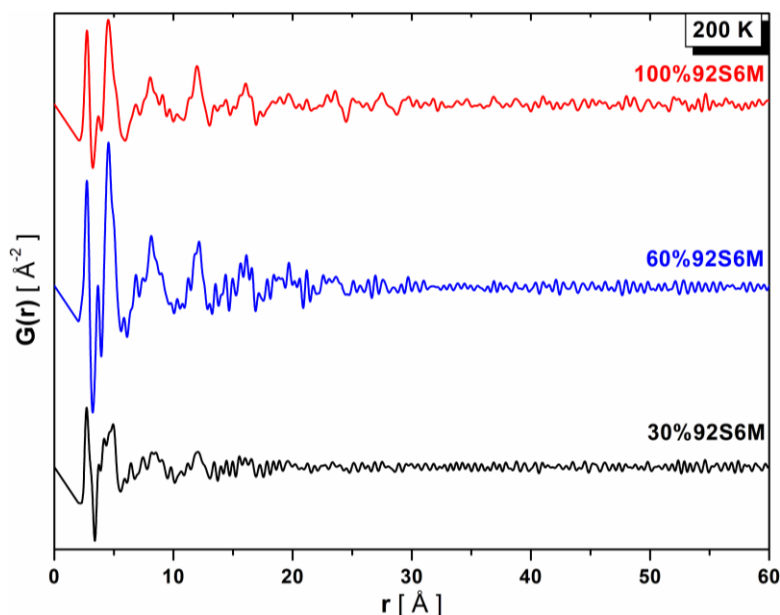


Figure C-1 :PDFs différentielles de l'eau confinée dans le 92S6M à 200 K, avec différents taux de remplissage de pores, dans la plage de r [0, 60 Å]. Plus le taux de remplissage de pores augmente, plus la longueur de corrélation augmente.

Tableau C-1: Valeurs de Q_{\max} utilisées pour les calculs des PDFs différentielles de l'eau confinée dans les différents échantillons étudiés. La valeur de Q_{\min} utilisée est $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ pour tous les échantillons.

| | Echantillon | $Q_{\max} [\text{\AA}^{-1}]$ |
|--------|-------------|------------------------------|
| SOLEIL | 30%92S6M | 15,45 |
| | 60%92S6M | 15,45 |
| | 100%92S6M | 13,28 |
| | 62%MCM-41 | 13,28 |
| ESRF | 30%92S6M | 15,00 |
| | 60%92S6M | 15,50 |
| | 100%92S6M | 15,00 |
| | 30%92S6S | 15,50 |
| | 100%92S6S | 15,30 |

ANNEXE D Protocole de synthèse des verres bioactifs

Ces produits nous ont été fournis par l'équipe de Pr. Rachida Dorbez-Sridi du Laboratoire Physico-Chimie des Matériaux de l'université de Monastir. A noter que le verre bioactif microfluidique (92S6M) a été synthétisé par Dr. Nizar Bchellaoui dans le cadre de ses travaux de thèse en cotutelle entre le Laboratoire Photonique Quantique et Moléculaire (LPQM) de l'ENS Paris (Université de Paris-Saclay) sous la direction du Dr. Abdel Illah Elabed et le Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux de l'université de Monastir sous la direction du Pr. Rachida Dorbez-Sridi. Les deux bioverres, solgel et microfluidique, utilisés dans ce travail possèdent la même composition chimique (92% SiO₂, 6% CaO et 2% P₂O₅, en % mol). Le bioverre solgel a été synthétisé en utilisant la technique sol-gel standard, il a été élaboré en utilisant un tensioactif appelé Pluronic[®] P₁₂₃, par un processus en deux étapes d'auto-assemblage catalysé par un acide combiné avec un traitement hydrothermal dans un système inorganique-organique [1]. Le bioverre microfluidique a été synthétisé en utilisant une nouvelle méthode assistée par microfluidique basée sur la combinaison de la méthode d'évaporation de solvant et l'utilisation de gouttelettes hautement monodispersées comme modèles souples. Cette approche de microfluidique permet la fabrication des bioverres mésoporeux formés par des microsphères bien définies et hautement monodispersées avec une taille contrôlable de l'ordre du micromètre [2]. L'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) (99%; Sigma-Aldrich, France) a été utilisé comme source de silice, le copolymère à blocs amphiphiles, Pluronic P₁₂₃ (PEG-PPG-PEG, Masse molaire: 5800 g/mol, Sigma-Aldrich, France) a été utilisé comme modèle de mésostructuration. Le précurseur de sol de silice a été préparé en dissolvant, sous agitation, 1 g de P₁₂₃ dans 20 ml d'une solution de 2 M HNO₃ et 5 ml d'eau distillée, jusqu'à ce que la solution devient limpide. Ensuite, 3,6 g de TEOS, 0,16 g de TEP et 0,53 g de CaCO₃ ont été ajoutés respectivement, un par un, à la solution sous agitation constante. Après agitation pendant 3 heures, la synthèse sera achevée par la méthode microfluidique [2].

Bibliographie

- [1] N. Letaïef et al., *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 195, p. 102-111, sept. 2014, doi: 10.1016/j.micromeso.2014.03.035.
- [2] N. Bchellaoui, Z. Hayat, M. Mami, R. Dorbez-Sridi, et A. I. El Abed, « Microfluidic-assisted Formation of Highly Monodisperse and Mesoporous Silica Soft Microcapsules », *Scientific Reports*, vol. 7, n° 1, déc. 2017, doi: 10.1038/s41598-017-16554-4.

Abstract

The use of nanostructured mesoporous silica gels for the confinement of functional nano-objects or liquids is a very active area of research with potential applications in various fields. However, the confinement might affect the properties of these nanomaterials and thus their potential applications, depending both on the nature of the liquids used and on the properties of the host materials. In this context, bioactive glasses are porous systems in which physiological fluids are confined. These biomaterials are increasingly studied in view of their frequent application in orthopedic and reconstructive surgery. The biomedical applications of these bioactive glasses are mainly due to their high biocompatibility and high reactivity with the human physiological environment, since the reaction products obtained from these bioactive glasses and the physiological fluids lead to the deposition of a layer of crystalline bone-like carbonate calcium phosphate (Hydroxy-Carbonate Apatite) on their surface shortly after interaction. This hydroxyapatite layer allows the adhesion to the biological substrate, and hence to reconstruct damaged bones.

Since these materials are intended to interact with body fluids, the understanding of the impact of confinement on the organization and diffusion of the encapsulated physiological fluids is crucial for improving their properties. Given that the physiological fluids are composed mainly of water, we have focused our investigations to study the structure and properties of water confined in bioactive glasses as model systems. In this thesis work, we propose to tackle this problem by specific experimental methods, primarily by total X-ray scattering coupled with pair distribution function (PDF) analysis. Complementary characterizations by differential scanning calorimetry (DSC) and atomistic simulations based on the Monte Carlo method are used to corroborate the structural models obtained from the PDF analysis. To better understand the impact of size reduction and the influence of host matrix textural properties on the structural and physical properties of confined liquids, we have applied our multi-scale approach to other model systems such as MCM-41, and SBA-15.

The total X-ray scattering measurements have been performed as a function of temperature for the different studied nanomaterials while for the numerical simulations the *Empirical Potential Structure Refinement* (EPSR) code was used. The obtained results indicate a non-homogeneous structuring of the water confined within the silica nanopores. We have shown that the structural organization of confined liquids depends on pore size, water-loading ratio and the textural properties of the host nanomaterials. Furthermore, the partial pair distribution function analysis show that liquids confined in large pores, (pore diameter > 5 nm), have three phases. However, only one distorted phase was observed in the matrices with narrower pores.

Résumé

L'utilisation des matrices mésoporeuses nanostructurées pour le confinement de nano-objets fonctionnels ou des liquides est un domaine de recherche très actif, en vertu des applications potentielles dans divers domaines. Cependant, l'effet de confinement peut affecter les propriétés de ces nanomatériaux et par conséquent leurs potentielles et diverses applications. Cet effet dépend à la fois des liquides utilisés et des propriétés des matériaux hôtes. Dans ce contexte, les verres bioactifs de comblement et de remplacement osseux constituent des systèmes poreux dans lesquels des liquides physiologiques sont confinés. Ces biomatériaux sont de plus en plus étudiés du fait de leur utilisation fréquente en chirurgie orthopédique et en chirurgie réparatrice. Le grand intérêt de ces matériaux provient du fait de leur biocompatibilité et leur réactivité avec les fluides physiologiques, puisqu'au contact avec le milieu vivant, ils développent rapidement une couche d'hydroxyapatite sur leur surface susceptible de combler les pertes osseuses en se liant avec les tissus receveurs.

Il est donc important d'étudier l'effet de confinement sur l'organisation structurale des liquides physiologiques véhiculés à travers ces nanomatériaux. Etant donné que les fluides physiologiques sont composés principalement de l'eau, nous avons focalisé nos investigations sur les propriétés structurales de l'eau confinée dans ces systèmes biologiquement actifs. Nous proposons dans ce travail de thèse d'aborder cette problématique par des méthodes expérimentales spécifiques, telle que la diffusion totale des rayons X couplée aux analyses de la fonction de distribution de paires, PDF. Des caractérisations complémentaires par calorimétrie différentielle à balayage (DSC), et des simulations Monte Carlo, corroborent les modèles structuraux obtenus par les analyses PDF. Pour mieux comprendre l'impact de la réduction de taille et l'influence des propriétés texturales des matrices hôtes sur les propriétés structurales et physiques des liquides confinés, nous avons appliqué notre méthode d'analyse multi-échelles à d'autres systèmes modèles tels que le MCM-41, et le SBA-15.

Les mesures de diffusion totale des rayons X ont été effectuées en fonction de la température pour les différents matériaux étudiés. En complément, les simulations numériques ont été réalisées à l'aide du code EPSR, *Empirical Potential Structure Refinement*. Les résultats obtenus montrent une structuration non homogène de l'eau confinée à l'intérieur des pores. Nous avons montré que l'organisation structurale des liquides confinés dépend de la taille des pores, de leur taux de remplissage et des propriétés texturales des nanomatériaux hôtes. De plus, nos résultats des analyses de la fonction de distribution partielle de paires montrent que les liquides confinés dans des pores larges, (diamètre de pore > 5 nm), présentent trois phases. Cependant, une seule phase plus distordue a été observée dans les matrices avec des pores plus étroits.